



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

“Estudio de la estructura celular y de las propiedades de absorción de agua en espumas de Polipropileno reforzado con Paligorskita.”

Tesis que presenta:

I. E. Rubén Rangel Pérez Matú

En opción al título de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
(Materiales Poliméricos)**

Mérida, Yucatán, México

Julio, 2013

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Lugar y fecha (día, mes y año)



Rubén Rangel Pérez Matú



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CELULAR Y DE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE AGUA EN ESPUMAS DE POLIPROPILENO REFORZADO CON PALIGORSKITA.

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Pedro Iván González Chí.

Atentamente,

Dr. Felipe A. Vázquez Flota

Coordinador de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

AGRADECIMIENTOS

Un muy sincero y especial agradecimiento al director de tesis el Dr. Pedro Iván González Chi por su asesoría, amistad, conocimientos, paciencia, comprensión y confianza para la elaboración del presente trabajo.

Agradezco igualmente a los técnicos M. C. Cesar Martín Barrera por en estudio ME en d, M su colaboración en el estudio MEB del presente trabajo y en la asesoría del equipo índice de fluidez. M C.

A mis revisores Dr. Javier Guillén Mallette (CICY), Dr. Martín Ignacio Pech Canul (CINVESTAV unidad Saltillo), Dr. Francis Avilés Cetina (CICY), y Dr. Luis Chel Guerrero (UADY) por el tiempo dedicado en la lectura del presente trabajo y por su valioso comentario en la elaboración de la misma.

Agradezco a mis padres Marcos Pérez Campos y Maria Amelia Matú Vela por tener la paciencia para permitirme elaborar y concretar este documento, sin su apoyo y confianza este trabajo no se habría concretado. De igual forma, agradezco a mi esposa Minerva Maricela Carrillo Mex y a mis hijos Malillani Julissa Pérez Carrillo y Rubén Yahel Pérez Carrillo por brindarme esa motivación de seguir siempre adelante.

Finalmente agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada y al Centro de Investigación Científica de Yucatán por la formación académica proporcionada.

ÍNDICE

LISTADO DE TABLAS	iv
LISTADO DE FIGURAS	vi
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
HIPÓTESIS	6
Capítulo 1. ASPECTOS TEÓRICOS	7
1.1 Arcillas.....	7
1.1.1 Propiedades físico-químicas de las arcillas	8
1.1.2 Estructura de la arcilla de Paligorskita.....	9
1.2 Espumas Poliméricas	11
1.2.1. Extrusión de espumas poliméricas	15
1.3 Agentes de espumado.....	17
1.3.1 Agentes de espumando físicos	18
1.3.2 Agentes de espumando químicos	18
1.4 Materiales compuestos nanoreforzados	19
1.4.1 Espumas nanoreforzadas	20
1.5 Conceptos básicos de absorción de agua y difusión	25
1.5.1 Difusión de una Hoja plana (1D)	28
1.5.2 Difusión de un cilindro (2D)	29
1.5.3 Difusión de una esfera (3D)	30
1.5.6 Cinética de absorción.....	30
Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.1 Materiales.....	32
2.1.1 Materiales para la caracterización.....	32
2.1.2 Reactivos para la purificación de la arcilla.....	33

2.2. Método para la purificación de la arcilla	33
2.2.1 Caracterización de la arcilla	34
2.2.1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Furier (FTIR)...	34
2.2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de la arcilla.....	35
2.3 Diseño experimental	35
2.4 Espumas de polipropileno	36
2.4.1 Espumado por extrusión	36
2.4.2 Método para la preparación de las espumas de PP	39
2.4.3 Método para el espumado de la mezcla PP/Paligorskita (PP/Pal)...	40
2.4.4 Caracterización de las espumas de PP	42
2.4.4.1 Tamaño, densidad celular y densidad específica.....	42
2.4.4.2 Análisis micrográfico de la estructura celular para la determinación del colapso de celdas.....	44
2.4.4.3 Ensayo a compresión de las espumas de PP y PP/Pal	46
2.4.4.4 Absorción de agua de las espumas de PP y PP/Pal	47
2.5 Análisis estadístico	50
2.5.1 Análisis factorial 42	50
2.5.2 Análisis con un solo factor	51
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1 Extracción, purificación y caracterización de la Paligorskita.....	52
3.1.1 Purificación de la arcilla.....	52
3.2 Caracterización de la arcilla purificada	56
3.2.1 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Furier (FTIR)	56
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de la arcilla	59
3.3 Espumado de PP	60
3.3.1 Dado de extrusión, diseño y puesta a punto.....	60
3.3.2 Espumado por extrusión del PP	61
3.4 Caracterización de las espumas de PP	65
3.4.1 Tamaño de celda de las espumas de PP	65
3.4.2. Densidad celular de las espumas de PP	69
3.4.3 Análisis estadístico de las espumas de PP	71

3.4.3.1 Superficie de respuesta para la densidad celular en función de los factores de procesamiento	73
3.4.3.2 Interacción de contornos de los factores de procesamiento.....	76
3.5 Espumas de PP formuladas con Paligorskita (PP/Pal)	78
3.6 Caracterización de las espumas de PP formulada con Paligorskita	79
3.6.1 Tamaño de celda de las espumas PP/Pal	79
3.6.1.1 Análisis micrográfico de la estructura celular para la determinación del colapso de celdas	84
3.6.2 Ensayo a compresión de las espumas de PP/Pal	87
3.6.3 Absorción de agua	95
3.7 resultado del Análisis estadístico ANOVA de un factor para la caracterización de las espumas de PP/Pal	102
3.7.1 Tamaño de celda, densidad celular y específica	102
3.7.2 Compresión.....	105
3.7.3 Absorción de agua	107
CONCLUSIÓN	109
BIBLIOGRAFÍA	112

LISTADO DE TABLAS

Capítulo 2

Tabla 2.1 Formulados para el espumado de PP.	36
Tabla 2.2 Diseño experimental 2 para espumado de PP con arcilla.	36

Capítulo 3

Tabla 3.1 Rendimiento del proceso de purificación en el reactor.	56
Tabla 3.2 Lista de las bandas asignadas al espectro IR de la Paligorskita.	58
Tabla 3.3 Pruebas preliminares de espumado por extrusión del PP.	61
Tabla 3.4 Tiempos de enfriamiento de espumas de PP.	63
Tabla 3.5 Constante del resorte para diferentes masas.	63
Tabla 3.6 Condiciones de procesamiento para la obtención de espumas de PP.	64
Tabla 3.7 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 1.	67
Tabla 3.8 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 2.	67
Tabla 3.9 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 3.	68
Tabla 3.10 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 4.	68
Tabla 3.11 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 5.	68
Tabla 3.12 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 6.	68
Tabla 3.13 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 7.	68
Tabla 3.14 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 8.	68
Tabla 3.15 Tamaños de celda promedio de las espumas de PP.	69
Tabla 3.16 Densidad promedio de los cilindros espumados.	70
Tabla 3.17 Orden de corridas para el análisis estadístico.	71
Tabla 3.18 Efectos y coeficientes estimados para la densidad celular.	72
Tabla 3.19 Espumas de PP/Pal a 0, 1, 6 y 8 %.....	79
Tabla 3.20 Tamaños de celda, densidad celular y densidad específica de las espumas de PP/Pal.	82

Tabla 3.21 Promedios de la resistencia, y el módulo elástico de las curvas esfuerzo-deformación de las espumas de PP/Paligorskita.	93
Tabla 3.22 Coeficiente de difusión y cantidad de agua absorbida de las espumas con diferentes formulaciones de arcilla.	101
Tabla 3.23 Análisis ANOVA de contenido de arcilla vs tamaño de celda.	103
Tabla 3.24 Análisis ANOVA de contenido de arcilla vs densidad celular.	103
Tabla 3.25 Análisis ANOVA de arcilla contra densidad específica.	104
Tabla 3.26 Análisis de ANOVA de contenido de arcilla vs resistencia.	105
Tabla 3.27 Análisis de ANOVA de contenido de arcilla vs módulo elástico.	106

LISTADO DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1. Formación de una lámina de arcilla.	7
Figura 1.2. a) Estructura en 3D de la Paligorskita, b) Estructura cristalina de la Paligorskita.	10
Figura 1.3. Crecimiento ideal de las celdas de una espuma.	12
Figura 1.4. Estructura celular ideal con forma dodecaédrica.	13
Figura 1.5. Celda con forma tetracaidecaedro.	15
Figura 1.6. Representación esquemática de un extrusor.	16
Figura 1.7. Morfología de las arcillas al ser dispersas en un polímero: a) Puro, b) intercalada y c) exfoliada.	20
Figura 1.8. Dirección de propagación de un soluto en diferentes medios de difusión a) 1 dimensión, b) 2 dimensiones y c) 3 dimensiones.	28

Capítulo 2

Figura 2.1. Esquema del trabajo experimental.	32
Figura 2.2. Malla de retención de partículas pétreas y sólidas.	33
Figura 2.3. Vista 3D sólida del diseño del dado para espumas cilíndricas.	37
Figura 2.4. Vista 3D sólida del diseño de la cámara de expansión.	38
Figura 2.5. Acoplamiento del dado de extrusión y cámara de expansión mediante bridas.	38
Figura 2.6. Vista 3D del cilindro espumado generado con el dado de extrusión y la cámara de expansión.	39
Figura 2.7. Corte de muestras para análisis de tamaño de celda.	42
Figura 2.8. Toma de fotografías en dirección a) longitudinal, b) radial.	43
Figura 2.9. Imagen de espuma representativa para medición de tamaño de celda.	43
Figura 2.10. Cilindro espumado con el dado de extrusión y cámara de expansión.	45
Figura 2.11. Preparación de la probeta para la toma de fotografía; a) zona de extracción de la probeta, b) probeta con muesca, c) probeta fracturada ..	46
Figura 2.12. Base del porta muestras para la toma de fotografías.	46
Figura 2.13. Ensayo a compresión de las espumas de PP y PP/Pal.	47

- Figura 2.14.** Dimensiones de la probeta espumada para absorción de agua. 48
- Figura 2.15.** Probeta de absorción de agua sellada con silicón (zona azul).... 48

Capítulo 3

- Figura 3.1.** Rocas de nanorcilla *Sak Lu'um* (Paligorskita) en su estado natural.
..... 52
- Figura 3.2.** Residuos pétreos y sólidos del lote 2 retenidos en la malla de filtración. 53
- Figura 3.3.** Apariencia de la Paligorskita durante la etapa de evaporación cuando el sistema de agitación se detiene. 54
- Figura 3.4.** Apariencia de la Paligorskita seca. 55
- Figura 3.5.** Centrífuga cargada con los tubos. 55
- Figura 3.6.** Espectros de las muestras de Paligorskita después de cada tratamiento. 1- agua destilada, 2- peróxido de hidrógeno y 3- acetato de sodio ajustado a ph 5. 57
- Figura 3.7.** Espectro de IR bibliográfico de la arcilla Paligorskita [45]. 57
- Figura 3.8.** Imágenes MEB de la Paligorskita después de cada tratamiento. . 59
- Figura 3.9.** Cámara de expansión y dado de extrusión con sus componentes.
..... 61
- Figura 3.10.** Dado de extrusión y cámara de expansión con sistema de enfriamiento acoplado al extrusor. 62
- Figura 3.11.** Espuma de PP a 150 rpm, 1 % de agente espumante, 4 % de PPma y 190 °C, con un tiempo de enfriamiento de 8 min (prueba 6). 62
- Figura 3.12.** Espuma de PP a 150 rpm, 190 °C, 4 % de PPma y 1 % de agente espumante con un tiempo de enfriamiento de 30 min. 63
- Figura 3.13.** Cilindro 7, réplica 1, espumado de PP a 150 rpm, 190 °C, 8 % PPma y 1.5 % agente espumante. 65
- Figura 3.14.** Probeta para análisis de tamaño de celda y densidad celular. ... 66
- Figura 3.15.** Imagen de la espuma de PP 1-2 de la micrografía 4 en dirección radial..... 66
- Figura 3.16.** Relación entre densidad celular y tamaño de celda para los cilindros espumados a diferentes condiciones. 71
- Figura 3.17.** Gráfica de superficie Densidad cel. vs Vel., Temp..... 74

Figura 3.18. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Vel., PPma.	74
Figura 3.19. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Vel., Azo.....	74
Figura 3.20. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Temp., PPma.	74
Figura 3.21. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Azo, PPma.	75
Figura 3.22. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Azo, Temp.....	75
Figura 3.23. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.....	76
Figura 3.24. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Vel., PPma.....	76
Figura 3.25. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Vel.	76
Figura 3.26. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Temp., PPma.....	76
Figura 3.27. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.....	76
Figura 3.28. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Temp.	76
Figura 3.29. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Temp,, Vel.	77
Figura 3.30. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Vel., PPma.....	77
Figura 3.31. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Vel.	78
Figura 3.32. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.....	78
Figura 3.33. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Temp.	78
Figura 3.34. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.....	78
Figura 3.35. Espuma de PP/Pal con 0 % de arcilla mostrando las secciones para la caracterización.	79
Figura 3.36. Micrografía de la espuma con 0 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-0 probeta 4.	80
Figura 3.37. Micrografía de la espuma con 0 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-0 probeta 3.	80
Figura 3.38. Micrografía de la espuma con 1 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-1 probeta 1.	80
Figura 3.39. Micrografía de la espuma con 1 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-1 probeta 3.	80
Figura 3.40. Micrografía de la espuma con 6 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-6 probeta 2.	81
Figura 3.41. Micrografía de la espuma con 6 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-6 probeta 4.	81
Figura 3.42. Micrografía de la espuma con 8 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-8 probeta 2.	82

Figura 3.43. Micrografía de la espuma con 8 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-8 probeta 4.	82
Figura 3.44. Gráfica de barras de la relación entre densidad celular y tamaño de celda.	83
Figura 3.45. Gráfica de barras de densidad específica de los cilindros espumados a diferentes contenidos de arcilla.	83
Figura 3.46. Fotografía de la espuma de PP con 0% de arcilla; a) cilindro 1 b) cilindro 2.....	84
Figura 3.47. Fotografía de la espuma de PP con 1 % de arcilla; a) cilindro 1 b) cilindro 2.....	85
Figura 3.48. Fotografía de la espuma de PP con 6 % de arcilla; a) cilindro 1 b) cilindro 2.....	86
Figura 3.49. Fotografía de la espuma de PP con 8 % de arcilla; a) cilindro 1 b) cilindro 2.....	87
Figura 3.50. Probeta 4 para compresión de la espuma E2-0 con 0 % de arcilla.	87
Figura 3.51. Probeta 4 del cilindro 2 con 0 % de Paligorskita ensayada a compresión.	88
Figura 3.52. Probeta 2 del cilindro 1 con 1 % de Paligorskita ensayada a compresión.	88
Figura 3.53. Probeta 3 del cilindro 1 con 6 % de Paligorskita ensayada a compresión.	88
Figura 3.54. Probeta 2 del cilindro 2 con 8 % de Paligorskita ensayada a compresión.	89
Figura 3.55. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 0 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.	90
Figura 3.56. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 1 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.	91
Figura 3.57. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 6 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.	92
Figura 3.58. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 8 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.	93
Figura 3.59. Grafica de barras de resistencia a 10 % de deformación de las espumas a diferentes formulaciones de arcilla.....	94

Figura 3.60. Gráfica de barras de módulo de las espumas a diferentes formulaciones de arcilla.	94
Figura 3.61. Fotografías de las espumas E2-0 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.	96
Figura 3.62. Fotografías de las espumas E1-1 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.	96
Figura 3.63. Fotografías de las espumas E2-1 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.	97
Figura 3.64. Fotografías de las espumas E1-6 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.	97
Figura 3.65. Fotografías de las espumas E2-6 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.	97
Figura 3.66. Fotografías de las espumas E1-8 muestra 1 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.	98
Figura 3.67. Gráfica del promedio de agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 0 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.	98
Figura 3.68. Gráfica del promedio de agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 1 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1 b) cilindro espumado 2.	99
Figura 3.69. Gráfica del promedio agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 6 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1 b) cilindro espumado 2.	100
Figura 3.70. Gráfica del promedio de agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 8 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1 b) cilindro espumado 2.	101
Figura 3.71. Gráfica de arcilla vs tamaño de celda.	103
Figura 3.72. Gráfica de arcilla vs Densidad celular.	104
Figura 3.73. Grafica de arcilla vs Densidad específica.	105
Figura 3.74. Gráfica de contenido de arcilla vs resistencia.	106
Figura 3.75. Gráfica de contenido de arcilla vs módulo elástico.	107
Figura 3.76. Gráfica de arcilla vs absorción máxima de agua.	108

RESUMEN

La estructura celular de una espuma es un factor que influye su capacidad para absorber fluidos y su resistencia a compresión. El estudio de las espumas termoplásticas reforzadas con nanoarcillas ha reportado mejoras en dichas propiedades, sin embargo, la arcilla comúnmente utilizada es montmorilonita, una arcilla laminar.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la estructura celular y la absorción de agua en PP espumado y reforzado con Paligorskita que a diferencia de los estudios reportados, esta arcilla tiene una estructura fibrilar con canales que permiten mayor absorción de agua. La Paligorskita (colectada en Yucatán) fue purificada y analizada con FTIR y SEM para observar los cambios químicos y físicos respectivamente causados por el proceso de purificación.

El material compuesto espumado y nanoreforzado (NMCE) se preparó en un extrusor de doble usillo, utilizando Azodicarbonamida como agente de espumado. La caracterización de la espuma reforzada con Paligorskita se realizó según las normas; ASTM D 1621-00 para compresión, ASTM D 3576-98 para el cálculo de tamaño de celda y la densidad celular y ASTM D 570-98 para la cantidad agua absorbida.

La presencia de la Paligorskita mejoró las propiedades de absorción de agua, además de promover la formación de tamaños de celda mayores conforme se aumentó el contenido de arcilla cuando el volumen de expansión de las espumas es la misma. La presencia de la Paligorskita funcionó como agente nucleante de la espuma y como refuerzo de la matriz, aumentando la resistencia a compresión de la espuma; de igual manera, una densidad específica así como una mayor uniformidad en las celdas y homogeneidad en la densidad celular se observó a bajas concentraciones de palogorskita en el PP.

ABSTRACT

The cellular structure of a foam influences in its capacity to absorb fluids and its resistance to compression. The study of termoplástico foams reinforced with nanoclays has reported improvements on this properties, nevertheless, the clay commonly used has been montmorillonite, a laminar clay.

The present work focused on the study of the cellular structure and the water absorption properties of a PP foam reinforced with Palygorskite, a fibrilar clay with a structure of channels which allow high water absorption levels. The Palygorskite (collected in Yucatan) was purified and analyzed with FTIR and SEM to asses the chemical and physical changes caused by the purification process. The foamed nanocomposite was prepared in a twin screw extruder, using Azodicarbonamida as blowing agent. The characterization of the foam reinforced with Palygorskite was carried out according to the norms ASTM D 1621-00 for compression, ASTM D 3576 - 98 for cell size and cellular density and ASTM D 570-98 for water absorption

The presence of the Palygorskite improved the water absorption properties of the foam, besides promoting the formation of bigger cells as the clay content was increased. The presence of the Palygorskite worked as a nucleation agent for the foam and as reinforcement of the matrix; the compression resistance of the foam increased. The specific and the cell size increased, and also a higher homogeneity of the cells and cell density was observed when low concentrations of palogorskita were added to the PP.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas se generaron de diferentes formas, su origen principal se debe a procesos de meteorización; fueron transformadas por procesos hidrotermales (interacciones agua-roca a temperaturas 100 – 250 °C), lo que generó una gran variedad de arcillas que hoy son utilizadas en diferentes procesos industriales.

Las arcillas por su tamaño y cristalografía tienen una gran superficie específica de 400-800 m²s⁻¹, lo cual les da sus típicas propiedades de adsorción. Todas las arcillas absorben agua en su superficie, pero algunas de ellas también incorporan moléculas de agua dentro de su estructura cristalina (absorción). Lo cual les da a ciertas arcillas la capacidad de cambiar su volumen por absorción de agua; por este motivo se dividen en dos grupos: arcillas expansibles conocidas como Esméctitas (Beidélita, Montmorilonita, Nontronita, Saponita, Vermiculita, etc.) y las no expansibles como: Caolinita, Haloisita, Illita, Glauconita, Celadonita, Clorita, Berthierina, Sepiolita, Paligorskita y talco). Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (Esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y Paligorskita).

Recientemente, se ha prestado mucha atención al estudio de materiales compuestos termoplásticos nanoreforzados con silicatos laminares modificados (arcilla orgánica). Dentro de estos materiales, las partículas de arcilla orgánica se exfolian y se dispersan uniformemente en la matriz polimérica. Debido a su tamaño nanométrico las arcillas funcionan como centros nucleantes en el proceso para la generación de la estructura celular de la espuma polimérica.

La mayoría de los avances en la investigación sobre polímeros espumados se ha centrado en el proceso de extrusión y en la teoría de nucleación de burbujas, así como en los efectos de la cantidad de arcilla suministrada al material y el porcentaje de agente espumante sobre las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las espumas.

Las arcillas se presentan en forma natural con un tamaño adecuado para ser empleadas como nanoreforzo; su tamaño, aunado a su facilidad de

obtención/extracción las ha convertido en un material muy atractivo, particularmente, la conocida como montmorilonita ha sido utilizada para generar materiales compuestos debido a su abundancia y sus propiedades geométricas (silicato laminar).

Las espumas poliméricas nanoreforzadas con montmorilonita han sido estudiadas para generar buenos grados de exfoliación que conducen a buenas propiedades mecánicas. La mayoría de las espumas poliméricas reforzadas son los Poliuretanos (PU) debido a su facilidad de procesamiento. El estudio de espumas nanoreforzadas a base de poliolefinas no ha sido explotado debido a que la dispersión y distribución de las nanopartículas es complejo. Sin embargo, esto ha llamado la atención, ocasionando un mayor interés en el estudio de las propiedades de espumas termoplásticas nanoreforzadas con arcillas.

Las espumas poliméricas tienen un gran potencial para las aplicaciones como empaquetamiento, aislamiento, automotriz, aeronáutica y componentes estructurales. Además, la producción de espumas termoplásticas requiere la introducción de gases que no dañan el medioambiente, como el nitrógeno y el dióxido de carbono.

Una de las aplicaciones muy restringidas de las espumas termoplásticas es como absorbente de líquidos, especialmente el agua ya que en su mayoría son hidrofóbicas. La presencia de arcilla en materiales termoplásticos espumados proporciona una mejora en las propiedades de absorción y en la estructura celular. La Paligorskita es una arcilla que por poseer canales internos en su estructura le permite la absorción de agua y al ser introducidas al PP mejora sus propiedades mecánicas y de absorción de agua.

El presente trabajo se centra en el estudio de la estructura celular y las propiedades de absorción de agua en una espuma de PP reforzada con Paligorskita, una arcilla fibrilar colectada en el estado de Yucatán. La purificación y caracterización por FTIR y SEM de la arcilla permitió su identificación positiva como el mineral arcilloso denominado Paligorskita; posteriormente, fue utilizada para generar un material compuesto espumado por el proceso de extrusión.

El material compuesto espumado obtenido fue sometido a pruebas de resistencia a compresión y absorción de agua, así mismo se estudió su estructura celular para determinar la fuente de la mejora en propiedades del PP espumado.

Al finalizar las pruebas se encontró que la presencia de la Paligorskita genera una mejora en las propiedades mecánicas a altos contenidos de arcilla, sin embargo, a altos contenidos (8 %) las propiedades de absorción disminuyen ya que la arcilla se aglomera, aun cuando sus propiedades a absorción de agua mejora respecto al PP espumado lo que genera un PP con propiedades hidrofílicas.

OBJETIVO GENERAL

Determinar las condiciones de procesamiento adecuadas para dispersar homogéneamente Paligorskita en Polipropileno y generar mediante un proceso económico, una espuma termoplástica reforzada que sea capaz de absorber agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extraer y purificar la Paligorskita.
- Diseñar una metodología para la preparación de la espuma con arcilla usando un agente espumante químico estable.
- Caracterizar el material compuesto espumado (absorción de humedad, tamaño y densidad de las celdas en la espuma, pruebas mecánicas a compresión).

HIPOTESIS

Es posible espumar una matriz de polipropileno y dispersar las nanoarcillas usadas como refuerzo en un mismo proceso usando un agente de espumado que no dañe la capa de ozono.

Capítulo 1

ASPECTOS TEÓRICOS

1.1 Arcillas

Las arcillas se generan de diferentes formas, su origen principal se debe a procesos de meteorización. Las arcillas fueron transformadas por procesos hidrotermales (interacciones agua-roca a temperaturas 100 - 250 °C), lo que generó una gran variedad de arcillas que hoy son utilizadas en diferentes procesos industriales [1].

Las arcillas son minerales naturales o sintéticos, que consisten de finas capas normalmente enlazadas por iones. Sus componentes básicos son capas tetraédricas en la que el silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno y capas octaédricas comprendidas por ocho átomos de oxígeno, que rodean un metal. Estas capas pueden presentar diversas configuraciones por ejemplo una relación 1:1 corresponde a una capa tetraédrica unida a una octaédrica (T:O) compartiendo los átomos de oxígeno y una relación 2:1 corresponden a 2 capas tetraédricas y una octaédrica (T:O:T) (figura 1.1). A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina **lámina** [2-3].

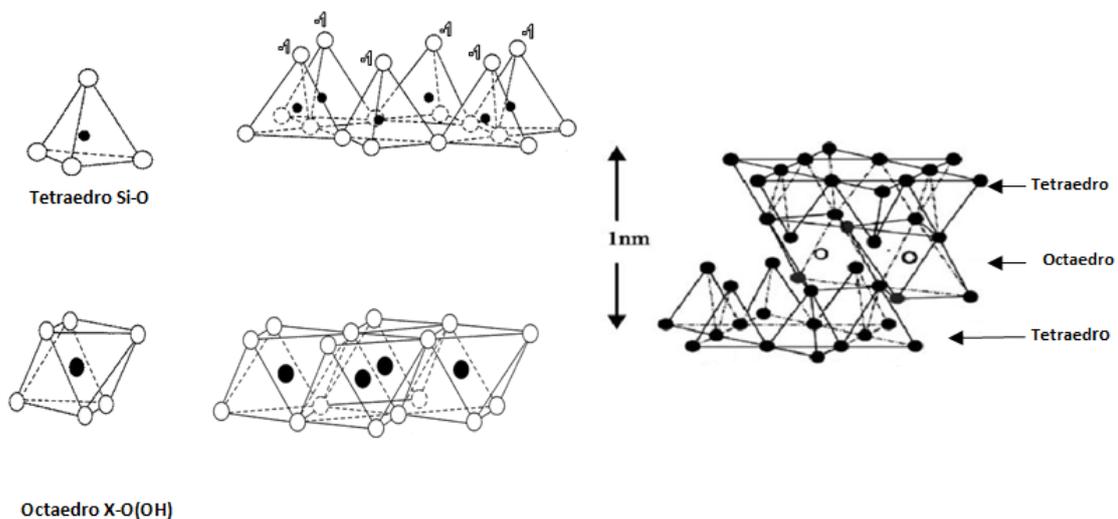


Figura 1.1. Formación de una lámina de arcilla.

Mineralógicamente, las arcillas son en su mayoría compuestos cristalinos ya que sus átomos presentan un arreglo regular, organizado y por lo tanto tienen ángulos fijos entre sus caras, las cuales tienen bordes definidos; las arcillas son también conocidas como filosilicatos, debido a que su estructura molecular consiste de varias capas o planos superpuestos [4].

Las arcillas debido a su tamaño y cristalografía tienen una gran superficie específica de $400-800 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ lo cual les da sus típicas propiedades de adsorción. Todas las arcillas absorben agua a su superficie, pero algunas de ellas también incorporan moléculas de agua dentro de su estructura cristalina (absorción), lo cual les da la capacidad de cambiar su volumen por absorción de agua; esta característica las divide en dos grupos: arcillas expansibles conocidas como esmectitas (beidelita, montmorillonita, nontronita, saponita, vermiculita, etc.) y las no expansibles como: caolinita, haloisita, illita, glauconita, celadonita, clorita, berthierina, sepiolita y Paligorskita) [5].

1.1.1 Propiedades físico-químicas de las arcillas

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades se derivan, principalmente, de:

- Su tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a $2 \mu\text{m}$).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan una gran área superficial que en su mayoría es activa gracias a que contienen enlaces no saturados que pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que generan un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces, en algunos casos, de hincharse con el consecuente desarrollo de propiedades reológicas [3].

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y Paligorskita).

1.1.2 Estructura de la arcilla de Paligorskita

La Paligorskita (antiguamente llamada attapulgita) presenta la siguiente estructura química $[(\text{OH}_2)_4(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La Paligorskita presenta 3 tipos de agua, en la estructura química a parecen dos; el agua coordinada con el magnesio y el agua adsorbida, el tercer tipo de agua es el que se encuentra en el interior de los canales zeolíticos denominado agua zeolítica [6-].

La Paligorskita tiene propiedades que la hacen apta para ser un agente de filtración, agente desodorante, agente blanqueador o agente transportador. Presenta una fuerte absorción selectiva de cationes controlada por las fuerzas de Coulomb; su habilidad para absorber cationes depende de la electronegatividad y del radio atómico del catión; el orden de absorción de un catión del más fuerte al más débil es $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{Cd}^{+2}$. Además, la Paligorskita tiene una alta habilidad para absorber moléculas pequeñas como NH_3 , piridina y acetona; estas dos últimas se introducen en la galería interna y reemplazan parte del agua zeolítica. El desempeño dieléctrico de la Paligorskita y la presencia de canales internos en sus cristales le permiten tener una amplia variedad de aplicaciones. Además, grupos hidroxilo, cargas desbalanceadas y enlaces rotos en los defectos de la red cristalina (ej. $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), son sitios adicionales para la absorción de diferentes sustancias [7].

La figura 1.2, muestra la estructura cristalina de la Paligorskita donde se observa que no presenta un arreglo laminar como se describió en la sección 1.1 sino que posee una estructura fibrilar porosa. En la figura también se observa una continuidad de la capa basal de oxígenos pero existe una inversión de los oxígenos apicales (oxígenos que se unen para formar la capa tetraédrica) cada 5 posiciones como se observa en la figura 1.2^b esta inversión de oxígenos apicales ocasiona una discontinuidad de la capa octaédrica ocasionando que se generen los canales zeolíticos que permiten la absorción de agua. De igual

manera se observan grupos pendientes OH en las capas octaédricas lo que permite la modificación superficial de esta arcilla.

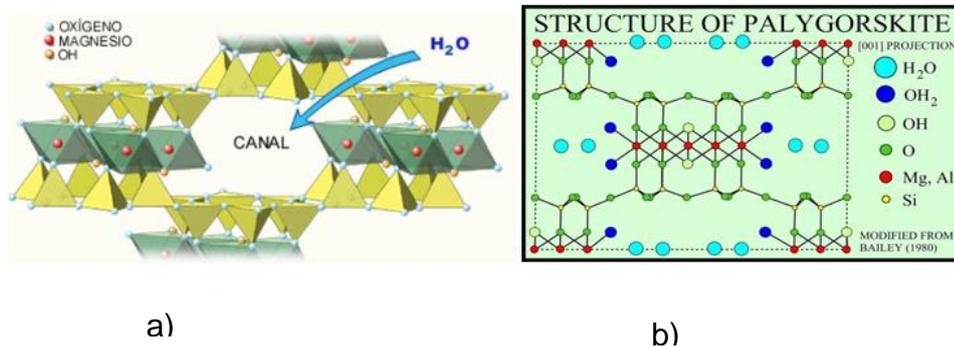


Figura 1.2. a) Estructura en 3D de la Palygorskita, b) Estructura cristalina de la Palygorskita.

La Palygorskita tiene cuatro sitios en donde la absorción es posible:

- Sustitución isomórfica. Átomos de oxígeno en el tetraedro de sílice. Estos átomos presentan una débil interacción con las moléculas adsorbidas.
- Puentes de Hidrógeno. Las moléculas de agua coordinadas con los iones metálicos Mg⁺² en el borde del silicato fibroso forman puentes hidrógeno con los núcleos adsorbidos.
- Enlaces covalentes. Los puentes Si—O—Si rotos forman grupos Si—OH que aceptan iones y pueden combinarse con los iones adsorbidos para formar enlaces covalentes.
- Centros electroadsorbentes en sitios desbalanceados. La sustitución de algunos átomos de la estructura cristalina por otros que no son de la misma valencia (por ejemplo, la sustitución de Al⁺³ en vez de Mg⁺²; Fe⁺³ en vez de Mg⁺²) y la pérdida de moléculas con carga negativa (H₂O⁻, OH⁻) generan estos centros [7].

En resumen, la Palygorskita presenta tres tipos de adsorción: a) cationes dentro del sistema tetraédrico, b) agua en los bordes estructurales coordinada con grupos Mg⁺² y, c) el enlace Si-OH. Debido a estas posibles formas de adsorción, la Palygorskita presenta sitios reactivos a las bases y los ácidos de Lewis. La

mayoría de las absorciones ocurren en la superficie externa de la Paligorskita o en los sitios vacíos donde se generan los defectos cristalinos, y no únicamente dentro de los canales como se pensaba antiguamente [7].

Como nanoprecursor, la Paligorskita tiene capas con aspecto de báculo, exfoliables bajo presiones externas o fuerzas de cizalla paralelas al eje longitudinal del cristal [7].

La Paligorskita no solo cumple con los requerimientos de microporos y desempeño superficial de un catalizador heterogéneo, sino que además produce efectos sinérgicos de catalizadores ácido-base. Los catalizadores heterogéneos tienen efecto directo sobre la energía de activación y el grado de reacción además de formar iones de carbónio positivos durante una reacción [7].

La Paligorskita tiene una superficie específica característica de hasta 215 m²/g. Las dimensiones de su canal zeolítico interno (un canal que recorre de un extremo a otro la arcilla) son homogéneas, lo cual es benéfico para su desempeño como tamiz molecular en la selección de isómeros enantioméricos para la obtención de olefinas. También se usa como material aislante del calor; actualmente las refinerías consumen hasta 15 millones de metros cúbicos de diversos materiales aislantes térmicos, entre ellos la Paligorskita [7].

1.2 Espumas Poliméricas

Una espuma polimérica se define como un material que contiene gases, y/o espacios vacíos rodeados por una densa matriz, que suele ser un líquido o sólido.

Diferentes técnicas son usadas para espumar diferentes tipos de sólidos. Una espuma polimérica se puede generar por diversos procesos como extrusión, inyección, e *in situ*. Los polímeros son espumados por la introducción de un gas, ya sea en el monómero líquido o polímero fundido. Este gas es introducido ya sea por medios mecánicos o por agentes químicos o físicos. [13].

La mayoría de las espumas se forman por un proceso que involucra nucleación y crecimiento de burbujas de gas en una matriz polimérica (con excepción de las

espumas que se componen de microgotas encapsulados en un sistema de polímero-andamios). Debido al crecimiento de la burbuja, la estructura de la espuma experimenta ciertos cambios [14]:

- Inicialmente, se generan pequeñas burbujas esféricas dispersas en una matriz líquida, generando una pequeña reducción en la densidad.
- Las burbujas crecen pero permanecen esféricas, la densidad más baja de la espuma se logra cuando las burbujas alcanzan la superficie del recipiente que la contiene o estructura de envasado como se muestra en la figura 1.3.

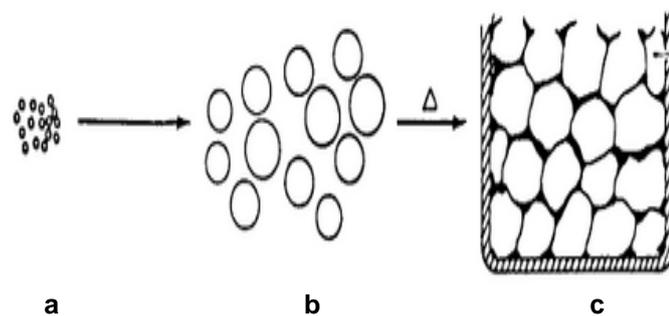


Figura 1.3. Crecimiento ideal de las celdas de una espuma [15].

- El crecimiento continuo y la baja de la densidad ocasiona que las celdas de la espuma, pierdan su forma esférica y adquieran una forma de muchos lados, que idealmente son dodecaedros pantanales que son 12 caras en forma de pentágonos (figura 1.4).

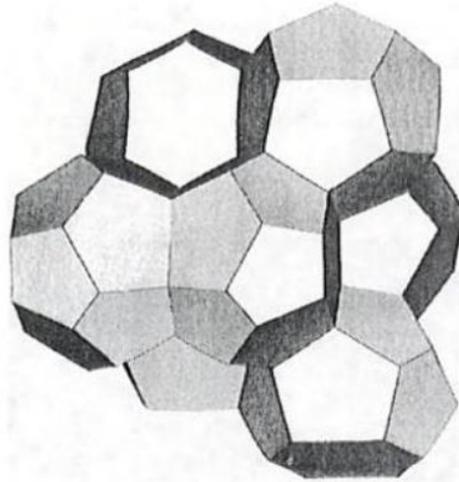


Figura 1.4. Estructura celular ideal con forma dodecaédrica [13].

- La viscosidad y la tensión superficial son las que causan que el material fluya hasta unir las celdas elementales formando secciones entrecruzadas.
- Una fase final puede involucrar ruptura de paredes de la celda para producir una espuma de celda abierta.

De acuerdo al tamaño de la celda, los polímeros espumosos se clasifican en macrocelulares ($>100\ \mu\text{m}$), microcelular ($1\text{--}100\ \mu\text{m}$), ultramicrocelular ($0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$) y nanocelular ($0.1\text{--}100\ \text{nm}$) [16].

Las espumas poliméricas también pueden ser definidas como espumas de celda abierta o cerrada. En las espumas de celdas cerradas las células están cubiertas por la matriz polimérica y aislada una de cualquier otra. Por el contrario en las espumas de celda abierta, las celdas están interconectadas y los fluidos pueden pasar fácilmente entre las células. En general, las espumas de celda cerrada tienen una menor permeabilidad, por lo que sus propiedades de aislamiento mejoran. Las espumas de celda abierta, proporcionan una mejor capacidad de absorción [16-17].

Las espumas se pueden caracterizar generalmente por:

- Densidad de la espuma. Usualmente expresada en kg/cm^3 . También se expresa de forma relativa (Φ) es decir la densidad de la espuma (ρ_E) comparada con la densidad del polímero (ρ_P).
- Tamaño de celda. El tamaño de célula de una espuma se puede medir directamente de la inspección de la sección transversal de la misma.
- Densidad celular. Expresada generalmente en celdas/cm^3 y es el número de celdas que hay en una unidad de volumen es una variable que está estrechamente relacionada con la densidad específica y tamaño de celda. Esta variable también se puede medir directamente de la inspección de la sección transversal.
- Tipo de celda. Celda abierta/cerrada, esta relación determina la propiedades de absorción o permeación, especialmente en espumas de baja densidad. En el caso de los poliuretanos flexibles es importante considerar el proceso de fabricación, así como la etapa de expansión en la cual el gas interno es sustituido por aire, ya que si la difusión del gas espumante es más rápido que la difusión del aire al momento de la sustitución, las celdas puede colapsar formando cavidades o huecos. Para la obtención de celdas abiertas es necesario que esto ocurra por lo que se debe de tener un buen control del proceso.
- Anisotropía. A menos de que la espuma se expanda libremente en tres dimensiones, la espuma presentará propiedades estructurales anisotrópicas.
- La forma de la celda - La topología de las celdas de una espuma se ha estudiado ampliamente, tal vez por primera vez por Robert Hooke en 1664 quien observó y describió la estructura porosa del corcho con un microscopio de la época. Las espumas poliméricas de baja densidad formadas por el crecimiento de las burbujas de gas en expansión, son consideradas a menudo que poseen celdas en forma de dodecaedros pentagonales (caras de cinco lados). Sin embargo, esta geometría no se presenta en toda la espuma; una forma que asemeja más estrechamente a una celda es el tetracaidecaedro, que incluye 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales (figura 1.5)[11-14].

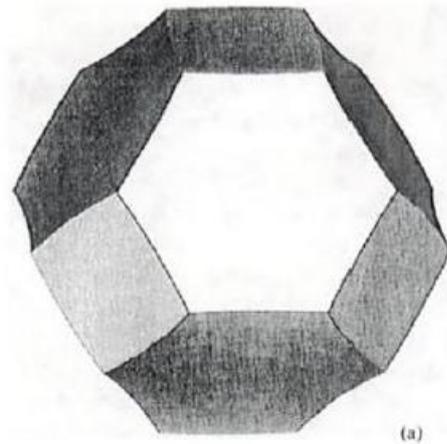


Figura 1.5. Celda con forma tetracaidecaedro [13].

Las espumas se han utilizado ampliamente en una variedad de aplicaciones: por ejemplo, aislamiento térmico, amortiguador de vibraciones, absorbentes y en estructuras que soportan el peso, así como para rellenos retardantes a la flama [18]. Las espumas, con poros interconectados también se han utilizado como andamios para la adhesión y crecimiento de tejidos celulares, [19]. Varios polímeros se han utilizado para aplicaciones como espuma, por ejemplo, poliuretano (PU), Poliestireno (PS), poliolefina (Polietileno (PE) y polipropileno (PP)) [20].

1.2.1. Extrusión de espumas poliméricas

Una definición amplia del proceso de extrusión hace referencia a cualquier operación de transformación en la que un material fundido es forzado a atravesar una boquilla para producir un artículo de sección transversal constante y en un principio, de longitud indefinida [8]. Además de los polímeros termoplásticos, muchos otros materiales se procesan por extrusión, metales, cerámicos, alimentos etc. Desde el punto de vista de los plásticos la extrusión es claramente uno de los procesos más importantes de transformación [9].

La industria de los polímeros ha usado la extrusión durante décadas como un proceso industrial de volumen alto para producir muchos artículos diferentes como tubos, marcos, hojas plásticas, películas, y espumas [8]. El proceso de

extrusión de plásticos se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras o extrusores [9]. Un extrusor debe de disponer de un sistema de alimentación del material (tolva), un sistema de fusión-plastificación del mismo (cilindro-cañón-resistencias eléctricas), el sistema de bombeo y presurización (tornillo-usillo), que habitualmente genera un efecto de mezclado, y finalmente el dispositivo para dar lugar al conformado del material fundido (cabezal-boquilla-dado). La figura 1.6 muestra una representación esquemática de una extrusora [9].

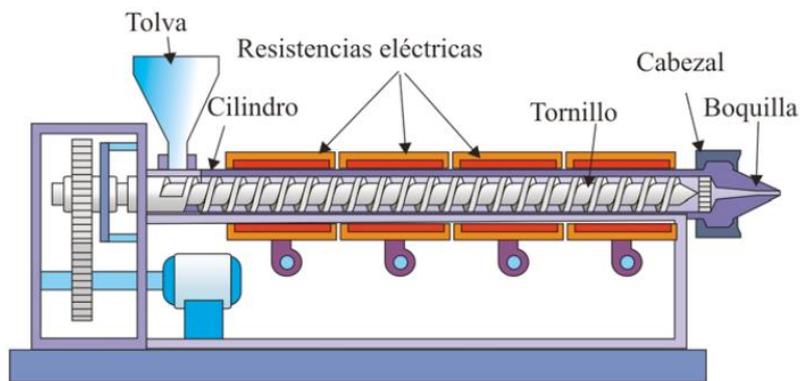


Figura 1.6. Representación esquemática de un extrusor.

El espumado por extrusión para la producción de espumas de polímeros termoplásticos se ha llevado a cabo con éxito durante algún tiempo a base de agentes soplando físicos PBA como los gases inertes, hidrocarburos volátiles, o hidrofluorocarbonados, o bien agentes de espumado químicos PBC como azobis(isobutironitrilo), azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, etc. En ambos casos, el agente de espumado se introduce y disuelve durante el proceso de fusión del polímero en el extrusor el cual puede estar equipado con un mono usillo o con un usillo doble [10-11].

El espumado de polímeros termoplásticos se genera a partir de diversos procesos siempre y cuando se empleen agentes de espumados físicos o químicos. La mayoría de los artículos publicados utilizan 2 procesos, el primer proceso consiste en inyectar un agente físico en el polímero fundido a altas presiones. Este proceso permite medir los efectos nucleantes cuando la espuma contiene nanopartículas, sin embargo tiene una gran desventaja, no se pueden obtener formas definidas por lo que la medición de sus propiedades

macroscópicas es limitada. Cuando se emplean agentes de espumado químicos el proceso de espumado se lleva a cabo moldeado por inyección, extrusión y en ciertas ocasiones compresión. El proceso de moldeado por inyección permite obtener una forma definida, en el proceso de espumado por extrusión es necesario tener altas presiones en el dado para tener una buena estructura celular. El moldeado por compresión se emplea principalmente en el área industrial debido a su simplicidad ya que este consiste de dos pasos, el primero consiste en mezclar la matriz con el agente químico y el segundo aplicar temperatura. Este proceso permite obtener espumas con estructura celular homogénea la cual depende de la temperatura y presión de moldeado. Sin embargo cada uno de estos procesos deben de cumplir 5 pasos básicos que involucra el proceso de espumado de un polímero termoplástico:

La función del polímero,

La inyección y disolución del agente espumante en el polímero fundido,

Enfriamiento del agente espumante en el fundido abrumado,

Espumado a través de burbujas nucleantes,

Estabilización de la estructura celular resultante [12].

1.3 Agentes de espumado

Una sustancia que produce una estructura celular en una masa de polímero se define como un agente de espumado, entre los cuales se incluyen gases que se expanden a causa de la liberación de la presión y los químicos que se descomponen o reaccionan bajo la influencia del calor o de un catalizador para formar un gas. El agente de espumado juega un papel importante tanto en la fabricación como en el rendimiento de una espuma polimérica, además es el factor dominante en el control de la densidad de la espuma; la densidad afecta a la estructura celular y la morfología de la espuma, que a su vez define su eficiencia en la aplicación final [17-21].

1.3.1 Agentes de espumando físicos

Los agentes de espumado físicos (PBA) tienen como finalidad proveer del gas necesario para la expansión de un polímero. Este proceso puede implicar la volatilización (ebullición) de un líquido, o la liberación a presión atmosférica de un gas comprimido después de que se ha incorporado a un polímero, por lo general a temperatura y presión elevadas. Son líquidos volátiles o gases comprimidos que cambian de estado o se expanden durante el proceso para formar una estructura celular dentro de la matriz plástica. Los gases o líquidos de bajo punto de ebullición que se disuelven en la resina, se evaporan a través de la liberación de presión o por transformación con calor. Los compuestos del PBA por sí mismos no experimentan cambios químicos. El tamaño de las celdas se ve influida por la presión del gas, la eficiencia de la dispersión, la temperatura de fusión, y la presencia de agentes nucleantes. Los gases más utilizados son el dióxido de carbono, nitrógeno y aire. Los agentes líquidos de bajo punto de ebullición, son principalmente hidrocarburos alifáticos y sus análogos cloro-flúor; se caracterizan por su baja temperatura de ebullición y por su cadena molecular corta. Los agentes espumantes físicos se utilizan en la producción de todo tipo de espuma termoplástica y termoestable con bajo punto de fusión lo que permite generar espumas con densidades específicas bajas (menos de 50 kg/cm³) [21].

1.3.2 Agentes de espumando químicos

Los agentes de espumado químicos (PBC) son productos que se descomponen a altas temperaturas, donde por lo menos uno de los productos de descomposición es un gas que se expande para dar una estructura de espuma. La cantidad y el tipo de agente de expansión determinan la densidad y estructura de la espuma [21].

Agentes espumantes exotérmicos. Una vez que su descomposición exotérmica ha iniciado, continúa espontáneamente hasta que el material se ha agotado; como resultado, la pieza espumada debe ser enfriada intensamente durante largos periodos de tiempo para evitar post-expansión [21-22].

Los PBC presentan una gran ventaja debido a su fácil almacenamiento, manipulación, dosificación y control en la generación del gas, sin embargo, es necesario que estos agentes cumplan ciertas condiciones como:

- La formación de gas debe de ser inocua es decir, no deben formarse gases explosivos y tóxicos.
- Es necesario que no sean corrosivos o químicamente activos con los moldes, inyectores etc.
- Se deben de mezclar o dispersar bien en el polímero.
- Su descomposición debe ocurrir a temperaturas adecuadas, para garantizar el espumado en el estado fundido de la matriz, para evitar la pérdida de gas antes de la reticulación y expansión, o bien para evitar la degradación del polímero.
- Las propiedades de los subproductos no deben perjudicar las propiedades finales del polímero espumado.
- Es necesario que sean estables al almacenamiento [11].

1.4 Materiales compuestos nanoreforzados

Los materiales compuestos nanoreforzados son una nueva clase de materiales que proporcionan propiedades superiores en comparación con sus contrapartes los materiales compuestos microreforzados. La adición de una pequeña cantidad de nanorefuerzo (máximo del 2 %) puede mejorar significativamente las propiedades de un material compuesto (en hasta un 40 %) sin sacrificar la ligereza de la matriz polimérica [20]. Los materiales compuestos poliméricos nanoreforzados (NCP) están constituidos por una matriz polimérica que ha sido reforzada con pequeñas cantidades de partículas de tamaño nanométrico [23].

Un tipo de NCP son aquellos en los que una nanoarcillas es incorporada a una matriz termoplástica; La morfología de las arcillas al ser incorporadas puede estar representada por su estado puro, intercaladas o exfoliadas [24-25] (figura 1.2). El estado puro es cuando la matriz únicamente rodea el apilamiento de láminas de la arcilla y el espacio basal inicial (h_0) no se ve alterado como se ve en la figura 1.7^a, el estado intercalado se muestra en la figura 1.7^b, lo que ocurre

es que el polímero es capaz de arrastrarse entre los espacios interlaminares de la arcilla aumentando el espacio basal (h) y el estado exfoliado ocurre cuando el polímero rodea por completo a la lámina de arcilla desapareciendo el espacio basal y distribuyéndolas por toda la matriz polimérica como se observa en la figura 1.7^c.

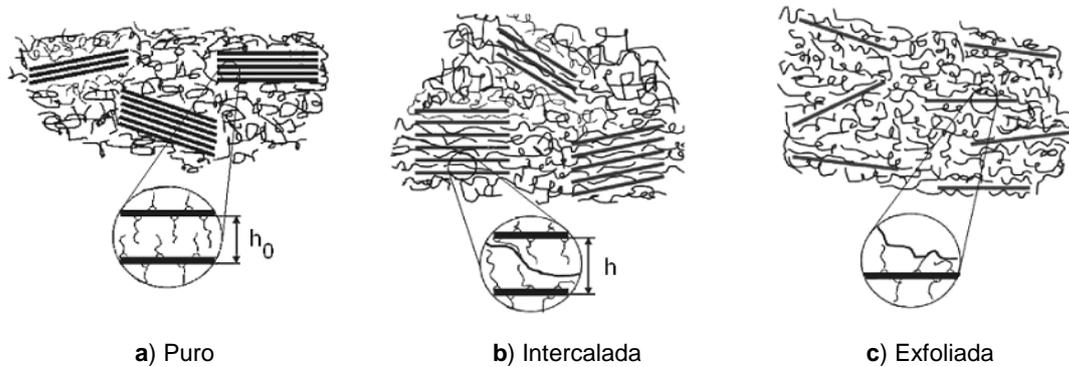


Figura 1.7. Morfología de las arcillas al ser dispersas en un polímero: a) Puro, b) intercalada y c) exfoliada.

La presencia de la arcilla en la matriz polimérica mejora el rendimiento ablativo, permitiendo que el material se erosione de manera lenta, esto depende del grado de exfoliación de las capas arcillosa [26]. Además, la adición de nanoarcillas modificadas orgánicamente a un polímero se ha utilizado para membranas de liberación prolongada de fármacos activos (API); estas nanoarcillas modificadas con sales de amonio anclan un API para después liberarlo dentro del organismo al suministrarse por vía oral [14].

1.4.1 Espumas nanoreforzadas

La investigación sobre polímeros espumados se ha centrado en el proceso de extrusión, el proceso por lotes, y en la teoría de nucleación de burbujas. Muchas investigaciones experimentales han estudiado los efectos de la cantidad de carga suministrada al material así como el porcentaje de agente espumante para el control de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas [27].

Recientemente, se ha prestado mucha atención al estudio de compuestos termoplásticos nanoreforzados con silicatos laminares modificados

(organoarcillas). Dentro de estos materiales, las partículas de organoarcilla se exfolian y se dispersan uniformemente en la matriz polimérica [28].

De los métodos que han sido empleados para inducir la exfoliación de una arcilla modificada durante la preparación de un PNC se cuenta con los siguientes, siendo los dos primeros los más importantes [27]:

- Polimerización *in-situ* con una arcilla modificada.
- Mezclado en fundido de un polímero con una arcilla modificada.
- Exfoliación ultrasónica de las partículas de arcilla en un disolvente, seguida por un mezclado en fundido.
- Mezclado en fundido de un polímero con una arcilla laminar en una mezcladora cinética.

Un estudio realizado por Ming-Cheng Guo [29] comparó dos tipos de PP lineal y ramificado, haciendo una mezcla con 2 tipos de polipropileno maleado (PPma) con diferentes porcentajes de maleico injertado (1 y 0.2 % en peso) mezclados a diferentes concentraciones de arcilla (closita) para la fabricación de una espuma, y empleando moldeado por inyección. Cheng observó que la adición de las nanopartículas mejora las propiedades mecánicas de la espuma y que de igual manera funcionan como centros de nucleación permitiendo que la espuma contenga celdas más uniformes. Además, las condiciones experimentales como, la cantidad de material inyectado, la concentración del agente espumante, la temperatura de fusión, la presión y velocidad de inyección presentaron una fuerte influencia en la estructura de la celda [29].

Zhong-bin Xu [30] estudió la influencia de varios tipos de montmorilonita modificada orgánicamente para un material compuesto espumado de poliuretano rígido (RPUF). Las organoarcillas se modificaron con bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB), metilbisebo (2-hidroxietil) cloruro de amonio cuaternario (MT2ETOH) y tri(hidroximetil) aminometano (THMA). Difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión demostraron que las arcillas con MT2ETOH y THMA fueron parcialmente exfoliadas en el RPUF, ya que sus grupos hidroxilos de los agentes intercalantes pueden reaccionar con el

isocianato. Sin embargo, la arcilla modificada con CTAB fue solo intercalada en la matriz de RPUF.

La morfología de los materiales compuestos de RPUF modificados con las organoarcillas depende de la estructura química de los modificadores de la superficie de la arcilla. Los resultados obtenidos por XRD y TEM demuestran que MT2ETOH y THMA generan nanoearcillas parcialmente exfoliadas en los RPUF. Si el contenido de organoarcilla es relativamente bajo, el RPUF/CTAB-MMT tiene una resistencia específica a la compresión mayor que el RPUF/MT2ETOH-MMT o RPUF/THMA-MMT. Por el contrario, cuando el contenido de arcilla es alto, el RPUF/MT2ETOH-MMT y RPUF/THMA-MMT tienen una resistencia específica a la compresión y un módulo más alto, además de un tamaño de poro más uniforme. Sin embargo, debido a que la formación de la espuma se da de manera rápida, es difícil dispersar las organoarcillas en la matriz RPUF de manera uniforme. Por lo tanto, las mejoras en las propiedades es limitada [30].

Nihal Sarier [31] investigó acerca de la preparación de organoarcillas, intercaladas con moléculas de polietilen-glicol (PEG), entre las capas de montmorillonita sódica (Na-MMT) en un sistema de suspensión arcilla-agua. Demostró el potencial para la intercalación, utilizando pesos moleculares pequeños de PEG en Na-MMT (NC) en un sistema de dispersión coloidal. Mediante un análisis XRD, se observó que el espacio a intercalar en el NC se amplió de 1.38 a 1.72, 1.75 y 1.69 nm en las muestras de organoarcillas. Los resultados de FTIR, TG y SEM demostraron que la arcilla perdió su carácter hidrofílico y ganó características organofílicas. Además, estas organoarcillas exhibieron una mayor estabilidad térmica, lo que las hace compatibles con los polímeros.

El uso de organoarcillas (OC) para la fabricación de una espuma de poliuretano (PU) fue estudiado debido al gran número de aplicaciones que este tipo de espuma tiene en la industria. A la estructura del polímero espumado se le añadió el 2 % en masa de la OC mediante una polimerización *in-situ*. La estabilidad térmica de las espumas PU-OC, mejoró notablemente en comparación con el PU. Los minerales organoarcillosos presentaron una distribución al azar según los resultados de SEM-EDS [31]. La producción de arcilla orgánica es una vía de

modificación fácil, eficaz y no tóxica para la intercalación de Na⁺-MMT, además PEG es barato, ecológico y de bajo peso molecular. Las muestras de arcilla orgánica producida son muy adecuadas para el desarrollo de nanocompuestos de poliuretano rígido con alto rendimiento térmico y mecánico [31].

Un estudio realizado por Jui-Ming Yeh y Kung Chin Chang [32], sobre el efecto de la capacidad de dispersión en la estructura celular de una organoarcilla sobre las propiedades físicas de un NCP espumado a base de PMMA/Na⁺-MMT y dos tipos de intercaladores: acrilamida y CTAB. La dispersión de la organoarcilla se realizó durante la polimerización *in situ*. Los resultados obtenidos de XRD y TEM concluyen que existe una mejor dispersión de la arcilla con CTAB en los NCP. Los pesos moleculares de los NCP se calcularon por cromatografía de permeación y se determinó una disminución significativa con respecto al PMMA, esta disminución se atribuye a una reducción en la velocidad de polimerización al momento de la adsorción del oligómero-arcilla.

Los NCP se utilizaron para producir espumas en un proceso por lotes en una autoclave con nitrógeno como agente espumante; el análisis de la estructura celular de las espumas fue examinada por SEM. La incorporación de las partículas de arcilla-CTAB sirvieron como agentes de nucleación en la matriz del polímero, trayendo como resultado la reducción del tamaño de celda y el aumento de la densidad de las celdas de las espumas de NCP, lo que llevó a la formación de espumas NCP con mejores propiedades físicas [32].

El efecto de la dispersión de la organoarcilla sobre las propiedades de transporte dieléctrica y térmica así como las propiedades mecánicas de las espumas NCP fueron medidas con un multímetro LCR, y la técnica Transitoria de Fuente Plana (TPS), y con DMA, respectivamente. La incorporación de la organoarcilla en los NCP produce una disminución en la constante dieléctrica y un ligero aumento en la conductividad térmica. Las espumas que contenían acrilamida presentaron una mejor conductividad térmica y dieléctrica que las espumas que contenían CTAB. La resistencia mecánica (módulo de almacenamiento E' y el módulo de compresión K' de las espumas con CTAB fueron significativamente mayores que las que contenían acrilamida, lo que indica que una buena dispersión de las

partículas de arcilla en la espuma genera mejoras en las propiedades mecánicas [32].

Siew-Yoong Lee [33] preparó un material compuesto espumado a partir de Almidón de Tapioca (TS), poli(ácido láctico) (PLA), y montmorillonita sódica, con cuatro contenidos de arcilla (1, 3, 5, 7 % en peso). La intercalación se llevó a cabo por el método de fusión. Las propiedades estructurales, térmicas, físicas y mecánicas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, y una máquina de pruebas universales. Siew concluyó que de acuerdo con sus resultados, la espuma con el 1 % en peso de arcilla no muestra la banda de difracción en la posición de 7.22° característico del espaciamiento basal de la montmorillonita. Esto es evidencia de exfoliación ya que el difractograma no presenta la banda característica de la arcilla. El 3, 5, y 7 % en peso de arcilla contenida en el material compuesto espumado presentaron estructuras intercaladas y tactoides. El espacio interlamelar d_{001} del material compuesto que contenía el 3 % de arcilla presentó un aumento de 11.40 \AA en comparación con la arcilla original 12.22 \AA . Las distancia d_{001} para los materiales de 5 y 7 % de arcilla presentaron 11.15 y 10.67 \AA , respectivamente. Estos datos muestran que la nanoarcilla fue intercalada en menor medida al aumentar su contenido en la espuma.

El TS/ PLA espumado sin nanoarcillas exhibió una estructura celular con celdas grandes. Las espumas de CNP mostraron un tamaño de celda menor y un aumento de la densidad celular en comparación con la las espuma de TS/PLA. Cuanto más alto fue el contenido de arcilla en la espuma, la densidad celular aumenta, también disminuye el espesor de la pared celular indicando una compactación de las celdas [33].

R. Verdejo [34] estudió la mejora acústica en un poliuretano flexible espumado reforzado con nanotubos de carbono (CNT) con hasta 2 % en peso. Fueron elaboradas por *free-resin* para la formación de espuma con agua como agente espumante. El microscopio electrónico reveló una estructura celular abierta y una dispersión homogénea de los CNT, aunque la incorporación de las nanocargas afectó el proceso de formación de la espuma siendo notorios los defectos en la densidad y estructura celular. La resistencia a compresión de las espumas no

mostró una mejora clara con el contenido de CNT debido a la variabilidad de la estructura de las celdas. Sin embargo, las películas generadas por prensado en caliente de la espuma, mostraron un considerable aumento en las propiedades mecánicas a tensión, incluso con cargas bajas de CNT. Lo más significativo de los resultados fue el aumento en la actividad acústica cuando se añadió el 1 % en peso al polímero para la formación de la espuma.

Yuanfeng Cai [35] realizó un estudio de dos tipos de Paligorskita una rica en Mg y otra pobre en Mg. Su estudio se basa en el daño que sufren estos dos tipos de arcilla al ser lavadas en un sistema de reflujo con un medio ácido durante cierto tiempo. Cai fue variando los niveles de Ph y tiempos de lavado, y observó los cambios que sufren las arcillas en su estructura con espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Cai comparó los espectros de la descomposición de la Paligorskita rica en Mg y pobre Mg y demostró claramente que los picos de absorción de los pares de cationes presentes en la estructura octaédrica difieren dependiendo de la posición del octaedro que los contiene. Estos pares son Mg_3OH , $Mg_2 Fe^{2+}OH$, $Al_2 OH$, $AlMg OH$, $AlFe^{3+}OH$, $Mg_2 OH$, $MgFe^{3+} OH$, and $Fe_2^{3+}OH$. De igual manera se encontró que tiempos cortos de lavado generan cambios significativos en las bandas de absorción FTIR cerca de 1200 y 790 cm^{-1} . A medida que el ataque de los ácidos progresa, la banda en 1200 cm^{-1} reduce el número de onda al que aparece, mientras que la banda a 790 cm^{-1} que corresponde a Si-O-Si en vibración simétrica de estiramiento, se desplaza hacia longitudes de onda más altas.

1.5 Conceptos básicos de absorción de agua y difusión

La capacidad de absorción de un material está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) de un material, y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico con el adsorbente [36]).

La absorción de una sustancia en una matriz polimérica dependerá de la composición química del polímero pero también depende de las propiedades de

la sustancia como el grado de solubilidad y el estado en el que se encuentra las moléculas (sólido líquido o gaseoso) las cuales en conjunto definen las propiedades de difusión del polímero. Los polímeros con grupos polares como la resina epóxica y el nylon tendrán una fuerte atracción por las moléculas de agua por lo que se les denomina materiales higroscópicos. Por otro lado la captación de especies polares es muy baja en polímeros no polares como el PP y PS [36]. El agua absorbida ocasiona en la mayoría de los polímeros un cambio en sus propiedades generalmente una disminución de módulo elástico y temperatura de transición vítrea (T_g) alargando los esfuerzos de fractura y de impacto ya que el material sufre un efecto de ablandamiento o plastificación. Esta disminución debe a que el agua absorbida se aloja en el volumen libre ocasionando un hinchamiento de la matriz, sin embargo en algunos polímeros que tienen una fuerte polaridad debido a la presencia de grupos pendientes OH o H. estos grupos generan fuerzas por puente de hidrogeno ocasionando que el material se rigidice por lo que su módulo aumenta [37].

La absorción de agua en los materiales varía de acuerdo a la temperatura, es sorprendente el cambio de absorción de agua cuando se realiza a temperaturas bajas en comparación con las altas, llegando incluso a contradecirse es decir que se tiene los mismos grados de absorción pero cuando el proceso se realiza a temperaturas bajas el módulo aumenta y a temperaturas altas el módulo disminuye. G. Baschek dice que la temperatura de transición vítrea cambia a temperaturas baja ya que el agua se une a los átomos de hidrogeno rigidizando al material [37].

El transporte neto debido al movimiento aleatorio, la facilidad de desplazamiento de las moléculas y en consecuencia la difusividad dependerá del tamaño y la polaridad de las moléculas, del tipo de fluido y de la temperatura.

La difusión de pequeñas moléculas en el polímero es una función de polímero y del soluto. Los factores que influyen en la difusión son:

1. El tamaño molecular del soluto.
2. La morfología del polímero.
3. La compatibilidad o el límite de solubilidad del soluto dentro de la matriz del polímero.
4. La volatilidad del soluto
5. La superficie o energía interfacial del polímero.

Fick en 1885 a partir de la ley de Furrier para conducción de calor, propuso la ley de la difusión de masa en donde declara que “La teoría matemática de difusión en las sustancias isotrópicas está basada en la hipótesis de que la velocidad de transferencia de la sustancia difundida a través de una área seccionada es proporcional a la pendiente de la concentración medida en la sección” este término fue expresado como la primera ley de Fick [37] y se representa como la ecuación 1.1

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x'} \quad (1.1)$$

donde:

J es la velocidad de transferencia por unidad de área.

C es la concentración de sustancia difundida.

X es el espesor de la película.

Si J y C son expresadas en unidades cuantitativas, D es independiente de la unidad y tiene dimensiones de longitud² sobre t.

El coeficiente de difusión de los polímeros y sistemas no homogéneos depende en gran medida de la concentración, y varía punto por punto lo que hace la ecuación 1 más precisa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1.2)$$

Donde D es una función de x, y, z y C. En algunas aplicaciones la difusión es restringida a una dirección lo que reduce la ecuación 1.2 y se le conoce como la segunda ley de Fick en una dimensión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

La segunda ley de Fick puede describirse en 3 dimensiones como se muestra en la figura 1.8 que representa la dirección en que se difunde la sustancia. Para una dimensión la dirección de difusión se representa como una hoja plana, en 2 dimensiones se representa con un cilindro y en 3 dimensiones con una esfera.

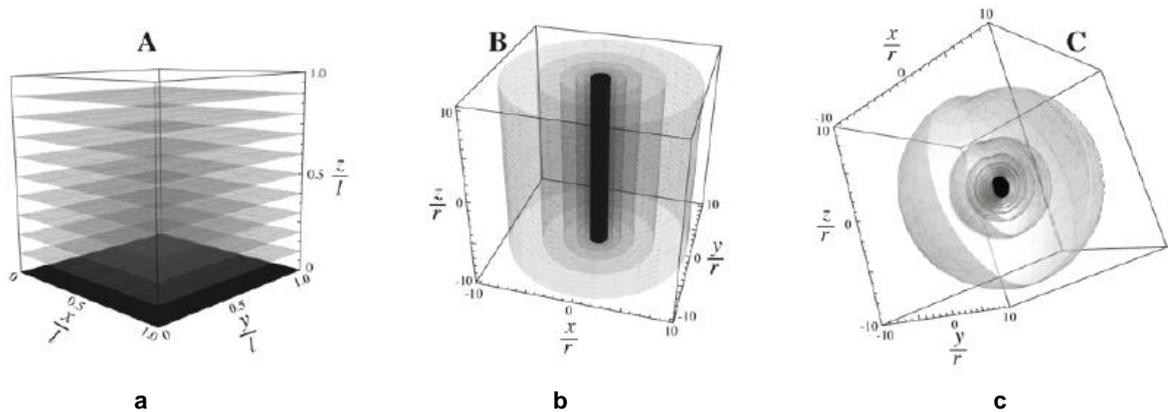


Figura 1.8. Dirección de propagación de un soluto en diferentes medios de difusión a) 1 dimensión, b) 2 dimensiones y c) 3 dimensiones.

La solución de la ecuación diferencial para para cada sistema se presenta en las siguientes secciones.

1.5.1 Difusión de una Hoja plana (1D)

La difusión en una hoja plana depende de tres variables, la concentración del soluto, el espesor de la hoja y el tiempo de inmersión

La solución para una hoja plana en un estado no transitorio donde la distribución inicial y la concentración del soluto constante es:

$$M_t = M_m \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \right\} \quad (1.4)$$

dónde:

M_t = Concentración de humedad en un tiempo t de inmersión (%).

M_m = Concentración de humedad absorbida cuando el material se ha saturado (%).

D = Coeficiente de difusión (mm^2/s).

t = Tiempo de inmersión (h).

L = Espesor de la muestra (mm) [38].

La solución para una hoja plana en un estado no transitorio donde la distribución inicial es uniforme pero la concentración del soluto en la superficie difiere es:

$$M_t = M_m \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \right\} \quad (1.5)$$

1.5.2 Difusión de un cilindro (2D)

En este caso la difusión está en función del radio, tiempo y concentración. La ecuación diferencial de la segunda ley de fick se expresa como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1.6)$$

La solución de difusión para un Cilindro solido en estado no transitorio con concentración contante en la superficie es:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (1.7)$$

Donde

α_n = Raíces positivas de $J_0(a\alpha_n)=0$ (ecuación 5.14 de la referencia 38)

a = Radio del cilindro.

Para una concentración variable en la superficie la solución en estado no transitorio es:

$$M_t = \pi k a^2 t - \frac{\pi k a^4}{8D} + \frac{4\pi}{D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{\alpha_n^4} \quad (1.8)$$

1.5.3 Difusión de una esfera (3D)

La expresión de la segunda ley de Fick para una esfera se expresa como:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad u = Cr \quad (1.9)$$

La solución de una esfera para un estado no transitorio con concentración constante en la superficie es:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{na}{\sqrt{Dt}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad (1.10)$$

La solución de difusión para una esfera en estado no transitorio con la concentración en la superficie variable es:

$$\frac{M_t}{\frac{4}{3} \pi a^3 k} = \left(t - \frac{a^2}{15D} \right) + \left(\frac{6a^2}{\pi^4 D} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \exp \left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right) \left\{ \pi^{\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{na}{\sqrt{Dt}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad (1.11)$$

Donde k es una constante de la concentración en la cuando esta varia linealmente con el tiempo.

1.5.6 Cinética de absorción

La cinética de absorción de un gas puede usarse para estimar el coeficiente de difusión. La medición de este parámetro de transporte molecular caracteriza la movilidad relativa de penetración en una cadena de polímero durante el proceso de absorción. La movilidad relativa es clasificada como caso 1 (Fickniana) o caso 2 (no Fickniana); el caso 1 ocurre cuando la movilidad del soluto es más lenta que la movilidad de cadena del polímero. El caso 2 ocurre cuando la absorción de masa es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo [37].

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo se divide en dos partes. La primera está relacionada con la purificación de la Paligorskita la cual se caracteriza mediante FTIR y SEM. La segunda parte es referente al espumado del PP.

El espumado del PP se divide a su vez en dos secciones, la parte experimental basada en diseños estadísticos y la parte del análisis de los resultados.

La primera sección corresponde al desarrollo de 2 diseños experimentales, uno relacionado con el espumado de PP a diferentes condiciones de procesamiento y los que se les caracterizó su densidad celular y tamaño de celda y de igual manera se les realizó un análisis estadístico factorial 4^2 .

El segundo diseño correspondió al espumado de PP con diferentes concentraciones de Paligorskita, las cuales se caracterizaron mediante tamaño de celda, densidad celular y específica, compresión y absorción de agua a los que se les realizó un análisis estadístico de un solo factor.

La figura 2.1 muestra el diagrama de cómo se fue desarrollando el trabajo.

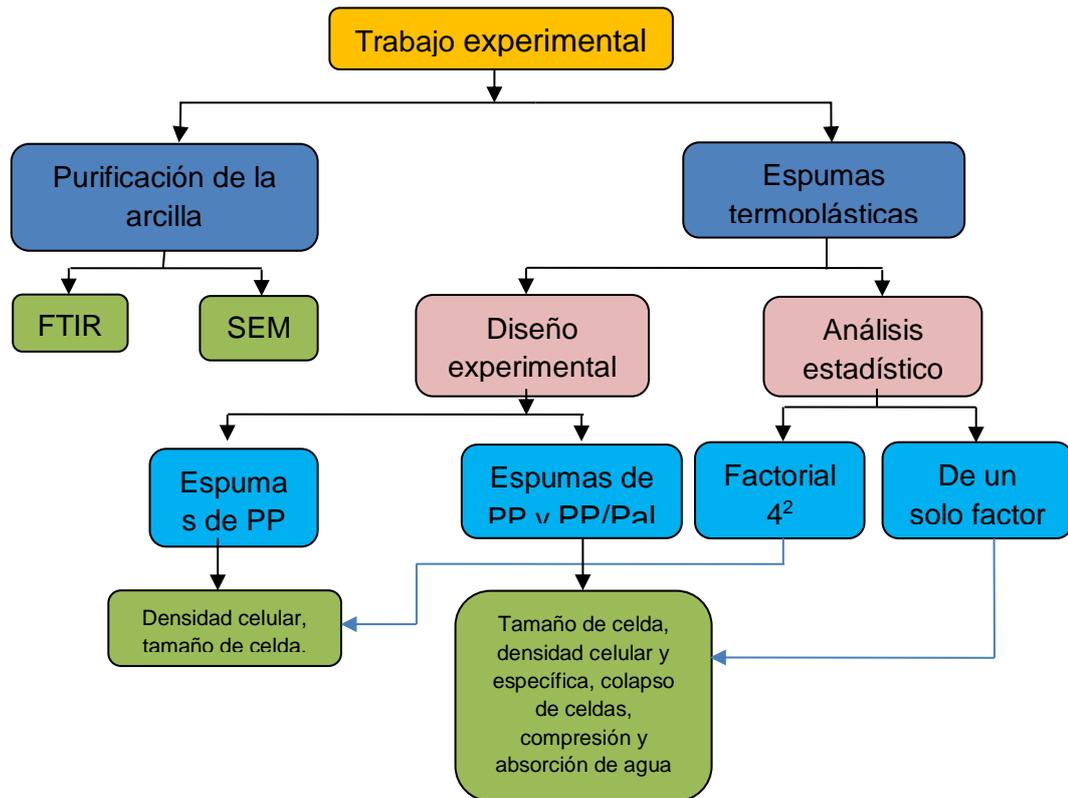


Figura 2.1. Esquema del trabajo experimental.

2.1 Materiales

- Arcilla “Sak lu’um” (Paligorskita) colectada en Ticul, Yucatán.
- Polipropileno (PP) marca Valtec Indelpro.
- Polipropileno maleado (PPma) de la marca Eastman G-3015 (15 mg KOH/g).
- Azodicarbonamida (Azo) marca Sigma Aldrich.

2.1.1 Materiales para la caracterización

- Bromuro de potasio (KBr).
- Lijas # 100, 300, 600, 1000 y 2000.
- Silicón tipo RTV comercial.

2.1.2 Reactivos para la purificación de la arcilla

- Agua destilada.
- Ácido acético glacial grado reactivo marca Baker.
- Peróxido de hidrógeno al 30 % grado reactivo marca Productos Químicos Monterrey. Solución de Acetato de sodio 1 M grado reactivo marca Merck con pH ajustado a 5 con ácido acético

2.2. Método para la purificación de la arcilla

La purificación de la arcilla se realizó con el siguiente método:

- Tomar 625 g de arcilla y colocarlos en el reactor con capacidad de 25 L, adicionar 14.58 L de agua destilada y agitar por 2 h.
- Filtrar la solución empleando la malla # 13 (13 orificios por mm², figura 2.2) para eliminar materiales pétreos y orgánicos. El material retenido es secado y pesado para conocer la cantidad partículas pétreas que contiene la arcilla cuando es extraída del subsuelo.

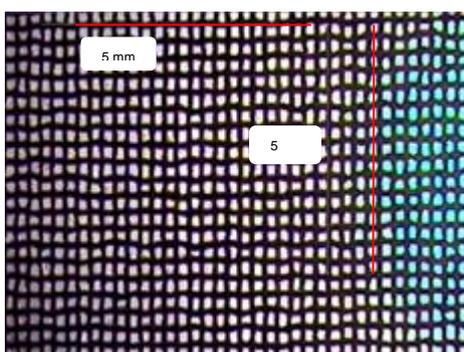
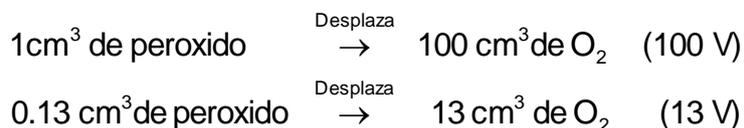


Figura 2.2. Malla de retención de partículas pétreas y sólidas.

- Transferir la solución nuevamente al reactor y añadir 4.16 L de peróxido de hidrógeno al 30 % de 100 volúmenes (H₂O₂ de alta pureza).
- Esperar hasta que cese el burbujeo y añadir 6.25 L de agua oxigenada con una dilución de 13 volúmenes (H₂O₂ de curación médica); si no se observa burbujeo, calentar el reactor hasta una temperatura de 80 °C si ocurre burbujeo, esperar hasta que se agoten las burbujas antes de proseguir.

- o Evaporar el agua del reactor calentando a 100 °C; repetir el paso anterior hasta no observar cambio en la coloración del agua oxigenada añadida. Cuando esta condición se cumpla, añadir de 62.5 ml de ácido acético glacial y evaporar a 100 °C hasta sequedad.
- o Añadir al reactor 5 L de una solución de acetato de sodio 1 M ajustada a pH 5 con ácido acético; adicionar 6.25 L de agua destilada y agitar por 3 h. Transferir a tubos de centrifuga de 400 ml y centrifugar a una frecuencia de 2700 rpm por 25 min o hasta que el sobrenadante sea claro. Decantar y añadir agua destilada a los tubos de centrifuga, agitar vigorosamente y centrifugar nuevamente a 2700 rpm por 25 min. Decantar y transferir el sedimento a una charola de vidrio, secar lo más que se pueda (hasta que tenga la apariencia de una pasta viscosa) en una estufa de convección a 110 °C, secar por 8 h.

Nota: La dilución del peróxido de hidrogeno a 13 volúmenes se realiza a partir del peróxido de hidrogeno al 30 % que es de 100 volúmenes, es decir:



Por lo tanto para tener 1 ml de peróxido a 13 volúmenes, tenemos que 0.87 ml son de agua destilada y 0.13 ml son de peróxido de hidrogeno al 30 %.

2.2.1 Caracterización de la arcilla

2.2.1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Furier (FTIR)

El tamaño de partícula de la arcilla fue homogenizada en un mortero de ágata y el polvo obtenido fue secado por 8 h a 110 °C y usado para formar una pastilla, mezclando 130 mg de KBr y 2 mg de arcilla. La mezcla fue introducida en el pastillador y sometida a una presión de 7 ton por 15 min en una prensa hidráulica Carver; la pastilla formada fue secada en una estufa de vacío con una presión de -25 pulgadas de Hg a 100 °C por 24 h. El análisis fue efectuado en un Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) marca NICOLET modelo Protege 460. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y promediando 100 barridos.

2.2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de la arcilla

La morfología de las nanoarcillas de Paligorskita antes y después de cada uno de los tratamientos de la purificación fue estudiada en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) de la marca JEOL modelo JSM-6360LV, con una corriente de 30 kV en modo alto vacío. El análisis fotográfico en el SEM fue realizado a muestras de arcilla sin tratamiento en forma de roca (muestra cero) y a muestras de los 3 tratamientos que se requieren para purificar las nanoarcillas.

El procedimiento seguido fue: colocar la arcilla en un vial, añadir agua destilada y agitar vigorosamente por 30 s, con una jeringa Pasteur colocar tres gotas de la suspensión agua-arcilla en el porta-muestra del microscopio e introducirlo en una estufa de convección a 100 °C para evaporar el agua. El espécimen fue metalizado por 18 s con una capa de oro en un sistema para recubrimiento de muestras marca Denton *Vacuum Desk-II cold sputter*.

2.3 Diseño experimental

El presente estudio requirió dos diseños experimentales; uno para determinar los factores de procesamiento que permitan obtener una espuma de PP con alta densidad celular y homogeneidad en sus celdas y otro para medir el efecto de la arcilla sobre las propiedades de la espuma de PP procesada con las variables de procesamiento obtenidas con el primer diseño.

Los factores o variables de procesamiento son 4 (tabla 2.1), y fueron analizados en dos niveles. La primera variable es la velocidad de extrusión que operara a niveles de 150 y 200 rpm. La segunda variable es la temperatura del dado, 190 y 210 °C. La tercera variable es la cantidad de PPma usado como compatibilizante en la mezcla PP/PPma, se emplearon 4 y 8 % en peso. La cuarta variable es la cantidad de agente espumante azodicarbonamida usada: 1 y 1.5 % con respecto a la mezcla de PP/PPma.

El segundo diseño experimental (tabla 2.2) consideró la presencia de la arcilla a la mejor fórmula que se seleccionó del primer diseño experimental. La

concentración de arcilla en el formulado será de 0, 1, 6 y 8 % en peso. Esta espuma se caracterizó midiendo la densidad y tamaño de celda, densidad específica, resistencia a compresión y absorción de agua.

Tabla 2.1 Formulados para el espumado de PP.

Espumado	Variables de procesamiento				Nomenclatura espumas	
	Vel. de extrusión	Temperatura de fundición	PPma	Agente espumante	Repetición 1	Repetición 2
1	150	190	4	1	1-1	1-2
2	150	210	4	1	2-1	2-2
3	150	190	8	1	3-1	3-2
4	150	210	8	1	4-1	4-2
5	150	190	4	1.5	5-1	5-2
6	150	210	4	1.5	6-1	6-2
7	150	190	8	1.5	7-1	7-2
8	150	210	8	1.5	8-1	8-2
9	200	190	4	1	9-1	9-2
10	200	210	4	1	10-1	10-2
11	200	190	8	1	11-1	11-2
12	200	210	8	1	12-1	12-2
13	200	190	4	1.5	13-1	13-2
14	200	210	4	1.5	14-1	14-2
15	200	190	8	1.5	15-1	15-2
16	200	210	8	1.5	16-1	16-2

Tabla 2.2 Diseño experimental 2 para espumado de PP con arcilla.

Arcilla (%)	Formulado con las variables de procesamiento encontrados en el diseño 1	
	Repetición 1	Repetición 2
0	E1-0	E2-0
1	E1-1	E2-1
6	E1-6	E2-6
8	E1-8	E2-8

2.4 Espumas de polipropileno

2.4.1 Espumado por extrusión

El espumado del PP requirió el diseño y construcción de un dado de extrusión con una cámara de expansión para moldear una espuma cilíndrica; la figura 2.3 presenta el diseño del dado en 3D, el cual está conformado de 4 piezas, la 1 y 2 son la brida necesaria para instalar la cámara de expansión del dado; la pieza 3

es donde el material adquiere el perfil circular y es la portadora de las resistencias y transductor de presión y la pieza 4 es el cople que se encarga de unir al dado con la boquilla del extrusor.

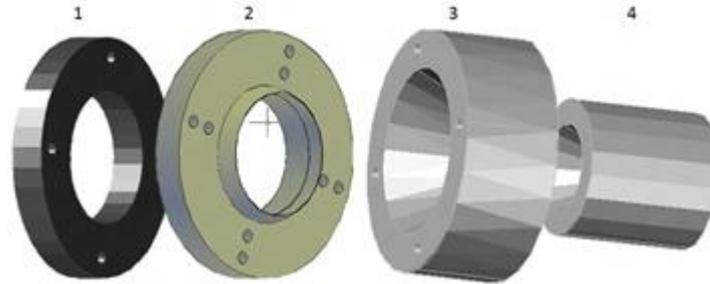


Figura 2.3. Vista 3D sólida del diseño del dado para espumas cilíndricas.

La figura 2.4 presenta el diseño de la cámara de expansión, con el sistema de contra presión. El material empuja al émbolo por lo que este ejerce una presión que está en función su diámetro (75 mm) y de la constante del resorte. El embolo contiene un vástago con una extensión que unidos miden de 62 cm. Este vástago va unido al resorte que se encuentra sujeto en la corredera, así conforme el material desplaza al émbolo el resorte se va elongando. La corredera permite controlar la longitud de los cilindros espumados generando un cilindro con una longitud mínima de 11 cm y una máxima de 25 cm.

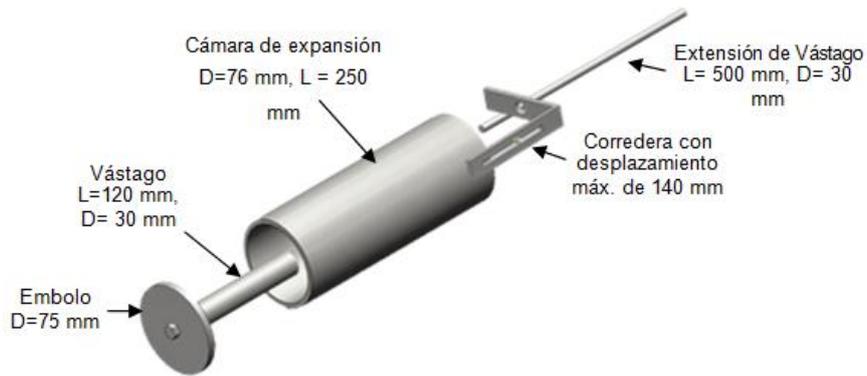


Figura 2.4. Vista 3D sólida del diseño de la cámara de expansión.

La figura 2.5 muestra la cámara de expansión con sus componentes y el orden en que se ensamblan al dado. Las espumas generadas con este dado en conjunto con la cámara, tienen una forma cilíndrica de 75 mm de diámetro y 23 cm de longitud con un extremo cónico (figura 2.6).

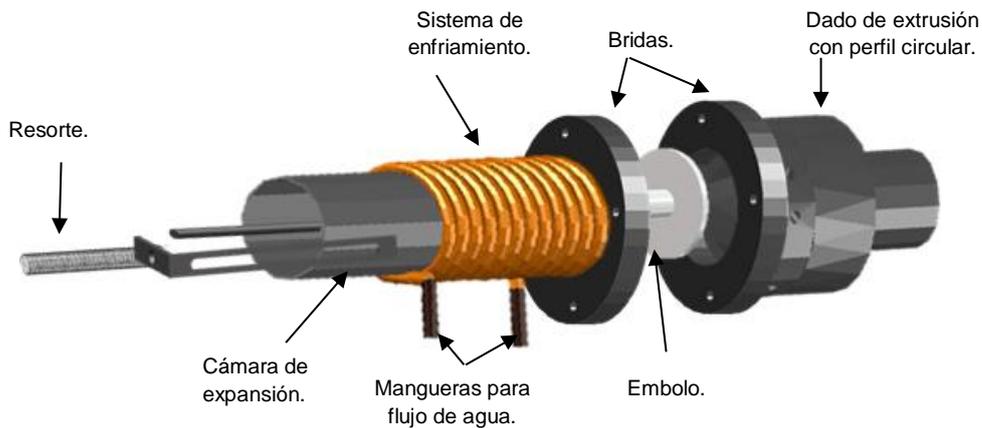


Figura 2.5. Acoplamiento del Dado de extrusión y cámara de expansión mediante bridas.

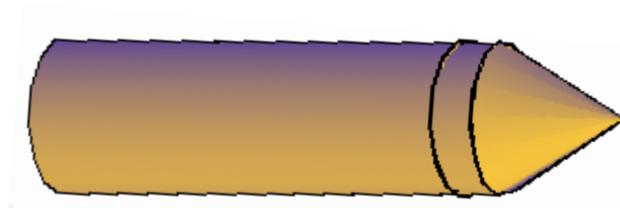


Figura 2.6. Vista 3D del cilindro espumado generado con el dado de extrusión y la cámara de expansión.

El CICY cuenta con un extrusor doble husillo (Brabender) de 50 cm de largo con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D de 13:1. El cual se utilizó para el espumado de polímeros. Debido a que el tiempo de residencia en la cámara es corto cuando se espuma a altas velocidades (150 y 200 rpm) es necesario tener las zonas de calentamiento a temperaturas por encima de la temperatura de fusión. El extrusor cuenta con 3 zonas de calentamiento las cuales se encuentran a una temperatura específica que aseguran que el material esta fundido al momento de salir por la boquilla y que permitan la activación del agente espumante. También se cuenta con una 4^{ta} zona que es la que controla la temperatura del dado de extrusión.

Antes de iniciar con el proceso de espumado es necesario calibrar los distintos dosificadores para que en conjunto demanden el flujo másico del extrusor previamente calibrado a una determinada velocidad. También hay que tener en cuenta que el dado de extrusión debe de estar acoplado a la cámara de expansión cuando se inicie el calentamiento ya que si se coloca después de que el dado ha alcanzado su temperatura de trabajo, la cámara funciona como un disipador de calor reduciendo la temperatura del dado. El émbolo, resorte, sistema de enfriamiento y selección de la longitud del cilindro a partir de la corredera deben de ajustarse antes de acoplar el dado al extrusor.

2.4.2 Método para la preparación de las espumas de PP

En el proceso de espumado se emplearon dosificadores encargados de alimentar el extrusor: dosificador de PPma, dosificador doble usillo para polvos

(agente espumante) y dosificador de PP. La preparación de la espuma se realizó de la siguiente manera:

- Seleccionar la velocidad del extrusor a la que se desea obtener la espuma.
- Ajustar las velocidades de los dosificadores para demandar el flujo másico que exige el extrusor la cual se determina a partir de las ecuaciones de calibración realizados con anterioridad.
- Colocar el dado con perfil circular a la salida del extrusor para obtener espumas cilíndricas. (Figura 2.5)
- Seleccionar las temperaturas de las zonas del extrusor a las cuales se desea espumar; zona 1, 2, 3 y 4 a 180, 200, 215 y 190 o 210 °C respectivamente (alcanzar las temperaturas requiere 2 h)
- Una vez que las zonas de extrusor han alcanzado la temperatura seleccionada, iniciar el movimiento del extrusor y los dosificadores de PP, PPma, y polvos, y esperar a que el sistema se estabilice (3 min).
- Colocar la cámara de expansión del dado (diámetro interno de 7.6 cm) con émbolo y sistema de contrapresión.
- Apagar todo el sistema del extrusor y los dosificadores, una vez que el émbolo de contrapresión ha llegado al límite de expansión seleccionado, delimitado por la corredera.
- Encender el sistema de enfriamiento y esperar 30 min.(figura 2.5)
- Retirar las bridas para desmontar la cámara de expansión y liberar el cilindro de PP espumado.(figura 2.5)
- Encender el sistema nuevamente e iniciar desde el punto 4.

2.4.3 Método para el espumado de la mezcla PP/Paligorskita (PP/Pal)

En el proceso de espumado de PP/Pal se emplearon dosificadores, encargados de alimentar el extrusor: dosificador de PPma, dosificador doble usillo para polvos (mezcla de agente espumante y Paligorskita) y dosificador de PP. La preparación de la espuma se realizó de la siguiente manera:

- La finalidad es preparar espumas de polipropileno formuladas con 0, 1, 6 y 8 % de arcilla.

- o Secar durante 24 h a 100 °C: 25.36, 88.46 y 113.7 g de Paligorskita/agente espumante con proporción de mezcla de 50.25/49.74, 86.45/13.54 y 89.68/10.31 %, respectivamente.
- o Seleccionar la velocidad del extrusor a la que se desea obtener la espuma, 150 rpm.
- o Ajustar las velocidades de los dosificadores a 14.21, 14.14 14.82 y 13.68 rpm para el PP y a 13.58, 13.57, 13.54 y 13.53 rpm para el PPma respectivamente. Estas velocidades satisfacen los 91.04 g de flujo másico que exige el extrusor a 150 rpm.
- o Ajustar la velocidad del dosificador de polvos cargado con la mezcla Paligorskita/agente espumante a 7.55, 9.44, 18.88 y 22.66 rpm; estas velocidades están sincronizadas con la velocidad del extrusor y de los otros dosificadores para generar espumas formuladas con 0, 1, 6, y 8 % de arcilla.
- o Colocar el dado con perfil circular a la salida del extrusor para obtener espumas cilíndricas.
- o Seleccionar las temperaturas de las zonas del extrusor a las cuales se desea espumar; zona 1, 2, 3 y 4 a 180, 200, 215 y 190 o 210 respectivamente (alcanzar las temperaturas requiere 2 h)
- o Una vez que las zonas de extrusor han alcanzado la temperatura seleccionada, iniciar el movimiento del extrusor y los dosificadores de PP, PPma, y polvos, y esperar a que el sistema se estabilice (3 min).
- o Colocar la cámara de expansión del dado con su émbolo y sistema de contrapresión.
- o Apagar todo el sistema del extrusor y los dosificadores, una vez que el émbolo de contrapresión ha llegado al límite de expansión seleccionado, delimitado por la corredera.
- o Encender el sistema de enfriamiento y esperar 30 min.
- o Retirar las bridas para desmontar la cámara de expansión y liberar el cilindro de PP espumado.
- o Encender el sistema nuevamente e iniciar desde el quinto punto y omitir el sexto.

2.4.4 Caracterización de las espumas de PP

2.4.4.1 Tamaño, densidad celular y densidad específica

Por cada cilindro espumado se cortan 2 muestras las cuales son divididas a la mitad lo que generó 4 probetas para el análisis. Por probeta se tomaron dos micrografías en la sección radial (R) (superior e inferior) y una en la zona longitudinal (L), por lo que se obtuvo un total de 12 micrografías por cilindro.

- Reducir el diámetro del cilindro espumado de PP a 61 mm con ayuda de un torno.
- Cortar discos de 61 mm de diámetro y 25.4 mm de longitud y dividirlos por la mitad, en dirección perpendicular a la sección circular del cilindro (figura 2.7).



Figura 2.7. Corte de muestras para análisis de tamaño de celda.

- Pulir la sección radial y longitudinal empleando las lijas # 100, 600, 1000 y 2000.
- Tomar una fotografía en la parte central de las dos secciones radiales y de la longitudinal de cada probeta (figura 2.8) utilizando un microscopio de la marca Motica Plus con una magnificación de 10x. Repetir este pasó hasta terminar con todas las muestras.

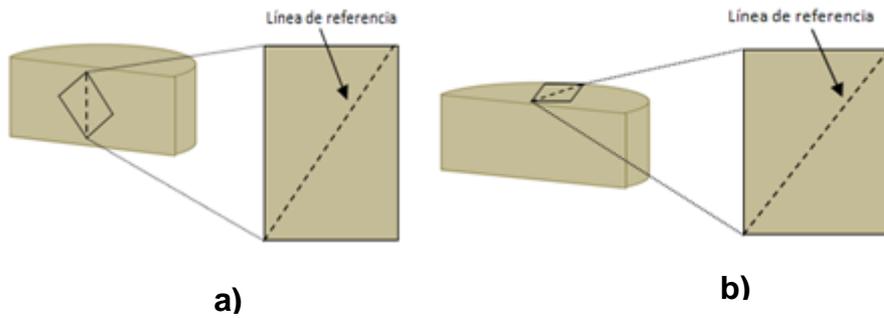


Figura 2.8. Toma de fotografías en dirección a) longitudinal, b) radial.

- El tamaño de celda se mide en base a una línea de referencia (figura 2.8). Esta línea es calibrada en el microscopio a partir de una escala determinada a partir de una regleta de 10 mm seccionada en 100 unidades y que es reconocida por el programa del microscopio. La regleta es fotografiada en dirección vertical y en dirección horizontal bajo las mismas condiciones que fueron tomadas las fotografías de las espumas, posteriormente se ingresa a la herramienta de calibración, en donde el programa se encarga de convertir un determinado número de píxeles a unidades de longitud, así, al hacer un trazo sobre la imagen este tendrá unidades de longitud.
- Una vez calibrada la línea de medición, exportar las fotografías de la espuma y trazar una línea de 10 mm en la diagonal de la imagen (figura 2.9) y guardarla en formato jpg. Repetir este paso para todas las fotografías incluyendo las radiales y las longitudinales.

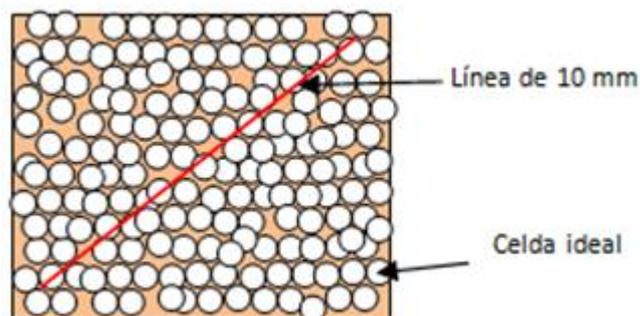


Figura 2.9. Imagen de espuma representativa para Medición de tamaño de celda.

- Contar el número de celdas a lo largo de la línea 10 mm y aplicar la ecuación 2.1 de la norma ASTM D 3596-78 [39]:

$$d = t(1.623) \quad 2.1$$

donde:

d = Tamaño de celda (mm)

t = Cociente entre la longitud de la línea y el número de celdas intersectadas por la línea.

t = 10/número de celdas intersectadas por la línea de 10 mm

La densidad celular basada en un polímero no espumado se calculó mediante la ecuación 2.2 [40].

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\rho_P}{\rho_E} \right) \quad 2.2$$

donde:

N_0 = Densidad celular (celdas/cm³)

n = Número de celdas en el área analizada

A = Área analizada (cm²)

ρ_P = Densidad específica del polímero

ρ_E = Densidad específica del material espumado

La densidad específica de la espuma se determinó a partir del cociente entre la masa de cada probeta y su volumen (las probetas tienen la misma geometría por lo que su volumen es constante e igual a 80.44 cm³)

2.4.4.2 Análisis micrográfico de la estructura celular para la determinación del colapso de celdas

De los cilindros espumados se seleccionó y cortó una rodaja de 1 cm de espesor (figura 2.10) de la cual se cortó un rectángulo de 1 x 7.5 x 1 cm (figura 2.11^a). Una muesca fue creada en el centro del espécimen para inducir la fractura y

entonces fue sumergido en nitrógeno líquido durante 5 min (figura 2.11^b). Posteriormente fue sujetado en una prensa y fracturado con un martillo (figura 2.11^c). De la zona fracturada se cortó un cuadrado de 8 mm por lado y 5 mm de espesor la cual fue colocado en la base del porta muestras para la toma de fotografía (figura 2.12). La base del porta muestras posee un orificio donde se introduce el cable de fibra óptica que se encarga de iluminar a la muestra desde abajo. Las fotografías fueron tomadas con una cámara Canon con una resolución súper macro. Las imágenes fueron analizadas para observar si hay colapso de celdas.

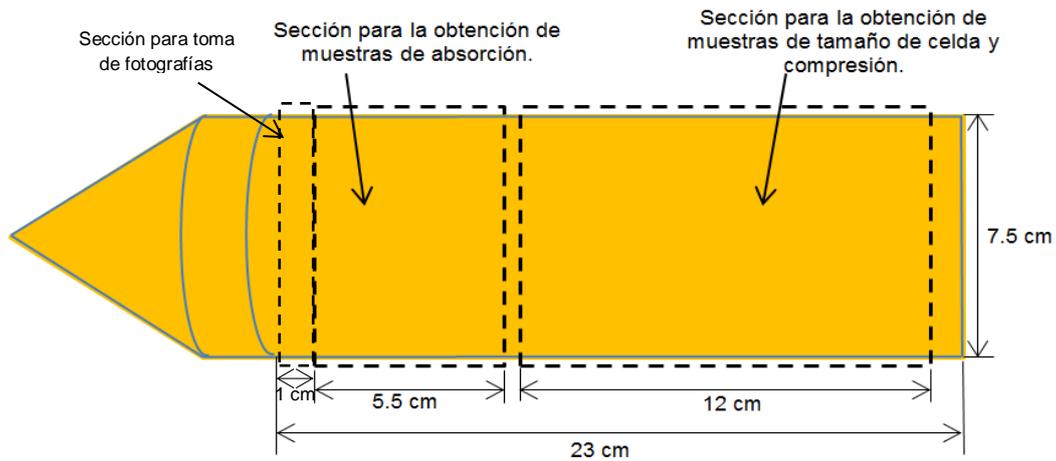


Figura 2.10. Cilindro espumado con el dado de extrusión y cámara de expansión.

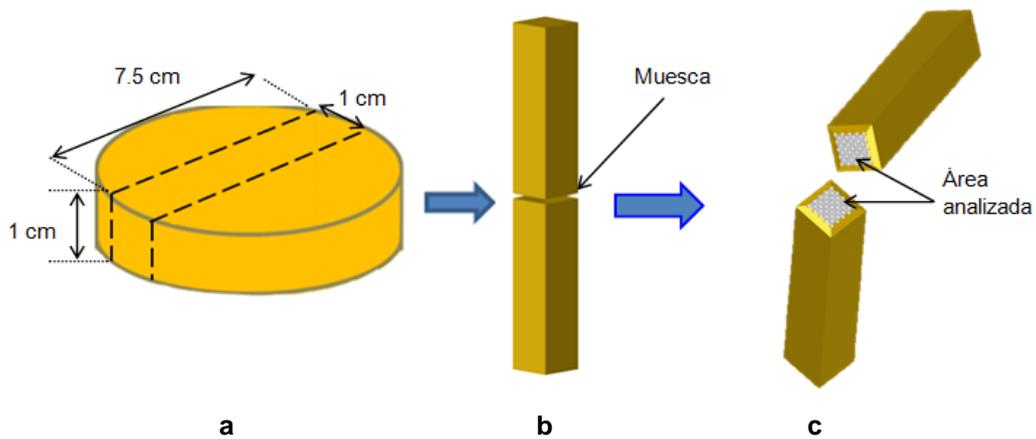


Figura 2.11. Preparación de la probeta para la toma de fotografía; a) zona de extracción de la probeta b) probeta con muesca c) probeta fractura

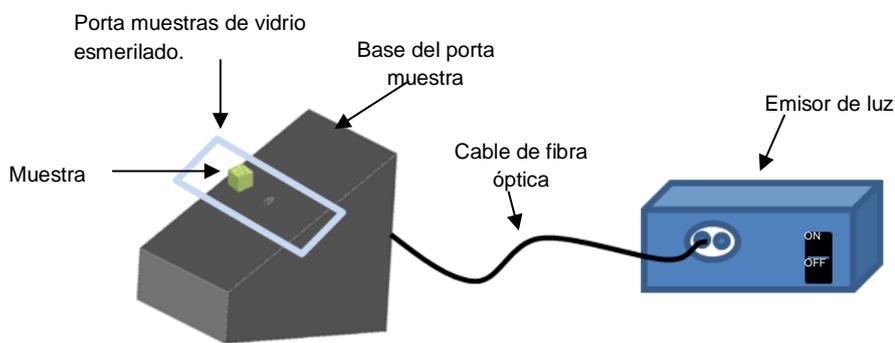


Figura 2.12. Base del porta muestras para la toma de fotografías.

2.4.4.3 Ensayo a compresión de las espumas de PP y PP/Pal

De los cilindros espumados se seleccionó y cortó una sección de 12 cm de largo de las muestras espumadas (figura 2.10), la cual fue usada para cortar las 4 probetas para la prueba de compresión.

La prueba se realizó en base a la norma ASTM D 1621-00 [41]:

- Reducir el diámetro de los cilindros espumados a 60 mm con la ayuda de un torno.
- Cortar rodajas de 26.5 mm de espesor empleando una cierra cinta.

- Pulir las caras circulares de las probetas con lijas 100, 300, 600, 1000 y 2000 de manera secuencial. La parte circular de la probeta no se pulió ya que el torno le da un acabado fino.
- Acondicionar las probetas por 24 h a 25 °C con 50 % de humedad.
- Realizar la prueba a compresión colocando la probeta en el centro de los platos circulares de la máquina universal de pruebas mecánicas shimatzu modelo AG100 (figura 2.13) equipada con una celda de carga de 100 KN y programada una velocidad de cabezal de 2.5 mm/min. La prueba de compresión se detuvo cuando el cabezal de la maquina recorrió un desplazamiento de 15 mm.



Figura 2.13. Ensayo a compresión de las espumas de PP y PP/Pal.

- Exportar los datos al programa *Origin* y generar la curva esfuerzo-deformación.
- Determinar la resistencia a 10 % de deformación y módulo elástico a compresión a partir de las curvas esfuerzo-deformación.

2.4.4.4 Absorción de agua de las espumas de PP y PP/Pal

Una sección cilíndrica de 4 cm de largo fue cortada de las espumas de PP y de PP/Paligorskita para las pruebas de absorción de agua según la norma ASTM D 570-98 [42] (figura 2.10 sección 2.4.4.2):

- Cortar 3 rodajas de los espumados con un espesor de 1 cm.
- Dibujar un cuadrado de 4 cm por lado en el centro del cilindro y cortar el contorno en una cierra cinta para obtener muestras cuadradas de 4 cm por lado y 1 cm de espesor (figura 2.14).

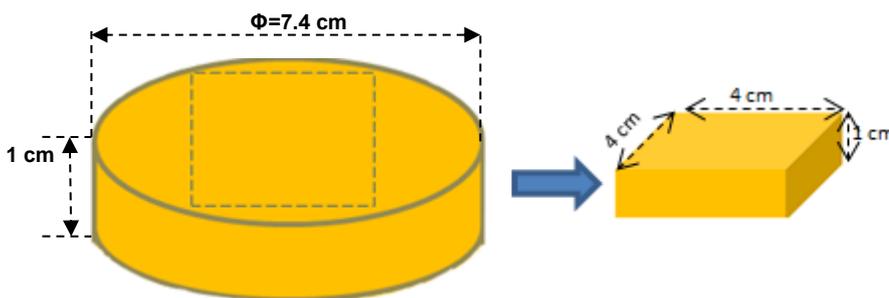


Figura 2.14. Dimensiones de la probeta espumada para absorción de agua.

- Secar las probetas a 105 °C hasta alcanzar peso constante (P_i) (aproximadamente 24 h).
- Sellar el espesor de las probetas con silicón como se muestra en la figura 2.15, esperar que cure y secar nuevamente a peso constante (P_s).

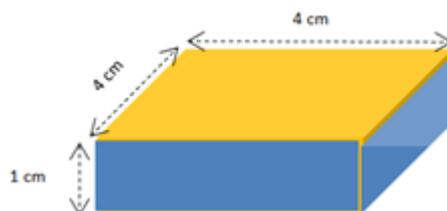


Figura 2.15. Probeta de absorción de agua sellada con silicón (zona azul).

- Sumergir las probetas selladas en agua destilada de forma vertical; sacarlas del agua y pesar en períodos de tiempo según lo establece la norma ASTM D 570-98 (cada 30 min si no se observa cambio después de la segunda

pesada con respecto a la pesada anterior se pasa a 12 h si ocurre lo mismo se empiezan a tomar los pesos cada 24 h y posteriormente cada 76 h).

- Calcular el porcentaje de agua absorbida mediante la ecuación 2.3.

$$M = \frac{P_t - P_s}{P_i} \times 100 \quad 2.3$$

donde:

M = concentración de agua absorbida (%).

P_t = Peso de la probeta en un tiempo t de inmersión (g).

P_s = Peso de la probeta con silicón (g).

P_i = Peso inicial de la probeta (g).

- Generar la gráfica de concentración de agua absorbida vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión y calcular la cantidad máxima agua absorbida.
- Calcular el coeficiente de difusión mediante la ecuación 2.4 desarrollada por Springer y Shen [43].

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad 2.4$$

donde:

D = Coeficiente de difusión (mm²/s).

h = Espesor de la muestra.

M_m = Concentración de humedad absorbida cuando el material se ha saturado.

M₁ y M₂ = Concentración de humedad absorbida en el tiempo t₁ y t₂ respectivamente.

- Calcular el modelo que se aproxima al comportamiento de absorción empleando la ecuación 2.5 de la segunda ley de Fick en una dimensión [20].

$$M_t = M_m \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \right\} \quad 2.5$$

donde:

M_t = Concentración de humedad en un tiempo t de inmersión.

M_m = Concentración de humedad absorbida cuando el material se ha saturado (%).

D = Coeficiente de difusión (mm^2/s).

t = Tiempo de inmersión (h).

L = Espesor de la muestra.

Una aproximación a la solución del modelo de la segunda ley de Fick se presenta en la ecuación 2.6 [44-45] que modela el comportamiento de la concentración de agua absorbida vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión. Esta predicción debe ser comparada con las curvas experimentales.

$$M_t = M_m \left\{ 1 - \exp \left(-7.3 \left[\frac{Dt}{L^2} \right]^{0.75} \right) \right\} \quad 2.6$$

2.5 Análisis estadístico

2.5.1 Análisis factorial 4^2

- o Iniciar el diseño experimental con la ayuda del programa Minitab 16.0 e ingresar al menú de herramientas, estadística- Doe- factorial- diseño factorial.
- o Generar un diseño factorial 4^2 basados en los factores y niveles de procesamiento del diseño experimental 1 (tabla 1 sección 2.3).
- o Introducir los resultados de las variables de medición, tamaño de celda y densidad celular, en el orden aleatorio que pide el diseño.
- o Ingresar al menú Estadística- Doe- factorial- definir diseño factorial personalizado.
- o Ingresar al menú Estadística- Doe- factorial- análisis diseño factorial. Definir un nivel de confianza para el análisis del 95% ya que este es el estándar y $\alpha = 0.05$.
- o De acuerdo a los resultados arrojados en la tabla de ANOVA, elegir los factores que tienen mayor efecto en las variables de medición. Esto quiere

decir que para valores de $P \leq 0.05$ el factor es significativo para la variable de control.

- o Generar las superficies de respuesta con su respectivo modelo, para ello es necesario ingresar al menú Estadísticas- Doe- superficie de respuesta. Es necesario introducir al programa los valores de las variables de control (densidad celular) obtenidas en el primer diseño experimental (sección 2.4.4.1) para después realizar el análisis y generar la gráficas de superficie y contorno.
- o Generar las gráficas de interacción de contornos para la elección de las condiciones de procesamiento que genere la mayor densidad celular con el menor tamaño de celda en la espuma de PP. Es necesario ingresar al menú Estadísticas- Doe- superficie de respuesta- gráfica superpuesta de contornos.
- o La variable de medición es la densidad celular.

2.5.2 Análisis con un solo factor

La presencia de la Paligorskita genera un cambio en la estructura celular de la espuma de PP por lo que es necesario determinar si las concentraciones utilizadas causan un efecto significativo en el tamaño de celda, densidad celular y específica, absorción de agua y compresión.

El diseño ANOVA de un factor se realizó de la siguiente manera.

- o Ingresar al programa Minitab 16.0.
- o Introducir en la hoja de trabajo, las codificaciones de las muestras espumadas en el orden en que se fueron realizadas.
- o Introducir los valores de la variable de respuesta (Tamaño de celda, densidad celular y densidad específica, Módulo, resistencia, absorción de agua y coeficiente de difusión).
- o Ingresar en el menú principal – Estadísticas – ANOVA - Un solo factor.
- o Llenar las casillas que despliega la ventana. Elegir un nivel de confianza de 95 %.
- o Analizar los resultados.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Extracción, purificación y caracterización de la Paligorskita

La arcilla colectada se extrajo de los suelos de Yucatán y es conocida regionalmente como “Sak lu’um” y proviene de una cantera localizada cerca de la ciudad de Ticul. La arcilla *Sak lu’um* se presenta naturalmente en forma de vetas o fragmentos sólidos (figura 3.1). La arcilla se encuentra en la segunda capa del suelo que es la zona de precipitación; casi no cuenta con materia orgánica y por ello es de un color mucho más claro, en esta zona también se depositan óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos, etc., que son arrastrados por el agua, por lo que la arcilla puede estar contaminada con estos materiales. Debido a ello se decidió eliminar la posible contaminación de la arcilla mediante tratamientos con reactivos químicos, sin embargo estos reactivos podrían dañar la estructura química de la arcilla.



Figura 3.1. Rocas de nanorcilla *Sak Lu’um* (Paligorskita) en su estado natural.

3.1.1 Purificación de la arcilla

El proceso de purificación se llevó a cabo a 3 lotes de arcilla, en los dos primeros se purificaron 625 g de Paligorskita y en el tercero 600 g.

El tratamiento 1 que consiste en dispersar la arcilla en agua para eliminar materiales pétreos. Este paso requirió 8 horas ya que 2 horas no fueron suficientes para dispersar a la arcilla.

El segundo lote de arcilla fue procesado en una licuadora para reducir el tamaño de los aglomerados de arcilla antes de procesarla, esto hizo que 2 h de dispersión fueran suficiente para que la arcilla se disuelva antes de eliminar las partículas sólidas y pétreas por filtración. La figura 3.2 muestra estos residuos del segundo lote retenidos en la malla de filtración.



Figura 3.2. Residuos pétreos y sólidos del lote 2 retenidos en la malla de filtración.

El tratamiento 2 que consiste en los lavados con peróxido de hidrógeno a 30 % de 100 y 13 volúmenes requirió evaporar 14.58 L del agua purificada, 4.16 y 6.25 L de peróxido de hidrogeno a 100 V y 13 V respectivamente que en total hacen 25 L de solución, requirió 8 h de evaporación con sistema cerrado, agitación y soplador que se encarga de expulsar los vapores del reactor mediante una conexión tipo Venturi. El sistema de agitación del reactor se detuvo cuando la mezcla tiene apariencia de pasta, tal y como se observa en la figura 3.3.



Figura 3.3. Apariencia de la Paligorskita durante la etapa de evaporación cuando el sistema de agitación se detiene.

Durante el proceso de evaporación de los lavados con 6.25 L de peróxido de hidrógeno a 13 V se mantuvo el reactor a 100 °C (la temperatura del aceite era 160 °C); el tiempo para que el agua empiece a hervir en el primer lavado es mayor, ya que el sistema está a temperatura ambiente y el aceite tiene que alcanzar los 160 °C. A partir de la evaporación del segundo lavado, la solución se convierte en un atole en 2 h 30 min y se puede vertir los 6.25 L de agua para el tercer lavado y así sucesivamente. Cuando la solución no cambia de color al añadir el peróxido, junto con el último lavado se añadió 62.5 ml de ácido acético y se evaporó a sequedad, por 3 h, tiempo en el que la solución se convierte en una pasta y se detiene la agitación; se esperan 20 min y la pasta se seca y se apaga el sistema de calentamiento. La figura 3.4 muestra la arcilla seca en el reactor.



Figura 3.4. Apariencia de la Paligorskita seca.

El tratamiento 3 consiste en disolver la arcilla seca en 5.21 L de una solución de acetato de sodio trihidratado al 1 M ajustada a un ph 5 y se agitó la mezcla por 3h. La solución obtenida después del tratamiento 3 es pasada a tubos de centrifuga de 150 ml para separar la arcilla del líquido. La figura 3.5 muestra la centrifuga cargada con 32 tubos, lo que permite centrifugar simultáneamente 4.8 L de solución.



Figura 3.5. Centrifuga cargada con los tubos.

La mezcla del primer lote fue centrifugada en 3 lotes, cada uno fue lavado y centrifugado 4 veces para eliminar el acetato y ácido acético. El tiempo entre lavado y lavado fue de 40 min. Una vez centrifugados los tres lotes, se procedió al secado del material y se obtuvo un rendimiento de 168, 169 y 115 g de arcilla que corresponde a un gran total de 452 g de arcilla purificada.

El lavado y centrifugado de Los 5.21 L de solución de acetato de sodio con arcilla correspondientes al segundo lote se realizó en un solo lote, obteniendo al final 445 g de arcilla purificada. En el tercer lote se obtuvo una cantidad de 448 g de arcilla purificada. La tabla 3.1 muestra el rendimiento de los procesos de purificación en el reactor.

Tabla 3.1 Rendimiento del proceso de purificación en el reactor.

Lote	Arcilla inicial (g)	Arcilla purificada (g)	Rendimiento (%)
1	625	452	72.32
2	625	445	71.2
3	600	448	74.6

3.2 Caracterización de la arcilla purificada

3.2.1 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Furier (FTIR)

El espectro de FTIR de Paligorskita pura generalmente se divide en tres regiones en donde se observan patrones característicos. La primera región es la de alta frecuencia y comprende un intervalo de número de onda entre 3200 y 3700 cm^{-1} ; es asignada a la vibración estructural del OH y al agua higroscópica. La segunda región es la de mediana frecuencia y comprende entre 1600 y 1700 cm^{-1} ; es atribuida a las vibraciones OH en los dobles del agua higroscópica, la absorbida y estructural La tercera región es la de baja frecuencia y comprende entre 500 y 1300 cm^{-1} ; es asignada a los movimientos y vibraciones de los enlaces Si-O.

La figura 3.6 presenta todos los espectros de la Paligorskita correspondientes a las muestras obtenidas después de los distintos tratamientos del proceso de purificación:

Tratamiento 1. Después de añadir agua destilada.

Tratamiento 2. Después de añadir peróxido de hidrogeno y ácido acético.

Tratamiento 3. Después de añadir acetato de sodio.

Sin purificar. Es la arcilla que no ha recibido ningún tratamiento.

Los espectros de la figura 3.6 fueron divididos en las 3 regiones descritas anteriormente. La figura 3.7 presenta un espectro con las bandas características de una Paligorskita pura reportada en la literatura [46]; se observa que la Paligorskita local contiene las bandas características al inicio y final del proceso de purificación.

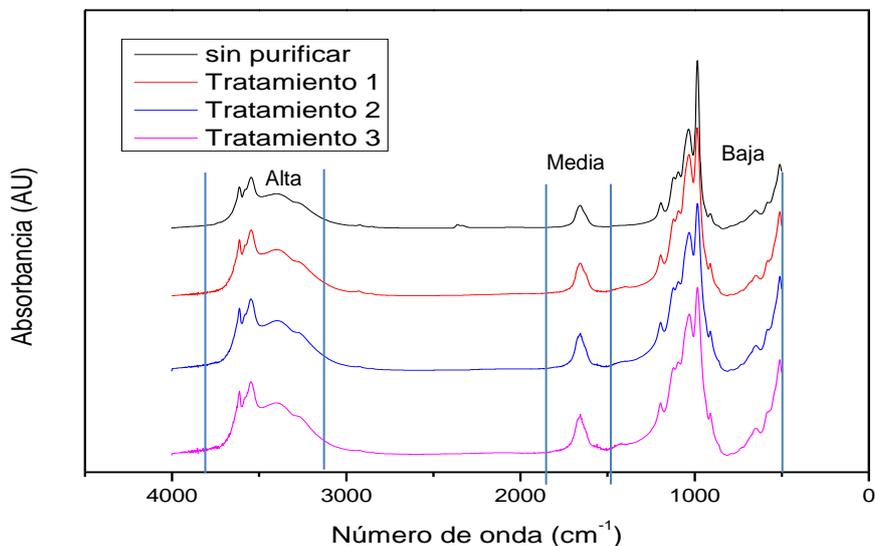


Figura 3.6. Espectros de las muestras de Paligorskita después de cada tratamiento. 1- agua destilada, 2- peróxido de hidrógeno y 3- acetato de sodio ajustado a ph 5.

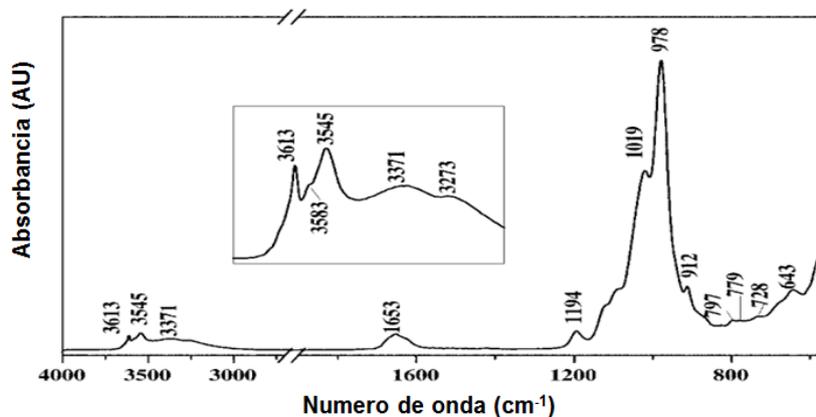


Figura 3.7. Espectro de IR bibliográfico de la arcilla Paligorskita [45].

La región de alta frecuencia del espectro total presenta 5 bandas. La primera (de izquierda a derecha) se atribuye al enlace Al₂-OH, la segunda a Mg₂-OH, la tercera a Fe,Mg,-OH, la cuarta a Si(OH)Si y la quinta a Si(OH)Al.

La región de media frecuencia muestra la banda que está relacionada con los movimientos vibratoriales del agua ya sea de modo *bending* o *estreching*.

La región de baja frecuencia contiene 13 bandas cuyas asignaciones se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Lista de las bandas asignadas al espectro IR de la Paligorskita.

Región	Número de onda (cm-1)	Asignación
Alta frecuencia	3616.25	Al ₂ -OH
	3581.47	Mg ₂ -OH
	3543.22	(Fe, Mg)-OH
	3393.8	Si(OH)Si
	3279.4	Si(OH)Al
Media frecuencia	1645	Vibración HO de agua absorbida, modo <i>bending</i>
Baja frecuencia	1194.9	Si-O-Si
	1128.9	Si-O
	1092.8	Si-O
	1037	Si-O
	986.8	Si-O-M
	911	Al ₂ -OH
	865	AlMg-OH
	793.1	Si-O
	733.1	Si-O-Si
	687.1	Traslación de los -OH
	651.2	Mg-O
	585.3	Mg-O6
	513.3	Si-O-Al

Los espectros de la Paligorskita después de cada tratamiento presentan un patrón muy similar por lo que los reactivos adicionados para cada tratamiento fueron eliminados, evitando la posibilidad de que reaccionen con la matriz de la espuma.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de la arcilla

La figura 3.8a presenta la imagen de la arcilla sin purificación seca con magnificación de 20,000x; en ella se puede apreciar que las fibras lucen cortas, sin embargo, lo que ocurre es que la arcilla posee una energía superficial alta ocasionando que las fibras se aglomeren, además de que contiene impurezas.

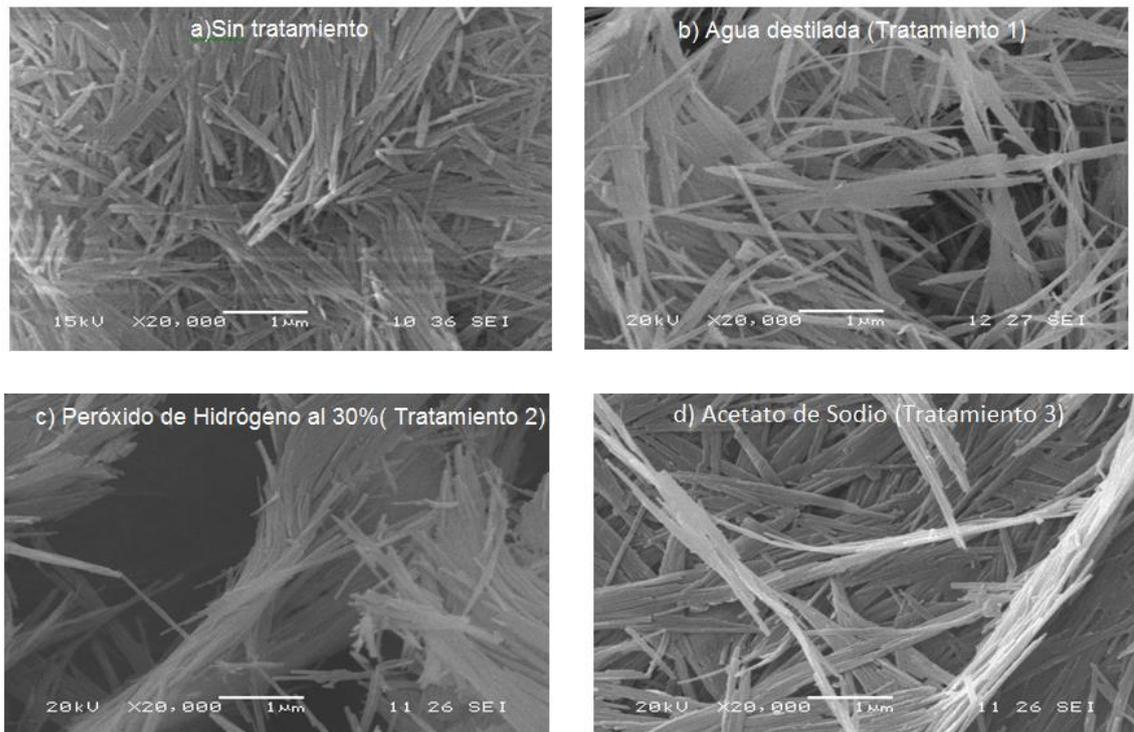


Figura 3.8. Imágenes MEB de la Paligorskita después de cada tratamiento.

La figura 3.8b presenta la Paligorskita después del tratamiento 1. Nuevamente, se observa de manera clara las nanofibras individuales, que aparentan tener el mismo aspecto que la muestra cero. Las fibras se aprecian más claramente lo que permitió medir el diámetro que es aproximadamente de 50 nm.

La figura 3.8c corresponde a la Paligorskita después del tratamiento 2 de igual manera, se observa nuevamente el fenómeno de aglomeración de las fibras de arcilla.

La figura 3.8d presenta la Paligorskita después del tratamiento 3 en donde se observa que la arcilla conserva su morfología fibrilar. La longitud de la fibra no fue posible medirla ya que se encuentran enredadas y el inicio y final de las fibras no son visibles ya que son muy largas.

La purificación de la arcilla no genera un cambio morfológico en ella y conserva su aspecto fibrilar, corroborando los resultados del FTIR en los que no se observó cambio alguno en las bandas.

3.3 Espumado de PP

El espumado de PP se generó a partir de un dado de extrusión con perfil circular acoplado a una cámara de expansión; se variaron diversos factores de procesamiento para determinar los parámetros adecuados para generar una espuma con buena estructura celular.

3.3.1 Dado de extrusión, diseño y puesta a punto

En el diseño del dado de extrusión inicialmente no se contemplaron las bridas si no que contenía una pieza que reducía el diámetro de salida para poder generar la contrapresión. Posteriormente se diseñaron las bridas para unir la cámara de expansión al dado ya que estas se diseñaron después de realizar pruebas con la pieza de reducción en donde no se obtuvieron buenos resultados. El implemento de cámara de expansión al dado se realizó por medio de las bridas acorde a las dimensiones de la pieza 3 del dado de extrusión. Realizando pruebas preliminares para iniciar con el proceso de espumado del PP se encontró que una resistencia no poseía la capacidad suficiente como para calentar el dado a 190°C por lo que se decidió añadir una segunda resistencia lo que permitía alcanzar temperaturas hasta de 230°C. Se realizaron pruebas de extrusión de PP en donde se obtuvieron buenos resultados como un contorno circular definido y no se presentó fuga de material entre la unión de la cámara de expansión y el dado. La figura 3.9 presenta la cámara de expansión y el dado de extrusión con sus componentes.

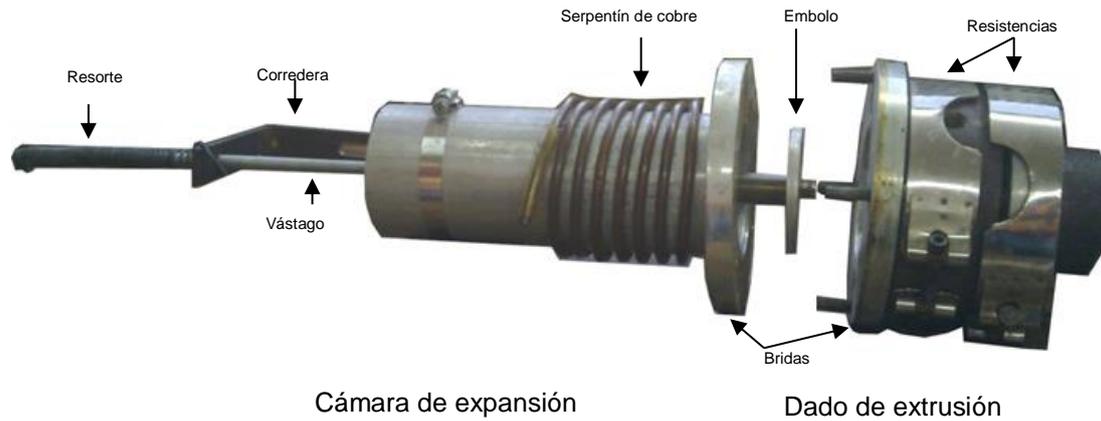


Figura 3.9. Cámara de expansión y dado de extrusión con sus componentes.

3.3.2 Espumado por extrusión del PP

La espuma de PP se obtuvo bajo diversas condiciones de extrusión por lo que fue necesario establecer las condiciones de procesamiento que afectan el tamaño de celda y la estructura celular. De acuerdo con lo reportado en la literatura [29, 47], se decidió realizar una serie de pruebas preliminares utilizando un capilar de 5 mm con las variables de procesamiento presentadas en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Pruebas preliminares de espumado por extrusión del PP.

Prueba	Velocidad de extrusión (rpm)	Agente espumante (%)	PPma (%)	Temperatura (°C)
1	150	0.5	0	210
2	150	1	0	210
3	150	2	0	210
4	200	1	0	210
5	150	0.5	4	210
6	150	1	4	190

La figura 3.10 muestra el dado y cámara de expansión acoplados al émbolo de contra presión cuando ha llegado a su límite máximo de desplazamiento. La prueba 6 fue realizada, empleando el sistema de contra presión y se aplicó enfriamiento a la cámara de expansión durante 8 min. En esta prueba la espuma generada presentó un exterior homogéneo, lo que no ocurrió con las demás pruebas. La espuma obtenida (figura 3.11) tiene una sección transversal circular

definida, pero presenta una cavidad en su interior, debido a que el tiempo de enfriamiento no fue lo suficiente para que el centro de la espuma se enfriara, ocasionando que el gas contenido en la espuma se escapara de manera espontánea.

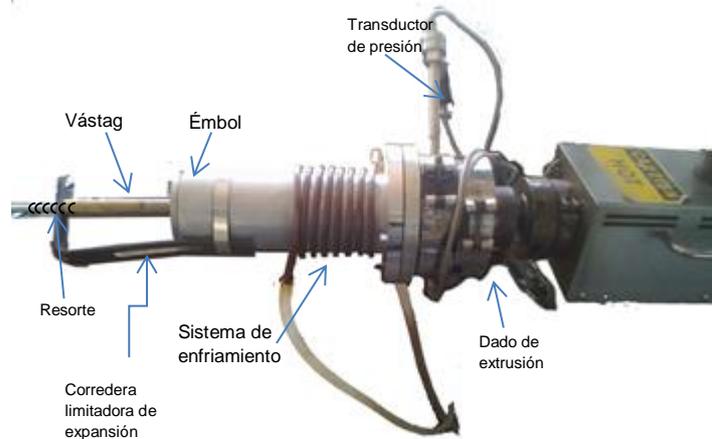


Figura 3.10. Dado de extrusión y cámara de expansión con sistema de enfriamiento acoplado al extrusor.



Figura 3.11. Espuma de PP a 150 rpm, 1 % de agente espumante, 4 % de PPma y 190 °C, con un tiempo de enfriamiento de 8 min (prueba 6).

Después de generar espumas de PP a diversos tiempos de enfriamiento, como se presenta en la tabla 3.4 se encontró que 30 min son suficientes para que el centro de la espuma se enfriara, ya que no presentó cavidades huecas internas, de igual manera presentó un contorno circular y celdas de tamaño uniforme y homogéneamente distribuidas, tal y como se observa en la figura 3.12.

Tabla 3.4 Tiempos de enfriamiento de espumas de PP.

Prueba	Condiciones de procesamiento	Tiempo de enfriamiento (min)	Cavidad
1	150 rpm, 190 °C, 4 % de PPma y 1 % de agente espumante	8	Si
2		15	Si
3		20	Si
4		30	No

**Figura 3.12.** Espuma de PP a 150 rpm, 190 °C, 4 % de PPma y 1 % de agente espumante con un tiempo de enfriamiento de 30 min.

La presión del émbolo fue determinada a partir de su diámetro de 75 mm y a la fuerza que el resorte ejerce a una determinada longitud de extensión. La tabla 3.5 presenta la elongación del resorte cuando se somete a una determinada carga. También presenta los valores de Fuerza ejercida por el resorte. Esta fuerza se determinó a partir de la ecuación $F=mg$ donde F es la fuerza en N, m es la carga en Kg y g es la gravedad en m/s^2 . De igual manera presenta la constante k del resorte la cual fue determinada a partir de la ecuación $F=kx$ donde x es la elongación del resorte.

Tabla 3.5 Constante del resorte para diferentes masas.

Masa (Kg)	Elongación (cm)	Fuerza (N)	K (Kg/s ²)
1	2.3	9.81	4.27
2	4.5	19.62	4.36
4	9.0	39.24	4.36
6	13.5	58.86	4.36
8	18.2	78.48	4.31
10	22.5	98.10	4.36

La presión y el tiempo de enfriamiento son factores que afectan la estructura celular, sin embargo, fueron considerados como variables fijas: las espumas de

PP preparadas por extrusión tuvieron un tiempo de enfriamiento en la cámara de expansión de 30 min y la presión generada por el émbolo hasta el final de su recorrido (0.24 mm) fue de 23.55 KPa.

Una vez establecidas las variables fijas como presión del émbolo y tiempo de enfriamiento se procedió a la preparación de espuma de PP variando la temperatura de extrusión en el interior del dado, la cantidad de PPma en el formulado, la velocidad de extrusión y la cantidad de agente espumante, que son las variables que afectan la estructura celular. La tabla 3.6 presenta los niveles de cada uno de los factores a los que se procesaron las espumas.

Tabla 3.6 Condiciones de procesamiento para la obtención de espumas de PP.

Número de factor	Factor	Nivel		Unidad
		1	2	
1	Velocidad de extrusión	150	200	rpm
2	Temperatura de fusión	190	210	°C
3	Contenido de PPma	4	8	%
4	Agente espumante	1	1.5	%

La velocidad de extrusión de 150 rpm fue seleccionada ya que para esta velocidad los dosificadores fueron capaces de satisfacer la demanda del flujo másico del extrusor. 200 rpm fue seleccionada debido a que a esta velocidad se reporta en la literatura [24] una buena dispersión de arcilla. La cantidad de agente espumante seleccionada fue de 1 % en peso, ya que según las pruebas preliminares con 0.5 % de azodicarbonamida, las celdas no eran homogéneas y a 2 % de agente espumante, éste no se activa en su totalidad, especialmente a 200 rpm la espuma tenía bajo contenido de celdas; por tanto se eligió 1.5 % de agente espumante. Las temperaturas de extrusión fueron seleccionadas en base a la literatura [48-49]: temperaturas por arriba de la temperatura de fusión generan estructuras celulares con celdas abiertas y por debajo de la temperatura de fusión se generan celdas cerradas. Un contenido de 4 y 8 % de PPma fueron seleccionados ya que según pruebas de fluidez demostraron que 4 % del PPma no cambia el índice de fluidez de la mezcla respecto al PP y a 8 % el índice de fluidez de la mezcla disminuye, sin embargo, en ambos casos, las propiedades mecánicas a tensión del PP no se ven afectadas de manera considerable por la presencia del PPma.

La figura 3.13 muestra un cilindro de PP espumado cuando es retirado del dado y de la cámara de expansión, en él se señala la zona de donde se cortaron las probetas para las pruebas de caracterización de la siguiente sección. 16 cilindros fueron moldeados a diferentes condiciones de procesamiento, para cada uno se preparó una repetición, por tanto se moldearon un total de 32 cilindros. A cada cilindro se le asignó un número de 1-16, en donde 1-8 corresponden a las espumas obtenidas a 150 rpm y de 9-16 las obtenidas a 200 rpm, como ejemplo tenemos el cilindro 4-2 que representa al cilindro 4, replica 2 correspondiente a la espuma obtenida a 150 rpm velocidad de extrusión, 210 °C temperatura de masa, 8 % de PPma y 1 % de azodicarbonamida.



Figura 3.13. Cilindro 7, replica 1, espumado de PP a 150 rpm, 190 °C, 8 % PPma y 1.5 % agente espumante.

3.4 Caracterización de las espumas de PP

3.4.1 Tamaño de celda de las espumas de PP

Las muestras cilíndricas de 25.4 mm de longitud y 61 mm de diámetro (figura 3.14) se obtuvieron de la zona de trabajo del cilindro espumado mostrado en la figura 3.13 de derecha a izquierda. Las probetas fueron pintadas en la zona radial y longitudinal para tener una mejor visibilidad de las celdas al momento de contarlas.

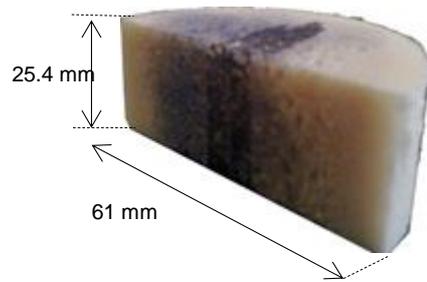


Figura 3.14. Probeta para análisis de tamaño de celda y densidad celular.

La figura 3.15 presenta la micrografía en la sección radial de la probeta 4, extraída del cilindro 1-2, con la línea de referencia para la medición del tamaño de celda.

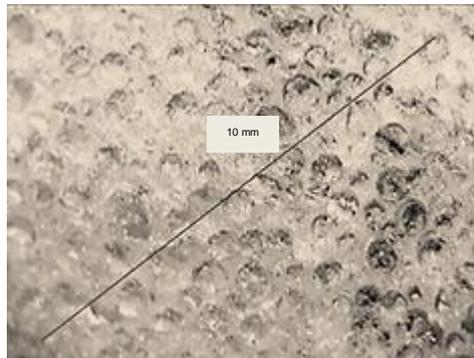


Figura 3.15. Imagen de la espuma de PP 1-2 de la micrografía 4 en dirección radial.

La extrusión a 200 rpm no generó una espuma ya que el tiempo de residencia no es lo suficientemente largo como para que el agente espumante se active en su totalidad sin importar si se usó 1 o 1.5 % de azodicarbonamida, por lo que no se realizó el estudio para los cilindros de las mezclas de la 9 a la 16.

Las tablas 3.7 a 3.13 presentan los resultados de número de celda (sección, 2.4.4.1) de las muestras espumadas a 150 rpm: 4 valores corresponden a la sección longitudinal L y 8 a la sección radial R. Ciertos valores no son presentados debido a que no fue posible contar las celdas en la fotografía, ya que al momento de pulirlas la celdas se obstruían con el polvo que se genera y la pintura no era capaz de mostrar el borde, por lo que se promediaron con los valores que se tenían. La tabla 3.7 únicamente presenta los valores de 4

micrografías en ambas direcciones para los 2 cilindros. Se observa que el tamaño de celda es mayor en la dirección radial que en la longitudinal. La tabla 3.8 presenta nuevamente los valores de 4 micrografías a excepción del cilindro 2 en dirección radial. La tabla 3.9 y 3.10 presentan 6 valores de tamaño de celda en dirección radial y 4 en dirección longitudinal. La tabla 3.11 y 3.12 presentan los 7 valores de tamaño de celda en dirección radial y 4 en dirección longitudinal. La tabla 3.13 presenta 5 valores de tamaño de celda en dirección radial y 4 en dirección longitudinal y la tabla 3.14 el cilindro 1 presenta 6 valores de tamaño de celda en dirección radial y 4 en longitudinal y el cilindro 2 presenta 7 valores en dirección radial y 4 en longitudinal. En la mayoría de los cilindros el tamaño de celda promedio en dirección radial es mayor que en dirección longitudinal esto se atribuye al que la espuma tenía tendencia de flujo en dirección longitudinal por lo que la celda se alarga. Se considera que las celdas poseían un perfil elíptico en dirección longitudinal y con perfil circular en dirección radial.

Tabla 3.7 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 1.

cilindro	2			
	1		2	
Réplica del cilindro				
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	15	15	12	11
	14	13	14	10
	16	13	13	11
	15	15	15	11
promedio	15	14	13.5	10.8
Desv. Est.	0.82	1.2	1.3	0.5

Tabla 3.8 Número de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 2.

cilindro	2			
	1		2	
Réplica del cilindro				
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	13	10	14	14
	13	13	13	13
	14	12	13	13
	14	10	12	13
			13.5	
promedio	13.5	11.3	12.9	13.3
Desv. Est.	0.57	1.5	0.80	0.5

Tabla 3.9 Numero de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 3.

cilindro	3			
Réplica del cilindro	1		2	
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	12.5	14	9	5
	13	9	10.5	6
	14	10	10	7
	15	12.5	9	7
	15		12	
	14		11	
promedio	13.9	11.3	10.3	6.3
Desv. Est.	0.57	2.28	0.80	0.95

Tabla 3.10 Numero de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 4.

cilindro	4			
Réplica del cilindro	1		2	
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	12	11	10	14
	12.5	11	13	13
	12	11	13.5	11
	14	7	13	14
	15		13	
	15		14	
promedio	13.6	10	12.8	13
Desv. Est.	1.4	2	1.3	1.4

Tabla 3.11 Numero de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 5.

cilindro	5			
Réplica del cilindro	1		2	
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	7	6	12	13
	10	7	12	11
	11	7	11.5	12
	8	6	12.5	12
	8		13	
	10		10	
	8		12	
promedio	8.9	6.5	11.9	12
Desv. Est.	1.5	0.57	0.95	0.8

Tabla 3.12 Numero de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 6.

cilindro	6			
Réplica del cilindro	1		2	
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	13	12	11	11
	13	11	13	11
	11	12	11	13
	13	12	14	13
	13		11	
	13		11	
	13		11	
	13		11	
promedio	12.7	11.7	11.8	12
Desv. Est.	0.75	0.5	1.3	1.15

Tabla 3.13 Numero de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 7.

Cilindro	7			
Réplica del cilindro	1		2	
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	7	7	8	6
	7	5	7	7
	7	7	7	6
	5	4	10	8
	7		8	
promedio	6.6	5.75	8	6.7
Desv. Est.	0.8	1.5	1.2	0.9

Tabla 3.14 Numero de celdas en la sección radial y longitudinal del cilindro 8.

cilindro	8			
Réplica del cilindro	1		2	
Sección	R	L	R	L
No. de celdas en 10mm	7	8	9	8
	7	7	9	8
	7	9	11	8
	9	8	10	7
	7		9	
	8		9	
			10	
promedio	7.5	8	9.6	7.75
Desv. Est.	0.83	0.81	0.79	0.5

La tabla 3.15 contiene los resultados del tamaño de celda (sección 2.4.4.1), determinado según la norma ASTM D 3596-78 a partir de los valores promedio del número de celda descritos en las tablas de 3.6 a la 3.13.

Tabla 3.15 Tamaños de celda promedio de las espumas de PP.

Cilindro espumado	Tamaño de celda (mm)	
	L	R
1-1	1.08	1.15
1-2	1.20	1.51
2-1	1.20	1.44
2-2	1.25	1.22
3-1	1.16	1.43
3-2	1.57	2.60
4-1	1.18	1.62
4-2	1.26	1.25
5-1	1.83	2.49
5-2	1.36	1.35
6-1	1.28	1.38
6-2	1.37	1.35
7-1	2.46	2.82
7-2	2.03	2.40
8-1	2.16	2.03
8-2	1.70	2.09

3.4.2. Densidad celular de las espumas de PP

La densidad celular fue calculada a partir de los valores de la tabla 3.15 empleando la ecuación de espumado (E2), juntamente con la densidad específica (sección 2.4.4.1). La tabla 3.16 presenta los valores promedio de la densidad celular y la densidad específica de los espumados.

Tabla 3.16 Densidad promedio de los cilindros espumados.

Cilindro espumado	Masa (g)	Densidad especifica (g/cm³)	Densidad celular (celdas/cm³)
1-1	32.739	0.407	7877.76
1-2	27.085	0.337	6941.73
2-1	35.620	0.443	5278.41
2-2	35.985	0.447	4576.42
3-1	34.510	0.429	5968.38
3-2	19.115	0.237	4384.43
4-1	27.415	0.340	7078.21
4-2	31.940	0.397	5032.25
5-1	34.110	0.424	1556.66
5-2	34.20	0.425	3724.86
6-1	34.870	0.433	4504.22
6-2	24.815	0.308	5102.73
7-1	18.750	0.233	1171.72
7-2	38.040	0.472	1028.54
8-1	22.850	0.284	1410.89
8-2	46.500	0.578	1441.03

Existe una relacion entre el tamaño de celda y dencidad celular pero no siempre es la misma ya que estos dos factores estan fuertemente influenciados por el tipo de propcesamiento al cual se genera la estructura celular. La figura 3.16 presenta la relación entre dencidad celular y tamaño de celda en donde se observa que a mayor dencidad celular el tamaño de celda es menor, como se observa en el espumado 1-1. Sin embargo, existen esepsiones como el cilindro 5-2 que el tamaño de celda es similar al cilindro 1-1 pero la densidad celular es menor.

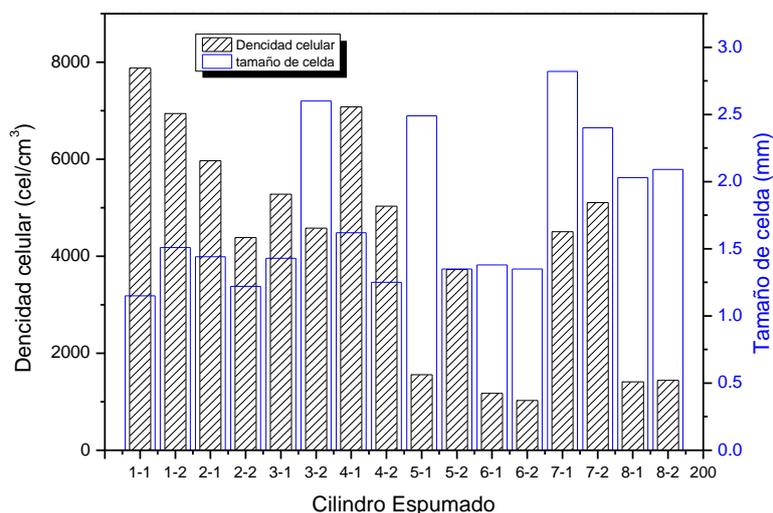


Figura 3.16. Relación entre densidad celular y tamaño de celda para los cilindros espumados a diferentes condiciones.

De acuerdo con los resultados (tamaño de celda y densidad celular) de las diversas combinaciones de los factores, se puede decir que todos afectan el proceso de espumado, sin embargo, para determinar qué factores tienen un mayor efecto en la morfología de la estructura celular es necesario un estudio afondo a partir del diseño experimental y el análisis estadístico.

3.4.3 Análisis estadístico de las espumas de PP

El diseño experimental estadístico realizado fue un factorial 4²; el programa Minitab 16.0 arrojó 32 corridas contemplando las repeticiones. La densidad celular fue calculada en el orden en el que los cilindros de PP fueron espumados. La tabla 3.17 presenta este orden y la densidad celular correspondiente.

Tabla 3.17 Orden de corridas para el análisis estadístico.

Espumado	Orden de espumado	Factores				Variable de respuesta
		Velocidad	Temp	PPma	Azo	Densidad celular
1-1	1	150	190	4	1.0	7877.76
1-2	6	150	190	4	1.0	6941.74
2-1	11	150	210	4	1.0	5968.38
2-2	15	150	210	4	1.0	4384.43
3-1	7	150	190	8	1.0	5278.41
3-2	18	150	190	8	1.0	4576.42
4-1	22	150	210	8	1.0	7078.21

4-2	28	150	210	8	1.0	5032.25
5-1	3	150	190	4	1.5	1556.66
5-2	14	150	190	4	1.5	3724.86
6-1	25	150	210	4	1.5	1171.73
6-2	29	150	210	4	1.5	1028.55
7-1	31	150	190	8	1.5	4504.22
7-2	8	150	190	8	1.5	5102.73
8-1	4	150	210	8	1.5	1410.89
8-2	25	150	210	8	1.5	1441.03
9-1	5	200	190	4	1.0	0
9-2	16	200	190	4	1.0	0
10-1	12	200	210	4	1.0	0
10-2	20	200	210	4	1.0	0
11-1	2	200	190	8	1.0	0
11-2	19	200	190	8	1.0	0
12-1	23	200	210	8	1.0	0
12-2	30	200	210	8	1.0	0
13-1	10	200	190	4	1.5	0
13-2	27	200	190	4	1.5	0
14-1	32	200	210	4	1.5	0
14-2	26	200	210	4	1.5	0
15-1	21	200	190	8	1.5	0
15-2	13	200	190	8	1.5	0
16-1	17	200	210	8	1.5	0
16-2	9	200	210	8	1.5	0

La tabla 3.18 presenta los valores de efecto del factor (efecto), coeficiente del factor (Coef), error del coeficiente (SE Coef) y el nivel de significancia (P) del análisis estadísticos para la densidad celular; se observa que el PPma no ejerce un efecto significativo ya que este presenta un valor de $P = 0.632$, pero cuando forma parte de una formulación en la que interacción con el agente espumante, la y velocidad si es. Las interacciones de factores muestra que las combinaciones significativas son Vel.*Temp, Vel.*Azo, PPma*Azo, Vel.*PPma*Azo, Temp.*PPma*Azo y Vel.*Temp.*PPma*Azo.

Tabla 3.18 Efectos y coeficientes estimados para la densidad celular.

Término	Efecto	Coef.	SE Coef.	P
Constante		2132	113.3	0.000
Vel.	-4120	-2060	113.3	0.000
Temp.	-753	-376	113.3	0.004
PPma	111	55	113.3	0.632
Azo	-1700	-850	113.3	0.000
Vel.*Temp.	753	376	113.3	0.004
Vel.*PPma	-111	-55	113.3	0.632
Vel.*Azo	1700	850	113.3	0.000

Temp.*PPma	191	95	113.3	0.413
Temp.*Azo	-477	-238	113.3	0.052
PPma*Azo	512	256	113.3	0.038
Vel.*Temp.*PPma	-191	-95	113.3	0.413
Vel.*Temp.*Azo	477	238	113.3	0.052
Vel.*PPma*Azo	-512	-256	113.3	0.038
Temp.*PPma*Azo	-650	-325	113.3	0.011
Vel.*Temp.*PPma*Azo	650	325	113.3	0.011

El PPma es un factor que de forma independiente no ejerce un efecto significativo en la variable de medición. Sin embargo, el estudio de la interacción entre factores para la densidad celular existen ciertas combinaciones en donde la presencia de PPma si es significativo como PPma*Azo que presenta una P de 0.038, Vel.*PPma*Azo con P= 0.038, Temp.*PPma*Azo con P de 0.011 y Vel.*Temp.*PPma*Azo con P de 0.011.

3.4.3.1 Superficie de respuesta para la densidad celular en función de los factores de procesamiento

Las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 presentan las superficies de respuesta para la densidad celular, en función de la velocidad de extrusión y de la temperatura de extrusión, el contenido de PPma y de agente espumante azo, respectivamente. El comportamiento en las tres figuras demuestra que la velocidad de extrusión es un factor significativo, pero la temperatura de extrusión, y los contenidos de PPma y agente azo aparentemente no parecen serlo. En las tres gráficas, a 150 rpm se obtienen densidades celulares mayores que a 200 rpm, muy probablemente porque a esta velocidad el tiempo de residencia no es lo suficientemente largo para que el agente azo se active. En la figura 3.19 se observa que a 1 % de azo, la densidad celular es mayor que a 1.5 %, siendo estos resultados coherentes con los tamaños de celda. La velocidad de extrusión es el factor que mayor efecto ejerce en la estructura celular de la espuma de PP.

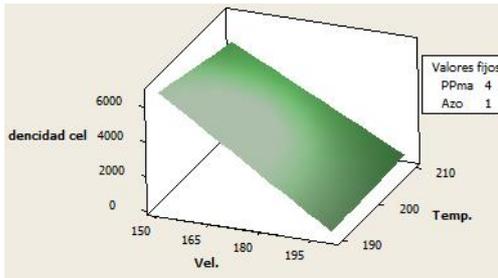


Figura 3.17. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Vel., Temp.

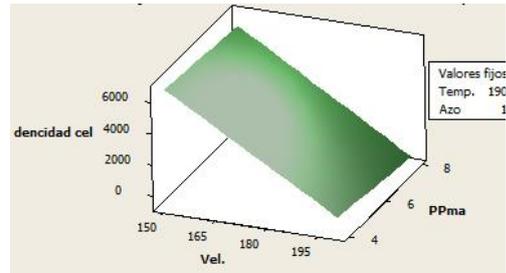


Figura 3.18. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Vel., PPma.

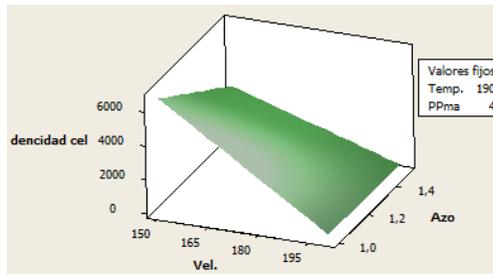


Figura 3.19. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Vel., Azo.

La gráfica de superficie de la densidad celular vs temperatura de extrusión y contenido de PPma se presenta en la figura 3.20. A 190 °C la densidad celular es mayor que a 210 °C, llegando a valores superiores a 6000 cel/cm³.

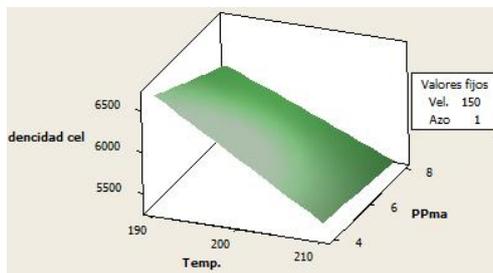


Figura 3.20. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Temp., PPma.

La figura 3.21 muestra la superficie de repuesta de la densidad celular vs contenido de PPma y de agente espumante azo; 4 y 8 % de PPma no afectan a la densidad celular, por el contrario, la cantidad de agente espumante si afecta

la densidad celular: 3000 cel/cm³ a 1.5 % y valores superiores a 6500 cel/cm³ a 1% (figura 3.26 grafica de contorno). La figura 3.22 presenta la variabilidad en la densidad celular en función de la temperatura de extrusión y el contenido de agente espumante azo. La figura 3.27 presenta la gráfica de contorno en donde se observa que la densidad celular abarca de 2000 a más de 6000 cel/cm³.

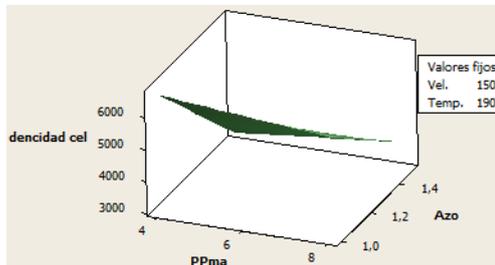


Figura 3.21. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Azo, PPma.

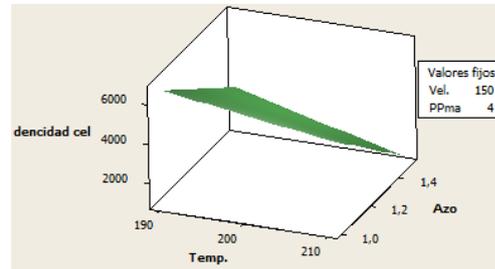


Figura 3.22. Gráfica de superficie Densidad cel. vs Azo, Temp.

La velocidad, disminuye la densidad celular pero esto no implica que el tamaño de celda aumente sino que está estrechamente relacionado con el agente Azo, a altas velocidades el agente Azo no tiene el tiempo de residencia suficiente para que todo el material se active, generando así celdas de menor tamaño y baja densidad celular. Las figuras 3.23 3.24 y 3.25 presentan la superficie de contorno con una densidad celular en el intervalo de 1000 y 6000 cel/cm³. La figura 3.23 muestra que la temperatura es un factor significativo ya que a 150 rpm genera celdas entre 5000 a 210 °C y mayores a 6000 cel/cm³ a 190°C, situación que no ocurre en la figura 3.24 de PPma vs velocidad en donde a 150 rpm se obtiene la misma densidad celular (<6000cel/cm³) ya sea a 4 u 8 % de PPma. La figura 3.25 muestra que el agente azo si es significativo cuando la comparamos con la velocidad de extrusión. El PPma no es significativo cuando se compara con la temperatura de extrusión y el contenido Azo, como se observa en las figuras 3.26 y 3.27 respectivamente. La interacción entre azo y temperatura presentada en la figura 3.28 muestra una variación en la densidad celular pero esta no alcanza a ser significativa ya que tiene una P de 0.052.

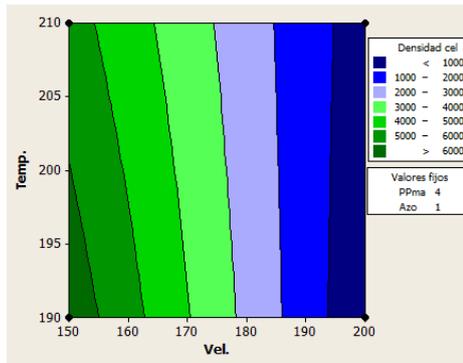


Figura 3.23. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.

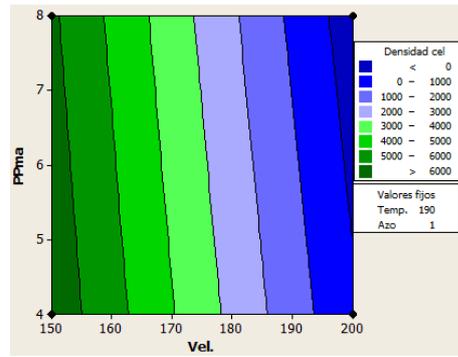


Figura 3.24. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Vel., PPma.

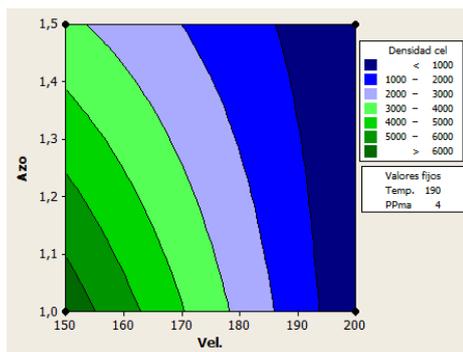


Figura 3.25. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Vel.

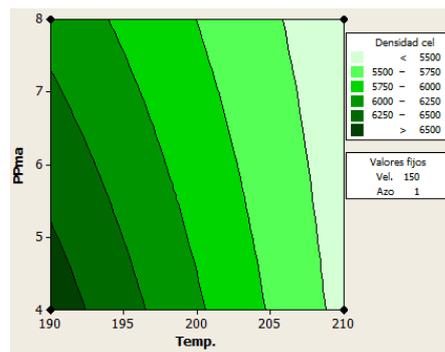


Figura 3.26. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Temp., PPma.

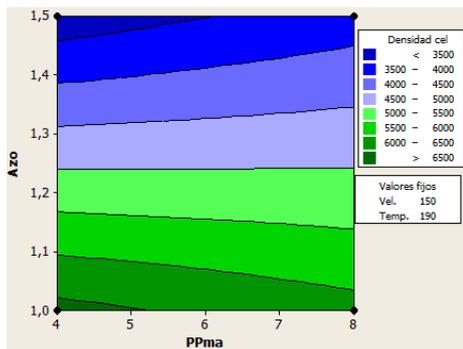


Figura 3.27. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.

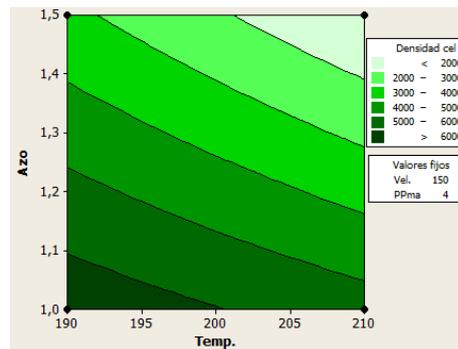


Figura 3.28. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Temp.

3.4.3.2 Interacción de contornos de los factores de procesamiento

La selección de los niveles de procesamiento para la obtención de espumas de PP se hizo a partir de la gráfica de interacción de contornos de las figuras de la

3.29 a la 3.34, en donde la densidad celular deseada está comprendida entre 6000 y 8000 cel/cm³. Este intervalo se determinó a partir de los cilindros con mayor densidad celular y con menor tamaño de celda (1-1.7 mm). La figura 3.16 de la sección 3.4.2 muestra 4 cilindros que cumplen este criterio: cilindro 1-1,1-2, 2-1 y 4-1.

La figura 3.28 presenta la gráfica de velocidad vs temperatura a 4 % de PPma y 1 % de agente espumante azo. La región blanca es la zona en donde se obtienen densidades celulares dentro del intervalo deseado; como se puede observar a 190 °C y 150 rpm presentan una de estas regiones. La figura 3.29 corresponde a la gráfica de velocidad de extrusión vs contenido de PPma; se puede observar que tanto a 4 como a 8 % de PPma es posible obtener densidades celulares altas.

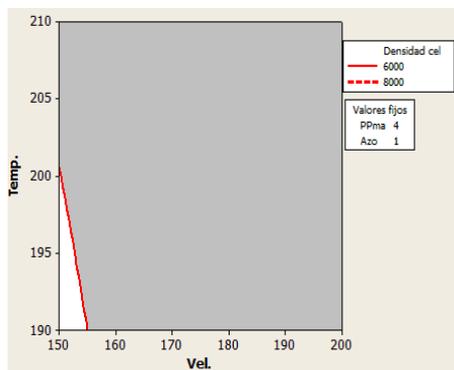


Figura 3.29. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Temp., Vel.

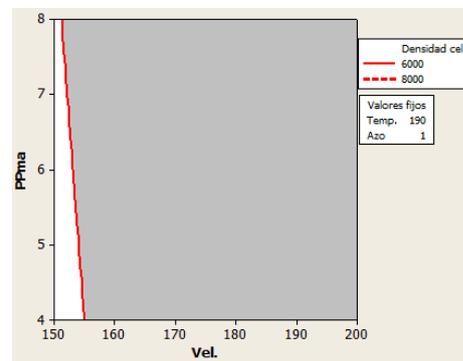


Figura 3.30. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Vel., PPma.

La figura 3.31 presenta la gráfica de velocidad vs contenido de agente espumante azo a 190 °C y 4% de PPma en ella se observa que 150 rpm y 1 % de azo, queda dentro de la zona que corresponde a densidades celulares altas. La figura 3.32 correspondiente a la interacción de contornos entre el contenido de PPma y la temperatura de extrusión a 150 rpm y 1 % de agente espumante azo, esta gráfica muestra nuevamente que 4 y 8 % de PPma a 190 °C genera densidades celulares altas.

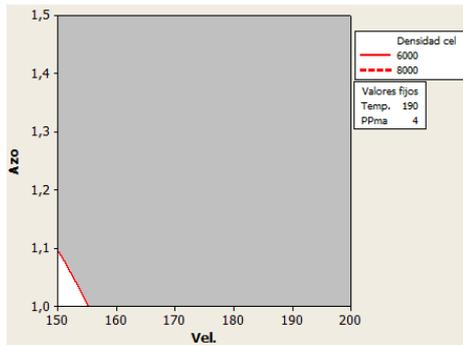


Figura 3.31. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Vel.

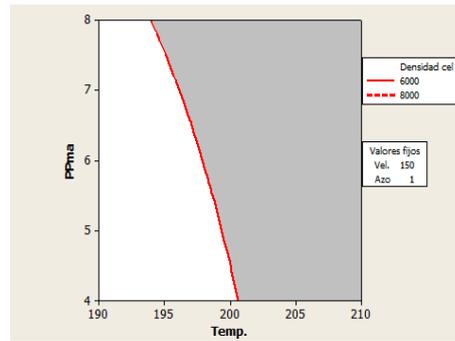


Figura 3.32. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.

La figura 3.33 corresponde a la interacción de contornos del contenido de agente espumante azo y la temperatura de extrusión a 150 rpm y 4 % de PPma, en ella se observa que a 1 % de azo y 190 °C se obtienen densidades celulares deseadas. La figura 3.34 indica que a 4 u 8 % de PPma se pueden obtener las densidades celulares deseadas a 1 % de azo, 150 rpm y 190 °C.

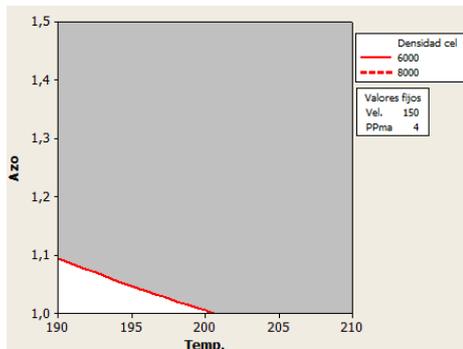


Figura 3.33. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, Temp.

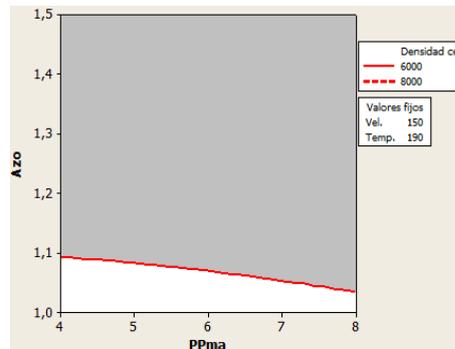


Figura 3.34. Gráfica de contorno de Densidad cel. vs Azo, PPma.

3.5 Espumas de PP formuladas con Paligorskita (PP/Pal)

Las espumas de PP/Pal se generaron bajo las condiciones de procesamiento en las que se obtiene una alta densidad celular (sección 3.4.3.2) es decir a 150 rpm de velocidad de extrusión, 190 °C en la temperatura de extrusión, 4% de PPma en el formulado y 1 % de agente espumante Azo. La figura 3.35 presenta el cilindro espumado de PP con 0 % de arcilla en donde se señalan las zonas para la caracterización.



Figura 3.35. Espuma de PP/Pal con 0 % de arcilla mostrando las secciones para la caracterización.

Las espumas de PP/Pal contenían 0, 1, 6 y 8 % de Paligorskita. Por cada fórmula se generó 1 repetición, obteniendo un total de 8 cilindros espumados. Las espumas se generaron en forma aleatoria. La tabla 3.19 presenta el orden en la que fueron espumados las fórmulas de PP/Pal, su codificación y significado.

Tabla 3.19 Espumas de PP/Pal a 0, 1, 6 y 8 %.

Espuma	Significado	Orden de espumado
E1-0	Espumado 1 a 0 % de Paligorskita	8
E2-0	Espumado 2 a 0 % de Paligorskita	2
E1-1	Espumado 1 a 1 % de Paligorskita	6
E2-1	Espumado 2 a 1 % de Paligorskita	3
E1-6	Espumado 1 a 6 % de Paligorskita	5
E2-6	Espumado 1 a 6 % de Paligorskita	7
E1-8	Espumado 1 a 8 % de Paligorskita	1
E2-8	Espumado 2 a 8 % de Paligorskita	4

3.6 Caracterización de las espumas de PP formulada con Paligorskita

3.6.1 Tamaño de celda de las espumas PP/Pal

El análisis de tamaño de celda se midió en dirección radial de las probetas para compresión antes de ser ensayadas, ya que las dimensiones del cilindro espumado no permitían la obtención de muestras para tamaño de celda de forma independiente. Figura 3.35 muestra la sección donde se midió el tamaño de celda.

Las figuras de la 3.36 a la 3.43 presentan las microfografías representativas de las espumas a 0, 1, 6 y 8 % de Paligorskita. La tabla 3.19 muestra el significado de las abreviaciones en el pie de figura.

Las figuras 3.36 y 3.37 corresponden al espumado con 0 % de Paligorskita en donde se observa una distribución homogénea y uniforme de celdas. La espuma presenta celdas cerradas debido a que no se observa colapso entre ellas.

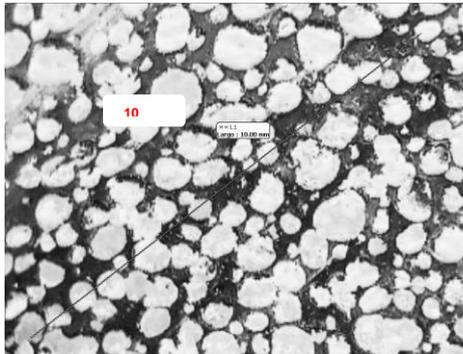


Figura 3.36. Micrografía de la espuma con 0 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-0 probeta 4.

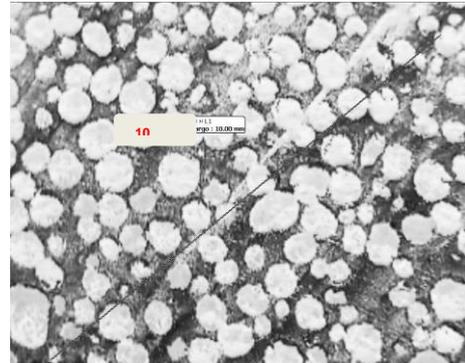


Figura 3.37. Micrografía de la espuma con 0 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-0 probeta 3.

Las figuras 3.38 y 3.39 corresponden a las espumas con 1 % de Paligorskita. Las celdas presentan una distribución homogénea y uniforme, sin embargo, observan ciertas celdas pequeñas dando como resultado una distribución de celda. Se observa en ambas imágenes que las celdas han empezado a colapsar.

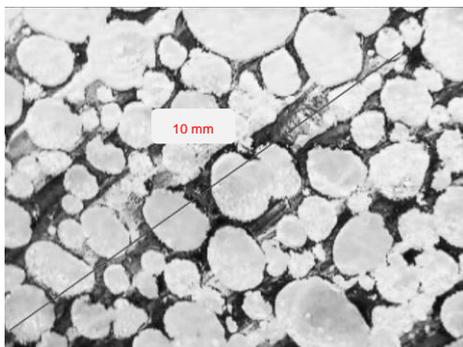


Figura 3.38. Micrografía de la espuma con 1 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-1 probeta 1.

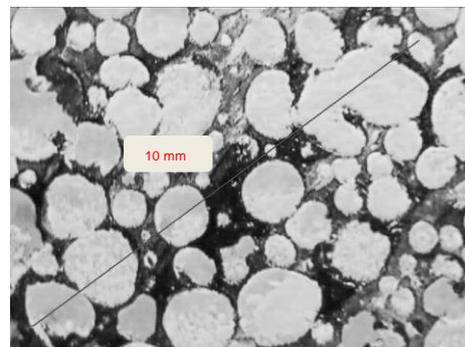


Figura 3.39. Micrografía de la espuma con 1 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-1 probeta 3.

Las figuras 3.40 y 3.41 son las imágenes de las espumas con 6 % de Paligorskita, se observa que los tamaños de las celdas son variables, sin embargo, están homogéneamente distribuidas. La figura 3.38 muestra una mayor proporción de celdas que han colapsado.

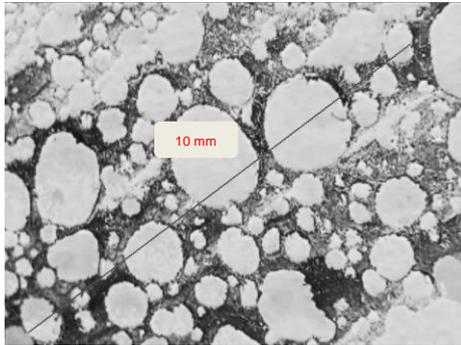


Figura 3.40. Micrografía de la espuma con 6 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-6 probeta 2.

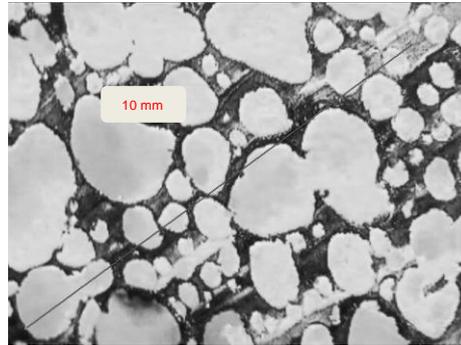


Figura 3.41. Micrografía de la espuma con 6 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-6 probeta 4.

Las figuras 3.42 y 3.43 presentan las imágenes de las espumas con 8 % de Paligorskita en donde se observa una distribución no homogénea y no uniforme de tamaños de celdas. Estas espumas, al igual que las de 1 y 6 % presentan colapso entre algunas celdas. Harikrishnan estudió el comportamiento de las arcillas en dos tipos de Poliuretanos flexible y rígido y encontró que la presencia de la arcilla funciona como abridores de celda. El trabajo en cuestión se realizó con montmorilonita modificada orgánicamente y no modificada en donde obtuvo mejores resultados con la arcilla modificada [50] sin embargo se puede decir que la Paligorskita también funciona como abridora de celda.

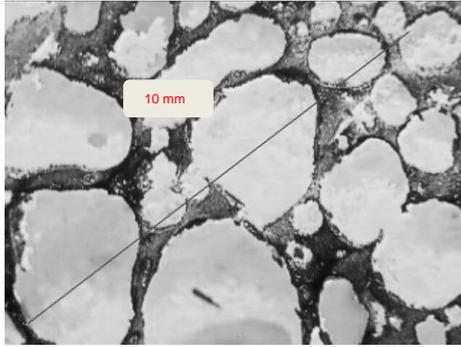


Figura 3.42. Micrografía de la espuma con 8 % de Paligorskita correspondiente al espumado E1-8 probeta 2.

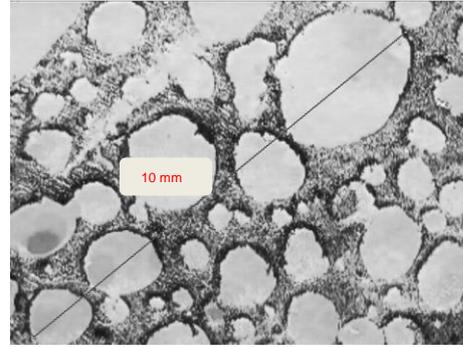


Figura 3.43. Micrografía de la espuma con 8 % de Paligorskita correspondiente al espumado E2-8 probeta 4.

La tabla 3.20 presenta el tamaño promedio de las celdas así como la densidad celular y la densidad específica de las espumas preparadas.

Tabla 3.20 Tamaños de celda, densidad celular y densidad específica de las espumas de PP/Pal.

Espumado	Tamaño de celda (mm)	Densidad celular (celdas/cm ³)	Densidad específica (g/cm ³)
E1-0	1.056 ± 0.016	8502.07 ± 401.39	0.407± 0.008
E2-0	1.104 ± 0.035	8363.48 ± 830.64	0.368± 0.032
E1-1	1.386 ± 0.089	5787.89 ± 809.50	0.254± 0.024
E2-1	1.445 ± 0.031	4219.68 ± 292.53	0.322± 0.017
E1-6	1.886 ± 0.054	1645.38 ± 133.00	0.373± 0.003
E2-6	1.916 ± 0.065	1674.64 ± 169.06	0.352± 0.012
E1-8	2.512 ± 0.112	587.44 ± 77.05	0.452± 0.019
E2-8	2.536 ± 0.278	743.33 ± 209.00	0.408± 0.014

La figura 3.44 muestra la relación entre densidad celular y tamaño de celda en donde se observa una relación inversamente proporcional la cual es de esperarse, a menores tamaños de celda la densidad es mayor y a mayores tamaños la densidad celular es menor. La figura 3.45 muestra la densidad específica en donde se observa una disminución cuando se añade 1 % de arcilla, pero conforme se aumenta el contenido de arcilla la densidad específica aumenta.

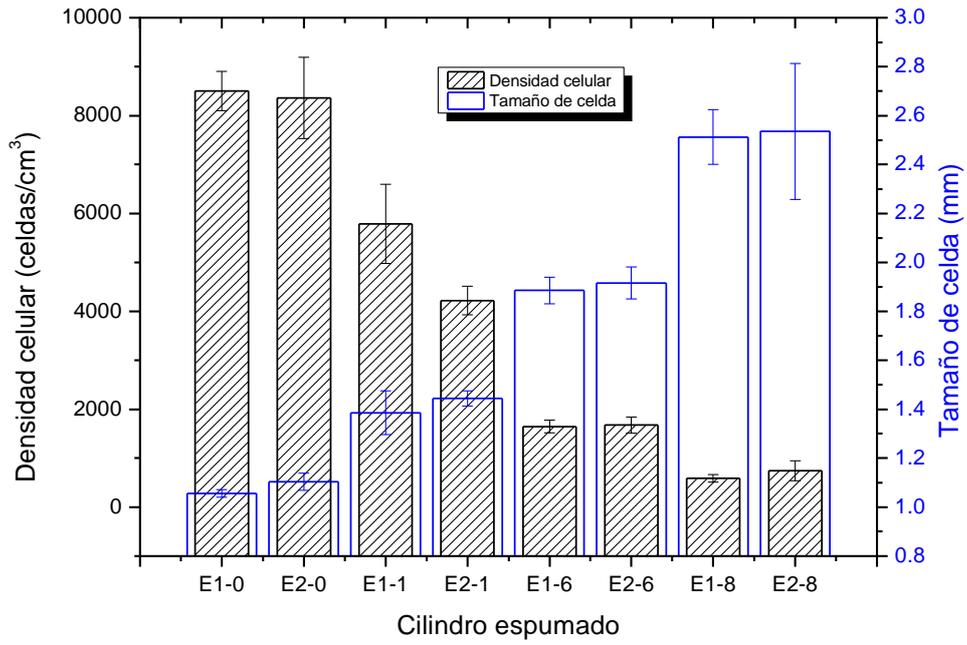


Figura 3.44. Gráfica de barras de la relación entre densidad celular y tamaño de celda.

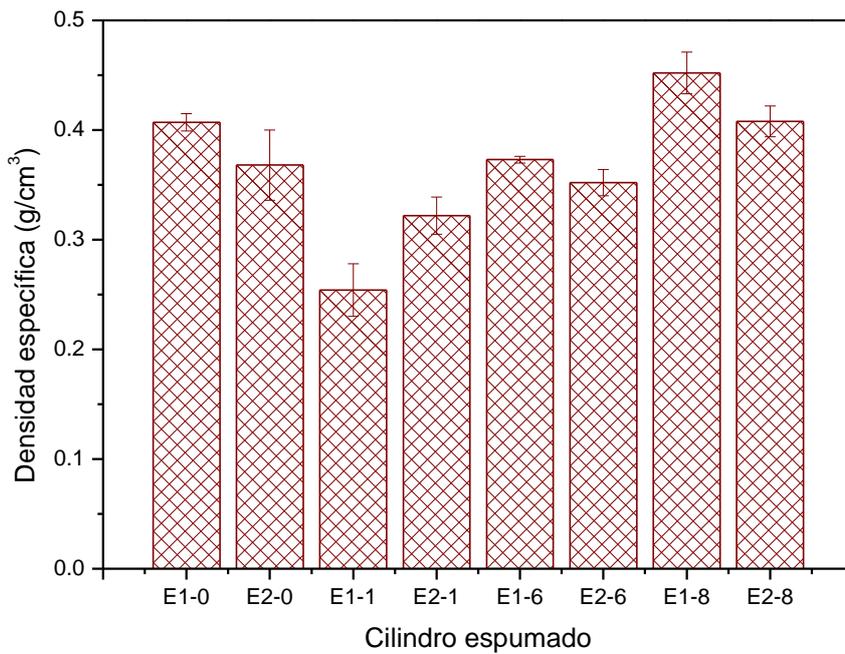


Figura 3.45. Gráfica de barras de densidad específica de los cilindros espumados a diferentes contenidos de arcilla.

3.6.1.1 Análisis micrográfico de la estructura celular para la determinación del colapso de celdas

La figura 3.46 muestra la fotografía de la espuma con 0 % de arcilla en donde se observa que las celdas han colapsado. El colapso se da entre 2 y 3 celdas uniéndolas.

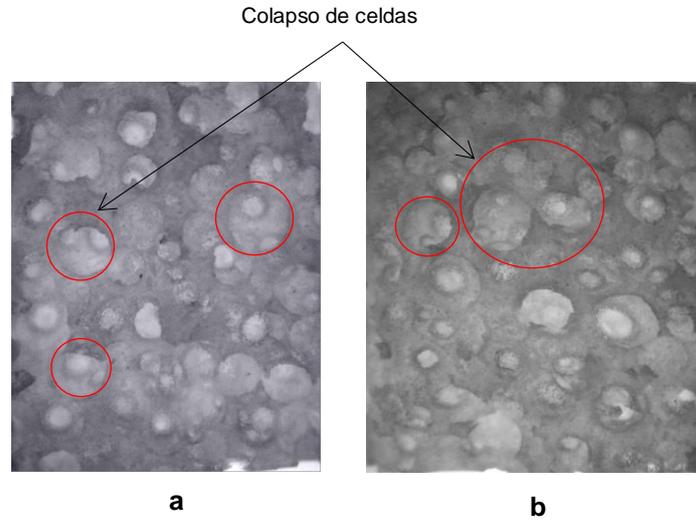


Figura 3.46. Fotografía de la espuma de PP con 0% de arcilla;
a) cilindro 1 b) cilindro 2.

La figura 3.47 muestra las fotografías de la espuma de PP con 1 % de arcilla, en donde se observa que el cilindro 2 presenta mayor número de colapsos que el cilindro 1. También se observa una reducción de la pared celular entre las celdas colapsadas con respecto a las espumas de PP con 0 % de arcilla.

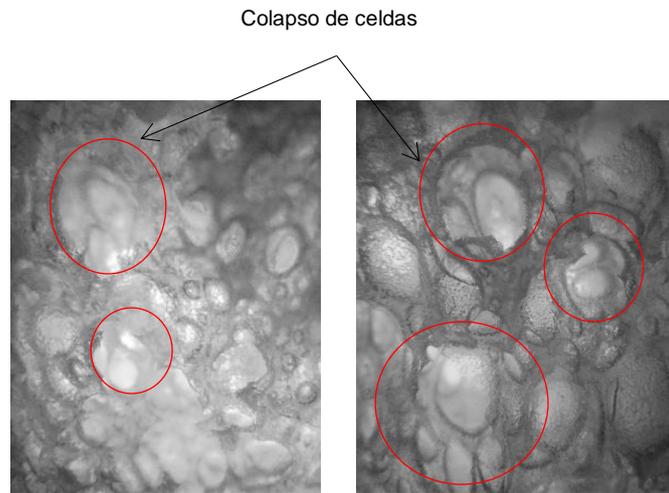


Figura 3.47. Fotografía de la espuma de PP con 1 % de arcilla;
a) cilindro 1 b) cilindro 2.

La figura 3.48 muestra el colapso de las celdas de la espuma con 6 % de arcilla, en donde se observa que el cilindro 2 presenta una estructura celular con celdas abiertas y el cilindro 1 presenta una celda en la que colapsan celdas más pequeñas, sin embargo las celdas de mayor tamaño no colapsan entre ellas.

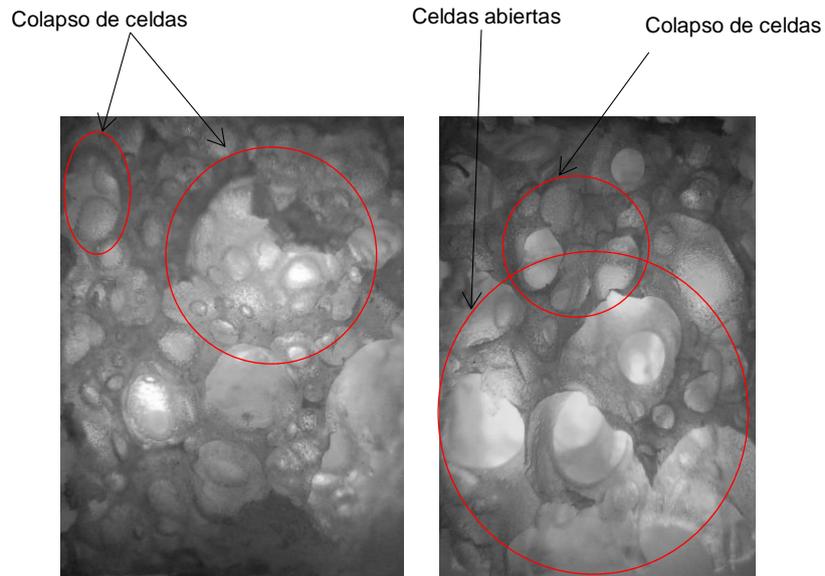


Figura 3.48. Fotografía de la espuma de PP con 6 % de arcilla;
a) cilindro 1 b) cilindro 2.

La figura 3.49 presenta las fotografías de la espuma de PP con 8 % de arcilla, en donde se observa una estructura celular con celdas cerradas ya que no presenta colapso de celdas. Las fotografías presentan unas zonas oscuras que se atribuye a la aglomeración de la arcilla, ya que en las imágenes anteriores no presenciaron dichas zonas.

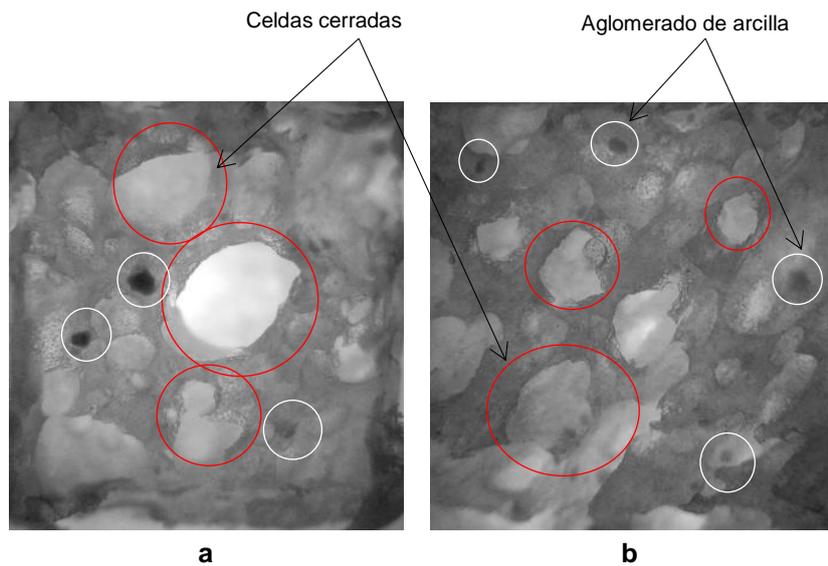


Figura 3.49. Fotografía de la espuma de PP con 8 % de arcilla;
a) cilindro 1 b) cilindro 2.

3.6.2 Ensayo a compresión de las espumas de PP/Pal

4 probetas para la prueba a compresión fueron cortadas de la sección mostrada en la figura 3.35 de cada cilindro espumado. La figura 3.50 muestra una probeta típica correspondiente a la probeta 4 del espumado E2-0.



Figura 3.50. Probeta 4 para compresión de la espuma E2-0 con 0 % de arcilla.

La figura 3.51 presenta la probeta 4 del cilindro 2 con 0 % de Paligorskita ensayada a compresión en donde se observa que el contorno no presenta desprendimientos de material o fisuras.



Figura 3.51. Probeta 4 del cilindro 2 con 0 % de Paligorskita ensayada a compresión.

La figura 3.52 presenta la probeta 2 del cilindro 1 con 1 % de arcilla. Se observa una mayor compactación por lo que el contorno genera un contorno curvo más definido que con 0 %. Aún no se aprecian fisuras o desprendimiento de material. Los orificios que se observan en la imagen los presentaba la probeta antes de ser ensayada.



Figura 3.52. Probeta 2 del cilindro 1 con 1 % de Paligorskita ensayada a compresión.

La figura 3.53 corresponde a la probeta 3 del cilindro 1 con 6 % de Paligorskita. Se observa en la imagen que la probeta contiene fisuras y fracturas en el contorno lo que indica que la presencia de la Paligorskita con 6 % vuelve más rígida a la espuma.



Figura 3.53. Probeta 3 del cilindro 1 con 6 % de Paligorskita ensayada a compresión.

La espuma con 8 % de Paligorskita sufre un daño mayor que las de 0, 1 y 6 % como se observa en la figura 3.54, que corresponde a la probeta 2 del cilindro 2, en donde se aprecia que el material prácticamente se “estalló” dejando grandes

canales en el contorno así como fisuras. Al igual que en las demás probetas no se observó desprendimiento de material.



Figura 3.54. Probeta 2 del cilindro 2 con 8 % de Paligorskita ensayada a compresión.

La presencia de la Paligorskita a altas concentraciones aumenta la rigidez del material conduciendo a una falla notoria y catastrófica. Esto se debe a que la densidad celular de la espuma disminuye con el aumento el contenido de arcilla, pero incrementa su densidad específica lo que indica que el PP se espuma menos.

Las curvas esfuerzo-deformación permiten determinar la resistencia y el módulo elástico de las espumas. Ya que el esfuerzo no disminuye, la resistencia se calculó a 10 % de deformación como lo establece la norma ASTM D 1621-00.

La figura 3.55 corresponde a las curvas esfuerzo-deformación de las probetas obtenidas de los cilindros espumados 1 y 2 con 0 % de arcilla. Se observan 3 regiones; la región elástica comprendida entre 0 y 8 % de deformación, la región plástica o de compactación de celdas está comprendida entre 8 y 25 % y la región de densificación de 25 hasta 53 % de deformación. El cilindro 2 presenta una disminución en la resistencia y módulo elástico con respecto a al cilindro espumado 1 esto se debe a que el cilindro 2 tiene menor densidad celular y específica como se observa en la tabla 3.20 de la sección 3.6.1.

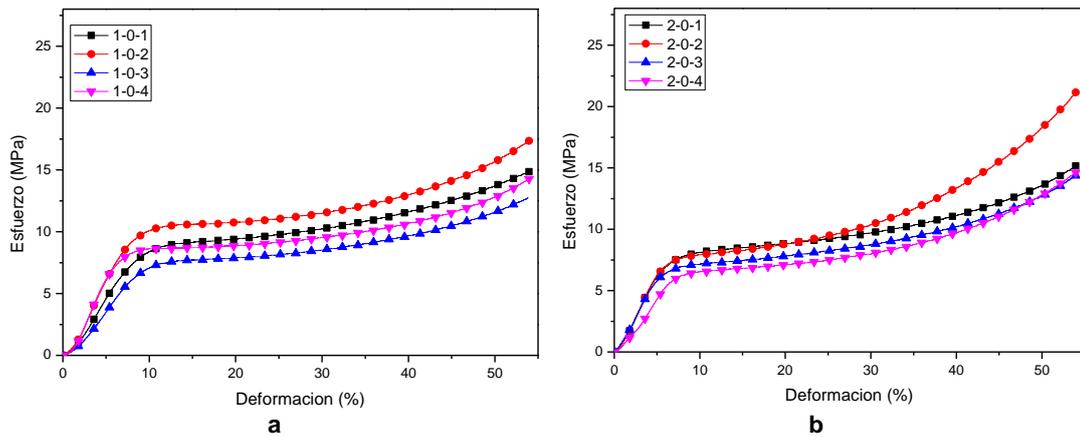


Figura 3.55. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 0 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.

La figura 3.56 corresponde a las curvas esfuerzo-deformación de las probetas obtenidas de los cilindros espumados 1 y 2 con 1 % de arcilla. La región elástica es la que está comprendida entre 0 y 7 % de deformación, la región plástica está comprendida entre 7 y 35 % lo que indica que esta espuma contenía mayor volumen libre que las espumas de PP sin Paligorskita, esto concuerda con disminución de la densidad específica en la tabla 3.20 de la sección 3.6.1 y la región de densificación de 35 hasta 53 %. La tabla 2 presenta los promedios de la resistencia y módulos elásticos, los cuales disminuyen cuando la espuma contiene 1 % de la arcilla. Esta disminución pudo ser causada por la disminución de la densidad específica y densidad celular en comparación con las espumas sin arcilla por tanto el PP está más espumado cuando contiene 1 % de arcilla que cuando no la contiene. A 1 % de arcilla esta funciona como agentes nucleantes permitiendo una buena distribución e uniformidad de las celdas, por lo que se puede decir que existió una buena dispersión de la arcilla a 150 rpm.

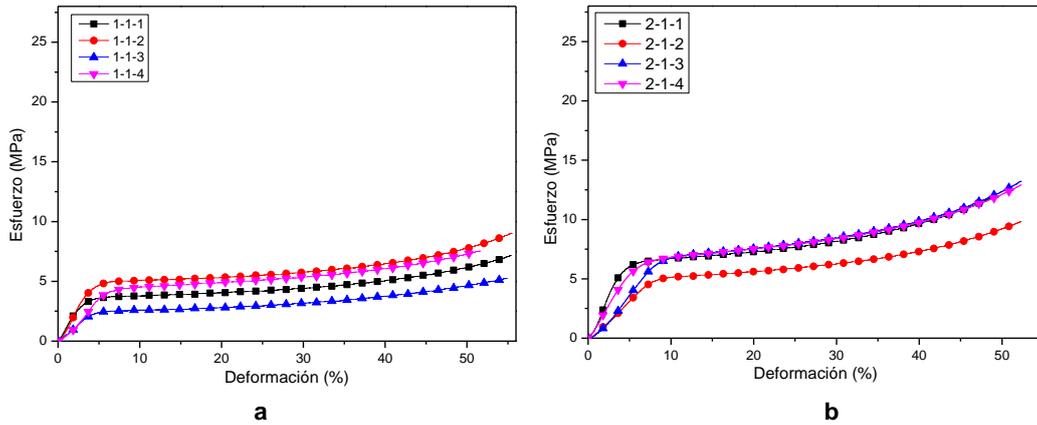


Figura 3.56. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 1 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.

La figura 3.57 corresponde a las curvas esfuerzo-deformación de las probetas obtenidas de los cilindros espumados 1 y 2 con 6 % de arcilla. La región elástica es la que está comprendida entre 0 y 6.5 % de deformación mostrando una disminución en comparación con las de 0 y 1 %, la región plástica está comprendida entre 6.5 y 21 % lo que indica que las celdas de la espuma colapsan más rápido que las de 0 y 1 %, esto se debe a que las celdas son de mayor tamaño y la densidad celular es baja por lo que la deformación que sufre la espuma en la zona de plástica es menor que en las espumas anteriores. La zona de densificación abarca entre 21 y 53 % sometiendo a la espuma a una mayor deformación en la región de densificación ocasionando que las probetas sufran fracturas y fisuras como se observa en la figura 3.53. La tabla 20 presenta los valores promedio de la resistencia y el módulo, se observa que estas propiedades aumentan, lo que indica que el 6 % de Paligorskita funciona como un refuerzo en la espuma de PP ya que la densidad específica promedio es de 0.3625 g/cm^3 y la del PP es de 0.3875 g/cm^3 siendo estas similares.

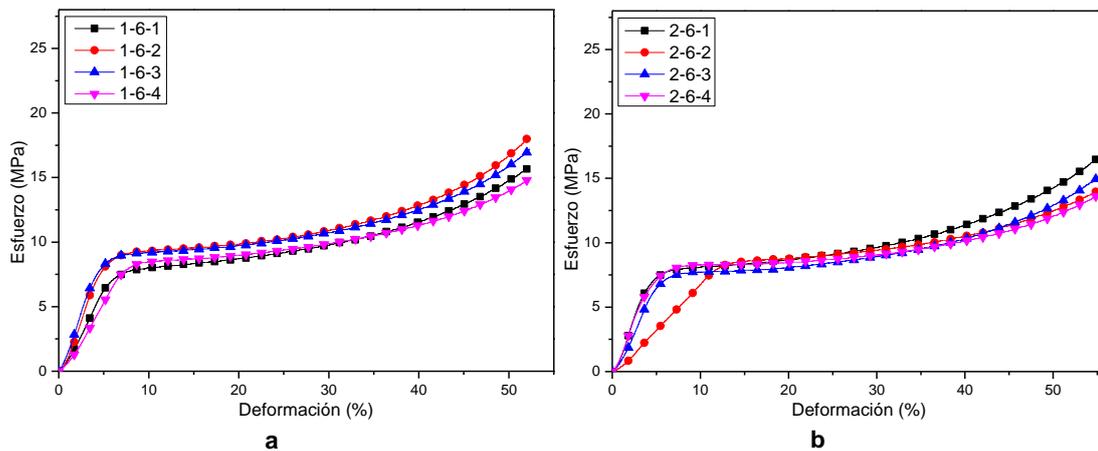


Figura 3.57. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 6 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.

La figura 3.58 corresponde a las curvas esfuerzo-deformación de las probetas obtenidas de los cilindros 1 y 2 espumados respectivamente con 8 % de arcilla. La región elástica es la que está comprendida entre 0 y 3.5 % de deformación, mostrando una disminución de aproximadamente el 50 % en comparación con la arcilla, demostrando que la espuma se está rigidizando además de que su resistencia aumenta. La región plástica está comprendida entre 3.5 y 18 %; las celdas empiezan a colapsar a valores bajos de deformación lo que concuerda con un mayor tamaño de celda (sección 3.6.1), sin embargo, la amplitud de intervalo en el que sufre una deformación plástica es igual al de 6 % de arcilla. La zona de densificación abarca entre 18 y 53 % por lo que las probetas con 8 % de arcilla están sometidas a una mayor deformación en la zona de densificación debido a que el daño es mayor que en las espumas con 0, 1 y 6 % de arcilla, tal y como se observa en la figura 3.54, la espuma prácticamente estalla. El aumento en el módulo y resistencia se debe a que el PP con 8 % de Paligorskita presenta una menor densidad celular (665 cel/cm^3 en promedio de los 2 cilindros) lo que indica que está menos espumado que las espumas de 0, 1, 6 % sin embargo, la densidad específica aumenta de 0.388 g/cm^3 de 0 % a 0.430 g/cm^3 , pero el aumento de la resistencia y el módulo elástico es más del 40 y 50 % respectivamente, demostrando que la presencia de la Paligorskita a 8 % refuerza a la espuma de PP.

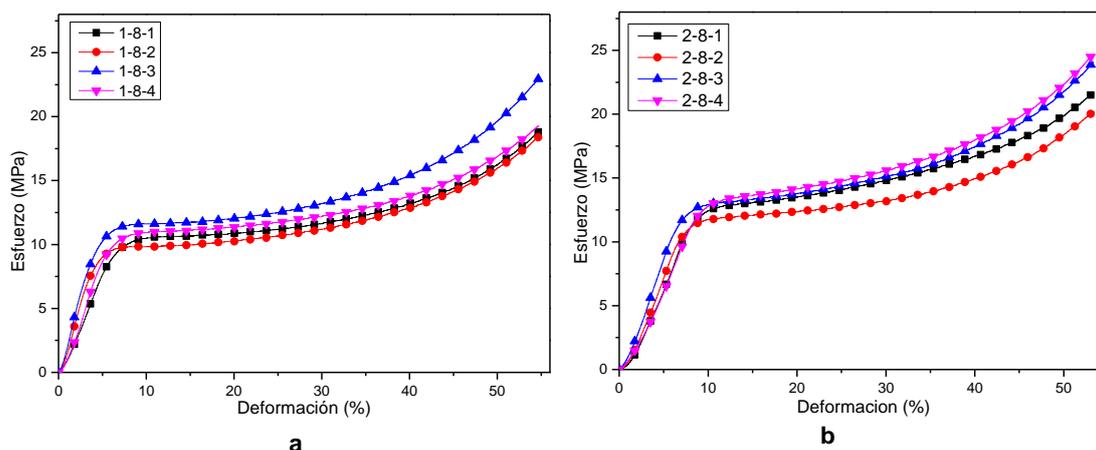


Figura 3.58. Curvas esfuerzo-deformación del cilindro espumado con 8 % de Paligorskita: a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.

La tabla 3.21 muestra los valores de la resistencia y módulo elástico de las espumas con diferentes concentraciones de Paligorskita; para determinar si los cambios son atribuibles a la presencia de la arcilla, es necesario realizar un análisis estadístico de un factor. Las figuras 3.59 y 3.60 muestran las gráficas de barras de la resistencia y módulo respectivamente de las espumas de PP/Pal. De 0 a 1 % de arcilla hay una disminución en ambas propiedades pero conforme se aumenta el contenido de arcilla la resistencia y el módulo aumentan.

Tabla 3.21 Promedios de la resistencia, y el módulo elástico de las curvas esfuerzo-deformación de las espumas de PP/Paligorskita.

Espumado.	Resistencia a 10 % de deformación (MPa)	Módulo elástico (MPa)
E1-0	8.82 ± 0.61	138.93 ± 16.64
E2-0	7.47 ± 0.37	135.98 ± 9.75
E1-1	4.01 ± 0.54	106.10 ± 16.33
E2-1	6.41 ± 0.42	118.06 ± 23.78
E1-6	8.76 ± 0.30	168.67 ± 19.84
E2-6	7.85 ± 0.24	163.26 ± 33.34
E1-8	10.75 ± 0.38	239.38 ± 23.48
E2-8	12.66 ± 0.30	175.57 ± 7.00

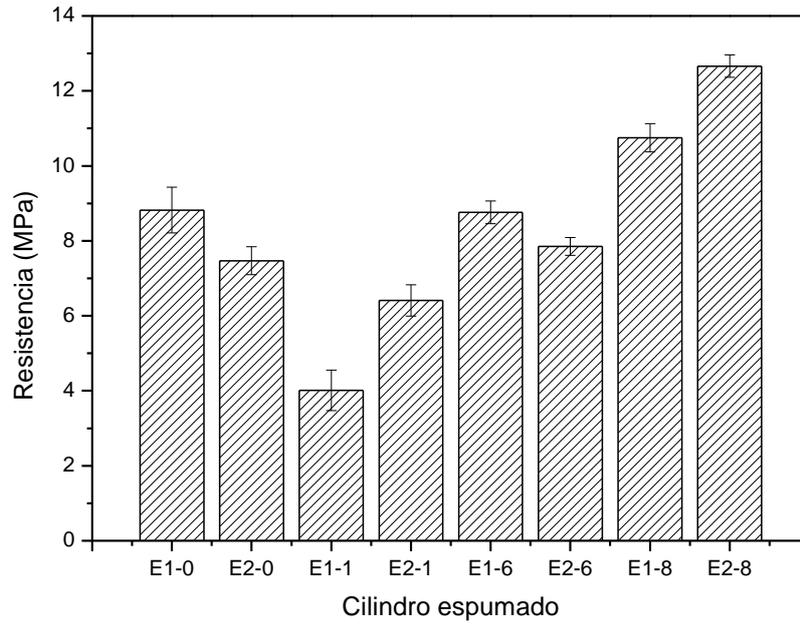


Figura 3.59. Gráfica de barras de Resistencia a 10 % de deformación de las espumas a diferentes formulaciones de arcilla.

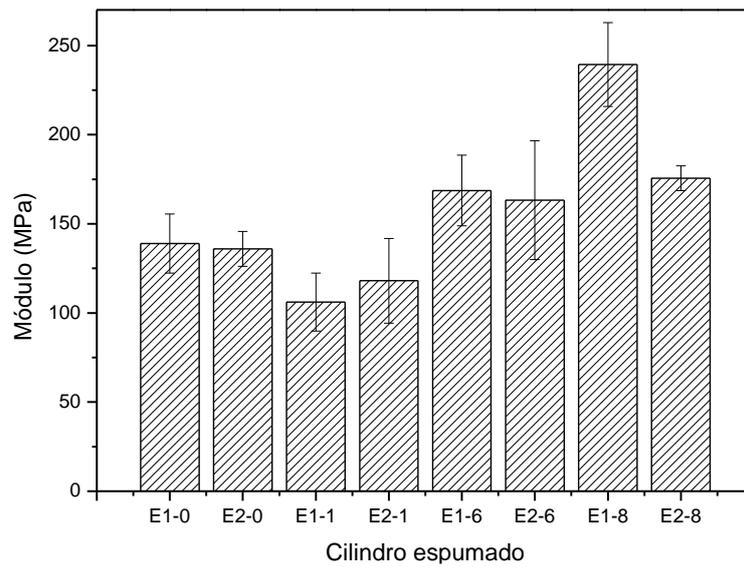


Figura 3.60. Gráfica de barras de módulo de las espumas a diferentes formulaciones de arcilla.

Remy Bouix *et al* estudió bajo cargas dinámicas la velocidad de deformación, la densidad relativa y el efecto de la estructura celular de un PP espumado; encontró que el aumento de la densidad conduce a un aumento de la resistencia a compresión. Observa un comportamiento lineal para densidades bajas (37-76

kg/m³) pero conforme aumenta la densidad, la resistencia a compresión presenta un comportamiento no lineal. Remy atribuye este aumento de densidad al aumento del espesor de las paredes celulares y por consiguiente aumenta la resistencia a compresión [51].

Las espumas con 8 % de arcilla presentan propiedades superiores que las que no contienen arcilla. Sin embargo, aun cuando no se midió el espesor de la pared celular de las espumas de PP/Pal, su densidad específica es similar a la de la espuma de PP, por lo que se atribuye el aumento de la resistencia a la presencia de la arcilla en la espuma.

3.6.3 Absorción de agua

Las probetas para la prueba de absorción se obtuvieron de la parte mostrada en la figura 3.35 de la sección 3.5. De La rodaja de 5.5 cm de longitud obtenida de la cual se cortaron 4 rodajas de 1 cm de espesor por cada cilindro espumado, por lo que se obtuvo un total de 32 probetas para la prueba de absorción.

Las espumas de PP con arcilla permanecieron sumergidas en el agua destilada por un tiempo total de 1000 h. Se tomaron pesos durante cortos intervalos de tiempo y posteriormente se fue prolongando la medición en horas, días y semanas. Los tiempos fueron 0, 0.5, 1, 2, 5, 17.5, 29.5, 41.5, 113.5, 187.5, 307.5, 499, 668, 812 y 1000 h. Las figuras de la 3.61 a la 3.66 presentan las fotografías de las espumas tomadas en un tiempo de 0, 307.5, 812 y 1000 h correspondientes a las imágenes a, b, c y d respectivamente, estas imágenes permiten observar el daño ocasionado por el agua. Las imágenes presentadas corresponden a la probeta 3 de cada cilindro. Las fotografías del cilindro 1 con 0 % de arcilla (E1-0) no se presentan ya que la curva de absorción es similar a su repetición (E2-0) por lo que se presenta únicamente el análisis del cilindro 2 con 0% de arcilla. Lo mismo ocurre con el cilindro espumado 2 con 8 % de arcilla (E2-8) en donde el cilindro analizado es el cilindro 1 con 8 % de arcilla (E1-8). En las imágenes se observa un cambio en la tonalidad debido a la presencia del agua, sin embargo, no se observa daño en la superficie de la espuma ni en los bordes sellados con silicón. Al final de la prueba el agua contenía un sobrenadante lo que indica que la probeta sufre daño, probablemente erosión ocasionada por el

agua, ya sea al silicón o al PP. El cambio de tonalidad en las espumas ocurrió en todas las probetas como se observan en las figuras. Esta tonalidad varía con respecto al tiempo de inmersión pero existen diversas causas que pueden ocasionar este cambio, como la presencia de agua en las espumas o la intensidad de luz que existía cuando se tomaron las fotografías.

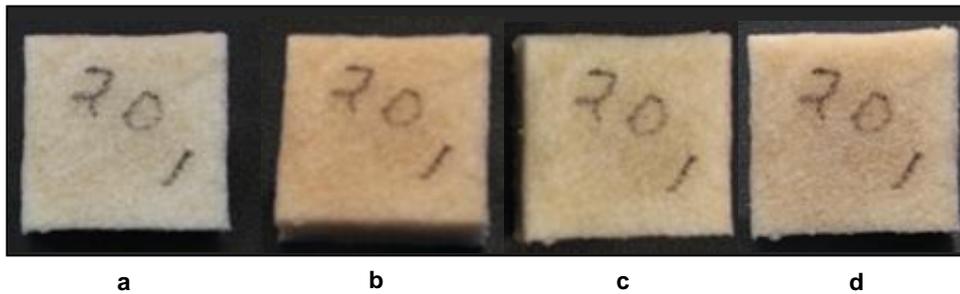


Figura 3.61. Fotografías de las espumas E2-0 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.

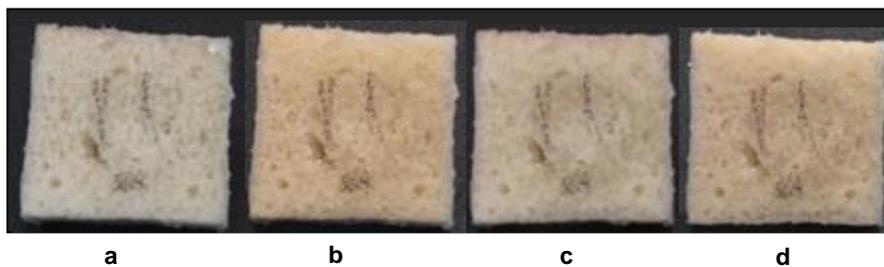


Figura 3.62. Fotografías de las espumas E1-1 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.

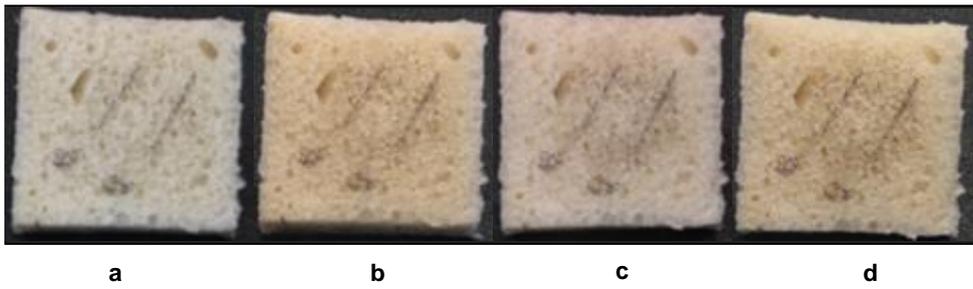


Figura 3.63. Fotografías de las espumas E2-1 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.

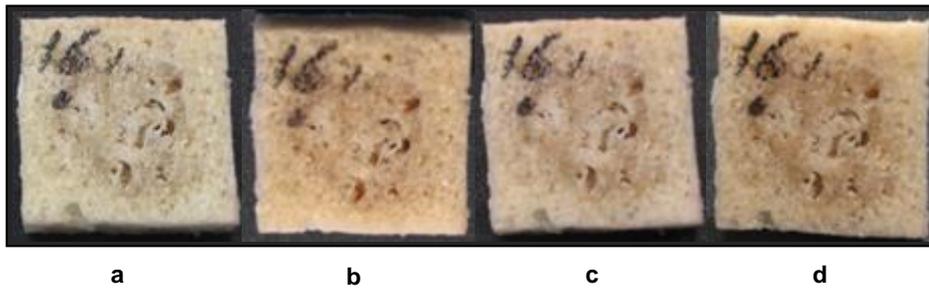


Figura 3.64. Fotografías de las espumas E1-6 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.

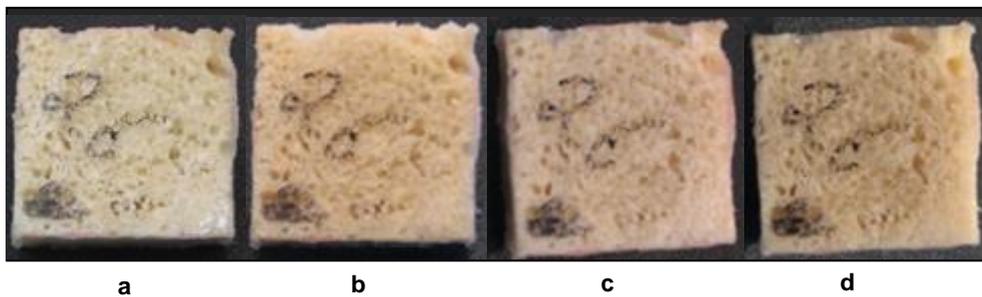


Figura 3.65. Fotografías de las espumas E2-6 muestra 3 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.

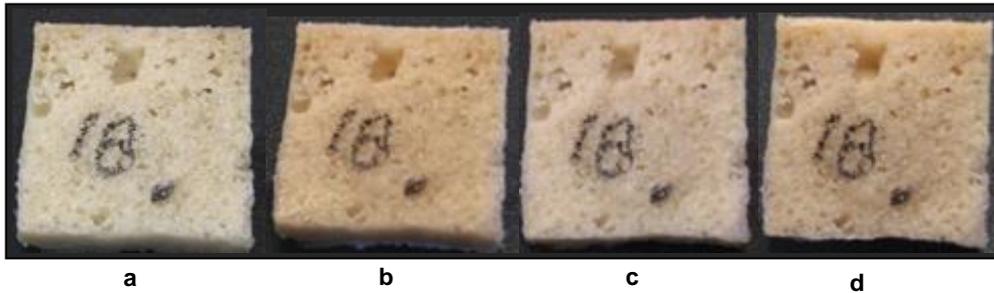


Figura 3.66. Fotografías de las espumas E1-8 muestra 1 en distintos tiempos de inmersión: a) 0 h, b) 300 h, c) 800 h y d) 1000 h.

Las figuras 3.67^a y 3.67^b presentan las gráficas promedio de la concentración de agua absorbida vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión (ecuación 2.3 de la sección 2.4.4.4) comparadas con el modelo de la segunda ley de Fick en una dimensión (ecuación 2.6 de la sección 2.4.4.4). La figura 3.67 corresponde a las probetas con 0 % de arcilla, las gráficas presentan comportamientos parecidos y se observa que el modelo se asemeja al comportamiento de absorción. La espuma sin arcilla tiene una absorción máxima alrededor del 18 % con respecto a su peso.

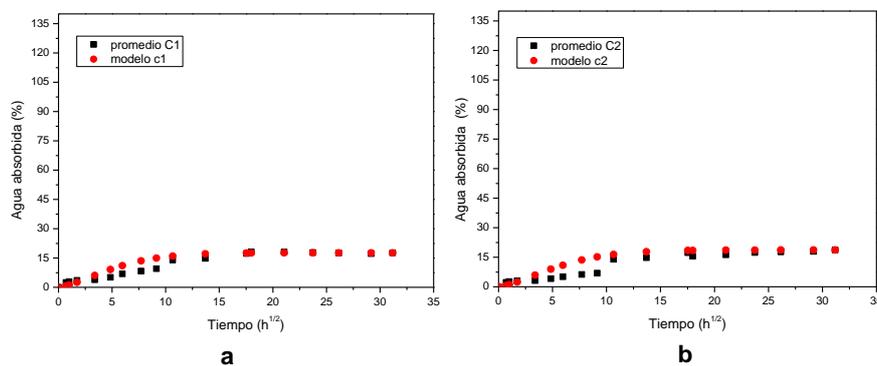


Figura 3.67. Gráfica del promedio de agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 0 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1, b) cilindro espumado 2.

La figura 3.68 presenta las gráficas experimentales promedio de concentración de agua absorbida vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión de las probetas con 1 % de arcilla comparada con el modelo de fick, el cual se asemeja al inicio

y al final de la curva experimental. La discontinuidad se debe a que la difusión se da en una dimensión y sobre un área de la sección transversal de la muestra sumergida, que está constituida por celdas representando una capa celular y que se apilan hasta alcanzar el espesor de la muestra, por tal motivo cuando el agua llega a una capa donde la mayoría de las celdas han colapsado e incluso son abiertas la difusión es más rápida y cuando llega a una capa que contiene en su mayoría celdas cerradas la difusión es lenta, debido a ello se presenta la discontinuidad en las curvas experimentales. Por otra parte, la espuma presenta una segunda absorción ocasionada por la presencia de la arcilla. La espuma con 1 % absorbe alrededor de 76.5 % de agua superando por 58 % a la espuma de solo PP. Las gráficas presentan una variabilidad entre ellas que está estrechamente relacionada con su estructura celular. El cilindro 1 presenta una densidad específica de 0.254 g/cm^3 que es menor al del cilindro 2 con 0.322 g/cm^3 , pero tiene un tamaño de celda menor y una densidad celular mayor (tabla 3.20 de la sección 3.5) por lo que se corrobora que el cilindro 1 está más espumado por lo que tiene más espacio vacío, ocasionando que sus propiedades mecánicas a compresión disminuyan (tabla 3.21 sección 3.6.2), pero permitiéndole absorber una mayor cantidad de agua.

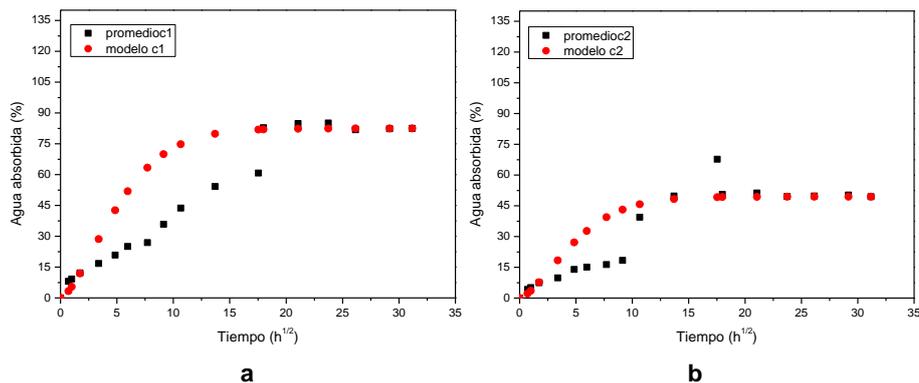


Figura 3.68. Gráfica del promedio de Agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 1 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1
b) cilindro espumado 2.

La figura 3.69 presenta las gráficas experimentales promedio de concentración de agua absorbida vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión de las probetas con 6 % de arcilla comparadas con el modelo. Nuevamente este se asemeja al inicio y al final de la curva experimental como en las de 1 % de arcilla. De igual

manera, presentan una discontinuidad en la absorción. Los valores de absorción máxima se presentan en la tabla 3.22, donde observa un margen grande de absorción entre cilindro 1 y 2 de las probetas con 6% de arcilla, mostrando 62 y 137 % de agua absorbida respectivamente, esto puede ser atribuido a que el cilindro 2 presenta una mayor cantidad de celdas abiertas que el cilindro 1 (figuras 3.40 y 41 de la sección 3.6.1), además el cilindro 1 presenta una distribución de tamaños de celda más homogéneo lo que le da una mayor densidad específica (tabla 3.20 sección 3.5) pero con una densidad celular parecida al cilindro 2, lo que condujo a mejores propiedades mecánicas pero menor absorción de agua. Las espumas con 6 % de arcilla presentaron también una mayor absorción que las espumas de solo PP.

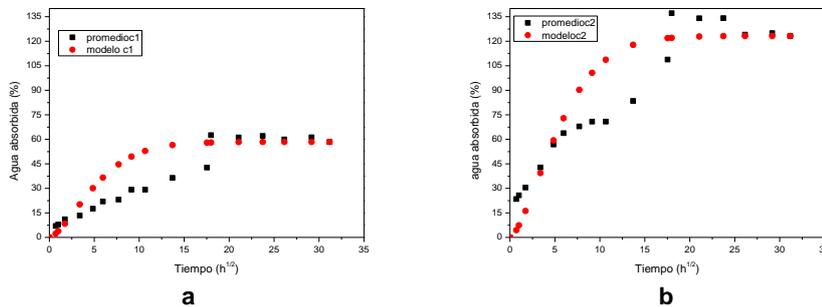


Figura 3.69. Gráfica del promedio Agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 6 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1
b) cilindro espumado 2.

La figura 3.70 presenta las gráficas experimentales promedio de concentración de agua absorbida vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión de las probetas con 8 % de arcilla y las comparada con el modelo que nuevamente se asemeja al inicio y al final de la curva como en las curvas anteriores, sin embargo, el comportamiento de absorción en ambos cilindros es similar, presentan una discontinuidad en la absorción. Los valores de absorción máxima están alrededor del 49 %, lo que implica una disminución en comparación con la de 1 y 6 %, sin embargo supera los niveles de absorción de la espuma de PP sin arcilla. La disminución se debe a que la espuma presenta en su mayoría celdas cerradas, una mayor densidad específica y una menor densidad celular (tabla 3.20 sección 3.6.1) ocasionada por una mala dispersión provocando la

aglomeración de la arcilla (figura 3.49 sección 3.6.1.1), sin embargo, tiene las mejores propiedades a compresión.

En la mayoría de las curvas alrededor de las 400 h ($20 \text{ h}^{1/2}$) de estar sumergidos las probetas presentan una disminución en la absorción esta disminución se debe a la pérdida de material ya sea el PP o el sello de silicón en los bordes, dando indicios de que a ese tiempo el material se empieza a degradar o erosionar.

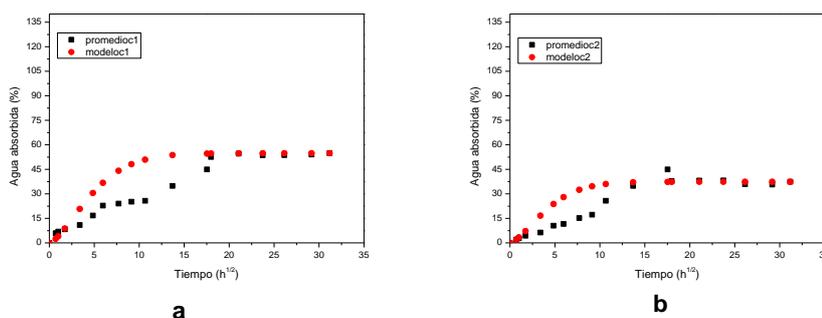


Figura 3.70. Gráfica del promedio de Agua absorbida vs tiempo de inmersión de la espuma con 8 % de Paligorskita. a) cilindro espumado 1
b) cilindro espumado 2.

La tabla 3.22 presenta los valores de absorción máxima y coeficiente de difusión estimado para el modelo de Fick (sección 2.4.4.4).

Tabla 3.22 Coeficiente de difusión y cantidad de agua absorbida de las espumas con diferentes formulaciones de arcilla.

Espumado	D (mm^2/h)	M máxima (%)
1-0	0.1952 ± 00	18.09 ± 1.92
2-0	0.1729 ± 0.015	18.66 ± 1.45
1-1	0.1955 ± 0.018	85.11 ± 5.02
2-1	0.2102 ± 0.051	67.74 ± 0.54
1-6	0.1961 ± 0.008	62.06 ± 2.05
2-6	0.1713 ± 0.004	137.17 ± 0.18
1-8	0.2291 ± 0.003	54.08 ± 9.54
2-8	0.2991 ± 0.021	54.94 ± 0.50

A. Ladhari *et al* [20], investigaron la absorción de agua en un nanomaterial compuesto de PP reforzado con arcilla, en donde encontró que la presencia de la arcilla mejora las propiedades mecánicas a tensión, de igual manera encontró

que la presencia de las partículas de arcilla promueven la difusión del agua ya que la arcilla y el agente de acoplamiento son más hidrofílicos que la matriz de PP. Aouatef también dice que las arcillas promueven la creación de microesferas en la matriz de PP acelerando la difusión de las moléculas de agua [20].

Las espumas de PP/Pal también presentan este comportamiento, pero además de la presencia de la arcilla, existen otros parámetros que permiten la difusión del agua a mayor velocidad, por ejemplo la estructura celular de pared (cerrada o abierta).

3.7 resultado del Análisis estadístico ANOVA de un factor para la caracterización de las espumas de PP/Pal

El análisis de ANOVA de un solo factor se realizó con ayuda de programa Minitab arrojando como resultado la tabla de ANOVA para la caracterización del tamaño de celda, densidad celular, densidad específica, compresión de la espuma y absorción de agua.

3.7.1 Tamaño de celda, densidad celular y específica

Las tablas 3.23, 3.24 y 3.25 presentan los grados de libertad (GL), la suma de cuadrados (SC), el cuadrado medio (CM), la distribución normal (F) y el nivel de significancia menor que rechaza la hipótesis nula (P). La presencia de la arcilla ejerce un efecto significativo en el tamaño de celda, densidad celular y densidad específica con valores de P de 0.000, 0.001 y 0.049 respectivamente.

El efecto de la Paligorskita sobre el tamaño de celda se observa en la gráfica de la figura 3.71; conforme aumenta el contenido de Paligorskita, el tamaño de celda aumenta, ya que la arcilla actúa como agente nucleante. El aumento de arcilla implica una mayor dificultad de dispersión por lo que los aglomerados de arcilla son más propensos a presentarse, mientras mayor sea el tamaño de la impureza mayor será el tamaño de la celda permitiendo que se generen menor cantidad de celdas y de mayor tamaño.

Tabla 3.23 Análisis ANOVA de contenido de arcilla vs tamaño de celda.

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Arcilla	3	2.361599	0.787200	885.02	0.000
Error	4	0.003558	0.000889		
Total	7	2.365157			

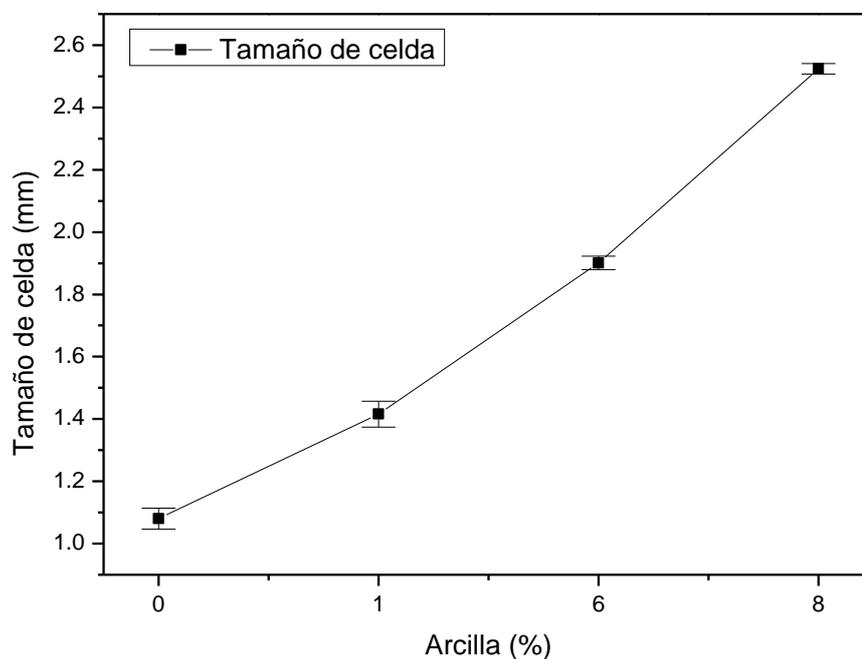


Figura 3.71. Gráfica de arcilla vs tamaño de celda.

La figura 3.72 presenta la gráfica de contenido de arcilla vs densidad celular, en donde se observa un comportamiento inverso al tamaño de celda, ya que la presencia de la Paligorskita disminuye la densidad celular lo que concuerda con el “mayor” tamaño de celda en la espuma.

Tabla 3.24 Análisis ANOVA de contenido de arcilla vs densidad celular.

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Arcilla	3	74476244	24825415	79.33	0.001
Error	4	1251827	312957		
Total	7	75728071			

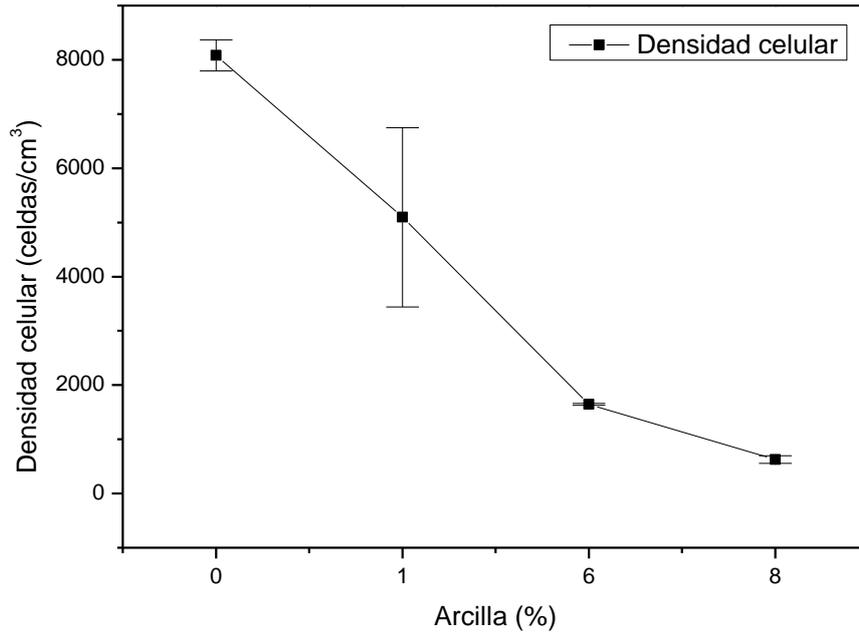


Figura 3.72. Gráfica de arcilla vs Densidad celular.

La figura 3.73 presenta la gráfica de contenido de arcilla vs densidad específica. Se observa que a 1 % de Paligorskita la densidad específica disminuye, lo que indica que el PP se ha espumado más que la espuma de solo PP y conforme se va aumentando la concentración de Paligorskita la densidad de la espuma también aumenta.

A 6 % de Paligorskita la densidad específica se aproxima a la de solo PP espumado, sin embargo, tiene una menor densidad celular. Este aumento de densidad es atribuido a la presencia de la Paligorskita, lo cual es corroborado cuando observamos la espuma con 8 %. El aumento de la densidad significa que a altas concentraciones de Paligorskita el PP no se espuma a mayor velocidad y el aumento en el tamaño de celda se debe a una mala dispersión generada por aglomerados de Paligorskita, ocasionando que existan centros nucleantes de mayor tamaño lo que genera el crecimiento de una celda relativamente más grande.

Tabla 3.25 Análisis ANOVA de arcilla contra densidad específica.

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Arcilla	3	0.02130	0.00710	6.67	0.049
Error	4	0.00426	0.00107		
Total	7	0.02556			

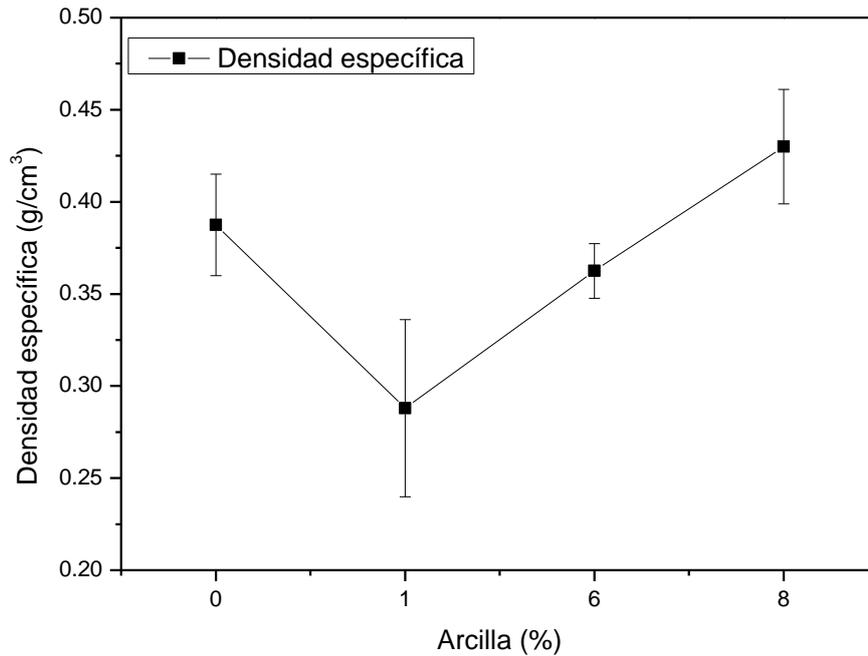


Figura 3.73. Grafica de arcilla vs densidad específica.

3.7.2 Compresión

La tabla 3.26 presenta el análisis para contenido de arcilla vs resistencia en donde observamos un valor de significancia de 0.028 lo que indica que la arcilla si es un factor significativo para la resistencia.

La figura 3.74 presenta la gráfica contenido de arcilla vs resistencia, en donde se observa una disminución cuando se usa 1 % de arcilla pero conforme se aumenta el contenido de arcilla también aumenta la resistencia, superando al de solo PP cuando la espuma contiene 8 % de arcilla.

Tabla 3.26 Análisis de ANOVA de contenido de arcilla vs resistencia.

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Arcilla (%)	3	42.30	14.10	9.33	0.028
Error	4	6.04	1.51		
Total	7	48.34			

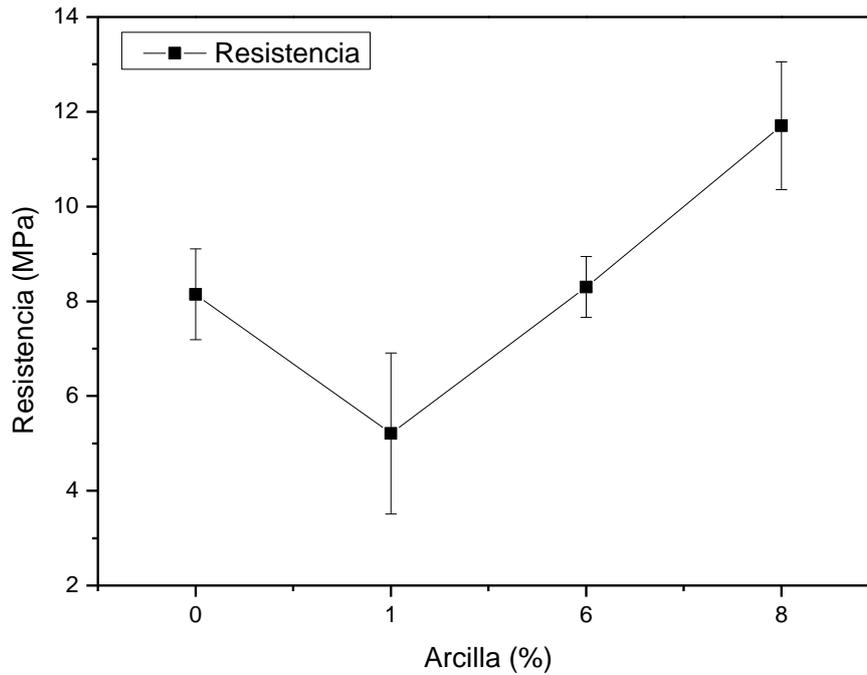


Figura 3.74. Gráfica de contenido de arcilla vs resistencia.

El análisis de ANOVA para contenido de arcilla vs módulo se presenta en la tabla 3.27 y se observa que la arcilla es un factor significativo, ya que presenta un valor de significancia de 0.050.

La figura 3.75 presenta la gráfica contenido de arcilla vs módulo en donde se observa la misma tendencia que en el esfuerzo máximo. Una disminución en el módulo a 1 % de arcilla, sin embargo, conforme aumenta el contenido de arcilla, la espuma se vuelve más rígida.

Tabla 3.27 Análisis de ANOVA de contenido de arcilla vs módulo elástico.

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Arcilla (%)	3	10043	3348	6.30	0.050
Error	4	2126	531		
Total	7	12169			

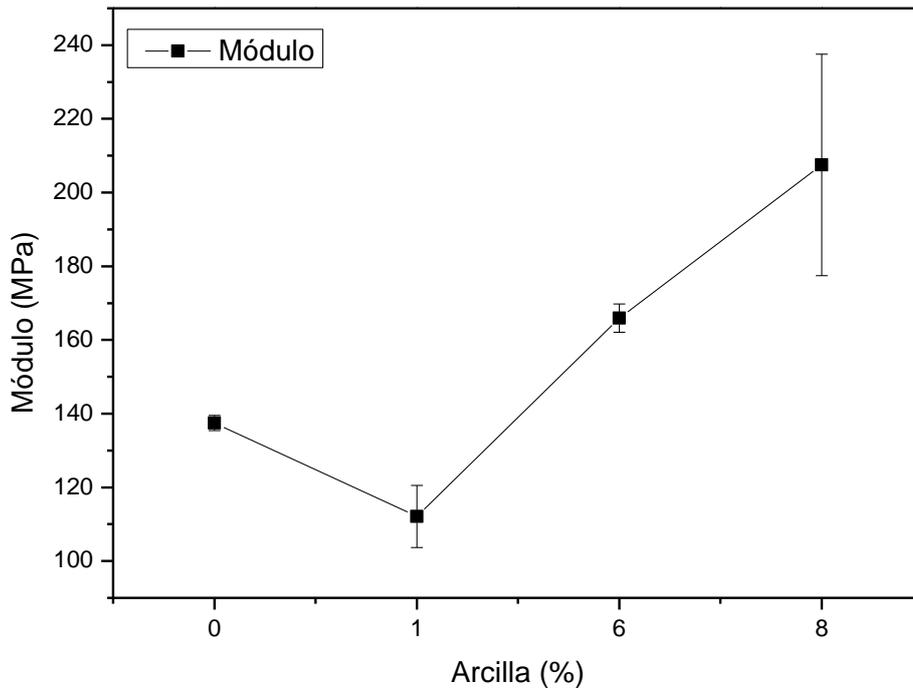


Figura 3.75. Gráfica de contenido de arcilla vs módulo elástico.

El comportamiento de la gráfica de resistencia y módulo se asemejan a la gráfica de densidad específica por lo que se puede decir que existe una estrecha relación entre la densidad específica de la espuma y las propiedades mecánicas a compresión siendo estas directamente proporcionales.

3.7.3 Absorción de agua

La figura 3.76 presenta la gráfica de arcilla vs absorción máxima de agua. En la gráfica se observa un aumento en la absorción con 1 % de arcilla. A 6 % la absorción es mayor que 1 % de arcilla sin embargo la desviación estándar es tan grande que abarca hasta los valores de absorción de 1 %. A 8 % de arcilla la absorción disminuye quedando los valores cerca de la desviación estándar de 6 %. El análisis estadístico para absorción de agua no es confiable ya que el número de muestras es limitado (resultados de solo de dos cilindros) por lo que 6 % de arcilla debe de estudiarse más para tener control en su procesamiento y así el error experimental disminuya.

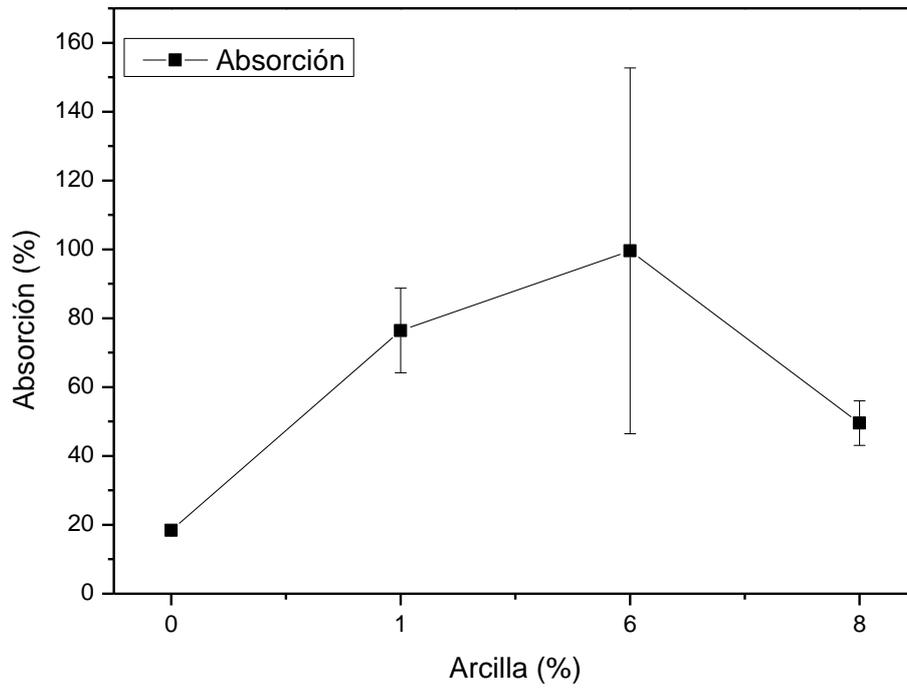


Figura 3.76. Grafica de arcilla vs absorción máxima de agua.

CONCLUSIÓN

Las tres regiones que caracterizan un espectro de infrarrojo de Paligorskita pura, se presentaron en la Paligorskita estudiada. Los distintos pasos del proceso de purificación no afectaron a la arcilla ya que las bandas características permanecen. De igual manera el estudio de FTIR indica que los reactivos añadidos en cada paso fueron eliminados mediante los lavados y centrifugados del material.

De acuerdo a las imágenes de MEB la purificación de la arcilla no generó un cambio morfológico en ella y conserva su aspecto fibrilar, corroborando los resultados del FTIR.

El análisis estadístico de la densidad celular de la espuma de PP demuestra que la interacción de los 4 factores de procesamiento si son significativos y que el contenido de PPma no lo es, sin embargo, la velocidad de extrusión es el factor que más afecta la estructura celular de la espuma de PP; la velocidad de extrusión es inversamente proporcional a la densidad celular, es decir que a mayor velocidad la densidad celular disminuye. El análisis de los resultados condujo a la selección de una fórmula que genera espumas con alta densidad celular y a una velocidad de extrusión relativamente alta.

La presencia de la Paligorskita aumenta el tamaño de celda y disminuye la densidad celular en la espuma de PP cuando esta es generada en una cámara de expansión cerrada y bajo presión constante ejercida por el resorte. la cámara de expansión permite seleccionar el grado de expansión que se desee por lo que las espumas generadas comparten el mismo volumen de expansión y no el tiempo de inyección del material común mente reportados, ya que la presión dentro de la cámara es factor que modifica la estructura celular por lo que se decidió mantenerlo constante.

A bajas concentraciones la Paligorskita acelera la formación de la espuma conduciendo a densidades específicas bajas, sin embargo, con forme aumenta el contenido de arcilla, la densidad aumenta.

La presencia de la Paligorskita a bajas concentraciones disminuye la resistencia del PP espumado, pero conforme se aumenta en contenido la resistencia

aumenta, indicando que la arcilla actúa como un agente de refuerzo en la espuma a altas concentraciones.

La absorción de agua de un PP espumado aumenta con la presencia de la Paligorskita permitiendo que el PP adquiera propiedades hidrofílicas. A 1 % de arcilla la espuma de PP absorbe más del 75 % de agua debido a una buena dispersión de la arcilla permitiendo obtener celdas homogéneas e uniformemente distribuidas e interconectadas entre ellas. Con 6 % de arcilla, la espuma alcanza niveles de absorción de agua por arriba del 60 % e incluso llegando a superar el 100 %; las espumas presentaron el mismo tamaño de celda pero la estructura celular varió entre ellas. Una muestra generó celdas interconectadas y la otra celdas abiertas. Las propiedades de absorción de agua disminuyen a altas concentraciones de arcilla (8 %) respecto a las demás formulaciones, lo cual fue ocasionado por la aglomeración de la de la arcilla lo que generó celdas cerradas y de mayor tamaño, sin embargo, la capacidad de absorción de agua de la espuma de PP aun es alta (50 %).

El análisis estadístico de los resultados de la caracterización de la espuma PP/Pal indicó que la arcilla es significativa cuando es contemplada en la extrusión del PP espumado, arrojando valores de significancia menores e igual 0.05 para el tamaño de celda, densidad celular y específica y en las propiedades mecánicas a compresión.

Por último el trabajo realizado permitió la generación de una espuma mediante un solo proceso de extrusión con buenas propiedades mecánicas superiores a las espumas de PP, como resultado de una buena dispersión de la arcilla y al mismo tiempo se le otorgó propiedades hidrofílicas.

Debido a que el presente trabajo es la parte inicial de una gran investigación se tiene como trabajo a futuro mejorar el dado de extrusión y la cámara de expansión. De igual manera se pretende silanizar la arcilla y medir qué efectos tiene en la estructura celular, en su resistencia a compresión y en las propiedades de absorción de agua y otras sustancias (pesticidas) cuando se extruyen a presión contante y a tiempo de inyección constante. Esto representará una utilidad innovadora al PP y a la Paligorskita además de las ya conocidas. De

igual manera se pretende realizar pruebas para emplear esta espuma como sustituto de tierra.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I.R. Jaramillo. “Las arcillas: barro, creación, vida y arte”. Departamanto de biología de la división de ciencias biológicas y de la salud, UAM-I, *ContactoS* **36** (2000) 24-32.
- [2] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. “A review on polymer–layered silicate nanocomposites”. *Progress in Polymer Science* **33** (2008) 1119–1198.
- [3] E. García Romero, M. Suárez Barrios. “Las arcillas: propiedades y usos”. s/Ed, Madrid, España (2010) 1-25.
- [4] D.L. Rowell. “Soil science: Methods and applications”. Addison Wesley Longman Limited, England (1997) 17-28.
- [5] B. Velde, “Introduction to clay minerals”. Chapman & Hall, London (1992) 385-386
- [6] R.L. Frost, G.A. Cash, J.T. Kloprogge. “Rocky Mountain leather, sepiolite and attapulgite — an infrared emission spectroscopic study”. *Vibrational Spectroscopy* **16** (1998) 173–184.
- [7] Y.C. Ke, P. Stroeve, “Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites”. First edition, Elsevier, Holland (2005) 3-29, 70-115.
- [8] M. Sauceau *et al.* “New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide”. *Progress in Polymer Science* **36** (2011) 749–766.
- [9] M. Beltran, A. Marcilla. “Tecnología de polímeros, Procesado y propiedades. Ed.; Universidad de Alicante, España, 2012, 103-139.
- [10] S.T. Lee, C.B. Park, N.S. Ramesh. “Polymeric Foams: Science and Technology.” USA, New Jersey, (2006) 30-60.
- [11] F.J. Sempere. “Estudio de los procesos de reticulado espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE métodos sintéticos”. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. (2002) 28-37.
- [12] C. Saiz-Arroyo, M. A. Rodríguez, J. I. Velasco. “Influence of foaming process on the structure–properties relationship of foamed LDPE/silica nanocomposites”. *Composites: Part B* **48** (2013) 40–50.
- [13] L.J. Gibson, M.F. Ashby. “Cellular solid, structure and properties”, second edition, CRC. USA (1997) 4-5, 16-25.

- [14] D. Eaves. "Handbook of polymer foams". Rapra Technology Limited, UK, (2004) 1-33.
- [15] A.H. Landrock. "Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications". Noyes. Unites States (1995) 221-245.
- [16] L. James, Z. Changchun, C. Xia, H. Xiangming, S. Jiong, X. Guojun. "Polimer nanocomposites foams". *Composites Science and Technology* **65** (2005) 2344–2363.
- [17] C.A. Harper. "Handbook of plastics elastomers & composites". McGraw-Hill, Massachusetts, (2004) 66.
- [18] D. Klempner, K.C. Frisch, editors. "Handbook of polymeric foams and foam technology" Hanser, USA, (2004) 136, 457-475.
- [19] T.M. Navarro, "Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea" Memoria de tesis en Ciencias-Especialidad Ingeniería Química por la Universidad Politécnica de Catalunya (2005).
- [20] A. Ladhari, H.B. Daly, H. Belhadjsalah. "Investigation of water absorption in clay reinforced polypropylene nanocomposites". *Polymer degradation and stability* **95** (2010) 429-439.
- [21] C.A. Harper. "Modern plastics handbook". McGraw-Hill, New York, (1999) 419-423.
- [22] C.A. Harper. "Plastics materials and processes a concise encyclopedia". John Wiley & Sons, New Jersey, (2003) 59-61.
- [23] R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth. "Polymer layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials". *Applied Clay Science* **15** (1999) 67–92
- [24] M. Wiboon. "Realisation de nanocomposites polypropylene/argile par extrusion bivi". Docteur theses. Sciences Fondamentales et Appliquees. Paris, Francia (2006).
- [25] J. Liu, W.J. Boo, A. Clearfield, H.J. Sue. "Intercalation and Exfoliation: A Review on Morphology of Polymer Nanocomposites Reinforced by Inorganic Layer Structures". *Materials and Manufacturing Processes* **21** (2006) 143–151.
- [26] J.G. Lyons, H. Holehonnur. "The incorporation of an organically modified layered silicate in monolithic polymeric matrices produced using hot melt extrusion". *Materials Chemistry and Physics* **103** (2007) 419-426
- [27] Y. Tang, Y. Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, W. Fan, "Preparation of poly(propylene)/clay layered nanocomposites by melt intercalation from pristine

montmorillonite (MMT)". *Polymers for Advanced Technologies* **14** (2003), 733-737.

[28] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais. "Poly(lactic acid)/Organoclay Nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam Processing. *Journal of Polymer Science* **43** (2005) 689–698.

[29] M.C. Guo, M.C. Heuzey, P.J. Carreau. "Cell Structure and Dynamic Properties of Injection Molded Polypropylene Foams". *Polymer engineering and science* **10** (2007) 1070-1081.

[30] Z.B. Xu, W.W. Kong, M.X. Zhou, M. Peng. "Effect of Surface Modification of Montmorillonite on the Properties of Rigid Polyurethane Foam Composites". *Chinese Journal of Polymer Science* **28** (2010) 615–624.

[31] N. Sarier, E. Onder. "Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams". *Thermochimica Acta* **510** (2010) 113-121.

[32] J.M. Yeh, K.C. Chang, C.W. Peng. "Effect of dispersion capability of organoclay on cellular structure and physical properties of PMMA/clay nanocomposite foams". *Materials Chemistry and Physics* **115** (2009) 744-750.

[33] S.Y. Lee, M.A. Hanna. "Preparation and Characterization of Tapioca Starch Poly(lactic acid)-Cloisite NA1 Nanocomposite Foams". *Journal of Applied Polymer Science* **110** (2008) 2337–2344.

[34] R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-Lainez, S. Mourad. "Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes". *Composites Science and Technology* **69** (2009) 1564-1569.

[35] Y. Cai, J. Xue. "A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites". *Spectrochimica Acta Part A* **66** (2007) 282–288.

[36] B. Duncan, J. Urquhart, S. Roberts. "Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers". National Physical Laboratory. (2005) 1-41.

[37] G. baschek, G. Hartwing, F. Zahradnik. "Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures". *Polymer* **40** (1999) 3433–3441

[38] J. Crank. "The mathematics of diffusion". Oxford university (1975) 44-103.

[39] ASTM D 3576-98. "Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics". West Conshohocken (PA): ASTM International; 1999.

- [40] Y. Guo, N. Hossieny, R. Chu, C.B. Park, N. Zhou. "Critical processing parameters for foamed bead manufacturing in a lab-scale autoclave system". *Chemical Engineering Journal* **214** (2013) 180–188.
- [41] ASTM D 1621. "Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics". West Conshohocken (PA): ASTM International; 2000.
- [42] ASTM D 570-98. "Standard Test Method for Water Absorption of Plastics". West Conshohocken (PA): ASTM International; 1999.
- [43] C. Shen, G.S. Springer, editor. "Environmental effects on composite materials". Vol. 1, Westport: Technomic Publishing Co. United States (1988) 15.
- [44] F. Avilés, M. Aguilar-Montero. "Moisture Absorption in Foam-Cored Composite Sandwich Structures". *Polymer Composites* **21** (2010) 714 - 722.
- [45] B. boucham, A. Chateauneuf. "An Uncertainty Method for Moisture Concentration Assessment in Composite Material Plates T300/5208 under Hygrothermal Conditions Effects". *Turkish J. Eng. Env. Sci.* **32** (2008) 253–263.
- [46] J. Madejova, P. Komadel. "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods". *Clays and Clay Minerals* **49** (2001), 410–432.
- [47] S. Wong. "Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Injection Molded Thermoplastic Polyolefin (TPO) Cellular Foams". *Macromolecular materials a engineering* **293** (2008) 605–613,
- [48] L. Sorrentino, M. Aurilia, S. Iannace. "Effects of thermoforming on the cell Morphology of a thermoplastic core". Institute for Composite and Biomedical Materials - National Research Council of Italy (AÑO) 1-8.
- [49] S. Bhattacharya, R.K. Gupta, M. Jollands, S.N. Bhattacharya. "Foaming Behavior of High-Melt Strength Polypropylene/Clay Nanocomposites". *Polymer engineering and science* **49** (2009) 2070-2074.
- [50] G. Harikrishnan, T. Umasankar Patro, D. V. Khakhar. "Polyurethane Foam-Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers". *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 7126-7134.
- [51] R. Bouix, P. Viot, J.L. Lataillade. "Polypropylene foam behavior under dynamic loadings: Strain rate, density and microstructure effects". *International Journal of Impact Engineering* **36** (2009) 329–342.