

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN A.C.

# **POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

# Estudio de la cinética de absorción de agua en espumas de polipropileno reforzadas con nanoarcillas de paligorskita

Tesis que presenta:

Rubén Rangel Pérez Matú

En opción al título de Doctor en Ciencias (Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán a 8 de octubre de 2019

## CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



#### RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Rubén Rangel Pérez Matú titulado "Estudio de la cinética de absorción de agua en espumas de polipropileno reforzadas con nanoarcillas de paligorskita", fue realizado en la Unidad de Materiales en los laboratorios de Procesamiento y Materiales Compuestos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Pedro Iván González Chi y codirección del Dr. Francis Avilés Cetina perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro. Atentamente.

Dra. Cecilia/Hernández Zepeda Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 18 de octubre de 2019

#### AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por haberme otorgado la beca para realizar mis estudios en este posgrado

Agradezco al CICY y en especial a la Unidad de Materiales por permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo del trabajo de tesis.

Agradezco igualmente al Técnico Q.I Santiago Duarte Aranda por su colaboración en el estudio de MEB del presente trabajo.

A mis revisores Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón (CICY), Dr. Martín Ignacio Pech Canul (CINVESTAV Unidad Saltillo), Dr. José Manuel Cervantes Uc (CICY) Dr. Máximo Pech Canul (CINVESTAV Unidad Mérida) por el tiempo dedicado en la lectura del presente trabajo y por su valioso comentario en la elaboración de la misma.

Al Dr. Francis Avilés Cetina por la asesoría en la tesis y a sus críticas constructivistas que permitieron el crecimiento en el ámbito profesional.

Un muy sincero y especial agradecimiento al director de tesis el Dr. Pedro Iván González Chi, primeramente, por aceptarme como su estudiante, de igual manera por su apoyo, consejos, cometarios, criticas, regaños, asesorías, amistad, conocimientos, paciencia (mucha paciencia), comprensión y confianza para la elaboración del presente trabajo. De igual manera le agradezco el haberme enseñado a no rendirse ante las adversidades y que, con trabajo continuo y disciplina, se logran las metas, y como resultado esta tesis se pudo realizar.

Agradezco a mis padres Marcos Pérez Campos y María 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 por permanecer a mi lado en las buenas y en las malas y a mis hijos; Malillani Julisa Pérez Carrillo, Rubén Yahel Pérez Carrillo y mi xt'uup Amelia Elizabeth Pérez Carrillo por brindarme esa motivación de seguir siempre adelante.

i

LISTA DE TABLASvi
LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE SÍMBOLOS xiii
RESUMEN1
ABSTRACT2
INTRODUCCIÓN
Antecedentes
Capítulo 1 MARCO TEÓRICO
1.1 Arcillas       7         1.1.1 Propiedades físico-químicas de las arcillas       8         1.1.2 Capacidad de absorción y adsorción de las arcillas       9
1.1.3 Estructura de la arcilla de paligorskita
<ul> <li>1.2 Materiales compuestos nano-reforzados</li></ul>
método de dispersión en fundido
<ul> <li>1.3.2 Espumados de polipropileno nano-reforzadas con arcilla</li></ul>
1.4.2 Absorción no-Fickiana 31

# ÍNDICE

1.4.3 Absorción de agua en materiales nanocompuestos
1.5 Cinética de absorción de agua 34
Capítulo 2 Materiales y Métodos
2.1 Materiales
2.2 Purificación de la paligorskita
2.3 Caracterización de la paligorskita
2.3.1 Análisis de la paligorskita por microscopía electrónica de barrido 38
2.3.2 Análisis de la paligorskita por espectrometría de energía dispersiva de
rayos X
2.3.3 Análisis de la paligorskita por espectrometría de infrarrojo con
transformada de Fourier
2.3.4 Análisis por difracción de rayos X de la arcilla de paligorskita 40
2.3.5 Área superficial de la paligorskita por el método BET 40
2.4 Preparación de formulados de PP/PPma y PNCs en extrusor modular 41
2.5 Caracterización de los formulados de PP/PPma y PNCs
2.5.1 Método por incineración para determinar el contenido inorgánico en
materiales compuestos termoplásticos 44
2.5.2 Caracterización reológica del estado transitorio de PP/PPma y PNCs 46
2.6 Espumado de los formulados de PP/PPma y PNCs 48
2.7 Caracterización de las espumas de los formulados de PP/PPma y PNCs 49
2.7.1 Análisis óptico de la estructura celular de los espumados PNCF 50
2.7.2 Tamaño de celda 51
2.7.3 Densidad de nucleación51
2.7.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido de la estructura celular de
los espumados PNCF52
2.7.5 Fracción de volumen de aire53
2.7.6 Tamaño de microporos 53
2.7.7Análisis por difracción de rayos X de las espumas de PPF y PNCFs 54
2.7.8 Isotermas del proceso de absorción de agua de los espumados PNCF 54
2.8 Cinética de absorción de las curvas experimentales

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1 Caracterización de la arcilla de paligorskita	57
3.1.1 Purificación de la paligorskita	57
3.1.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido de la paligorskita	57
3.1.3 Análisis FTIR de la arcilla de paligorskita	59
3.1.4 Análisis espectroscópico de energía dispersiva de rayos X	61
3.1.5 Análisis por difracción de rayos X de la paligorskita	62
3.1.6. Isotermas de adsorción BET de la paligorskita	63
3.2 Extrusión modular de las mezclas PP/PPma y los PNCs	65
3.3. Caracterización de los formulados de PP/PPma y los PNCs	68
3.3.1 Contenido de partículas inorgánicas por incineración de los PNCs	68
3.3.2 Análisis TEM de los PNCs de paligorskita/PP/PPma	68
3.3.3. Caracterización reológica transitoria de los formulados PP/PPma	ау
PNCs	74
3.4 Sistema para el espumado de los PNCs de paligorskita/PP/PPma	79
3.4.1 Espumado de los PNCs procesados con la configuración de husillos A	. 80
3.4.2 Espumado de los formulados procesados con la configuración	de
husillos B	83
3.5 Caracterización de las espumas de paligorskita/PP/PPma	88
3.5.1 Contenido cristalino de las espumas por difracción de rayos X	88
3.5.2 Morfología de la estructura celular de los PNCs formulados con	la
configuración de husillos A	91
3.5.3 Morfología celular de los PNCs formulados con la configuración	de
husillos B	97
3.5.4 Caracterización de la pared celular de las espumas de PNCs formulad	dos
con la configuración de husillos A	100
3.5.5 Caracterización de la pared celular de las espumas de PNCs formulad	dos
con la configuración de husillos B	104
3.6 Absorción de agua de las espumas de paligorskita/PP/PPma	108
3.6.1 Absorción de agua de las espumas de PNCs formulados con	la
configuración de husillos A	108

	3.6.2	Absorción	de	agua	de	las	espumas	de	PNCs	formulados	con la
(	config	uración de	hus	illos B							114
CONC											110
CONC			•••••								113
REFE	RENC	IAS						•••••			122

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Velocidad de dosificadores y flujo másico del extrusor para la
formulación de los pncs con un flujo másico de ppma de 2g/min
Tabla 2.2 Formulaciones de los materiales compuestos de paligorskita/PP/Ppma y
sus espumados
Tabla 2.3 Condiciones para incinerar muestras poliméricas con contenido
inorgánico, ASTM D 5630-9445
Tabla 2.4 Asignación de probetas para la caracterización de las espumas.         50
Tabla 3.1 Lista de las bandas asignadas al espectro IR de la paligorskita
purificada [149] 61
Tabla 3.2 Distribución cuantitativa EDX de los elementos químicos presentes en la
arcilla purificada
Tabla 3.3 Caracterizacion BET de la arcilla lavada y purificada
Tabla 3.4 Torque y presión en el extrusor durante el procesamiento de los
formulados a diferentes esfuerzos cortantes
Tabla 3.5 Contenido de ceniza de los PNCs correspondiente al contenido de
paligorskita purificada68
Tabla 3.6 Longitud, diámetro y distancia entre fibras promedio de la paligorskita
(Anderson-Darling) y tamaño de aglomerados de los PNCs procesados con la
configuración de husillos A
Tabla 3.7 Longitud, diámetro, distancia entre fibras (Anderson-Darling) y tamaño
de aglomerados de la paligorskita en los PNCs procesados con la
configuración de husillos B
Tabla 3.8 Propiedades estructurales de los espumados de arcilla/PP/PPma
procesados a esfuerzos de corte medio 96
Tabla 3. 9 Propiedades estructurales de los espumados de arcilla/PP/PPma
procesados con la configuración de husillos B
Tabla 3. 10 Parámetros de distribución de tamaños de microporos según
Anderson-Darling de las espumas de PNCs formulados con la configuración
de husillos A 103

Tabla 3. 11 Parámetros de distribución de microporos de las espumas de PNCs
formulados con la configuración de husillos B 106
Tabla 3. 12. Máxima absorción de agua y coeficiente de difusión de las espumas
PNCs formulados con la configuración de husillos A.
Tabla 3.13 Constantes de ajuste para el modelo de multietapas. PNCF-ME. $\beta$ =
1/10, 1/50, 1/100, 1/500, 1/1000, 1/5000 y 1/10000 h <sup>-1</sup>
Tabla 3.14 Máxima absorción de agua y coeficiente de difusión de las espumas de
PNCs formulados con la configuración de husillos B 115
Tabla 3.15 Constantes de ajuste para el modelo de multi-etapas PNCF-AE. $\beta$ =
1/10, 1/50, 1/100, 1/500, 1/1000, 1/5000 y 1/10000 h-1

## LISTA DE FIGURAS

rigura 1.1 Estructura general de una lamina de arcilia
Figura 1.2 Estructura de las arcillas Sepiolita y paligorskita (Canales Zeolíticos)
[20]
Figura 1.3 Estructura de la paligorskita: a) Estructura cristalina en 3D paligorskita,
b) Distribución atómica y molecular de la estructura cristalina [28] 11
Figura 1.4 Ilustración esquemática de los tres tipos de estructura de un material
compuesto polimérico nano-reforzado con arcilla laminar
Figura 1.5 Ilustración esquemática de los dos tipos de estructura de un material
compuesto polimérico nano-reforzado con una arcilla tipo fibra
Figura 1.6 Nomenclatura de los elementos usados para la configuración de
husillos modulares usados en el presente estudio17
Figura 1.7 Crecimiento ideal de las celdas de una espuma: a) nucleación de
celdas, b) crecimiento y c) límite de expansión [66]
Figura 1.8 Estructura celular ideal con forma dodecaédrica [63] 20
Figura 1. 9 Celda con forma tetradecaedro [62]
Figura 1.10 Imagen estilizada de una típica curva de absorción Fickiana. La
ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz
cuadrada del tiempo
Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La
Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz
Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.</li> <li>32</li> <li>Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de</li> </ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.</li> <li>32</li> <li>Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de PP/PPma y PNCs. a) Configuración A genera niveles medios de esfuerzo de</li> </ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.</li> <li>32</li> <li>Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de PP/PPma y PNCs. a) Configuración A genera niveles medios de esfuerzo de corte, b) Configuración B genera niveles altos de esfuerzo de corte.</li> </ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.</li> <li>32</li> <li>Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de PP/PPma y PNCs. a) Configuración A genera niveles medios de esfuerzo de corte, b) Configuración B genera niveles altos de esfuerzo de corte.</li> <li>42</li> <li>Figura 2.2 Extrusor modular Brabender TSE-20/40D.</li> </ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo</li></ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo</li></ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.</li> <li>32</li> <li>Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de PP/PPma y PNCs. a) Configuración A genera niveles medios de esfuerzo de corte, b) Configuración B genera niveles altos de esfuerzo de corte.</li> <li>42</li> <li>Figura 2.2 Extrusor modular Brabender TSE-20/40D.</li> <li>42</li> <li>Figura 2.3 Posición de la región a caracterizar de los espumados obtenidos a partir de los formulados de PP/PPma y PNCs.</li> <li>49</li> <li>Figura 2.4 Corte de probetas para la caracterización de la espuma.</li> </ul>
<ul> <li>Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.</li> <li>32</li> <li>Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de PP/PPma y PNCs. a) Configuración A genera niveles medios de esfuerzo de corte, b) Configuración B genera niveles altos de esfuerzo de corte.</li> <li>42</li> <li>Figura 2.3 Posición de la región a caracterizar de los espumados obtenidos a partir de los formulados de PP/PPma y PNCs.</li> <li>49</li> <li>Figura 2.4 Corte de probetas para la caracterización de la espuma.</li> <li>50</li> <li>Figura 2.5 Esquema representativo para la toma de imágenes para el análisis</li> </ul>

**Figura 3.1** Micrografías MEB de la arcilla de paligorskita purificada a magnificaciones 10,000 y 20,000 x. a) región 1, b) región 2 y c) región 3..... 58

Figura 3. 2 Imágenes MEB de la paligorskita después de cada tratamiento [8]... 59

Figura 3.3 Espectros FTIR de la arcilla paligorskita sin purificar y purificada...... 60

- **Figura 3.9** Micrografías TEM de PNCs procesados con la configuración de husillos B con diferentes concentraciones de arcilla: a-c) 0.5 %, d-f) 1 % y g-i) 2 %... 73

Figura 3.12 Viscosidad reducida del estado transitorio de los PNCs con 0.5, 1 y 2
% de paligorskita extruidos con diferentes configuraciones de husillos a) configuración A, b) configuración B.

- **Figura 3.23** Micrografías de la estructura celular de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos A y con diferentes contenidos de

paligorskita, y su ajuste Anderson-Darling para el tamaño de celda. a) 0%, PNCF-0ME, b) 0.5%, PNCF-0.5ME, c) 1%, PNCF-1ME y d) 2% PNCF-2ME.95

- **Figura 3.24** Densidad de nucleación de las espumas de los PNCs formulados con la configuración de husillos A y con diferentes concentraciones de arcilla..... 96
- Figura 3.25 Micrografías de la estructura celular de las espumas de PNCs formuladas con la configuración de husillos B y con diferentes contenidos de paligorskita, y su ajuste Anderson Darling para el tamaño de celda. a) 0%, PNCF-0AE, b) 0.5%, PNCF-0.5AE, c) 1%, PNCF-1AE y d) 2% PNCF-2AE. 99
- **Figura 3.26** Densidad de nucleación de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos B y con diferentes concentraciones de arcilla. .... 100
- Figura 3.28 Micrografías MEB de la estructura celular y el ajuste Anderson Darling del tamaño de microporo de las espumas de PNCs formulados con diferentes contenidos de arcilla y con la configuración de husillos A: a) PNCF-0.5ME, b) PNCF-1ME y c) PNCF-2ME. 102

## LISTA DE SÍMBOLOS

# Simbología griega

β	Inverso del tiempo de relajación.
$ ho_F$	Densidad específica de la espuma.
$ ho_P$	Densidad específica del polímero sólido no espumado.
$\phi$	Fracción volumen de aire.
$\lambda_q$	Constante de normalización del error absoluto libre de escalas.
θ	Posición del pico en el difractograma de rayos X.
λ	Longitud de onda.

# Simbología Romana

J	Velocidad de transferencia por unidad de área.
С	Concentración de sustancia difundida.
1	Espesor de la muestra.
D	Coeficiente de difusión.
t	Tiempo.
$M_t$	Concentración de agua absorbida.
M <sub>m</sub>	Concentración de agua absorbida cuando el material se ha
	saturado.
M <sub>R</sub> (t)	Difusión de agua que involucra parámetros de relajación.
$M_F(t)$	Difusión de agua tipo Fickiano.
M <sub>mi</sub>	Absorción de equilibrio debido al i-ésimo proceso de relajación.
<i>k</i> i	Constante del modelo de relajación.
К	Constante relacionada con el mecanismo de difusión.
n	Constante relacionada con el mecanismo de relajación.
C <sub>0</sub>	Constante de parámetros viscoelásticos.
Cn	Constante de difusión debido al i-ésimo proceso de relajación.
$W_1$	Peso del crisol.
<i>W</i> <sub>2</sub>	Peso del crisol más la muestra.
<i>W</i> <sub>3</sub>	Peso del crisol más la muestra incinerada.

d	Tamaño de celda.
tc	Cociente entre la longitud de la línea y número de celdas.
	intersectada por la línea.
No	Densidad de nucleación.
n <sub>c</sub>	Número de celdas en el área analizada.
A	Área analizada en las micrografías ópticas.
Na	Número de celdas abiertas.
Νρ	Número de celdas parcialmente abiertas.
Nc	Número de celdas cerradas.
N <sub>h</sub>	Número de orificios.
$P_t$	Peso de la muestra espumada en un tiempo t de inmersión.
Ps	Peso de la muestra espumada sellada con silicón.
Pi	Peso inicial de la muestra espumada.
<b>M</b> <sub>1</sub>	Concentración en peso de agua absorbida en un tiempo t1.
<i>M</i> <sub>2</sub>	Concentración en peso de agua absorbida en un tiempo t2.
$\boldsymbol{q}_t$	Error absoluto libre de escalas.
$M_t^{EST}$	Cantidad de agua absorbida estimada en un tiempo t.
$M_t^{EXP}$	Cantidad de agua absorbida experimental en un tiempo t.
n <sub>D</sub>	Número de datos analizados.
<b>q</b> <sub>pro</sub>	Media global el error absoluto libre de escalas.
X <sub>c</sub>	Porcentaje de cristalinidad del polímero.
L <sub>hkl</sub>	Tamaño del cristal.
В	Ancho medio de pico.
k	Constante de Scherrer.

#### RESUMEN

El presente trabajo estudia la cinética de absorción de agua en espumas de polipropileno reforzadas con nano-arcilla de paligorskita, a partir de la concentración y dispersión de ésta. Las espumas fueron inicialmente formuladas en un extrusor doble husillo modular y luego generadas en un extrusor cónico doble husillo. También, se estudiaron los mecanismos de la cinética de absorción de agua empleando un modelo multi-etapas para conocer el comportamiento de la absorción como resultado de la dispersión de las nano-arcillas y de la morfología celular. La paligorskita fue caracterizada por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), difracción de rayos X (XRD) y área superficial por el método de BET. Los formulados fueron caracterizados por reometría, contenido de arcilla por incineración y las espumas nano-reforzadas fueron caracterizadas por XRD, microscopia óptica, MEB, EDX y absorción de agua; también, se determinaron las densidades y morfología celular. Todo esto condujo a determinar que la presencia de la arcilla purificada cambia la cinética y las propiedades de absorción de agua por medio de la modificación de la estructura celular, obteniendo celdas abiertas no homogéneas y no uniforme; sin embargo, las celdas poseen microporos que facilitan la difusión del agua en la espuma. De igual manera los diferentes husillos empleados durante el proceso de formulación generan cambios en la estructura celular como resultado de la dispersión de la arcilla. El modelo multi-etapas permitió explicar los fenómenos físicos que ocurren durante el proceso de absorción y como éste se ve afectado por la viscoelasticidad de la espuma polimérica, el contenido y dispersión de la arcilla y por la morfología de la espuma.

#### ABSTRACT

The present work studies the kinetics of water absorption in polypropylene (PP) foams reinforced with palygorskite nanoclay. The foams were initially formulated in a modular twin screw extruder and then processed in a conical twin screw extruder. The mechanisms of water absorption kinetics were studied using a multistage model to shed some light on the absorption behavior of the PP foams resulting from the nano-clay dispersion and cell morphology. The Palygorskite was characterized by infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X ray Spectroscopy (EDX), X-ray diffraction XRD and surface area by the BET method. The composite formulations were characterized by rheometry, clay content by incineration and DMA; the nanoreinforced foams were characterized by XRD, optical microscopy, SEM and water absorption kinetics was determined; a study of cell morphology and foam densities was also carried out. The results showed that the presence of purified Palygorskite in the PP foams changes the water absorption properties by modifying the cellular structure, leading to open cells with a non-homogeneous and non-uniform cellular structure However, the cells presented micro-pores that facilitate the foam water diffusion. Similarly, the different levels of shear stress applied by the modular extruder during the formulation process generated changes in the foam cellular structure as consequence of the different clay dispersion. The multi-stage model led to a better understanding of the physical phenomena occurring during the absorption process and how this is affected by the viscoelastic properties of the polymeric foam, palygorskite content, dispersion and foam morphology.

#### INTRODUCCIÓN

#### Antecedentes

Los materiales porosos son ampliamente utilizados como sustratos para la purificación y eliminación de contaminantes en aguas residuales. Los materiales que se emplean generalmente son los cerámicos, debido a que poseen una alta calidad estructural, así como una alta porosidad y un tamaño de poro en el orden de micras (1-100 µm) y una distribución de tamaño de celda homogénea [1].

Existen otros materiales que son empleados para el tratamiento de aguas residuales como son las arcillas debido a que poseen un carácter hidrofílico y por poseer canales internos, éstos les permiten almacenar agua en su interior. De igual manera, es posible modificar la polaridad mediante reacciones de intercambio catiónico, en las cuales se sustituyen los cationes naturales que se encuentran sobre la superficie de la arcilla por cationes orgánicos (sales de amonio, sulfonio, fosfonio o imidazolio). También, existen tratamientos superficiales en donde se injertan moléculas a la superficie de las arcillas, por lo general agente de acoplamiento tipo silano. Esto le permite a la arcilla ser selectiva en el tipo de contaminante a eliminar [2].

Conjuntando estos dos tipos de materiales permitiría generar un material compuesto que sea capaz de eliminar pesticidas de aguas residuales. Sin embargo, una de las razones por la cual no se ha alcanzado es que el sustrato poroso a base de cerámicos se fabrica a temperaturas por encima de los 1400 °C; a estas temperaturas las moléculas injertadas podrían degradarse.

Existen otros tipos de materiales que pueden ser empleados como sustratos porosos tales como los polímeros; sin embargo, estos tienen que pasar por un proceso para la fabricación para generar el material poroso. Estos no son común mente empleados como sustratos para purificación de aguas residuales debido a que en su mayoría son de carácter hidrofóbico. Estudios recientes han demostrado que la presencia de nanoarcillas modificadas superficialmente mejora las propiedades de los polímeros termoplásticos espumados, tales como la calidad

estructural, aumento de la porosidad y disminución del tamaño de celda [3-6]. De igual manera, la presencia de la arcilla aumenta la cantidad de agua absorbida en los materiales poliméricos no espumados [7, 8]. Por tanto, la generación de un material compuesto espumado formulado con nano-arcillas abre un campo de aplicación en el sector de los absorbentes y de métodos para el tratamiento de agua.

La estructura celular de una espuma termoplástica generada por extrusión se ve afectada por 3 factores. El primero son las condiciones de procesamiento, como la velocidad de extrusión, cantidad de agente espumante (químico o físico), la presión y el perfil de temperatura. El segundo factor es la temperatura de expansión; y el tercero la temperatura de enfriamiento [6, 9]. Controlando estos tres factores es posible generar espumas con una alta calidad estructural y alta porosidad, así como un tamaño de poro uniforme y homogéneo.

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 [6, 10].

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. También, 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 [6].

Existen dos mecanismos de nucleación; nucleación homogénea y nucleación heterogénea; ambos coexisten en un proceso de espumado. Para obtener células con la estructura celular deseada y una distribución uniforme del tamaño celular, se agregan nucleantes, las cuales actúan como precursores para la formación de una nueva celda. Comúnmente, la eficiencia de la nucleación se ve afectada por el tamaño, la forma, la distribución y el tratamiento de la superficie de las nano-arcillas [6].

4

En este estudio, se reporta la formulación de nano-compuestos de polipropileno (PP) y paligorskita, en el que se emplea polipropileno maleado (PPma) como agente compatibilizante. Estos formulados son generados en un extrusor doble husillo modular. El material compuesto pasa por un segundo proceso de extrusión (doble husillo cónico) para la obtención de la espuma. En comparación con los agentes nucleantes convencionales de tamaño micrométrico utilizados en el proceso de espumado, las partículas de arcilla de tamaño nanométrico ofrecen propiedades únicas. Las dimensiones extremadamente finas, la gran área de superficie de la paligorskita, el contacto íntimo entre las partículas y la matriz polimérica pueden alterar en gran medida la nucleación y crecimiento celular. La nano-arcilla puede facilitar la obtención densidad celular alta y cambiar la morfología celular (abierta o cerrada). Lo que implica cambios en la absorción de agua de acuerdo a la aplicación como sustratos. La nanoarcilla también mejora las propiedades de barrera (bajo coeficiente de difusión para fluidos y calor).

El objetivo del presente trabajo fue el estudio de la cinética de absorción de agua, en las espumas de PP/PPma formuladas con paligorskita purificada. Midiendo el efecto del contenido y dispersión de la paligorskita en el PP y el tipo de estructura estructurara celular del espumado sobre la cinética de difusión del agua en la espuma.

#### Justificación

El proyecto global se basa en la elaboración de una espuma termoplástica que funcione como soporte, para un sensor o detector de agroquímicos.

El presente trabajo pretende desarrollar un material compuesto espumado de celdas abiertas a base de polipropileno formulado con nanoarcillas. Para ello, es necesario determinar el efecto y aportación de los componentes que integran el material compuesto espumado en la cinética y propiedades de absorción de agua.

#### Hipótesis

El proceso de absorción de agua en la espuma de PP nano-estructurada depende de la cantidad de arcilla utilizada, del grado de dispersión de ésta y de la morfología celular. Esta relación tripartita gobierna el mecanismo de absorción de agua de la espuma y este puede ser comparado con modelos de absorción para explicar los fenómenos físicos gobernantes durante el proceso.

## Objetivo general

Estudiar la cinética de absorción de agua en espumas de polipropileno de celdas abiertas modificadas con nanoarcilla de paligorskita a partir de la concentración y dispersión de ésta.

## **Objetivos específicos**

- Estudiar las condiciones de espumado y su relación con la morfología y densidad celular.
- Dispersar las arcillas en polipropileno por el método de mezclado en fundido en un extrusor de doble husillo modular.
- Determinar el grado de dispersión de la arcilla mediante el análisis del comportamiento reológico de las formulaciones de polipropileno con paligorskita y análisis por microscopia electrónica de transmisión.
- Caracterizar los formulados de paligorskita/PP/PPma (cristalinidad y contenido de arcilla)
- Estudiar el cambio en las propiedades de absorción de agua de los materiales compuestos espumados como función del contenido de arcilla, grado de dispersión y morfología celular.
- Interpretar los mecanismos de la cinética de absorción de agua como resultado de la dispersión de las nanoarcillas y de la morfología celular, cristalinidad y relajación, empleando modelos multi-etapas.

# Capítulo 1.- MARCO TEÓRICO

#### 1.1 Arcillas

Las arcillas son los constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son los productos finales de la meteorización de los silicatos. Estos últimos se formaron a altas presiones y temperaturas (procesos hidrotermales) al ser expuestos a la erosión del viento y lluvia del medio ambiente externo [11], generando una gran variedad de arcillas que hoy son utilizadas en diferentes procesos industriales [12].

Los filosilicatos, debido a su abundancia natural [13] y bajo costo (comparado con los nanotubos de carbono) son también los nano-refuerzos más comúnmente usados; sus propiedades dependen de la estructura y tamaño de partícula, el cual generalmente es de dimensiones menores a 2 µm.

Los filosilicatos tienen un rasgo estructural básico que consiste en capas tetraédricas y octaédricas (Figura 1.1). Los tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro vértices, dando como consecuencia capas formadas por hojas pseudo-hexagonales (Figura 1.1-a) en las que la relación Si:O es de 2:5 o 4:10. Por lo tanto, una capa está constituida por unidades (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> en las que el Al podría sustituir al Si en una de cada dos posiciones, mientras que las capas octaédricas (Figura 1.1-b) están comprendidas por ocho átomos de oxígeno, que rodean un metal (Al, Mg). Estas capas pueden presentar diversas configuraciones, por ejemplo una relación 1:1 que corresponde a una capa tetraédrica unida a una octaédrica (T:O) compartiendo los átomos de oxígeno y una relación 2:1 que corresponde a 2 capas tetraédricas y una octaédrica (T:O:T) (Figura 1.1-c). La unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina [14, 15].



Figura 1.1 Estructura general de una lámina de arcilla.

Mineralógicamente, las arcillas son en su mayoría compuestos cristalinos debido a que sus átomos presentan un arreglo regular, organizado y por lo tanto tienen ángulos fijos entre sus caras, las cuales tienen bordes definidos [16]. Las arcillas debido a su tamaño y cristalografía tienen una gran superficie específica de 400-800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, lo cual les da sus típicas propiedades de adsorción. Todas las arcillas adsorben agua en 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, ilita, glauconita, celadonita, clorita, berthierina, sepiolita y paligorskita) [17].

#### 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  $\mu$ 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 interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, lo que genera un comportamiento plástico en mezclas arcillaagua con elevada proporción sólido/líquido. Además, en algunos casos, estas mezclas son capaces de hincharse desarrollando propiedades reológicas diferentes [15].

Las nanoarcillas laminares poseen una alta capacidad de intercambio catiónico (CEC), elevada superficie específica y capacidad de absorción de átomos y moléculas en su espacio interlaminar (esmectitas) o en sus canales estructurales (paligorskita). Por lo que son empleadas en la absorción de líquidos en materiales compuestos de polímeros superabsorbentes [15, 18, 19].

### 1.1.2 Capacidad de absorción y adsorción de las arcillas

Algunas arcillas como la sepiolita y palygorskita encuentran su campo de aplicación en el sector de los absorbentes (Figura 1.2) debido a que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar o en los canales estructurales.



Figura 1.2 Estructura de las arcillas Sepiolita y paligorskita (Canales Zeolíticos) [20].

La capacidad de absorción de una arcilla está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y con dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: la absorción se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad y la adsorción que depende de una interacción química entre el adsorbente (la arcilla) y un líquido o gas denominado adsorbato [21].

La capacidad de absorción se expresa como la cantidad (mg) de absorbato con respecto a la masa de absorbente (g) y depende, para una misma arcilla, del tipo de sustancia que sea el absorbato; por ejemplo, la absorción de agua en arcillas es mayor del 100 % con respecto al peso de arcilla.

#### 1.1.3 Estructura de la arcilla de paligorskita

La paligorskita (antiguamente llamada attapulgita) tiene la siguiente estructura química [(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(Mg,Al,Fe)<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>] 4H<sub>2</sub>O] [22]; presenta 3 tipos de enlaces con el agua: el agua coordinada con el magnesio, el agua adsorbida en la superficie de la arcilla y el agua que se encuentra en el interior de los canales zeolíticos denominada agua zeolítica [23].

La paligorskita tiene propiedades que la hacen apta para ser un agente de filtración, agente desodorante, agente blanqueador o agente transportador de sustancias. Presenta una fuerte absorción selectiva de cationes que es controlada por 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  $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2} > Mn^{+2} > Cr^{+3} > Cd^{+2}$ . Además, la paligorskita tiene una alta habilidad para absorber moléculas pequeñas (NH<sub>3</sub> y dióxido de azufre [24, 25], 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, los grupos hidroxilo, cargas desbalanceadas y enlaces rotos en los defectos de la red cristalina (ej. Si—O—Si), son sitios adicionales para la absorción de diferentes sustancias [26].

La Figura 1.3 muestra la estructura cristalina de la paligorskita, se puede observar que posee una estructura fibrilar porosa; también se observa continuidad de la capa basal de oxígenos; sin embargo, cada 5 posiciones existe una inversión de los oxígenos apicales (oxígenos que se unen para formar la capa tetraédrica) [27]. Esta inversión (Figura 1.3b) ocasiona una discontinuidad de la capa octaédrica, lo que genera los canales zeolíticos que permiten la absorción de agua [22]. De igual

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



Figura 1.3 Estructura de la paligorskita: a) Estructura cristalina en 3D paligorskita, b) Distribución atómica y molecular de la estructura cristalina [28].

La paligorskita tiene cuatro posibles sitios para la absorción:

- Sustitución isomórfica. El átomo de Si es remplazado por el átomo de Al o Mg. Los átomos de oxígeno en el tetraedro de silicio presentan una débil interacción con las moléculas adsorbidas.
- Puentes de hidrógeno. Las moléculas de agua coordinadas con los iones metálicos Mg<sup>+2</sup> en el borde del silicato fibroso forman puentes hidrógeno con moléculas polares.
- Enlaces covalentes. Los puentes Si—O—Si rotos forman grupos Si—OH que aceptan los iones adsorbidos y pueden formar enlaces covalentes con ellos.
- Centros electro-adsorbentes 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<sup>+3</sup> por Mg<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> por Mg<sup>+2</sup>) y la pérdida de moléculas con carga negativa como OH<sup>-</sup> generan estos centros [26].

En resumen, la paligorskita presenta tres tipos de adsorción: a) cationes dentro del sistema tetraédrico, b) agua en los bordes estructurales coordinada con grupos Mg<sup>+2</sup> y, c) en el enlace Si-OH. Debido a estas posibles formas de adsorción, la paligorskita 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 [26].

La paligorskita tiene una superficie específica característica de hasta 215 m<sup>2</sup>/g. La dimensión transversal de su canal zeolítico interno es de 6.4 x 3.7 Å, elongado en eje z [22] (un canal recorre de un extremo a otro la arcilla). Además, su estructura es homogénea, por lo que se usa como tamiz molecular y también se usa como aislante térmico en refinerías [26].

## 1.2 Materiales compuestos nano-reforzados

La estructura de un material compuesto polimérico nano-reforzado (PNC) depende principalmente de la forma en la cual la arcilla se encuentra dispersa y distribuida en la matriz; en el caso de arcillas laminares, éstas pueden estar exfoliadas, intercaladas o aglomeradas (Figura 1.4). Una estructura intercalada se caracteriza por tener la parte orgánica (matriz) introducida entre las placas de la arcilla, de tal manera que el espacio basal entre placas aumenta. En una estructura exfoliada, las placas de la arcilla han sido completamente separadas individualmente y están distribuidas por toda la matriz orgánica [14, 29-31]. Una tercera alternativa es la aglomeración de las partículas de arcilla a escala micro en la matriz polimérica; en este caso la arcilla es un relleno o carga convencional.



Figura 1.4 Ilustración esquemática de los tres tipos de estructura de un material compuesto polimérico nanoreforzado con arcilla laminar.

Cuando se usa como refuerzo nano-arcillas tipo fibrilar, se habla únicamente del grado de dispersión o disgregación de las nano-fibras en la matriz polimérica (Figura 1.5). La paligorskita es una arcilla fibrilar y los cristales de paligorskita prístina persisten como agregados bajo la acción de interacciones electrostáticas y

de van der Waals [32]; por lo tanto, las características nanométricas únicas de la paligorskita requieren la disgregación de los agregados de paligorskita en fibras individuales. Hasta ahora, se han empleado dos métodos para dispersar los agregados de arcillas fibrilares en matrices poliméricas: modificación química y métodos físicos. La modificación química se centra en mejorar la compatibilidad y la interacción interfacial de la paligorskita con la matriz polimérica [33-35]. Sin embargo, este enfoque se limita a unos pocos polímeros y su procesamiento a escala industrial es difícil. Los métodos físicos, como cámaras de mezclado, la extrusión, la molienda y la ultrasonicación [36-38] son más efectivos y se emplean con frecuencia para disgregar las arcillas fibrilares y mejorar su superficie específica, porosidad y dispersabilidad. El presente trabajo se centra únicamente en el enfoque físico empleando extrusión doble husillo modular.



Figura 1.5 Ilustración esquemática de los dos tipos de estructura de un material compuesto polimérico nanoreforzado con una arcilla tipo fibra.

## 1.2.1 Métodos de preparación de materiales compuestos nano-reforzados

La preparación de PNC a partir de una matriz polimérica puede llevarse a cabo con diversos mecanismos de dispersión: Intercalación de polímeros o prepolímeros vía solución, polimerización con intercalación *in situ*, e intercalación en fundido [39]; todos los métodos tienen algo en común, que es, dispersar y distribuir las nano-partículas separándolas con las cadenas poliméricas, creando entre ellas una fase homogénea [40-42].

El primer método de dispersión se basa en un proceso de disolución: las partículas son dispersadas junto con la matriz polimérica en un disolvente, que luego es evaporado para generar el material compuesto; el polímero es adsorbido en la superficie de la nano-partícula. El método *in situ* se basa en una polimerización

que ocurre en la superficie de las nano-partículas lo que las separa y dispersa. Este método se divide en dos etapas [26]: en la primera, se trata la superficie de la arcilla prístina con sales orgánicas (amonio, sulfónio, fosfónio o imidazolio), para aumentar la distancia entre las arcillas y hacerlas compatibles con los grupos funcionales de la matriz. La segunda etapa involucra la polimerización, la cual se lleva a cabo en condiciones análogas empleadas en la síntesis de polímeros puros como las poliamidas, poliestirenos y poliolefinas.

Por último, el método en fundido consiste en emplear un mezclador o un extrusor, en el que las nano-partículas se adicionan al polímero que se encuentra fundido y por medio de esfuerzos cortantes se logra la dispersión y distribución de las arcillas. Se ha reportado la preparación de materiales compuestos con este método a partir de matrices de polietileno de alta densidad (HDPE) [43], poliamida 6 (PA-6) [44], PP [44-46] y poliestireno (PS) [47], entre otros polímeros. El presente trabajo se basa en este último método para generar materiales compuestos arcilla-polímero preparados vía extrusión modular de doble husillo.

#### 1.2.2 Dispersión de arcillas en polímeros termoplásticos fundidos

En el método de dispersión en fundido se someten a la mezcla polímero/arcilla a temperaturas por encima del punto de fusión del polímero y a esfuerzos de corte durante su procesamiento. Este método tiene grandes ventajas sobre los diversos mecanismos de dispersión: primero, no daña el medio ambiente debido a la ausencia de disolventes orgánicos; segundo, es compatible con los procesos industriales actuales, como el moldeo por inyección y extrusión. Además, la dispersión en fundido permite el uso de polímeros que no son adecuados para otros métodos de procesamiento [36, 48]. Hoy en día, el procesamiento libre de disolventes es preferido para la producción industrial de materiales, debido a su alta eficiencia y su capacidad para evitar riesgos ambientales [39, 49].

El método de dispersión en fundido basado en extrusión es en la actualidad ampliamente usado; la literatura registra un gran número de autores que han usado este método para incorporar nano-refuerzos a diferentes polímeros termoplásticos. Por ejemplo, el trabajo realizado por Soberanis [50] en donde se empleó la técnica de extrusión modular de doble husillo para preparar materiales compuestos de PP nano-reforzado con arcillas y arcillas de paligorskita modificadas con agentes tipo silano (organo-arcillas) a diferentes niveles de esfuerzos cortantes. Mediante el uso de técnicas reológicas se determinó el grado de dispersión de la paligorskita, corroborando la dispersión de la arcilla con microscopia electrónica de transmisión (TEM); en su estudio, Soberanis encontró que los niveles altos de esfuerzo cortante en combinación con sonicación reducen la longitud y diámetro de la arcilla; sin embargo, mejoran su dispersión en el PP. Los materiales compuestos mostraron cambios en su comportamiento reológico que dependen del estado de dispersión y aglomeración de la arcilla; los PNC procesados con niveles medios de esfuerzos de corte presentaron una mejoría en las propiedades reológicas en comparación con los PNC procesados a altos niveles de esfuerzos de corte. Las formulaciones de PNC con 2 % de paligorskita presentaron una disminución en sus propiedades reológicas como resultado de la aglomeración de la arcilla, observada por TEM.

En el trabajo realizado por Kun y col. [24] utilizaron un extrusor doble husillo para dispersar paligorskita injertada con polibutil acrilato (PBA) en PP; la paligorskita fue tratada con un agente tipo silano y posteriormente se mezcló con butil acrilato para injertarlo en la paligorskita por medio de polimerización iniciada por radiación gama, para posteriormente formular con el PP en un extrusor doble husillo. Kun y col. encontraron que la presencia de la arcilla injertada con PBA funciona como agente nucleante, aumentando la cristalinidad del PP; la calorimetría diferencial de barrido mostró que la temperatura de cristalización aumenta. Otro trabajo interesante sobre la misma temática es el realizado por Rousseaux y col. [51] quienes usaron extrusión de doble husillo asistida por agua para preparar materiales compuestos de PP con PPma como agente compatibilizante nanoreforzados con montmorilonita demostrando un considerable incremento en las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas al ser comparadas con el PP; en ese trabajo evaluaron los efectos de los altos niveles de esfuerzos de corte y el uso de agua durante el procesamiento de los materiales compuestos y su relación con los niveles de dispersión de la arcilla. Asimismo, Xu y col. [32] y Dreiblat y col. [52] emplearon un método de extrusión de doble husillo combinado con una

técnica de homogenización por alta presión, y observaron que el tiempo de procesamiento influye de manera relevante en la disgregación de las nano-fibras de paligorskita en el PNC.

#### 1.2.3 Extrusión modular de doble husillo

La extrusión de doble husillo se caracteriza por transferir al material procesado fuerzas cortantes que promueven a su vez una rápida transferencia de calor y masa [52, 53]. Se trata de un proceso versátil que puede ser usado solo o en combinación con otros procesos; por ejemplo, para generar películas sopladas [54] o espumas termoplásticas [8].

La tendencia actual para el procesamiento de materiales compuestos se basa en el uso de extrusores de doble husillo co-rotativos modulares que tienen zonas de mezclado y amasado; los esfuerzos cortantes a los que son sometidos estos materiales durante su procesamiento pueden ser mayores a los obtenidos en equipos de extrusión con husillos cónicos simples, lo que mejora la distribución y dispersión del refuerzo en la matriz.

Una ventaja adicional de este tipo de equipos de procesamiento es su flexibilidad de diseño, pues los husillos y la cámara de plastificación están constituidos por elementos individuales que se pueden conformar a voluntad en una secuencia que depende del objetivo que se persiga. De esta forma, la configuración de los husillos depende del tipo de material a procesar y del grado de mezcla que se desee alcanzar [52], es decir, de la dispersión y distribución del refuerzo, donde dispersión es separar las nanopartículas sin dañar la estructura cristalina y distribuir homogéneamente las nanopartículas en la matriz.

Por lo general, los husillos deben presentar tres zonas claramente diferenciadas. la primera es la zona de alimentación. Es la zona en la que se dosifica el material al interior del extrusor y lo transporta mediante el giro de los husillos hacia la zona de plastificación. La segunda es la zona de transición o plastificación y es la zona en la que tiene lugar la fusión del material como consecuencia del calor aportado por las resistencias eléctricas de la cámara y el calor generado por la fricción del material con los husillos y las paredes de la cámara, generando un efecto de mezclado. La tercera es la zona de compresión o bombeo y es donde el material, completamente fundido, se comprime y fuerza a fluir a través de la boquilla.

Por tanto, si el refuerzo empleado está formado de aglomerados, será necesario un mezclado con una buena dispersión para romper los aglomerados, esto requiere una configuración de husillos con un gran número de elementos de amasado. Si el refuerzo empleado se presenta en forma de agregados, entonces será necesario un mezclado que genere una distribución homogénea de los agregados en la matriz polimérica [55, 56].

La Figura 1.6 corresponde a los elementos de los husillos modulares usados en el presente estudio.



Figura 1.6 Nomenclatura de los elementos usados para la configuración de husillos modulares usados en el presente estudio.

# 1.2.4 Materiales compuestos de paligorskita/polipropileno obtenidos por el método de dispersión en fundido

La incompatibilidad entre el PP y las nano-arcillas dificulta su dispersión en la matriz termoplástica. Una forma de mejorar la compatibilidad entre estos dos componentes es el uso de compatibilizantes a base de copolímeros de PP injertado con oligómeros funcionales poseedores de grupos polares [57].

Soberanis y col. [58] elaboraron materiales compuestos de PaligorskitaPP/PPma/paligorskita modificada superficialmente con 3-amino propiltrimetoxisilano; para ello utilizaron un extrusor doble husillo modular y reportaron que a contenidos entre 0.5 y 2 % p/p de paligorskita silanizada. Se observó un incremento en el módulo de almacenamiento como resultado de una buena adhesión interfacial entre la fibras de la arcilla y la matriz de PP.

Cisneros [44] estudió el grado de distribución y dispersión de la paligorskita (purificada, silanizada y modificada con PBA) en una matriz de PP/PPma; estos materiales fueron formulados en un extrusor doble husillo modular. Cisneros encontró que los altos niveles de esfuerzo cortante promueven a una mejor distribución y dispersión de la arcilla en comparación con los materiales procesados a medianos esfuerzos de corte. De igual manera encontró que la velocidad de procesamiento también influye en el grado de dispersión de la paligorskita; es decir, altos niveles de dispersión y distribución fueron alcanzados en los materiales con arcilla silanizada procesados a altos niveles de esfuerzo cortante y a velocidades de extrusión de 150 rpm.

Wang y Seng [59] prepararon materiales compuestos de PP/paligorskita en una cámara de mezclado y estudiaron las propiedades mecánicas a tensión de una matriz de PP formulada con paligorskita prístina y paligorskita modificada con metacriloxipropil trimetoxisilano. Ellos reportaron que la adición de la paligorskita prístina disminuye la resistencia a la fluencia del material compuesto en comparación de los materiales de PP/paligorskita-modificada con silano.

Tang y col. [60] mezclaron en un extrusor de doble husillo PP y paligorskita para producir materiales compuestos. Los autores reportan que, a bajos contenidos de arcilla, se observa un incremento en las propiedades mecánicas de los materiales como módulo a tensión, resistencia a tensión y a la fractura.

Chen y col. [61] elaboraron materiales compuestos de Paligorskita PP/PPma en una cámara de mezclado, reportando que a contenidos de arcilla alrededor de un 3 %, se obtiene un incremento del 74 % en el módulo elástico y del 16 % en la resistencia a la tensión respecto al PP; así mismo también observaron un incremento de la cristalinidad en un 12.5 % con respecto al PP.

18

#### 1.3 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 puede ser generada por extrusión, invección, e in situ. Los polímeros son espumados mediante la introducción de un gas ya sea en el monómero líquido o en el polímero fundido. Este gas (agente de espumado) puede ser introducido por diversos medios: mecánicos, con el uso de productos químicos o físicos, o como resultado de una reacción de polimerización (poliuretanos espumados) [62]. Los agentes de espumado físicos (AEF) proveen del gas necesario para la expansión (espumado) de un polímero mediante la volatilización (ebullición) de un líquido, o la liberación a presión atmosférica de un gas comprimido. Los agentes de espumado químico (AEQ) son substancias que se descomponen a altas temperaturas, y en los que al menos uno de los productos de descomposición es un gas que se expande para generar una estructura de espuma. La cantidad y el tipo de agente de espumado determinan la densidad, la estructura celular y la morfología de la espuma [63, 64]. El proceso de espumado de una matriz polimérica involucra la nucleación y el crecimiento de burbujas de gas (excepto las espumas que se componen de microgotas encapsuladas de un sistema polímero-andamio). El crecimiento de las burbujas genera ciertos cambios en la estructura celular de la espuma [65]:

- 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 se logra cuando las burbujas alcanzan la superficie del recipiente que contiene la espuma (Figura 1.7).



Figura 1.7 Crecimiento ideal de las celdas de una espuma: a) nucleación de celdas, b) crecimiento y c) límite de expansión [66].

 El crecimiento continuo y la baja de la densidad ocasiona que las celdas de la espuma dejen de ser esféricas y se conviertan idealmente en dodecaedros pentagonales, es decir celdas de 12 caras en forma de pentágonos (Figura 1.8).



Figura 1.8 Estructura celular ideal con forma dodecaédrica [63].

- La viscosidad y la tensión superficial del polímero causan que el material fluya hasta unir las celdas elementales formando celdas entrecruzadas.
- Una fase final puede involucrar la ruptura de la pared celular para producir una espuma de celdas abiertas.

De acuerdo con el tamaño de celda, los polímeros espumados se clasifican en macrocelulares (>100 µm), microcelulares (1–100 µm), ultramicrocelulares (0.1–1
µm) y nanocelulares (0.1–100 nm) [67]. Las espumas poliméricas también pueden ser definidas como espumas de celda cerrada o abierta. En las primeras, las celdas están cubiertas por la matriz polimérica y aislada una de cualquier otra. Por el contrario, en las espumas de celdas abiertas, stas están interconectadas y los fluidos pueden pasar fácilmente entre las celdas. En general, las espumas de celda cerrada tienen una menor permeabilidad, por lo que sus propiedades de aislamiento mejoran y las espumas de celda abierta, proporcionan una mejor capacidad de absorción [63, 67].

Los parámetros que generalmente caracterizan las propiedades de las espumas son:

- Densidad específica de la espuma. Usualmente expresada en kg/cm<sup>3</sup>. También se expresa de forma relativa, es decir la densidad de la espuma (ρ<sub>E</sub>) comparada con la densidad del polímero (ρ<sub>P</sub>).
- Tamaño de celda. El tamaño de celda (mm) de una espuma se mide mediante la inspección de la sección transversal de la misma ya sea en base a la norma ASTM D 3596-78 o midiendo directamente el tamaño de cada celda y promediando estos valores.
- Densidad celular (N<sub>f</sub>). Expresada generalmente en celdas/cm<sup>3</sup>, es el número de celdas que hay en una unidad de volumen; es una variable estrechamente relacionada con la densidad específica y el tamaño de celda. Este parámetro se mide directamente de la inspección de la sección transversal.
- Densidad de nucleación (N<sub>0</sub>). Es el número de celdas generadas por unidad de volumen del polímero sólido. Tanto N<sub>f</sub> como N<sub>0</sub> se calculan asumiendo una distribución isotrópica de celdas [68, 69].
- Porosidad φ es la fracción de volumen de aire en la espuma y se representa como 1-(ρ<sub>E</sub>/ρ<sub>P</sub>).
- Tipo de celda. Relación entre celda abierta/cerrada, la cual determina las propiedades de absorción o permeación de la espuma, especialmente en las de baja densidad.
- Anisotropía. A menos de que la espuma se expanda libremente en tres dimensiones, la espuma presentará propiedades estructurales anisotrópicas.

 Forma de la celda - La topología de las celdas de una espuma se ha estudiado ampliamente; Robert Hooke en 1664 [70] observó y describió por primera vez la estructura porosa del corcho (usó un microscopio de la época). Las espumas poliméricas de baja densidad formadas por el crecimiento de las burbujas de gas en expansión, generalmente poseen celdas dodecaédricas pentagonales; 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 1.9) [65, 71].



Figura 1.9 Celda con forma tetradecaedro [62].

Las espumas se han utilizado ampliamente en una gran variedad de aplicaciones: por ejemplo, aislamiento térmico, amortiguador de vibraciones, absorbentes, flotabilidad y en estructuras que soportan peso [72]. Las espumas con poros interconectados también se han utilizado como andamios para la adhesión y crecimiento de tejidos celulares [73]. Varios han sido los polímeros utilizados como espumas, por ejemplo, poliuretano (PU), poliestireno (PS), poliolefinas: polietileno (PE) y PP [7].

## 1.3.1 Extrusión de espumas poliméricas

El espumado por extrusión de polímeros termoplásticos se ha llevado a cabo con éxito usando AEF como los gases inertes, hidrocarburos volátiles, o hidrofluorocarbonados, o bien con AEQ 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 (mono o doble usillo) [71, 74] y se impone una inestabilidad termodinámica (caída de presión) en el cual se generan un gran número de núcleos instantáneos [75].

Generalmente, el proceso de espumado consiste de 4 etapas. La primera etapa es la saturación; en esta etapa la matriz polimérica es saturada por la disolución de un gas a alta presión o por la activación del AEQ. La segunda etapa es la nucleación; en esta etapa los numerosos núcleos son creados a través de una inestabilidad termodinámica. Esta inestabilidad termodinámica puede ser en términos de presión, temperatura o ambos. La tercera etapa es el crecimiento, por lo que en esta etapa el gas disuelto se difunde en los núcleos y varias burbujas aparecen gradualmente mediante el crecimiento de núcleos exitosos (estables). La estabilización de la espuma es la cuarta etapa, la cual depende del tipo de proceso y del crecimiento de la espuma que es controlada por un enfriamiento rápido. En esta situación, la espuma se solidifica y se crea una estructura de espuma estabilizada.

Cabe señalar que la nucleación en los sistemas de polímeros se produce mediante dos mecanismos diferentes: nucleación homogénea o heterogénea [76]. La nucleación homogénea se produce debido a la existencia de una cantidad crítica de un componente secundario (burbujas de gas) disuelto en una fase primaria (matriz polimérica) que forma una fase secundaria estable y uniforme en condiciones específicas. La nucleación heterogénea ocurre cuando, además de los componentes mencionados anteriormente, también se usa una partícula como agente de nucleación en la matriz del polímero. Mohebbi y col. [75] fueron capaces de controlar el efecto del óxido de nano-aluminio como agente de nucleación durante la formación de espuma heterogénea. Ellos investigaron el efecto de la dispersión de partículas en el tamaño celular final. Además, se demostró que, en la etapa de la nucleación, el efecto es más significativo cuando emplea el proceso de espumado heterogéneo.

El espumado de polímeros termoplásticos generalmente se basa en 2 métodos [77], el primero es mediante la inyección de un AEF en el polímero fundido a altas

23

presiones. Este método permite medir los efectos de los agentes nucleantes cuando la espuma contiene nano-partículas; sin embargo, una gran desventaja es que no genera celdas uniformes. El segundo método es el espumado con AEQ el cual se lleva a cabo durante el moldeo por inyección, extrusión y en ciertas ocasiones por compresión. El moldeo por inyección permite obtener una forma definida en el proceso de espumado; por extrusión es necesario mantener altas presiones en el dado para tener una buena estructura celular. El moldeo por compresión se emplea principalmente en el área industrial debido a su simplicidad ya que consiste de dos pasos, el primero es mezcla la matriz con el agente químico y el segundo consiste en aplicar temperatura. Este proceso permite obtener espumas con estructura celular homogénea la cual depende de la temperatura y presión de moldeo. Cada uno de estos procesos de espumado en un polímero termoplástico debe de cumplir 5 pasos básicos [6, 77, 78]: la fusión del polímero, la inyección y disolución del agente espumante en el polímero fundido, enfriamiento de la espuma y estabilización de la estructura celular resultante [77].

#### 1.3.2 Espumados de polipropileno nano-reforzadas con arcilla

Los polímeros como el poliestireno (PS), poliuretano (PU) y polietileno (PE) son ampliamente utilizados como polímeros espumados; sin embargo, sus propiedades térmicas, rendimiento económico y daño al medio ambiente limitan su uso [79]. El PP expandido es un polímero empleado en la industria de los espumados ya que presenta buenas propiedades mecánicas y una estructura celular homogénea de celdas cerradas que conduce a una estable y baja conductividad térmica, incluso en ambientes húmedos. Sin embargo, a diferencia de los polímeros amorfos (PS y PU), el PP tiene una alta cristalinidad y baja resistencia al fundido lo que dificulta el control de su proceso de espumado y por consiguiente su estructura celular tiende a ser no uniforme y con un bajo contenido de celdas abiertas [80]. Por tanto, el espumado de PP es un desafío que mediante la adición de partículas pequeñas de arcilla o sílice se mejora el proceso de nucleación celular necesario para la generación de espumas microcelulares [4, 6].

La baja resistencia al fundido del PP lineal conduce a la formación de celdas con paredes que no son lo suficientemente fuertes para soportar las fuerzas extensionales resultantes del proceso de espumado. Como resultado, se produce la coalescencia y la ruptura de las celdas y se crea una estructura de espuma con un alto contenido de celdas abiertas, limitando así la relación de expansión máxima [81, 82]. Por lo tanto, se han hecho varios intentos para superar los problemas de la débil resistencia en estado fundido y la nucleación celular de PP [83-87].

El PP espumado, como resultado de su baja resistencia al fundido, tiene paredes celulares que no tienen la suficiente resistencia y se rompen durante el crecimiento celular [88-90]. Para mejorar la resistencia en estado fundido del PP lineal y su comportamiento de nucleación, generalmente se utilizan cuatro métodos: 1) agregar partículas a la matriz polimérica como agentes de nucleación [82, 83, 87, 91, 92], 2) introducir una ramificación de cadena larga [84, 93-95], 3) incluir un polímero de alta resistencia al fundido [83, 85, 91, 94, 96] y 4) reticulación [82, 94, 97].

La adición de partículas, como agentes de nucleación, seguida de un cuidadoso control de las condiciones de formación de espuma, podría dar lugar a la formación de espumas poliméricas que tienen propiedades mecánicas específicas incluso mejores que su polímero no espumado Los gases penetrantes, como el CO<sub>2</sub>, sólo podrían difundirse en la fase amorfa; pero en contraste, las lamelas del cristal podrían actuar como sitios de nucleación [87]. Como resultado en la formación de espuma homogénea de PP, la estructura celular de la espuma no es tan uniforme como la estructura celular obtenida en un espumado heterogéneo a partit de la presencia de agentes nucleantes, como la arcilla. Algunos investigadores demostraron que, para el PP, las celdas se crean principalmente en los centros, límites y regiones amorfas interlamelares de las esferulitas de PP [98]. Se cree que la cristalinidad de los polímeros semicristalinos, como el PP, puede disminuir en presencia de nanopartículas [99, 100] que producen una estructura celular más uniforme. Además, la presencia de un agente de nucleación conduce a una mayor viscosidad y resistencia al fundido [9, 91, 101], lo que resulta en una

mayor resistencia al crecimiento de la celda y previene la coalescencia celular [102]. Además, las partículas bien dispersas pueden aumentar la resistencia en estado fundido de la muestra, lo que es útil para lograr estructuras celulares mejoradas. Diversos autores encontraron que la presencia de nanoparticulas mejora la estructura celular, reduciendo el tamaño de celda y aumentando la densidad celular y es debido a que la resistencia al fundido aumenta con forme se aumenta el contenido [92, 103, 104].

Zheng y col. a través de la extrusión continua, intento mejorar el comportamiento de la formación de espuma del PP lineal utilizando nano-arcilla como agente de nucleación y CO<sub>2</sub> como agente de expansión [82]. La morfología de las espumas hechas de nanocompuestos a partir de diferentes contenidos de arcilla se comparó con la de la PP lineal y observaron que con 0.2% en peso de arcilla los tamaños celulares fueron más pequeños en comparación con el PP puro, pero se obtuvo una mayor coalescencia celular y un contenido de células abiertas. Al aumentar la carga de arcilla a 0.5 y 1% en peso, la coalescencia de celdas disminuyó, especialmente al 1% en peso donde el estudio por microscopia electrónica de barrido (MEB) indicó una estructura celular completamente cerrada. Pero al 5% en peso, se produjeron algunas celdas grandes y una morfología no uniforme. Lo cual está relacionado con la distribución de las partículas [105]. Por lo tanto, un alto contenido de arcilla ocasiona que haya una pobre distribución y dispersión lo que ocasiona la presencia de aglomerados, dando lugar a celdas de mayor tamaño [68].

Jiang y col. [87] prepararon espumas de PP con montmorillonita a concentraciones de 0.5, 1, 3 y 5% en peso. Se encontró que el PP espumado con 0.5% en peso mostró una estructura celular cerrada con tamaños de celda pequeños y una densidad celular alta. También encontraron que conforme aumenta el contenido de arcilla, el tamaño de celda aumenta.

Seraji [5] estudió el efecto de la montmorillonita y su dispersión en espumas de PE de baja densidad y encontró que la estructura celular de la espuma depende de la dispersión de la arcilla, del contenido del agente de acoplamiento y del orden de alimentación de la azodicarbonamida y el surfactante. Guo [6] comparó dos tipos

de PP, lineal y ramificado, mezclados con PPma con dos diferentes niveles de injerto (1 y 0.2 % en peso) y con diferentes concentraciones de arcilla (Cloisite), las espumas se prepararon por inyección; Guo observó que las nanopartículas mejoran las propiedades mecánicas de la espuma y que de igual manera éstas funcionan como centros de nucleación que generan espumas con celdas más uniformes. Shao [3] empleó paligorskita modificada con aminopropiltrimetoxisilano en espumas de EVA y encontró que la paligorskita reduce la densidad específica de la espuma y el diámetro promedio de las celdas; así mismo, la distribución homogénea de los puntos nucleantes generó una mayor homogeneidad y uniformidad en la estructura de la espuma.

### 1.4 Absorción de agua en una matriz polimérica

La absorción de agua en una matriz polimérica depende de la composición química del polímero y de las propiedades de la sustancia penetrante como son su grado de solubilidad y estado (líquido o gas) del agua, que en conjunto definen las propiedades de difusión del polímero [106]. La cinética de absorción de humedad en polímeros vítreos puede tener un comportamiento Fickiano o no-Fickiano.

## 1.4.1 Difusión tipo Fick

Fick en 1885 a partir de la ley de Fourrier 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 un 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,

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.1}$$

donde J es la velocidad de trasferencia por unidad de área, C es la concentración de sustancia difundida y x es el espesor de la película y D es el coeficiente de difusión.

Si J y C son expresadas en unidades cuantitativas, D es independiente de la unidad y tiene dimensiones de longitud<sup>2</sup> 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 1.1 más precisa:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}} \left( \mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{y}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( \mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{z}} \right)$$
(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 a una dimensión y se le conoce como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \tag{1.3}$$

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:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad t > 0, \ -l \le z \le l$$
(1.4)

Para condiciones iniciales de frontera de

 $C(z, 0) = 0, \quad -l \le z \le l, \quad y$   $C(\pm L, t) = C_0, \quad t > 0.$ La solución de la Ec. (1.3) es,

$$\frac{M_{t}}{M_{m}} = \left\{ l - \frac{8}{\pi^{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^{2}\pi^{2}t}{l^{2}}\right] \right\}$$
(1.5)

Donde,  $M_t$  es la concentración de agua absorbida (% en peso),  $M_m$  es la concentración de agua absorbida cuando el material se ha saturado (% en peso), D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo y I es el espesor del absorbente. La Figura 1.10 presenta la curva típica de absorción de masa de Fick, donde  $M_{\infty} = M_1$ .



**Figura 1.10** Imagen estilizada de una típica curva de absorción Fickiana. La ganancia de masa relativa, M<sub>t</sub>/M<sub>1</sub>, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.

Una aproximación a la solución del modelo de la segunda ley de Fick (Ec. 1.3) se presenta en la ecuación 1.6 [107, 108] que modela el comportamiento de la concentración de agua absorbida contra la raíz cuadrada del tiempo de inmersión.

$$M_t = \left\{ 1 - exp\left[ -7.3 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{0.75} \right] \right\}$$
(1.6)

Shen y Springer han probado la precisión de esta aproximación semi-empírica la cual tiene una R<sup>2</sup> de 0.996 y un margen de error de 0.36

Las características principales de una típica curva de absorción de Fick son [109]: zona inicial lineal de *M* en función de  $t^{1/2}$ ; con el aumento en *t*, la curva de absorción se estabiliza hasta que la masa del penetrante alcanza niveles de saturación ( $M_{\infty}$ ). La versión reducida de esta curva, es independiente del espesor del material absorbente y corresponde al parámetro  $M_t/M_{\infty}$  graficado como función de  $t^{1/2}/l$ . El modelo que se ajusta a este tipo de comportamiento es la segunda ley de Fick en una dimensión con solución presentada en la Ec. (1.5).

Cuando *D* es constante, las curvas de absorción y desorción "reducidas" coinciden en todo el intervalo de  $t^{1/2}$ . Ahora, cuando *D* es una función dependiente de la concentración, las curvas de absorción "reducidas" están por encima de las curvas de desorción correspondientes. Estas características sólo aplican cuando se cumplen dos condiciones: en primer lugar, se debe mantener el equilibrio local en la superficie del material absorbente. En segundo lugar, la actividad del penetrante debe mantenerse constante durante toda la prueba.

La difusión tipo Fick en un polímero corresponde al transporte ideal del agua, es decir a la libre difusión de ésta sin interferencia con la conformación espacial de la cadena polimérica (relajación estructural) [110].

Las desviaciones al comportamiento Fickiano ideal dependen del grado de relajación del polímero y de las características del proceso de difusión del agua. Vrentas [111] introdujo un parámetro conocido como número Deborah que considera los fenómenos de difusión que se salen del comportamiento tipo Fick, como la difusión impulsada por un gradiente de concentración y esfuerzos internos (capilaridad), y la difusión impulsada por la relajación del polímero.

La porosidad y el volumen libre del polímero (sin espumar) son factores que afectan el comportamiento cinético de absorción de humedad. Philip y Vries [112] midieron el efecto de la porosidad para la absorción de humedad en polímeros porosos (membranas); aun cuando encontraron un comportamiento Fickiano, su modelo describe una difusión similar a Fick y macroscópicamente el coeficiente de difusión, *D*, es altamente dependiente al contenido de humedad, presentando diversos mecanismos de transporte propios de los polímeros porosos (sin espumar). Por otra parte, el efecto de la fracción de volumen libre de los polímeros en la absorción de humedad depende de la temperatura y este proceso se da por encima de la transición vítrea debido a que puede haber una expansión homogénea capaz de redistribuirse sin aumento de energía y, por tanto, está disponible para el transporte del penetrante [113].

La cinética de absorción registra la ganancia o pérdida de un penetrante en un polímero en función del tiempo al que ha sido puesto en contacto con éste. Usualmente, los resultados experimentales de la cinética son presentados como la masa del penetrante (*M*) en función del tiempo (*t*) o raíz la cuadrada del tiempo ( $t^{1/2}$ ) denotada como  $M_t$  [114]; las curvas cinéticas típicas se categorizan según su forma:

#### 1.4.2 Absorción no-Fickiana

La absorción y la desorción se consideran como no-Fickianas cuando, en condiciones experimentales similares se obtienen curvas anómalas a la curva tipo Fick mencionada anteriormente. Las cinéticas no-Fickianas se clasifican generalmente según la apariencia de las curvas cinéticas, que típicamente pueden ser: dos etapas, sigmoidales y sorción de Caso II. La cinética absorción de agua en un polímero vítreo tiende a presentar una de estas tres formas debido a que el comportamiento característico de su absorción está relacionado con la relajación de las moléculas del polímero y con la difusión del penetrante [113].

La sorción de dos etapas es un tipo de absorción anómala frecuentemente encontrado; su nombre se refiere a que la curva parece estar compuesta por dos partes diferentes: (1) rápida absorción de Fick; (2) absorción no-Fickiana lenta [115] (Figura 1.12). En 1978, Berens y Hopfenberg [116] propusieron una teoría que describe satisfactoriamente las características de la sorción en dos etapas. En su modelo de difusión-relajación, consideraron que el proceso de absorción se compone de dos contribuciones fenomenológicamente independientes: una difusión  $M_F(t)$  que se rige por las leyes de Fick y una difusión estructural  $M_R(t)$ resultante de la relajación polimérica. La cantidad total de humedad absorbida en peso, en un tiempo *t*, es la superposición lineal de estas dos contribuciones; la parte  $M_F(t)$  (Ec. (1)), y la parte no-Fickiana ( $M_R(t)$ ) que asume la presencia de más de un proceso de relajación del material, es decir [117],

$$M_R(t) = \sum_i M_{m,i} [1 - e^{-k_i t}]$$
(1.7)

donde  $M_{m,i}$  representa la absorción de equilibrio debido al *i-ésimo* proceso de relajación y  $k_i$  es la constante de relajación de primer orden del *i-ésimo* proceso de relajación.

Originalmente, el modelo se desarrolló para la difusión en partículas esféricas, pero también se ha aplicado a la difusión en películas de polímero [118]. Cai y Weistman [117] propusieron al igual que Berens y Hopfenberg [116] un modelo de dos etapas para polímeros viscoelásticos; este modelo está compuesto de dos partes, una parte Fickiana y una parte no-Fickiana que involucra el proceso de relajación, y se expresa como

$$M_t = M_F(t) + CM_R(t;\beta) \tag{1.8}$$

donde  $\beta$  es el inverso del tiempo de relajación y C es una constante.



Figura 1.11 Imagen estilizada de una típica curva de absorción en dos etapas. La ganancia de masa relativa, Mt/M1, se traza como una función de la raíz cuadrada del tiempo.

La sorción sigmoidal es un tipo de absorción no-Fickiano y presenta curvas que tienen forma de "S", mostrando un punto de inflexión a menudo al 50 % de su máxima absorción. A principios de los años sesenta, Long y Richman [119] propusieron un modelo de "superficie variable de concentración" (VCS) que describía satisfactoriamente los datos experimentales; ellos asumieron que el proceso de transporte en una película de polivinil acetato es Fickiana, pero debido al lento establecimiento del equilibrio en la superficie de la película, genera una cinética de absorción anómala.

La sorción de Caso II es una forma diferente de la cinética no-Fickiana. Esta se caracteriza por una velocidad constante de absorción que genera valores relativamente grandes de *D*; se ha observado que algunos sistemas de películas o geometrías planas son las que presentan este tipo de cinética de absorción. Thomas y Windle [120, 121] suponen que la fracción volumen ( $\phi$ ) del penetrante en el polímero depende del tiempo y de una dirección espacial x; es decir,  $\phi = \phi(x, t)$ . El "Caso II" se presenta únicamente en geometrías planas que en un inicio tienen una difusión aguda y que progresa constantemente en el tiempo [115].

El 10 % de los polímeros no espumados presentan un comportamiento Fickiano, entre 30 y 40% presentan una cinética de absorción no Fickiana y entre 70 y 80 % presentan una sorción multi-etapas [122] debido a que presentan fenómenos relajación de las moléculas del polímero durante la absorción [123-126].

## 1.4.3 Absorción de agua en materiales nanocompuestos

La presencia de arcillas en polímeros termoplásticos tales como el PP incrementa su capacidad de absorción de agua [7, 79, 127]. Ladary [7] estudió la absorción de agua en PP formulado con montmorillonita y PPma (ambos son más hidrofílicos que el PP); la presencia de estos componentes promovió la absorción de agua. Ladary encontró que el PP puro absorbe el 0.13% de agua a 25 °C y cuando éste contiene 10% de arcilla absorbe 0.3% de agua (en un tiempo de inmersión de 160 días). Tajvidi y col. [128] también midieron la absorción de agua en PP formulado con 2% de PPma y encontraron una absorción de agua de 0.14 % en un lapso de 105 días, por lo que el PPma a estas concentraciones no es un factor significativo en la absorción de agua. De igual manera encontraron que la absorción de agua se ve afectada por el tipo y contenido de partícula (arina de madera, cáscara de arroz y fibras de papel periódico) y que a tiempos largos, estos efectos son más significativos.

## 1.4.4 Absorción de agua en espumas poliméricas

La absorción de agua en espumas poliméricas es limitada debido a su carácter hidrofóbico [67]; por otra parte, la presencia de humedad y agua en materiales compuestos poliméricos no-espumados y espumados afecta las propiedades mecánicas del material [129, 130], debido a que el agua absorbida se aloja en el volumen libre ocasionando un hinchamiento de la matriz. Diversas investigaciones han estudiado la absorción de agua en espumas poliméricas de PU, HDPE, PVC, [108, 131, 132] observando una disminución en las propiedades mecánicas; sin embargo, cuando se añaden nanopartículas a los espumados, éstas propiedades no se ven afectadas significativamente [133]. Por otra parte, en algunos polímeros con alta polaridad, la presencia de grupos OH generan puentes de hidrógeno con el agua, lo que rigidiza al material por lo que su módulo elástico aumenta [134].

Pinto [135] estudió la absorción de agua (sin mecanismo de absorción) en espumas de PU con una alta interconectividad de celdas. Él encontró que las características de la estructura celular juegan un rol importante en la absorción de agua como son el tamaño de celda y la interconectividad. De acuerdo con su estudio, Pinto menciona que conforme aumenta el tamaño de celda y la interconectividad, la cantidad de agua absorbida es mayor. De igual manera estudio la absorción de aceite en donde el fenómeno por el cual se da esta absorción es por fuerzas capilares, cuya fuerza capilar aumenta conforme el tamaño de celda disminuye esto le permite a la espuma absorber una mayor cantidad de aceite. De igual manera observó que cuando la superficie es tratada químicamente para aumentar su oleofilicidad. las espumas con una mediana y baja conectividad mejoran su capacidad de absorción, debido a que la presión capilar aumenta. Jie [136] estudió la absorción de agua del PU y concluye que la absorción de agua depende de una alta porosidad de la espuma, de las fuerzas capilares y las propiedades de humectabilidad como la adición de partículas polares

### 1.5 Cinética de absorción de agua

El transporte de agua en materiales compuestos de polímeros reforzados puede seguir diferentes mecanismos como son la difusión Fickiana y difusión no-Fickiana. Este transporte de agua depende de diversos factores, de los cuales los más significativos son: la composición química, las dimensiones geométricas, el historial ambiental, el estado de estrés y el estado de daño del material. La probabilidad de múltiples mecanismos de difusión (presión capilar, naturaleza del polímero, dimensiones y morfología del refuerzo) son responsables del transporte de las moléculas de agua [137, 138]. Existen cuatro casos de difusión para el transporte de agua en polímeros solidos no espumados, que pueden clasificarse como: difusión Fickiana, pseudo-Fickiana, relajación controlada y difusión no-Fickiana o anómala [139]. Estos cuatro casos se pueden distinguir teóricamente por la forma de la curva de sorción representada por la ecuación:

$$\frac{M_t}{M_m} = \mathbf{k} t^{\mathbf{n}} \tag{1.9a}$$

$$log\left(\frac{M_t}{M_m}\right) = \log(\mathbf{k}) + \mathbf{n}log(t)$$
(1.9b)

Donde *n* y *k* son constantes relacionadas con el mecanismo de difusión que tiene lugar dentro del material; *k* es una constante que depende de las características estructurales del polímero y su interacción con la humedad; *n* está relacionada con el modo de transporte. El valor del coeficiente *n* es diferente para cada caso de difusión: Fickiana (n = 0.5), pseudo-fickiana (n < 0.5), relajación controlada ( $n \ge 1$ ) y anómala (0.5 < n < 1) [139-142].

El comportamiento de la cinética de difusión del agua se calcula realizando un ajuste empírico con el modelo exponencial (Ec. 1.9a) a las curvas de absorción experimentales.

Los coeficientes *n* y *k* son calculados de la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica de logaritmo de  $M_t/M_m$  en función del tiempo ( Ec. 1.9b), obtenida a partir de datos experimentales.

El modelo multietapas, ha sido uno de los modelos más empleados para ajustar curvas de absorción de agua en polímeros termoplásticos no espumados. Este modelo construido por una parte Fickiana (M<sub>F</sub>) y una parte no Fikiana (M<sub>R</sub>) que involucra fenómenos de relajación. M<sub>R</sub> es una solución de la segunda ley de Fick en una dimensión, pero considerando condiciones de frontera de tipo viscoelástico. Donde la concentración no es contante, sino que depende de parámetros viscoelásticos (fluencia y potencial químico) y viene representada como:

$$C(\pm l, t) = \left[ C_0 + \sum_{n=1}^{N} C_n (1 - e^{-\beta_n t}) \right]$$
(1.10)

Donde  $\beta$  es el inverso del tiempo de relajación y **C**<sub>0</sub> es una contantes

La expresión anterior implica que el equilibrio entre el contenido de humedad justo dentro del material y el potencial químico del vapor externo se establece durante un tiempo prolongado y no instantáneamente. La solución de la ecuación diferencial general en una dimensión (Ec. 1.3) con condición inicial C(z,0) = 0,  $-l \le z \le l$  y condición de frontera  $C(\pm l,t) = (1 - e^{-\beta_n t})$  es conocida por Cranck y se expresa como:

$$M_{R}(t;\beta) = 2l * \begin{cases} 1 - \exp(-\beta t) \sqrt{\frac{D}{\beta l^{2}} tan \sqrt{\frac{\beta l^{2}}{D}}} - \\ -\frac{8}{\pi^{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2}\right]^{2} t^{*}\right\}}{(2n+1)^{2} \{1 - (2n+1)^{2} [D\pi^{2}/(4\beta l^{2}]\}} \end{cases}$$
(1.11)

Por lo tanto el modelo multi-etapas vendría representado por la suma entre la parte correspondiente a Fick y la sumatoria de  $M_R(t;\beta)$  como se expresa en la siguiente ecuación,

$$M_{t} = M_{F}(t) + \sum_{n=1}^{N} C_{n} M_{R}(t;\beta)$$
(1.12)

## Capítulo 2.- Materiales y métodos

El presente trabajo experimental se divide en 3 partes. La primera está relacionada con la purificación de la paligorskita, la cual se caracterizó mediante: microscopia electrónica de barrido (MEB), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX), espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Difracción de rayos X (XRD) e isotermas de absorción. La segunda parte corresponde a la caracterización de las formulaciones de paligorskita/PP/PPma mediante pruebas reológicas en el estado transitorio e incineración para determinar su contenido de arcilla. Finalmente, la tercera parte del trabajo experimental consistió en el espumado de las formulaciones de paligorskita/PP/PPma y la caracterización de su densidad específica, densidad celular y tamaño de celda, análisis estructural por MEB y elemental por EDX, también se construyeron las isotermas de absorción de agua y se estudió la cinética de absorción en base al modelo multi-etapa.

### 2.1 Materiales

Los materiales empleados en este trabajo son la arcilla "Sak lu'um" (paligorskita) colectada en Ticul, Yucatán, el polipropileno marca Valtec Indelpro, el polipropileno maleado de la marca Eastman G-3015 (número ácido-15 mg KOH/g) y el agente espumante Azodicarbonamida (AZO) de *First Quality Chemicals* (FQC180).

Los reactivos para la purificación y caracterización de la paligorskita fueron agua destilada, ácido acético glacial grado reactivo marca Sigma Aldrich, peróxido de hidrógeno con una pureza de 30% grado reactivo marca Productos Químicos Monterrey y solución de acetato de sodio 1 M grado reactivo marca Merck con pH ajustado a 5 con ácido acético.

## 2.2 Purificación de la paligorskita

La purificación de la paligorskita se llevó a cabo según un procedimiento a base de 3 tratamientos:

El primer tratamiento consiste en tomar 625 g de arcilla y colocarlos en el reactor con capacidad de 25 L, adicionar 14.5 L de agua destilada y agitar por 2 h, posteriormente filtrar la solución empleando una tela que tiene 13 orificios por mm<sup>2</sup> para eliminar materiales pétreos y orgánicos.

El segundo tratamiento consiste en transferir la solución nuevamente al reactor y añadir 4.16 L de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) grado reactivo (100 volúmenes). Agitar de manera ocasional y esperar hasta que cese el burbujeo para añadir 6.25 L de peróxido de hidrógeno a 13 volúmenes, si no se observa burbujeo, calentar el reactor hasta una temperatura de 80 °C, si ocurre burbujeo, esperar hasta que se agoten las burbujas para posteriormente evaporar el agua del reactor calentando a 100 °C; repetir el proceso de lavados con peróxido a 13 volúmenes hasta no observar cambio en la coloración del agua. Cuando esta condición se cumpla, añadir 62.5 ml de ácido acético glacial y evaporar a 100 °C hasta sequedad.

El tercer tratamiento consiste en 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 centrífuga de 400 ml y centrifugar a una velocidad de 2700 rpm por 25 min o hasta que el sobrenadante sea claro. Decantar y añadir agua destilada a los tubos de centrífuga, agitar vigorosamente y centrifugar nuevamente a 2700 rpm por 25 min. Decantar y transferir el sedimento mojado a una charola de vidrio, evaporar el agua restante en una estufa de convección a 110 °C (hasta que tenga la apariencia de una pasta viscosa) posteriormente secar por 8 h en estufa de vacío a 80 °C y -25 pulgadas de Hg.

#### 2.3 Caracterización de la paligorskita

#### 2.3.1 Análisis de la paligorskita por microscopía electrónica de barrido

El estudio microscópico de las nanofibras de paligorskita fue realizado por MEB con el fin de conocer su morfología antes y después de cada uno de los tratamientos efectuados durante el proceso de purificación. Para este análisis se usó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360-LV y el procedimiento fue el siguiente:

Tomar una muestra de arcilla y secarla durante 24 h a 100 °C en una estufa de convección, y entonces moler con un mortero de ágata; las partículas más finas

fueron seleccionadas para el análisis. El portamuestras del equipo MEB fue cubierto con cinta de cobre posteriormente fue depositada la arcilla previamente molida y seca. Posteriormente fue recubierta con una capa de oro de aproximadamente 120 nm de espesor en una metalizadora marca Denton Vacuum Desk-II cold sputter (el tiempo de exposición durante el recubrimiento fue de 45 s). Los barridos en el MEB fueron realizados con valores de corriente de 4 y 20 kV en modo alto vacío, con un detector de electrones secundarios y magnificaciones de 10,000x y 20,000x.

# 2.3.2 Análisis de la paligorskita por espectrometría de energía dispersiva de rayos X

El estudio elemental de la arcilla por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX) sirvió para verificar el intercambio catiónico entre el calcio y el sodio. Una muestra de arcilla fue molida en un mortero de ágata y secada en una estufa de convección a 100 °C durante 24 h; posteriormente algunas partículas finas de la muestra fueron fijadas en la cinta de cobre del porta muestras del MEB. Esta arcilla fue recubierta con una capa de oro de un espesor aproximado de 120 nm en una metalizadora marca Denton Vacuum Desk-II cold sputter (el tiempo de exposición durante el recubirmiento fue de 45 s).

La nanoarcilla fue analizada por espectroscopía de dispersión de energía, en un equipo MEB marca JEOL modelo JSM-6360-LV, con un voltaje de 20 kV y una distancia de prueba de 10 mm.

# 2.3.3 Análisis de la paligorskita por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier

La arcilla fue secada durante 48 h en una estufa a 100 °C, el tamaño de partícula fue homogenizado en un mortero de ágata y el polvo obtenido fue usado para formar una pastilla, mezclando 100 mg de KBr y 0.5 mg de arcilla. La mezcla fue introducida en un pastillador y sometida a una presión de 3000 lb/in<sup>2</sup> por 5 min en una prensa hidráulica marca Carver para posteriormente secar la pastilla por 24 h en una estufa de convección a 100 °C. Previo a la preparación de cada pastilla, el mortero y el pastillador fueron limpiados con acetona.

El análisis fue efectuado en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Thermo Scientific modelo Nicolet 8700. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y promediando 100 barridos.

## 2.3.4 Análisis por difracción de rayos X de la arcilla de paligorskita

Las arcillas lavada y purificada fueron analizadas por difracción de rayos X (XRD) para verificar que la estructura cristalina de la arcilla corresponde a la de paligorskita en un Difractómetro Siemmens-5000 con longitud de onda CuK  $\alpha$  1, usando un generador de voltaje de 34 kV y un generador de corriente de 25 mA; el análisis se realizó con un barrido de 20 de 3° a 70° a un paso de 0.02° en un lapso de 12 s. El difractómetro está localizado en los laboratorios de Física Aplicada del CINVESTAV Unidad Mérida.

## 2.3.5 Área superficial de la paligorskita por el método BET

La técnica BET determina el área superficial de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte (generalmente N<sub>2</sub>) a baja temperatura. La idea central de esta técnica es determinar la cantidad del gas adsorbido necesario para formar una monocapa del gas de prueba en la superficie de la muestra; en base al espacio que ocupa este gas, puede estimarse el área superficial, volumen y tamaño de poro de un sólido. En el presente estudio, se determinaron estos parámetros en las arcillas estudiadas con un Analizador de Área Superficial Quantachrome NOVA 2200e con una celda de 9 mm. A esta celda se le retira la varilla de relleno y se pesa.1 g de arcilla, la cual se coloca en la celda tratando de llenarla a <sup>3</sup>/<sub>4</sub> de su capacidad y se pesa nuevamente. La celda con la muestra se coloca en la mantilla de calentamiento la cual se introduce en la estación de preparación y se sujeta con una tuerca. Posteriormente, se lleva a cabo la desgasificación de la muestra por 6 h a 60 °C y -30 mm Hg de vacío. Finalizado este paso, se deja enfriar la matilla de calentamiento para posteriormente liberar el vacío de la estación y retirar la celda hasta que el equipo lo indique. Después de la desgasificación, la celda es nuevamente pesada para determinar el peso perdido. Para determinar el área superficial, volumen de poro y tamaño de poro, se

introduce a la celda la varilla de relleno y se coloca en la estación de medición. Se abre la válvula de N<sub>2</sub> y se miden 20 puntos de adsorción y 20 puntos de desorción con un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.999 de P/P<sub>0</sub>, a una temperatura de -197 °C. El tiempo de análisis es de aproximadamente 18 h para cada muestra. Posteriormente, se grafican los datos de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) contra el volumen adsorbido de N<sub>2</sub>. A partir de las isotermas el equipo calcula el área superficial

mediante el método de BET, el tamaño de poro y volumen de poro.

## 2.4 Preparación de formulados de PP/PPma y PNCs en extrusor modular

El procesamiento de los formulados de PP/PPma y nano-compuestos de arcilla/PP/PPma (PNCs) se realizó en un extrusor TSE 20/40 marca Brabender equipado con husillos modulares (corrotatorios e interconectados) de 80 cm de longitud y una L/D de 40 (Figura 2.1), con cinco zonas de calentamiento equipado con tres dosificadores (Figura 2.2).

La configuración A de los husillos (Figura 2.1-a) tiene como características el uso de tres elementos de amasado derecho con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/R), utilizados para obtener una mejor mezcla de los materiales. Además, se usaron dos elementos restrictivos de amasado izquierdo con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/L) y una restricción izquierda con canales cerrados a 20° (SE/L) para la distribución de las nano-partículas. La configuración B de los husillos (Figura 2.1-b) tiene como características el empleo de cuatro elementos de amasado derecho con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/R) y dos a 90° (KBW-90/N), usados para obtener una mejor mezcla de los materiales; además, tres elementos restrictivos de amasado izquierdo con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/L) y una de restricción izquierda con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/L) y una de restricción izquierda con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/L) y una de restricción izquierda con canales transversales abiertos a 45° (KBW-45-5/L) y una de restricción izquierda con canales transversales abiertos a 20° (SE/L) para aumentar los esfuerzos cortantes y propiciar una mayor dispersión y distribución de las nanopartículas.

Las dos configuraciones de husillo fueron empleadas para variar la intensidad de esfuerzos cortantes presentes durante el procesamiento; se espera que la configuración A genere una intensidad media de esfuerzos cortantes y que la configuración B genere intensidades altas de esfuerzos de corte debido a que a diferencia de la configuración 1, ésta cuenta adicionalmente con dos bloques de

amasado neutro (KBW-90) y un bloque de amasado de amplia región (30 mm) en dirección derecha (KBW-45/R. Estos elementos aumentan la intensidad de esfuerzos cortantes durante el procesamiento por lo que se espera una mayor dispersión de la arcilla [143, 144].



Figura 2.1 Configuraciones de husillo para el procesamiento de los formulados de PP/PPma y PNCs. a) Configuración A genera niveles medios de esfuerzo de corte, b) Configuración B genera niveles altos de esfuerzo de corte.



Dosificador volumétrico de polvos de Arcilla

Figura 2.2 Extrusor modular Brabender TSE-20/40D.

La metodología para la preparación de la mezcla PP/PPma y los formulados (PNCs) fue:

La operación del extrusor modular con todos sus sistemas de control y protección requiere que el equipo opere en modo CPU y no manual. Los perfiles de temperatura de las 5 zonas de calentamiento fueron seleccionados para el presente trabajo a 180, 190, 200, 200, 210 °C, respectivamente y 210 °C para el dado.

Dos dosificadores de *pellets*, uno marca Brabender modelo DSR28 y el segundo diseñado y construido en CICY (uno para PP y otro para PPma respectivamente) y un dosificador de polvo marca Brabender modelo DDSR20 para la arcilla, se usaron para alimentar al extrusor; fueron calibrados y ajustados para dosificar la cantidad de arcilla requerida respecto a la cantidad de mezcla de PP/PPma en una relación de 96/4 respectivamente para cada formulación.

Posteriormente, se selecciona la velocidad de extrusión (100 rpm) y la velocidad del dosificador de *pellets* de PP que se dosifica paulatinamente hasta llegar al flujo másico (*ṁ*) de 50 g/min, de tal manera que el torque no exceda el límite permitido de 80 Nm. Una vez que el sistema se ha estabilizado (flujo másico del extrusor es igual al flujo másico del dosificador de PP, se dosifica la arcilla y el PPma, y se reajusta la velocidad del dosificador de PP para que la suma de la masa alimentada por los 3 dosificadores sea 50 g/min.

La tabla 2.1 presenta las condiciones de trabajo de los dosificadores de PP y arcilla que alimentan al extrusor en base al flujo másico de éste y porcentaje de arcilla deseado. Cabe mencionar que el flujo másico de PPma se mantuvo constante a 2 g/min debido a que el 4% en peso, de un flujo másico de PP de 47 y 48 g/min es 1.88 y 1.91 g/ min y el dosificador de PPma es estable en 2 g/min. El flujo másico del extrusor establecido es de 50 g/min a una velocidad de 100 rpm.

	Material			
	paligo	orskita		PP
Formulado	Velocidad	Velocidad del dosificador y flujo másico		
	rpm	<i>ṁ</i> g/min	rpm	<i>ṁ</i> g/min
PP/PPma	0	0	43.2	48
PNC-0.5Pal	36.9	0.25	42.9	47.8
PNC-1Pal	97	0.5	42.7	47.5
PNC-2Pal	192.5	1	42.2	47

**Tabla 2.1** Velocidad de dosificadores y flujo másico del extrusor para la formulación de los PNCs con un flujo másico de PPma de 2g/min.

A partir de esta metodología se obtuvieron 4 formulados con dos repeticiones cada uno y con dos configuraciones de husillo durante el procesamiento como se presenta en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Formulaciones de los materiales o	mpuestos de paligorskita/PP	Ppma y sus espumados.
---	-----------------------------	-----------------------

		Conten	ido de material		
Formu	llado	Arcilla (%)	PP/PPma (%)	Repeticiones	Espumado
	PP	0	0	1	PPF
	PP/PPma-ME	0	100	2	PNCF-0ME
Configuración A	PNC-0.5ME	0.5	99.5	2	PNCF-0.5ME
de husillo (ME)	PNC-1ME	1.0	99.0	2	PNCF-1ME
	PNC-2ME	2.0	98.0	2	PNCF-2ME
	PP/PPma-AE	0	100	2	PNCF-0AE
	PNC-0.5AE	0.5	99.5	2	PNCF-0.5AE
Configuración B	PNC-1AE	1.0	99.0	2	PNCF-1AE
de husillo (AE)	PNC-2AE	2.0	98.0	2	PNCF-2AE

## 2.5 Caracterización de los formulados de PP/PPma y PNCs

# 2.5.1 Método por incineración para determinar el contenido inorgánico en materiales compuestos termoplásticos

El método de incineración se empleó para determinar el contenido inorgánico en materiales compuestos termoplásticos nanoreforzados (PNCs) de acuerdo a la norma ASTM D 5630-94. Contenidos de cenizas de 0.01 % o mayores están cubiertos por este método, el cual no identifica cualitativamente los componentes químicos individuales de la ceniza.

Las condiciones de trabajo se ajustaron de acuerdo a la tabla 2.3, como: temperatura de calcinación, tiempo de calcinación y tamaño de la muestra; dichas

condiciones están en función del tipo de polímero y de la cantidad estimada de material inorgánico contenido en la matriz polimérica.

	5630-94			
Tipo de polímero	Contenido de ceniza (%)	Peso de la muestra (g)	Temperatura del horno (ºC)	Tiempo de incinerado (min)
LDPE, HDPE, PP, EVA, EEA,	0.01-0.5	50	800	30
Elastómeros termoplásticos y	0.5-5	10	800	30
otros polímeros olefínicos y copolímeros.	5-60	5	800	30

 Tabla 2.3 Condiciones para incinerar muestras poliméricas con contenido inorgánico, ASTM D

 5620.04

4 crisoles cerámicos de 50 ml fueron puestos a peso constante, para ello, los crisoles fueron pesados en una balanza analítica marca Ohaus modelo PA214C (variación ± 0.0001 g) y luego colocados en una estufa de convección marca Felisa modelo FE-292AC a 100 °C por 8 h, transcurrido este tiempo, los crisoles fueron enfriados en un desecador (aprox. 30 min) y se pesaron; este procedimiento fue repetido hasta que se obtuvo una variación menor de 0.002 g en las mediciones, este último peso fue designado como W1 (peso del crisol). Luego, en cada crisol se colocaron aproximadamente 10 g de los PNCs con contenidos teóricos de arcilla de 0.5, 1 y 2 % en peso. Los crisoles con las muestras fueron puestos a peso constante siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, hasta que se obtuvo una variación menor de 0.002 g; al peso del crisol más la muestra se identificó como W2. Posteriormente, la muestra contenida en los crisoles fue quemada, primero con ayuda de un mechero de Bunsen ajustando la flama en un tamaño no mayor a 25 mm. El material contenido en el crisol ardió luego de un tiempo al alcanzar los 600 °C aproximadamente, que es la temperatura de ignición para la mayoría de los polímeros; posteriormente y al extinguirse el fuego de su interior, el crisol con las cenizas del material (hollín) fueron retirados de la flama y colocados en una mufla marca Barnstead International modelo FB1315M a 800 °C por 30 min, transcurrido este tiempo, los crisoles fueron retirados y colocados en un desecador por 20 min para enfriarlos; luego se pesaron en una balanza de precisión y el valor medido se registró como W3 (peso del crisol y la muestra incinerada). Finalmente, los crisoles con la ceniza fueron puestos nuevamente en la mufla a 800 °C por 30 min, enfriados en el desecador y vueltos a pesar, y al no encontrase una variación mayor a 0.002 g se concluyó el registro de datos; en caso contrario, la norma establece repetir este último paso.

El contenido de cenizas se calculó con los datos registrados por medio de la siguiente ecuación:

% Contenido de cenizas = 
$$\frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)} \times 100$$
 (2.1)

donde W<sub>1</sub> es el peso del crisol, W<sub>2</sub> es el peso del crisol más la muestra y W<sub>3</sub> es el peso del crisol más la muestra incinerada.

#### 2.5.2 Caracterización reológica del estado transitorio de PP/PPma y PNCs

La caracterización reológica de las formulaciones se llevó a cabo en un reómetro marca TA Instruments modelo AR-2000, equipado con platos paralelos de 25 mm de diámetro. Se usaron probetas en forma de disco con dimensiones promedio de 25 mm de diámetro y 1.6 mm de espesor, estas probetas fueron cortadas de placas generadas por moldeo por compresión de PP/PPma y PNCs.

La metodología para la prueba reológica es la siguiente: la temperatura de prueba se fijó a 180 °C y se obtuvo la respuesta reológica del material a una tasa de corte 1 s<sup>-1</sup> [145]. El plato móvil de la geometría se posicionó a una distancia de 20,000 µm del plato fijo, y fueron pre-calentados a 150 °C, posteriormente, se colocó una probeta y se elevó la temperatura a 180 °C para fundir el material. Transcurridos 8 min, se desciende el plato móvil a la mitad de la lectura anterior (iniciando con 20,000, 10,000 5,000 µm) hasta llegar a 2500 µm, a partir de esta distancia se realizó un descenso hasta los 1800 y posteriormente a 1600 µm. A partir de esta posición se realizó un descenso fino (con desplazamientos de 100 µm) hasta 1200 µm y finalmente desplazamientos de 50 µm hasta alcanzar las 950 µm. Al alcanzar el claro de 950 µm, distancia de separación final, se retiró el exceso de material fundido con una espátula de bronce, se cerró el compartimiento (cámara ambiental); esta acción se realizó de forma rápida y precisa para limitar el descenso de la temperatura) y se inició el ensayo.

Entonces, se aplicó un barrido de pre-corte a una velocidad angular de 0.1 rad/s, por 1 min (esta acción se realizó a todas las probetas ensayadas al inicio de cada corrida para alinear las cadenas poliméricas y las partículas de refuerzo, y para eliminar el historial térmico de la muestra). Posteriormente, se llevó a cabo un barrido por 480 s a una tasa de corte constante de 1 s<sup>-1</sup>. Concluida la prueba se descendió la temperatura de la cámara a 150 °C, la probeta ensayada fue retirada y los platos paralelos fueron limpiados, se coloca una nueva probeta y el procedimiento fue repetido. El tiempo aproximado para cada ensayo fue de 35 min.

A partir de estos ensayos se obtuvieron los valores de la viscosidad transitoria que es el cociente entre el esfuerzo cortante en función del tiempo y la tasa de corte aplicada para los distintos formulados de PNC probados.

De estos experimentos se obtuvieron las curvas de viscosidad transitoria *vs* tiempo de las mezclas de PP/PPma procesadas en el extrusor con las configuraciones A y B de los husillos. El valor de la viscosidad newtoniana que es la viscosidad alcanzada a partir del cociente del esfuerzo cortante aplicado a una tasa de corte constante cuando t  $\rightarrow \infty$ . El tiempo fue determinado cuando se alcanza el estado estacionario (transcurridos aproximadamente 40 s de la prueba); este parámetro (viscosidad estacionaria) fue utilizado para el cálculo de la viscosidad reducida que es el cociente entre la viscosidad transitoria y la viscosidad estacionaria.

Posteriormente, se obtuvieron los gráficos de la viscosidad reducida (que es el cociente entre la viscosidad transitoria y la viscosidad estacionaria obtenida de los ensayos con las mezclas de PP/PPma. Finalmente, los valores del sobre-esfuerzo (VPMS) que el valor de la viscosidad transitoria como resultado de la aplicación de una tasa de corte de manera súbita el cual genera un pico conocido como pico de sobre impulso o sobre esfuerzo. Los VPMS fueron identificados con ayuda del software TRIOS v4 desarrollado por el fabricante del reómetro (TA Instrument) directamente de los máximos de los gráficos generados.

#### 2.6 Espumado de los formulados de PP/PPma y PNCs

El proceso de espumado fue establecido a partir de pruebas preliminares. Las espumas se generaron en el extrusor doble husillo cónico (Brabender) de 50 cm de largo con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D de 13:1, que fue alimentado por dos dosificadores: dosificador volumétrico Brabender modelo DSR28 (*pellets* de formulados, Tabla 2.2 sección 2.8) y dosificador doble husillo para polvos Brabender modelo DDSR20 (agente espumante).

El espumado se realizó de la siguiente manera: El agente espumante Azo fue secado durante 24 h a 110 °C (100 g). Posteriormente, se montan los componentes del extrusor doble husillo cónico; un dado con perfil circular de diámetro de 78 mm en la descarga del extrusor, cámara de expansión, sistema de enfriamiento para el dado y cámara de expansión, dosificadores de *pellets* y polvo cargados con su respectivo material.

La temperatura de la cámara de expansión se estableció a 160 °C, se ajustan las velocidades de los dosificadores de PP y polvos para que satisfaga el flujo másico de 60 g/min que exige el extrusor a 100 rpm y se seleccionan las temperaturas de las zonas 1, 2, 3 y 4 del extrusor a 180, 200, 215 y 190 °C, respectivamente (alcanzar las temperaturas requiere 30 min). Una vez que las zonas de extrusor han alcanzado la temperatura seleccionada, se inicia el movimiento del extrusor y los dosificadores de *pellets*, y polvos, y se espera a que el sistema se estabilice (3 min). El material que sale cuando inicia el proceso de espumado es retirado y seguidamente se coloca al dado mediante las bridas a la cámara de expansión con su émbolo y su sistema de enfriamiento. La extrusión se detiene cuando el transductor ha marcado 70 psi de presión, aunque el émbolo haya llegado a su límite de expansión. Todo el sistema del extrusor y los dosificadores también se apagan. Seguidamente, se enciende el sistema de enfriamiento pre-ajustado a una temperatura de 5 °C y apagarlo cuando las temperaturas de la cámara de expansión se estabilicen y alcancen 50 °C. Por último, desmontar la cámara de expansión y liberar el cilindro del espumado.

Los *pellets* de PNCs por formulación fueron espumados y las repeticiones (tabla 2.2) fueron denotadas como lote 1 y lote 2

48

## 2.7 Caracterización de las espumas de los formulados de PP/PPma y PNCs

La cámara de expansión permite controlar el volumen de expansión de la espuma por lo que se generan cilindros espumados de 35 cm de longitud y 78 mm de diámetro. Se seleccionó una sección de 27 cm de longitud que será usada para las diferentes caracterizaciones de la espuma. La Figura 2.3 presenta la posición de la región a caracterizar en el cilindro espumado.



Figura 2.3 Posición de la región a caracterizar de los espumados obtenidos a partir de los formulados de PP/PPma y PNCs.

Para cada cilindro espumado el diámetro se redujo de 78 a 61 mm con un torno. Posteriormente, se cortaron 10 probetas (discos) de 2.5 cm de espesor para la caracterización de la espuma. La Figura 2.4 presenta la posición de las probetas que se cortaron de la región del cilindro usada para la caracterización de las espumas y la tabla 2.4 presenta el tipo de caracterización asignada a cada probeta.



Dirección de expansión del material.

Figura 2.4 Corte de probetas para la caracterización de la espuma.

Caracterización de los espumados PNCF	Probetas asignadas para la caracterización	
Densidad celular, tamaño de celda y densidad especifica	7, 8 y 9	
MĖB y EDX	6 y 9	
XRD	5 y 10	
Absorción de agua	5 y 10	

### 2.7.1 Análisis óptico de la estructura celular de los espumados PNCF

Las probetas para este análisis fueron cortadas como se indica en la Figura 2.4 a partir de los espumados presentados en la tabla 2.2. El corte de las probetas se realizó con una sierra cinta, esta acción obstruye las celdas por lo que no es posible observarlas. Para resolver este problema, la sección transversal de cada disco fue pulida mecánicamente con lijas #600. La caracterización de tamaños de celda y densidad de nucleación (probetas 8-10) requiere imágenes del centro de la sección transversal de una probeta (dirección radial), por lo que esta fue colocada sobre un vidrio esmerilado para dispersar la luz que es retro-alimentada por medio de una fibra óptica; la cámara (canon *Powershot* S3 IS en modo súper macro) se coloca sobre el centro de la probeta y se toma la fotografía (Figura 2.5). Se repite este pasó hasta obtener imágenes de todas las probetas.



Figura 2.5 Esquema representativo para la toma de imágenes para el análisis óptico.

### 2.7.2 Tamaño de celda

El tamaño de celda se midió por dos métodos. El primer método fue en base a la norma ASTM D 3596-78: una línea de referencia de 10 mm es trazada en las micrografías obtenidas por el método descrito en la sección 3.11.1 (se trazaron 10 líneas por micrografía), y entonces, se cuenta el número de celdas a lo largo de la línea trazada y se aplica la siguiente ecuación:

$$d = t_c(1.623) \tag{2.2}$$

donde d es el tamaño de celda (mm),  $t_c$  es el cociente entre la longitud de la línea y el número de celdas intersectadas por la línea.

El segundo método se basa en un análisis estadístico de bondad de ajuste Anderson-Darling [146] con un 95 % de confianza, aplicado al histograma que se genera de las mediciones de los tamaños de celda a partir de las fotografías del análisis óptico. Estas mediciones se realizan con la ayuda de un software de editor de imágenes y el análisis de ajuste, con un software estadístico de acceso libre. A partir de la regresión que más se ajusta al histograma de distribución se calcula la media y la desviación estándar (SD) de los tamaños de celda

## 2.7.3 Densidad de nucleación

La densidad de nucleación se calculó mediante la ecuación 2.3 [10] a partir de áreas seleccionadas en las micrografías obtenidas del análisis óptico.

$$N_0 = \left(\frac{n_c}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho_P}{\rho_E}\right) \tag{2.3}$$

donde  $N_0$  es la densidad de nucleación (celdas/cm<sup>3</sup>), *n* es el número de celdas en el área analizada, *A* es el área analizada (1 cm<sup>2</sup>),  $\rho_P$  es la densidad específica del polímero y  $\rho_E$  es la densidad específica del material espumado.

La densidad específica se calculó por el método geométrico dividiendo la masa entre el volumen de cada probeta (tabla 2) según la norma ASTM D 1622-08.

## 2.7.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido de la estructura celular de los espumados PNCF

Las imágenes para la caracterización de la estructura celular (fracción efectiva de celdas abiertas, tamaño de microporos) fueron tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM-6360LV, con una corriente de 30 kV en modo alto vacío. De las probetas para la caracterización por MEB (figura 2.4, discos 6 y 9) se obtuvieron 4 discos con espesor de 1 cm y de cada uno de estos se cortó un rectángulo de 1 x 7.5 x 1 cm (Figura 2.6-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 2.6-b). Posteriormente, el espécimen fue sujetado en una prensa de banco y fracturado con un martillo (Figura 2.6-c). De la zona fracturada se cortó un cuadrado de 8 mm<sup>2</sup> de sección transversal y 5 mm de espesor (Figura 2.6-c), el cual fue colocado en la base del portamuestras y recubierto con oro de un espesor aproximado de 120 nm en una metalizadora marca Denton Vacuum Desk-II cold sputter (el tiempo de exposición durante el recubirimiento fue de 45 s).

Las espumas también fueron analizadas por espectroscopia de dispersión de energía, en un equipo MEB marca JEOL modelo JSM-6360-LV, con un voltaje de 20 kV y una distancia de prueba de 10 mm con la finalidad de observar la presencia de la arcilla en la pared celular.



Figura 2.6 Preparación de la probeta para la toma de fotografía; a) zona de extracción de la probeta b) probeta con muesca c) probeta fractura.

#### 2.7.5 Fracción de volumen de aire

La fracción de volumen de aire (porosidad) de los espumados se calculó mediante la ecuación [10]:

$$\Phi = 1 - \left(\frac{\rho_E}{\rho_P}\right) \tag{2.4}$$

Basados en las imagines MEB de los espumados (más de 100 celdas por formulación), la fracción efectiva de celdas abiertas ( $P_{eff}$ ) fue calculada con la ecuación: [147]

$$P_{eff} = \frac{N_a + 0.5N_p}{N_a + N_{p+}N_c + N_h}$$
 2.5

donde  $N_a$  es el número de celdas abiertas,  $N_p$  es el número de celdas parcialmente abiertas  $N_c$  es el número de celdas cerradas,  $N_h$  es el número de celdas con orificios.

#### 2.7.6 Tamaño de microporos

El tamaño de los microporos se midió directamente de las imágenes MEB y en base a un análisis estadístico de bondad de ajuste Anderson-Darling con un 95 % de confianza, se construyó el histograma de distribución de tamaños de microporo. A este histograma se le hizo una prueba de confiabilidad para determinar el tipo de distribución que se ajusta mejor a los datos experimentales (normal, exponencial,

log-normal y Weibull). A partir de dicho ajuste se calculó la media (tamaño de microporo) y la desviación estándar (SD).

#### 2.7.7Análisis por difracción de rayos X de las espumas de PPF y PNCFs

A partir de los difractogramas se determinó el porcentaje de cristalinidad  $X_c$  mediante la ecuación 5, en la que se emplea un factor de corrección reportada por Hamouya [6]. Las áreas de los picos cristalinos y amorfos se determinaron mediante ajuste multipicos de los difractogramas usando un software de ajuste.

$$X_c = \frac{A_{cristalina}}{A_{cristalina} + (0.884) A_{amorfa}} x \ 100 \tag{2.6}$$

donde *A*<sub>cristalina</sub> es el área de los picos de los difractogramas, *A*<sub>amorfa</sub> es el área bajo los picos de los difragtogramas.

El tamaño del cristal fue calculado con la ecuación de Scherrer [148] como se exprese a continuación:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{Bcos\theta_{hkl}}$$
(2.7)

donde *k* es la constate de Scherrer (0.94),  $\lambda$  es la longitud de onda (para siemens D 5000 Cu,K $\alpha$  es 1.54178 Å), *B* es el ancho medio de pico calculado de los difractogramas y  $\theta$  es la posicion del pico en el difractograma.

#### 2.7.8 Isotermas del proceso de absorción de agua de los espumados PNCF

La prueba de absorción agua se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM D 570-98:

Cada una de las probetas destinadas para esta caracterización (figura 2.4, discos 7, 8 y 9, tabla 2.4) se cortaron discos con un espesor de 1 cm, de los cuales, en su centro, se cortaron probetas cuadradas de 4 cm por lado y 1 cm de espesor, como se observa en la Figura 2.7-a. Posteriormente las probetas se secaron a 105 °C hasta peso constante (aproximadamente 24 h), luego se selló el contorno con elastómero de silicón (Figura 2.7-b) y se estableció nuevamente peso constante.



Figura 2.7 Dimensiones de la probeta espumada para la prueba de absorción de agua.

Una vez acondicionadas las probetas, se llevó a cabo la absorción de agua en donde las probetas selladas son sumergidas en agua destilada por un tiempo preestablecido, posteriormente se sacan las probetas del agua y se seca la superficie sellada con silicón con papel absorbente y se pesan. Los tiempos de inmersión se seleccionaron de acuerdo con la norma ASTM D 570-98. El agua absorbida se calculó de acuerdo a la ecuación,

$$M_{t} = \frac{P_{t} - P_{s}}{P_{i}} x \, 100 \tag{2.8}$$

donde,  $M_t$  es el agua absorbida (%),  $P_t$  es el peso de la muestra en un tiempo t de inmersión (g),  $P_s$  es el peso de la muestra con silicón (g),  $P_i$  es el peso inicial de la muestra (g).

Esta ecuación calcula la cantidad de agua absorbida en un tiempo t, como un porcentaje del peso inicial de la probeta. La isoterma de absorción de agua en diferentes tiempos de inmersión se construye graficando  $M_t$  vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión (%).

La ecuación 2.9, propuesta por Shen y Springer, [107], se utilizó para calcular el coeficiente de difusión al comienzo del proceso de absorción, que corresponde a la parte lineal de la isoterma de absorción.

$$D = \pi \left(\frac{l}{4M_m}\right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2$$
(2.9)

donde, *D* es el coeficiente de difusión (mm<sup>2</sup>/s),  $M_m$  es cantidad de agua absorbida (% en peso) cuando el material se ha saturado),  $M_1$  y  $M_2$  son la concentración de agua absorbida (%) en el tiempo  $t_1$  y  $t_2$ , respectivamente.

#### 2.8 Cinética de absorción de las curvas experimentales

Mediante la programación del modelo multietapas (ecuación 1.11, sección 1.5) los valores de  $M_F$  son sustituidos por los valores de  $M_t$  ya que ambos representan los valores de Fick. Los valores estimados de  $M_R$  (Ec. 1.4, sección 1.4.1) para  $\beta_n$  de 1/10, 1/50, 1/100, 1/500, 1/1000, 1/5000 y 1/10000 h<sup>-1</sup> de acuerdo con lo sugerido por Cai y Weistman [117]. Excepto en el caso de PNCF-0.5ME y PNCF-0.5AE cuya  $\beta_2$  cambia. Para estos compuestos el mejor ajuste se obtuvo con  $\beta_2$  igual a 1/25 y 0 para PNCF-0.5ME y PNCF-0.5AE respectivamente.

Las constantes  $C_n$  se fueron variando hasta obtener un ajuste que produzca un error mínimo cuadrático ( $\mathbb{R}^2$ )> 0.95 y un error absoluto libre de escalas menor a 1 [149]. El error absoluto libre de escalas es una métrica estadística recomendada para comparar la precisión del pronóstico en múltiples series de tiempo, y que de acuerdo a Hyndman y Koehler [149] se define como,

$$q_t = \frac{|M_t^{EST} - M_t^{EXP}|}{\lambda}$$
(2.10*a*)

$$\lambda_q = \frac{1}{n_D - 1} \sum_{i=2}^{n} |M_t^{EST} - M_t^{EXP}|$$
 2.10b

donde M es la cantidad de agua absorbida experimental o estimada denotada como superíndice (EST o EXP) y el subíndice t denota el tiempo específico analizado y n es el número de datos analizados.

La media global del error absoluto está dada por la ecuación 2.11,

$$q_{pro} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^{n} q_t \tag{2.11}$$

De este modo la sumatoria fue detenida cuando se alcanzó el mínimo  $q_{Pro}$ , lo cual en nuestro caso correspondió a 26 términos.
# Capítulo 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# 3.1 Caracterización de la arcilla de paligorskita

### 3.1.1 Purificación de la paligorskita

La extracción y purificación de la arcilla fue realizada según la metodología descrita en la sección 2.2 y cuyo rendimiento del proceso de purificación fue del ~60 %.

## 3.1.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido de la paligorskita

La Figura 3.1 corresponde a las micrografías MEB de la arcilla purificada después del último tratamiento del proceso de purificación (acetato de sodio). Las imágenes muestran que la estructura de las fibras de la arcilla no experimentó cambio alguno en su morfología a causa de la centrifugación o el tratamiento con ácido acético [150] por lo que se mantuvo su forma fibrilar como se observan en las micrografías.



Figura 3.1 Micrografías MEB de la arcilla de paligorskita purificada a magnificaciones 10,000 y 20,000 x. a) región 1, b) región 2 y c) región 3.

En trabajos previos [8], se realizó el estudio detallado a la arcilla de paligorskita después de cada tratamiento (Figura 3.2) en donde no se observa daño en la morfología de la paligorskita antes y después del último tratamiento y de igual manera presentan una morfología similar a las obtenidas en este trabajo.



Figura 3. 2 Imágenes MEB de la paligorskita después de cada tratamiento [8].

### 3.1.3 Análisis FTIR de la arcilla de paligorskita

La Figura 3.3 presenta los espectros FTIR correspondientes a la arcilla prístina y la obtenida después del proceso de purificación. Se observan las bandas FTIR características de la paligorskita, que de acuerdo con Madejova [151] se dividen en tres regiones. La primera región es la de números de onda altos que corresponde al intervalo entre 3700 y 3200 cm<sup>-1</sup>, asignado a la vibración estructural del OH y al agua higroscópica. La segunda región es la de los números de onda medios que corresponde al intervalo entre 1700 y 1600 cm<sup>-1</sup>, atribuido a las vibraciones en modo flexión del agua higroscópica y del agua absorbida. La tercera región es la de números de onda bajos que comprende un intervalo entre 1400 y 400 cm<sup>-1</sup>, asignado a los movimientos y vibraciones de los enlaces Si-O [150, 152].

El espectro FTIR de la arcilla purificada muestra un cambio respecto a la arcilla prístina. Se observa la presencia de una banda en 1400 cm<sup>-1</sup> que de acuerdo con Ngo y col. [153] y Agasti y col. [154] esta banda se deriva de la resonancia electrónica del grupo carbonilo del ion carboxilato [R-COO]<sup>-</sup>, lo cual es un

indicativo de que el acetato de sodio usado para generar el intercambio catiónico durante la purificación no se eliminó por completo de la paligorskita. De igual manera, se observa un cambio en la relación de intensidades entre las bandas 985 y 1032 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las vibraciones de los enlaces Si-O-M y S-O la cual para la arcilla sin purificar tiene un valor de 1.09 y para la arcilla purificada 1.03 lo que indica que el proceso elimina parte de los metales que contaminan la arcilla ya que la relación Si-O de las bandas 1194 y 1120 cm<sup>-1</sup> no varían dando un valor de 1.06 para ambas arcillas.



Figura 3.3 Espectros FTIR de la arcilla paligorskita sin purificar y purificada.

La tabla 3.1 resume las regiones de altos, medios y bajos números de onda en las que se encuentran los enlaces asignados a cada vibración y se correspondiente número de onda del espectro FTIR de la paligorskita.

Región de	Número de onda	Asignación
bandas	$(cm^{-1})$	
características	(enr )	
Alto	3615	Al <sub>2</sub> -OH
	3550	(Fe, Mg)-OH
	3396	Si(OH)Si
	3282	Si(OH)AI
Mediana	1643	Vibración OH de agua absorbida, modo flexión
Baja	1400	Vibración del grupo carbonilo del ion
-		carboxilato
	1200	Si-O-Si
	1093	Si-O
	1035	Si-O
	985	Si-O-M
	914	Al <sub>2</sub> -OH
	646	Mg-O
	584	Mg-O <sub>6</sub>
	512	Si-O-Al
	484	Si-O-Si

**Tabla 3.1** Lista de las bandas asignadas al espectro IR de la paligorskita purificada

 [150].

#### 3.1.4 Análisis espectroscópico de energía dispersiva de rayos X

El análisis por EDX determinó la distribución cuantitativa de los elementos químicos presentes en la arcilla después del proceso de purificación; se realizó en 3 regiones diferentes de la muestra.

La tabla 3.2 muestra de manera cuantitativa los porcentajes de los elementos presentes en la arcilla después del proceso de purificación en la región 1, 2 y 3. Se observa que después de los tratamientos de purificación el contenido de calcio en la arcilla fue de 0.28 % en peso y el sodio de 1.43 % en peso. De acuerdo con Soberanis [50] el contenido de calcio y sodio en la paligorskita prístina es de 0.9 y 0.03 % en peso respectivamente, lo que indica que la arcilla después del tercer tratamiento del proceso de purificación ha experimentado intercambio catiónico que sustituye el calcio de la estructura de la arcilla por sodio. De igual manera, se observa la presencia de titanio que no es un elemento característico de la arcilla, por lo que se le considera un tipo de contaminación, además de no estar presente

en todas las regiones. También, se observa la presencia del carbono que es atribuido al ion carboxilato, producto del tratamiento con acetato de sodio que no fue completamente eliminado por los lavados, tal y como lo demostró el análisis FTIR. Sin embargo, la relación entre O y Si no se observa cambio significativo ya que la relación es de 0.45 cuyo valor es similar a lo reportado por Soberanis [50, 155] y Torres [50, 155].

			•		
Elemento	Región 1 Peso (%)	Región 2 Peso (%)	Región 3 Peso (%)	Promedio	Desv. Std.
С	13.8	11.2	5.35	10.1	3.6
0	51.6	50.2	53.9	51.8	1.4
Na	1.45	1.23	1.65	1.44	0.2
Mg	4.7	4.8	5.4	4.95	0.3
AI	4.4	4.8	4.95	4.72	0.2
Si	21	23.6	25.2	23.3	1.5
K	0.55	0.67	0.65	0.61	0.0
Ti	0.3	0.4	-	0.35	0.1
Ca	0.3	0.4	0.3	0.33	0.1
Fe	1.9	2.7	2.6	2.4	0.4
Total	100	100	100	100	

**Tabla 3.2** Distribución cuantitativa EDX de los elementos químicospresentes en la arcilla purificada.

#### 3.1.5 Análisis por difracción de rayos X de la paligorskita

La Figura 3.4 presenta los patrones de difracción de rayos X de las paligorskita lavada y purificada. El pico  $2\theta = 8.39^{\circ}$  corresponde al espacio basal entre los planos de d<sub>110</sub> = 1.054 de la red cristalina de la arcilla [156]. Los picos en 20 13.83, 16.35, 19.77, 20.75, 24.22, 27.69, 28.2 y 35.3° corresponden a la difracción primaria en los planos Si-O-Si (200), (130), (040), (121), (240), (400), (231) y (161) de la estructura cristalina de la arcilla [59, 156], cuya distancia basal son d<sub>200</sub> = 0.643, d<sub>130</sub> = 0.538, d<sub>040</sub> = 0.443, d<sub>121</sub> = 0.424, d<sub>240</sub> = 0.360, d<sub>400</sub> = 0.324 y d<sub>061</sub> = 0.253 [157, 158]. No se observa cambio en los picos característicos de estos planos, por tanto, los tratamientos químicos utilizados durante la purificación de la arcilla no modificaron su estructura cristalina.

La paligorskita sin purificar y paligorskita purificada presentaron bandas cristalográficas en las mismas posiciones; sin embargo, la paligorskita lavada presentó impurezas cuyas bandas son  $2\theta$  = 29.4 y 30.72, atribuidas a la calcita y dolomita-ankerita respectivamente [158, 159].



Figura 3.4 Patrones de difracción de rayos X de la paligorskita sin purificar y purificada.

#### 3.1.6. Isotermas de adsorción BET de la paligorskita

La Figura 3.5 presenta las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, necesarias para calcular el área superficial de la paligorskita. Se puede observar que la arcilla lavada adsorbe un mayor volumen de nitrógeno que la arcilla purificada esto es un indicativo de que la arcilla lavada posee una mayor área superficial que la arcilla purificada.



Figura 3.5 Isotermas de adsorción de nitrógeno a) paligorskita sin purificar b) paligorskita purificada.

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura 3.5) obtenidas por el método BET corresponden al tipo IV de la clasificación IUPAC [160]. Este tipo de isoterma es característico de los sólidos mesoporosos en los que el volumen total de los poros determina el límite de adsorción, la parte inicial de las isotermas (a bajas presiones relativas) corresponde a la formación de una monocapa de N<sub>2</sub> adsorbido en la superficie de la arcilla, y el resto de la curva corresponde a la adsorción del N<sub>2</sub> en multicapas. Cada una de las isotermas presenta una histéresis de tipo H<sub>3</sub>, es decir, el proceso de llenado de los mesoporos de la arcilla está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Aplicando el método de BET para la determinación del área superficial se calcularon los parámetros presentados en la tabla 3.3.

<b>Tabla 3.3</b> Caracterización BET de la arcilia lavada y purificada.						
Tipo de arcilla	Área superficial	Diámetro de poro	Volumen de poros			
	(m²/g)	(A)	(cm³/g)			
Purificada	116±4.5	72.4±4	0.21±0.00			
Sin purificar	197±0.4	55.0±1	0.28±0.00			

Tabla 3.3 Caracterizacion BE	T de la arcilla lavada y	/ purificada.
------------------------------	--------------------------	---------------

El área superficial de la arcilla purificada ha disminuido significativamente en un 40 % con respecto a la arcilla sin purificar, lo que indica que el proceso de purificación está estaría afectando la forma de empaquetamiento de las nanofibras. Sin embargo, el diámetro de poro y volumen de no varían tanto como área superficial. La reducción del área superficial puede deberse a que el intercambio catiónico y a la eliminación de las impurezas lo que promueve fuerzas de atracción como electrostática, puentes de hidrogeno y de Van der Waals lo que hace que las nanofibras de paligorskita formen de aglomerados compactados [161].

#### 3.2 Extrusión modular de las mezclas PP/PPma y los PNCs

Las mezclas de PP/PPma y los PNCs se procesaron en el extrusor modular Brabender TSE/20-40 con dos tipos de configuraciones de husillo denotados como niveles medios de esfuerzos de corte (Configuración de husillo A) y niveles altos esfuerzos de corte (Configuración de husillo B). La velocidad de extrusión fue de 100 rpm para todos los formulados. El extrusor es capaz de sensar y almacenar información como la temperatura de masa, el torque y la presión que ocurren durante el procesamiento. En el presente estudio únicamente se monitoreó la temperatura de masa del polímero en la zona de descarga del extrusor, la velocidad de extrusión, el torque y la presión del material en la zona de descarga. Ambas, la temperatura de la masa y la velocidad de extrusión no presentaron variación durante las pruebas, arrojando valores de 215 °C y 100 rpm, respectivamente. Los parámetros que sí presentaron cambios fueron la presión interna del material en la zona de descarga y el torque, los cuales se discuten a continuación.

La Figura 3.6 presenta las gráficas de presión y torque en función del tiempo de procesamiento, medidos con sensores acoplados al extrusor. Las figuras 3.6-a y b corresponden a los materiales procesados con la configuración de husillos A; se observa que la formulación con 1 % de paligorskita purificada fue la que tuvo un mayor torque y presión con valores de 55.5 Nm y 367 psi respectivamente (tabla 3.4) y estos valores se mantienen estables a lo largo de la prueba, esto puede ser un indicativo de que existe una mayor dispersión-distribución de las arcilla en los formulados con 1 % con respecto a los PNC-0.5ME, contribuyendo al aumento de la viscosidad del polímero, ocasionando que el sistema ejerza una mayor fuerza para hacer fluir el material compuesto en estado fundido; este aumento en el

torque puede ser atribuido a interacción física entre las cadenas poliméricas y la paligorskita. Con 0.5 % de paligorskita, el torque tiene un comportamiento estable durante el procesamiento y es menor que el de las formulaciones con 1 y 2 % de arcilla. A 2 % de paligorskita el torque decae conforme transcurre el tiempo de procesamiento, lo cual puede deberse a que la arcilla no está homogéneamente dispersa formando aglomerados de arcilla.

El cambio de configuración de los elementos de los husillos a configuración B promovió un mayor grado de dispersión de la arcilla. Los nieles de esfuerzo cortante aplicados generaron un comportamiento distinto de la presión y el torque (Figura 3.6-c y d); se observa un aumento del torque conforme se aumenta el contenido de arcilla; sin embargo, los valores son cercanos entre ellos. Las graficas de presión presentan un comportamiento similar para altos y medianos esfuerzos de corte. Esto se debe a que el transductor encargado de sensar la presión está en el extremo final del cañon y la ultima zona del extrusor solo contiene bloques de traslado de materia (SE) que homogenizan el flujo del material, por lo que la presion es similar.



Figura 3.6 Torque y presión en función del tiempo de las mezclas PP/PPma y los PNCs. Medianos esfuerzos de corte: a) torque, b) presión, Altos esfuerzos de corte: c) torque, d) presión.

Husilla	Husillo Formulado Toguo (N/m) Prosión (							
HUSIIIO	Formulauo		Fresion (psi)					
	PP/PPma-ME	51.3±0.95	354±9.64					
Configuración A	PNC-0.5ME	51.8±1.10	349±4.17					
	PNC-1ME	55.5±0.46	367±5.46					
	PNC-2ME	53.6±1.14	348±5.80					
Configuración B	PP/PPma-AE	53.4±0.39	355±12.0					
	PNC-0.5AE	56.2±0.60	357±4.76					
	PNC-1AE	57.0±0.42	370±5.04					
	PNC-2AE	58.5±0.75	373±5.27					

**Tabla 3.4** Torque y presión en el extrusor durante el procesamiento de los formulados a diferentes esfuerzos cortantes.

#### 3.3. Caracterización de los formulados de PP/PPma y los PNCs

#### 3.3.1 Contenido de partículas inorgánicas por incineración de los PNCs

La tabla 3.5 presenta los contenidos de ceniza de los formulados procesados en el extrusor modular; se observa que el contenido de ceniza es similar al contenido teórico. Por lo que se puede decir que los dosificadores alimentaron al extrusor modular de manera constante y sin variabilidad significativa en su flujo másico ya que se calibraron adecuadamente. También se observa que los contenidos dosificados teóricos son mayores que los contenidos de ceniza, esta diferencia se debe a que durante el incinerado se pierde la masa correspondiente al agua estructural.

Formulado	Contenido teórico (%)	Contenido de ceniza (%)
PNC-0.5ME	0.5	$0.494 \pm 0.003$
PNC-1ME	1.0	$0.907 \pm 0.005$
PNC-2ME	2.0	$1.742 \pm 0.009$
PNC-0.5AE	0.5	$0.523 \pm 0.033$
PNC-1AE	1.0	$0.792 \pm 0.052$
PNC-2AE	2.0	1.914 ± 0.068

 Tabla 3.5 Contenido de ceniza de los PNCs correspondiente al contenido de paligorskita purificada.

#### 3.3.2 Análisis TEM de los PNCs de paligorskita/PP/PPma

La figura 3.7 corresponde a las micrografías TEM de los PNCs procesados con la configuración de husillos A. Se puede observar que los materiales compuestos presentan micro-aglomerados de diferentes tamaños. PNC-0.5ME presenta micro-aglomerado de un tamaño promedio de 0.33  $\mu$ m<sup>2</sup>, PNC-1ME presenta micro-aglomerados entre 0.06 y 0.29  $\mu$ m<sup>2</sup> y PNC-2ME presenta tamaños de micro-aglomerados entre 0.03 y 0.55  $\mu$ m<sup>2</sup> así como aglomerados mayores a 7  $\mu$ m<sup>2</sup> (figura 3.7i).

La figura 3.8 presenta los histogramas de distribución de la longitud y el diámetro de fibras, así como de la distancia promedio entre fibras de los PNCs procesados con la configuración de husillos A. En los histogramas se puede observar que hay un mayor número de mediciones (área analizada constante) en los PNC-1ME, los

cuales presentan un mayor número de partícula por unidad de área (6.43 partículas por  $\mu$ m<sup>2</sup>) mientras que los PNC-0.5ME y PNCF-2ME presentan un número de partícula por unidad de área de 2.20 y 6.22 partículas por  $\mu$ m<sup>2</sup>, respectivamente.

Los histogramas de longitud de fibra muestran que el PNC con 2 % de arcilla tiene el tamaño de fibra más largo (tabla 3.6), sin embargo, presenta aglomerados (figura 3.7i) lo que repercute en la distribución de las fibras dado que número de partículas por unidad de área disminuye con respecto a PNC-1ME indicado que no hay una buena dispersión y distribución.

Los histogramas de diámetros demuestran que no hay un cambio significativo, debido a que los diámetros de partícula para los PNC-ME están entre los 37 y 45 nm (el diámetro de la paligorskita reportado por García [162] está entre los 20 y 30 nm). De igual manera, en los histogramas se observa que hay diámetros de fibra de hasta 90 nm, lo que indica que es un conjunto de fibras que no se logró disgregar por lo que la paligorskita forma nano-barras [162]. En los histogramas de la distancia entre fibras se observa que esta distancia disminuye cuando pasa de 0.5 a 1 % de paligorskita y luego, con 2 % la distancia entre fibras solo disminuye ligeramente (tabla 3.6); el PNC con 1 % de arcilla, en comparación con los de 0.5 y 2 %, presentan una mejor dispersión y distribución de las fibras de arcilla en la matriz, ya que de acuerdo con los resultados presentados en la figura 3.7 y en la tabla 3.6, presenta una distancia entre fibras menor aunado a un mayor número de partículas por unidad de área, y además presenta los menores tamaños de micro-aglomerados.







PNC-2ME i o.5 µm

Figura 3. 7 Micrografías TEM de los PNCs procesados con la configuración de husillo A con diferentes concentraciones de arcilla: a-c) 0.5 %, d-f) 1 % y g-i) 2 %.



Figura 3.8 Histogramas de distribución de longitud, diámetro y distancia entre fibras de los PNCs procesados con la configuración de husillos A con diferentes concentraciones de arcilla: a-c) 0.5 %, d-f) 1 %, g-i) 2 %.

Tabla 3.6 Longitud,	diámetro y distan	icia entre fibras	s promedio de	la paligorskita	(Anderson-
Darling) y tamaño de	aglomerados de l	os PNCs proce	esados con la	configuración d	e husillos A.

Formulados	Longitud de fibra (nm)	Diámetro de fibra (nm)	Distancia entre fibras (µm)	Tamaño de Aglomerados (μm²)	Densidad de partículas (partículas/µm²)
PNCF-0.5ME	147±15.3	37.7±1.45	1.32±0.06	0.32±0.21	2.20
PNCF-1ME	142±13.97	45.9±1.77	0.78±0.02	0.29±0.17	6.43
PNCF-2ME	222±14.0	41.3±2.29	0.72±0.02	0.55±0.38	6.22

La figura 3.9 presenta las micrografías TEM de los PNCs procesados con la configuración de husillos B. Se observa una mayor distribución de las arcillas ya que el número de partículas por unidad de área aumentó con respecto a los PNC-ME, a valores de 3.30, 6.21 y 6.70 partículas por µm<sup>2</sup> para PNC-0.5AE, PNC-1AE y PNC-2AE, respectivamente. También se observa en esta figura que los tamaños de los micro-aglomerados reducen con respecto a los PNC-ME; sin embargo, aumentan de tamaño con el contenido de arcilla, generando micro-aglomerados

de 0.013  $\mu$ m<sup>2</sup> para PNC con 0.5 % de arcilla y para PNCs con 1 y 2 % se observaron tamaños de micro-aglomerados de 0.24 y 0.45  $\mu$ m<sup>2</sup>, respectivamente (tabla 3.7). Cabe mencionar que no se observaron aglomerados de paligorskita en los PNC-2AE, lo que indica que en los PNCs procesados con la configuración de husillos B, promovió una mayor dispersión y distribución de las arcillas en comparación con la configuración de husillos A.

La figura 3.10 presenta los histogramas de distribución de los PNCs procesados con la configuración de husillos B. En los histogramas de longitud se puede observar el aumento de la longitud de la fibra conforme se aumenta el contenido de arcilla y de igual manera el aumento de la densidad de partícula por unidad área (tabla 3.7). El aumento de tamaño de fibra podría deberse a que la paligorskita al ser dispersada, esta se rompe y es capaz de formar nano-barras que pueden estar unidas por los extremos. La densidad de partícula entre 1 y 2% de paligorskita presentan valores similares, lo que indica que es el grado máximo de dispersión alcanzado por el sistema.

La tabla 3.7 presenta los diámetros promedio de la paligorskita, no se observa variación significativa entre los PNC-AE y se encuentra entre los 20 y 40 nm. Estos valores están dentro de lo reportado en la literatura [162]; sin embargo, los histogramas de diámetro muestran la presencia de paligorskita con diámetros de hasta 70 nm, lo que indica algunos grupos de fibras no se lograron disgregar formando nano-barras de paligorskita de acuerdo con la clasificación de García [162]. También se observa que el intervalo de variación de los diámetros, es menor que en los PNC-ME, lo que indica que hay un mayor grado de disgregación de la paligorskita. En los histogramas de distancias entre las fibras se observa que esta distancia disminuye con forme aumenta el contenido de paligorskita (tabla 3.7) y de igual manera la distribución de la arcilla es más homogénea con el aumento de la paligorskita (figura 3.9).





PNC-1AE



g h

Figura 3.9 Micrografías TEM de PNCs procesados con la configuración de husillos B con diferentes concentraciones de arcilla: a-c) 0.5 %, d-f) 1 % y g-i) 2 %.

0.5 µm



Figura 3.10 Histogramas de distribución de longitud, diámetro y distancia entre fibras de los PNCs procesados con la configuración de husillos B con diferentes concentraciones de arcilla: a-c) 0.5 %, d-f) 1 %, g-i) 2 %.

Tabla 3.7	Longitud, diámetro, distancia entre fibras (Anderson-Darling) y tamaño de aglomerados
	de la paligorskita en los PNCs procesados con la configuración de husillos B.

Formulados	Longitud de fibra (nm)	Diámetro de fibra (nm)	Distancia entre fibras (µm)	Tamaño de Aglomerados (μm²)	Densidad de partículas (partículas/µm²)
PNCF-0.5AE	133±9.09	29.96±0.99	1.21±0.06	0.013±0.00	3.30
PNCF-1AE	169±8.70	34.4±1.41	0.86±0.02	0.24±0.11	6.32
PNCF-2AE	274±20.8	38.7±1.32	0.52±0.02	0.45±0.17	6.70

#### 3.3.3. Caracterización reológica transitoria de los formulados PP/PPma y

#### **PNCs**

La viscosidad de corte transitoria de las mezclas de PP/PPma y de los PNCs fue obtenida de acuerdo a la metodología publicada [145]; se observó un comportamiento tixotrópico de los materiales probados, es decir, la viscosidad disminuye con el tiempo a una tasa de corte constante de 1 s<sup>-1</sup>.

La Figura 3.11 presenta la gráfica de viscosidad transitoria de las mezclas de PP/PPma procesadas con diferentes configuraciones de husillo A y B. En estas gráficas se midió la viscosidad en estado estacionario a un tiempo de 40 s cuyos valores son 5980 ± 86 y 5431 ± 209 Pa.s. Como se puede observar, la viscosidad estacionaria ( $\Pi$ ) se reduce con el aumento de los esfuerzos cortantes durante su procesamiento. Estas mezclas no tenían una fase dispersa, por lo que la caída de la viscosidad no se puede relacionar con el efecto de la arcilla; sin embargo, la viscosidad del material es un parámetro que puede verse afectado por factores tales como los esfuerzos de corte, la temperatura, la presión y el tiempo de residencia del material en el extrusor; sin embargo, desde el punto de vista reológico, el nivel de esfuerzo cortante aplicado durante el procesamiento es el factor más importante [41]. Las interacciones moleculares de un polímero fundido se ven aumentadas por la energía térmica, que influye en la viscosidad del material; sin embargo, bajo esfuerzos de cizallamiento, las moléculas podrían experimentar varios fenómenos como la orientación, desenredo, degradación, reducción del peso molecular y una disminución en la interacción molecular debido a la alta movilidad [41]. El esfuerzo cortante aplicado durante el procesamiento se incrementó de la configuración A a la B, por lo que la reducción de la viscosidad newtoniana puede deberse a que la matriz sufrió todos estos factores debido al alto nivel de esfuerzos corte generado durante su procesamiento con la configuración de husillo B que contiene elementos de amasado adicional y elementos de restricción de flujo extra (figura 2.1, sección 2.8).



**Figura 3.11** Viscosidad transitoria vs tiempo. a) formulado de PP/PPma extruidas con niveles de esfuerzo cortantes medios (configuración A) y altos (configuración B) caracterizados reológicamente a una tasa de corte de 1 s<sup>-1</sup>, b) Viscosidad en estado estacionario (Π) a 40 s de la prueba.

La caracterización reológica de los PNCs (tabla 2.2, sección 2.8) consistió primero en medir su viscosidad transitoria y con ésta, se calculó la viscosidad reducida dividiendo la viscosidad transitoria entre la viscosidad estacionaria ( $\Pi$ ); el valor máximo de la gráfica de viscosidad reducida corresponde al pico del sobreesfuerzo (VMPS). La Figura 3.12a presenta las viscosidades reducidas de los PNCs procesados con la configuración de husillos A; el PNC con 1 % de arcilla presenta un cambio significativo en la viscosidad reducida, donde se observan los valores más altos, lo que Indica que las arcillas tienen un grado de disgregacióndispersión mayor que en los PNCs con 0.5 y 2 % de arcilla como lo indican los resultados de TEM (figura 3.8d-f, y tabla 3.6). De igual manera se observa que la viscosidad reducida del PNC con 2 % de arcilla es la más baja, indicando la presencia de aglomerados mal dispersos y distribuidos (Figura 3.7i sección 3.3.2). Con la configuración de husillos B, nuevamente el PNC con 1 % de arcilla presenta los valores de viscosidad reducida más altos; sin embargo, se encuentra cerca de los niveles de viscosidad reducida de los PNCs con 0.5 y 2 % de arcilla, los cuales, no muestran diferencias en viscosidad reducida entre ellos debido a que presentan grados de dispersión y distribución similares de acuerdo con el análisis TEM (figura 3.9).



**Figura 3.12** Viscosidad reducida del estado transitorio de los PNCs con 0.5, 1 y 2 % de paligorskita extruidos con diferentes configuraciones de husillos a) configuración A, b) configuración B.

La Figura 3.13 presenta los valores máximos del pico de sobre-esfuerzo (VMPS) de los PNCs con diferentes contenidos de paligorskita, procesados con las configuraciones de husillos A y B. Se observa que, con la configuración de husillo A, el sobresfuerzo disminuye para los PNCs con 0.5 y 2 % de arcilla. Aunado a su bajo contenido arcilla, los PNCs con 0.5 % de arcillas, éstas no se encuentran distribuidas homogéneamente, como lo indican los resultados del análisis TEM (figura 3.9) que muestran la presencia de micro-aglomerados. A 2 % de arcilla, los niveles de esfuerzos cortantes usados durante el procesamiento no fueron capaces de dispersar y distribuir la paligorskita (figura 3.7 g-i, sección 3.3.2) ocasionando que se formen aglomerados de mayor tamaño, lo que redujo el VPMS. A 1 % de arcilla el VMPS es mayor que el de la matriz, lo cual indica una dispersión homogénea de la paligorskita en la matriz; por tanto, el buen grado de distribución y dispersión de la arcilla en la matriz permite que esta sea capaz de actuar como un nano-refuerzo. Estos resultados se correlacionan con los resultados obtenidos durante la formulación de los PNCs; el torque del extrusor modular más alto para PNC-1ME y para (tabla 3.4, sección 3.2).

Los PNCs procesados con la configuración de husillos B presentan un comportamiento viscoso diferente. Los PNCs presentan valores de VMPS similares que superan al de la matriz. Esto se debe a que los PNCs con 0.5 % de arcilla tiene un buen grado de dispersión-distribución como lo indican los

77

resultados de TEM (figura 3.9a-c, sección 3.3.2); presentan micro-aglomerados de 0.013 µm<sup>2</sup>, un mayor número de partículas por unidad de área y una menor distancia entre fibras (figura 3.10, tabla 3.7 sección 3.3.2) en comparación con los PNC-ME; esto generó el incremento del VPMS (figura 3.13). El VPMS de PNC-1ME es el más grande de este grupo de PNCs, esto se debe al aumento en el contenido de arcilla y a el mejor grado de dispersión de la arcilla, como lo demuestran los resultados de TEM. Esto se debe a que los niveles de esfuerzo cortante generados por la configuración de husillo B, hizo que la arcilla sea dispersada y distribuida de tal forma que actúan como un nano-refuerzo; los aglomerados de arcilla se rompen, siendo capaces de interactuar físicamente con las cadenas poliméricas (figura 3.9d-f). Aun cuando el PNC con 1 % de arcilla presenta el mayor VPMS, este, comparado con el VPMS del PNC-1ME son muy similares. Los PNC-2AE presentaron una longitud de fibra mayor y una distancia promedio entre partículas menor que los PNC-1AE lo que indica que tienen una buena distribución, por otra parte, PNC-2AE presenta los micro-aglomerados de mayor tamaño (tabla 3.7) lo que afecta sus propiedades reológicas, ocasionando que el VPMS disminuya (figura 3.13) aun cuando es superior al de la matriz. Lo anterior sugiere que la presencia de aglomerados juega un rol importante con las propiedades reológicas y está fuertemente relacionado con el grado de dispersión. Además, la paligorskita en estas tres formulaciones podría estar actuando como un refuerzo de la matriz, lo que generó valores similares de torque en el extrusor durante su formulación (figura 3.6c y d).

Los resultados reológicos coinciden con los resultados obtenidos por TEM por lo que la viscosidad reducida es un buen indicativo del grado de dispersióndistribución de las nano-partículas de paligorskita en el PP de estos materiales compuestos.



Figura 3.13 Valor máximo del pico de sobre-esfuerzo (VMPS) de los PNCs con diferentes contenidos de paligorskita y procesados a diferentes configuraciones de husillos.

#### 3.4 Sistema para el espumado de los PNCs de paligorskita/PP/PPma

La Figura 3.14 presenta el sistema de espumado por extrusión que fue diseñado y construido para el presente trabajo; se observa la cámara de expansión con todos sus elementos: termopares, sensor de distancia y de presión, los dispositivos encargados de controlar la temperatura de la cámara de expansión, el sistema de enfriamiento y los dosificadores. A partir de este sistema se obtuvieron 16 cilindros espumados (Figura 3.15) que corresponden a los PNCs de la tabla 2.2 que a su vez fueron formulados en el extrusor doble husillo modular.

La cámara de expansión cuenta con dispositivos que tienen la capacidad de controlar y monitorear la temperatura a lo largo de la superficie de la cámara; de igual manera registra la presión y temperatura (T4) en el interior de esta, con un transductor de presión-temperatura DYNISCO modelo MRT463-XM-6/18. Así mismo, registra la posición del émbolo proporcionado por un sensor de distancia acoplado al extremo del soporte-embolo del transductor. El armado de la cámara de expansión se realizó colocando el termopar 1 (T1) en el extremo inicial de la cámara que es el extremo acoplado al dado de extrusión (figura 3.15), el termopar 2 (T2) en la parte central y es la que controla la temperatura de la cámara por

medio de una resistencia térmica y el termopar 3 (T3) en el extremo final de la cámara. Todas las terminales de los sensores y resistencia térmica van conectadas a la tarjeta electrónica de control. Posteriormente, se conecta el cable de red a una computadora acondicionada con el programa de control de la tarjeta electrónica (Labview) y se abre el programa que opera como interfaz entre la tarjeta de control y la cámara de expansión. Asignar en la programación una temperatura de la cámara de expansión de 170 °C y ejecutar



Figura 3.14 Espumado por extrusión para polímeros termoplásticos: a) Sistema de espumado, b) Cilindro espumado de un PNC.

#### 3.4.1 Espumado de los PNCs procesados con la configuración de husillos A

La Figura 3.15 presenta el historial térmico y de presión generado durante el espumado de los materiales compuestos PNCF-ME; contiene las gráficas de tiempo (t) vs. temperatura (T), en las que T1, T2, T3 y T4 representan las temperaturas registradas por los termopares 1, 2, 3 y el termopar del transductor de presión-temperatura, respectivamente. La Figura 3.15-a que corresponde a la curva de presión y desplazamiento del émbolo en función del tiempo (PNCF-OME) fue usada para calcular la velocidad de expansión de la espuma, que fue de 4.22 y 4.60 cm/min para el lote 1 y lote 2 respectivamente. En base a estas gráficas, se puede decir que el espumado de estos materiales se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de procesamiento. T3 corresponde a una menor temperatura que T1 y T2, ya que T3 se encuentra en el extremo final de la cámara de expansión, por otra parte, T2 se encuentra a una mayor temperatura por estar en el centro de la cámara de expansión, que es donde se encuentra la resistencia eléctrica que la calienta. T1 está posicionada cerca dado de extrusión y se puede observar que la

zona 1 no se enfría a la misma rapidez que la zona 2 y 3 debido a que el dado disipa el calor de manera más lenta que la cámara de expansión a pesar de que el dado también tiene sistema de enfriamiento. La presión va en decremento iniciando con una presión de 297 psi conforme el material se va expandiendo y se estabiliza cuando llega al límite máximo de expansión longitudinal (35 cm). Cuando se enciende el sistema de enfriamiento la presión disminuye hasta una presión mínima de 147 psi debido a que no hay movimiento de material generado por la extrusión, para posteriormente aumentar hasta una presión de 636 psi (presión máxima) y seguidamente caer hasta 0 psi. Este aumento de presión de gas cuando el material se va enfriando, esto hace que la presión aumente. La caída de presión a 0 psi se debe a que el PP al enfriarse tiende a contraerse, por consiguiente, se despega de la punta del transductor de presión.

La Figura 3.15-b presenta el historial térmico y de presión, así como el desplazamiento del émbolo del espumado PNCF-0.5ME. Se observa un comportamiento similar en las temperaturas de las diversas zonas de la cámara de expansión con respecto al espumado PNCF-0ME. Sin embargo, la velocidad de expansión es de 3.73 y 4.05 cm/min para los cilindros 1 y 2, es decir, la arcilla retarda el proceso de espumado con respecto al espumado PNCF-0ME. Se puede observar en la gráfica de presión *vs.* tiempo que el proceso inicia con una presión de 302 psi y que conforme se expande la espuma, la presión disminuye; sin embargo, se observa una meseta indicando que el material se ha expandido hasta el límite máximo. Cuando se enciende el sistema de enfriamiento se observa que la presión disminuye hasta alcanzar la presión mínima de 141 psi. Cabe mencionar que esta presión se alcanza a los 95 °C (indicado por T4) y posteriormente la presión aumenta hasta alcanzar un máximo de 428 psi, que después cae hasta 0 psi.

La Figura 3.15-c presenta una gráfica representativa del historial térmico y de presión, y el desplazamiento del émbolo del espumado PNCF-1ME. El comportamiento térmico es similar al de las espumas con 0 y 0.5 % de arcilla y la velocidad de expansión es de 2.75 y 3.57 cm/min para los lotes 1 y 2

respectivamente. Este comportamiento está relacionado con la difusión del gas generado como producto de la descomposición de la azodicarbonamida el cual a un valor más alto de velocidad de expansión indica que hay una menor difusión del gas. Además, presenta la misma tendencia en cuanto a la presión durante el proceso de expansión y enfriamiento. El proceso inicia con una presión de 283 y disminuye hasta 150 (101 °C) psi y posteriormente aumenta hasta 426 psi y después caer a 0.

La Figura 3.15-d presenta una gráfica representativa del historial térmico y de presión, así como el desplazamiento del émbolo durante el espumado PNCF-2ME. Se observa el mismo comportamiento en el historial térmico de la cámara de expansión, durante la expansión y enfriamiento de la espuma. La velocidad de expansión es de 3.81 y 3.68 para los cilindros 1 y 2, respectivamente. El proceso de expansión inicia a una presión de 304 psi y se observa el mismo comportamiento de la presión durante la etapa de expansión (disminuye, meseta) y enfriamiento; la presión disminuye hasta 159 psi y aumenta a 832 psi para posteriormente caer a 0. A partir de las gráficas de presión se puede observar que la presión máxima de espumado aumenta respecto al contenido de arcilla en las espumas de 0, 0.5, 1 y 2 % respectivamente.

En conclusión, las espumas de los PNCs formulados con la configuración de husillos A presentaron un comportamiento similar en presión y temperatura, únicamente se diferencian en la velocidad de expansión; este parámetro es controlado por la resistencia al fundido del PP y por la difusión del gas. Esta baja resistencia al fundido, le permite crecer a la celda con una mayor probabilidad de coalescencia, esto hace que su densidad de nucleación disminuya [10]. De acuerdo con Mohebbí [10], la presencia de la arcilla aumenta la resistencia al fundido del PP debido a que dificultan la movilidad de los segmentos de cadena de PP esto conlleva a una reducción de la velocidad de expansión de la espuma. En la gráfica de presión (línea morada en figura 3.15) también se observa un cambio con la adición de la arcilla, que está relacionado con la difusión del gas durante la formación de estructura celular. A partir de este parámetro se puede inferir el tipo de estructura celular, ya que, si la presión es baja, es un indicativo de que se tiene

82

una estructura celular abierta ya que cuando hay coalescencia de celdas el gas generado de la descomposición del AZO se difunde de manera más libre, y si la presión es alta indica que la estructura celular es cerrada ya que la difusión del gas es baja al intentar atravesar la pared celular y esto hace que la presión aumente [10].



Figura 3.15 Historial térmico, de presión y desplazamiento generados durante el espumado de los PNCs (configuración de husillos A): a) PNCF-0ME, b) PNCF-0.5ME, c) PNCF-1ME y d) PNCF-2ME.

# 3.4.2 Espumado de los formulados procesados con la configuración de husillos B

La Figura 3.16 presenta una gráfica representativa del historial térmico y de presión, así como el desplazamiento del émbolo de los espumados PNCF-AE. En la Figura 3.16a se observa el mismo comportamiento en el historial térmico de la

cámara de expansión durante la expansión y enfriamiento. Las T1 y T2 son mayores que T3 y posteriormente las zonas de T2 y T3 se enfrían de manera similar. La velocidad de expansión es de 6.021 cm/min ya que para esta formulación solo se hizo un *lote*. El comportamiento de la presión es similar al resto de las espumas, iniciando el proceso de expansión con una presión de 314 psi y posteriormente desciende hasta 177 psi durante la etapa de enfriamiento, a una T4 de 95 °C. Posteriormente, la presión aumenta hasta 597 psi antes de caer a 0 psi.

La Figura 4-16b presenta una gráfica representativa del historial térmico y de presión, así como el desplazamiento del émbolo del espumado PNCF-0.5AE. Se observa el mismo comportamiento en el historial térmico de la cámara de expansión durante la expansión y enfriamiento con respecto a la espuma de PNCF-0AE. Ésta presenta una velocidad de expansión de 3.74 y 3.55 cm/min para los cilindros 1 y 2. Se puede observar que al igual que en las espumas procesadas con la configuración de husillos A, la presencia de la arcilla reduce la velocidad de espumado. La presión presenta el mismo comportamiento; inicia en 350 psi y disminuye durante la expansión y durante la etapa de enfriamiento alcanza una presión de 186 psi y posteriormente un máximo de 476 psi antes de caer a 0 psi.

La Figura 3.16-c presenta una gráfica representativa del historial térmico, de presión y desplazamiento del embolo del espumado PNCF-1.0AE. Se puede observar que los perfiles de temperatura tienen el mismo comportamiento que el resto de los espumados. La velocidad de espumado es de 3.47 y 3.86 cm/min para el lote 1 y 2 respectivamente, el cual es similar a las espumas PNCF-0.5AE. El comportamiento de la presión si varia con respecto a PNCF-0.5AE, debido a que el proceso de expansión inicia a una presión de 302 psi y posteriormente durante la etapa de enfriamiento disminuye hasta 147 psi a una T4 de 96 °C. Posteriormente, la presión alcanza un máximo de 808 psi antes de caer a 0 psi.

Como se puede observar, el aumento del contenido de arcilla (de 0.5 a 1 %) para los formulados con la configuración de husillos B, la presión máxima aumenta, siendo este un indicativo de la difusión del gas generado como resultado de la descomposición del AZO en el interior de la cámara de expansión no es capaz de difundirse libremente durante el proceso de espumado.

La Figura 3.16-d presenta una gráfica representativa del historial térmico, de presión y desplazamiento del émbolo del espumado PNCF-2.0AE. Se puede observar que los perfiles de temperatura tienen el mismo comportamiento que el resto de los espumados; inician con una temperatura T1=150, T2=157, T3=119 y T4=159 °C, estas temperaturas son similares a las de los demás espumados. La velocidad de expansión del espumado fue de 3.16 y 3.66 cm/min para los cilindros 1 y 2. La presión presenta el mismo comportamiento; sin embargo, el proceso de expansión inicia a 316 psi y durante la etapa de enfriamiento disminuye hasta 179 psi (T4=96 °C) y posteriormente alcanza un máximo de 917 psi antes de caer a 0 psi. Nuevamente, se observa que la presión máxima aumenta conforme se aumentó el contenido de arcilla.



Figura 3.16 Historial térmico, de presión y desplazamiento generados durante el espumado de los PNCs (configuración de husillos B): a) PNCF-0AE, b) PNCF-0.5AE, c) PNCF-1AE y d) PNCF-2AE.

La Figura 3.17 presenta una comparación de las velocidades de espumado vs contenido de arcilla para los espumados que fueron obtenidos de los formulados procesados con la configuración de husillos A y B. Se observa que la presencia de la arcilla retarda el proceso de espumado, esto podría deberse a que se generan un mayor número celdas como resultado de un mayor número de centros nucleantes debido a la presencia de la arcilla por lo que durante la etapa de crecimiento celular las celdas coalescen formando celdas de mayor tamaño ya que la arcilla aumenta la resistencia al fundido del PP [10, 131, 163, 164]. Esto ocurre una vez que se alcanza el mayor tamaño de celda limitado por la resistencia de fundido del polímero [165]; esta hipótesis se corroborará a partir de la caracterización de la estructura celular. Las espumas AE presentan una mayor

velocidad de espumado que las espumas ME, esto podría deberse a que las arcillas procesadas a altos esfuerzos de corte tienen un grado de dispersión mayor, lo que permite un aumento de puntos nucleantes para el crecimiento de las celdas. Esto concuerda con los valores máximos de sobre-esfuerzo calculados a partir de las gráficas de viscosidad reducida presentadas en la sección 3.3.3 y con el análisis TEM en la sección 3.3.2.



Figura 3.17 Velocidad de espumado vs contenido de arcilla de los espumados PNCF-ME y PNCF-AE.

La Figura 3.18 presenta el comportamiento de la presión máxima en función del contenido de arcilla. Se observa que para los espumados PNCF-0AE y PNCF-OME la presión máxima no varía, esto indica que tiene estructura celular similar; sin embargo, cuando se agrega 0.5 de arcilla esta presión disminuye para ambos casos, lo que indica que el gas se difunde de manera más libre, lo que es un indicativo de que la pared celular se está rompiendo y que las celdas están coalesciendo. La presión máxima con 1 % de arcilla varía, lo que nos indica que en PNCF-1ME se está generando una estructura celular con un mayor número de celdas abiertas que en PNCF-1AE. Nuevamente, este comportamiento está relacionado con la distribución de la paligorskita en el PP ya que los resultados de presión máxima se correlacionan con los resultados de distribución de la arcilla en la matriz (distancia promedio entre fibras).



Figura 3. 18 Presión máxima de espumado vs. contenido de arcilla de los espumados ME y AE.

#### 3.5 Caracterización de las espumas de paligorskita/PP/PPma

#### 3.5.1 Contenido cristalino de las espumas por difracción de rayos X

La Figura 3.19 presenta los patrones de difracción de rayos X del PP espumado (PPF) y espumas del PNC con 2 % de arcilla formulados con la configuración de husillos A (PNCF-2ME). Este primer análisis sirvió para determinar si la estructura cristalina del PP cambia con la presencia de la paligorskita. El pico  $2\theta = 8.39^{\circ}$  presente en el difractograma PNCF-2ME corresponde al espacio basal, d<sub>110</sub> = 1.054, existente entre los planos (110) de la red cristalina de la paligorskita [156]. De igual forma, se observan los 5 picos característicos del PP correspondientes a los planos de los cristales α-monoclínicos, que son:  $2\theta = 14.01^{\circ}$ , 16.78°, 18.44°, 21.05° y 21.73°, que corresponden a los planos de reflexión (110), (040), (130), (111), y (041), respectivamente [166, 167]. También se observa la aparición de un nuevo pico cristalino en  $2\theta = 19.87^{\circ}$  que corresponde a los cristales gama del PP ( $\gamma$ -PP); Hegde [167] atribuye este nuevo pico a la precipitación de la arcilla en los

límites de las esferulitas de PP, esto lo observó a concentraciones de arcilla de montmorillonita por encima del 15 %. En el presente estudio, el PP fue espumado sin y con arcilla a una concentración máxima de 2 % de paligorskita, sin embargo, en ambos casos se observan estos picos, por lo que este cambio en la estructura cristalina no se debe a la presencia de la arcilla (se ha reportado que 2 % de paligorskita no afecta la estructura cristalina del PP [59, 166]). La aparición de esta banda podría ser generada por el proceso de espumado del PP que sufre un efecto de plastificación, originado por el CO<sub>2</sub>, producto de la descomposición del agente de espumado, azodicarbonamida [98]. Por otra parte, los cristales  $\gamma$  pueden formarse durante una cristalización a alta presión (200x10<sup>6</sup> Pas) [4].



Figura 3.19 Patrones de difracción de rayos X de PP espumado (PPF) y del PNC con 2% de paligorskita (PNCF-2ME).

La Figura 3.20 presenta los difractogramas XRD de los PNC espumados, se observan los cinco picos característicos del PP de donde se calculó el porcentaje de cristalinidad y el tamaño de cristal (figura 3.21), para ello se creó una línea base, y se integraron las curvas para determinar las áreas de la fase cristalina y la fase amorfa. Basados en los resultados de la figura 3.21 se puede observar que la cristalinidad del PP espumado (PPF) fue de 42.7 % y del PNCF-2ME de 42.0 %. Bibliográficamente, la cristalinidad del PP está reportado entre 48 y 54 % [166, 167], lo que indica que el proceso de espumado promueve una baja cristalinidad

del PP debido a que durante el proceso de espumado las celdas se crean principalmente en los centros, límites y regiones amorfas interlamelares de las esferulitas de PP [98]. Se cree que la cristalinidad de los polímeros semicristalinos, como el PP, puede disminuir en presencia de nanopartículas [99, 100]. Sin embargo, cuando la espuma PNCF-AE contiene 2 % de arcilla, el porcentaje de cristalinidad se reduce aún más ya estos formulados tiene un buen grado de dispersión y distribución lo que propicio mayores puntos para la formación de las celdas. De igual forma, la relación de intensidad entre el plano 040 y 110 presenta una disminución (figura 3.19), bibliográficamente se sabe que el PP tiene una relación de intensidad de:  $I(040)/I(110) \approx 4$  [168]; sin embargo, el PP espumado (PPF) presentó una relación de intensidad de 1.05 y este valor es similar para los espumados con arcilla. Esta relación de intensidades está directamente relacionada con el arreglo del parámetro b reticular del cristal de PP αmonoclínico, siendo un valor alto un indicativo de una orientación preferencial paralela a la superficie de la muestra [169]. Esto indica que el espumado del PP genera en la fase cristalina del polímero, una estructura anisotrópica y que la presencia de la arcilla modifica la morfología del cristal principalmente en los planos 111 y 041 como se observa en los difractogramas de la figura 3.20. Los resultados de XRD, sugieren que la estructura cristalina del PP al ser

espumado promueve la formación de un cristal  $\gamma$ -PP: además, la cristalinidad (figura 3.21a) y el tamaño de cristal (figura 3.21b) no varían por la presencia de la arcilla (entre 40-44 % de cristalinidad y 12-14 µm de tamaño de cristal).



Figura 3.20.- Difractogramas XRD del PP espumado (PPF) y los PNCs espumados usados para determinar el porcentaje de cristalinidad por el método de áreas. a) PNCF-ME y b) PNCF-AE.



Figura 3.21 Cristalinidad del PP espumado: a) Porcentaje de cristalinidad y b) tamaño de cristal del PP espumado (PPF) de los diferentes PNCs espumados (PNCF-ME y PNCF-AE).

# 3.5.2 Morfología de la estructura celular de los PNCs formulados con la configuración de husillos A

La figura 3.22 presenta una micrografía representativa de la estructura celular del PP espumado (PPF); se observa una estructura celular uniforme y homogénea. Esta espuma, según el ajuste Anderson Darling presenta una media de tamaño de celda de 0.85 mm y una densidad de nucleación de 17.4x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> con una distribución de tamaños tipo log normal.



Figura 3.22 Micrografía de la estructura celular del PP espumado (PPF) y su ajuste Anderson-Darling para el tamaño de celda.

La figura 3.23 presenta las micrografías de la superficie de los PNCs espumados que fueron formulados con la configuración de husillos A y la tabla 3.8 presenta las propiedades estructurales de estas espumas. Se observa en la figura 3.23a, que los espumados con 0 % de arcilla (PNCF-0ME) presentan una estructura celular uniforme y homogénea, con una media de tamaño de celda de 0.66 mm (tabla 3.8) y una densidad de nucleación de 10.6x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> (figura 3.24).

Cuando se añade 0.5 % de arcilla (figura 3.23b) la estructura celular cambia; las celdas son no uniformes y no homogéneas, y presentan una media de tamaño de celda de 0.77 mm y una distribución de tamaños de celda tipo log-normal (ajuste Anderson Darling) influenciada por la presencia de la arcilla, ya que el intervalo de tamaños incrementa entre 0.2 y 3 mm, esto ocasiona que la densidad de nucleación se reduzca a 6.06x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> (figura 3.24). Sin embargo, no se observa una reducción en la porosidad (tabla 3.8), esto es un indicativo de que las celdas están coalesciendo, ya que el volumen de expansión es constante; el efecto de coalescencia de celda permite que el gas se difunda de manera libre lo que concuerda con la caída de la presión máxima reportada durante el proceso de espumado (figura 3.18, sección 3.4.2).

Esta no homogeneidad de la estructura está relacionada con el grado de dispersión y distribución de la arcilla, ya que se observaron la presencia de microaglomerados lo que propicia la formación de celdas de mayor tamaño [83] puesto que los espumados se obtuvieron bajo las mismas condiciones (sección 3.4.2).
Las espumas con 1 % de arcilla presentan un incremento en el tamaño de celda de 0.86 mm (media) y la densidad de nucleación disminuye a 3.79x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> (figura 3.25). La estructura celular presenta coalescencia entre ellas (Figura 3.23c) y al igual que con las espumas con 0.5 % de arcilla no se observa un cambio significativo de la porosidad (tabla 3.8) lo que indica que el aumento del grado de dispersión de acuerdo a los resultados de TEM propició un mayor número de centros nucleante para el crecimiento de las celdas que fueron capaces de coalescer. Debido a esta coalescencia de celdas, la presión máxima generada en la cámara de expansión durante su espumado no incrementa (PNCF-1ME, figura 3.18, sección 3.4.2). El histograma de tamaños de celda presenta una distribución log-normal con un intervalo de tamaños más abierto (0.1-3.7 mm).

Los espumados con 2% de paligorskita (PNCF-2ME) genera una estructura celular no homogénea y no uniforme (figura 3.23d) que originado por una mala dispersión y distribución de la arcilla en el PP como lo demuestran los resultados de TEM (figura 3.7, sección 3.3.2). El tamaño de celda es de 0.86 mm (tabla 3.8) y la densidad de nucleación disminuye a 2.63x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> (figura 3.24), ya que existen celdas de hasta 4.2 mm (histograma de tamaños de celda, figura 3.23d), además, la porosidad se reduce con respecto a PNCF-0ME (tabla 3.6). El aumento del tamaño de celda está relacionado con la presencia de aglomerados generados por el aumento del contenido de paligorskita, como lo demuestran los resultados de TEM; el aumento del contenido de arcilla, aunado a su grado de dispersión posiblemente estos factores aumentan la resistencia al fundido de la matriz, por lo que se generan celdas cerradas disminuyendo la coalescencia entre las celdas. Esta estructura coincide con los resultados de la presión máxima en la cámara de expansión alcanzada durante el espumado, ya que presenta valores superiores a los PNCs con 0.5 y 1 % de arcilla.

La tabla 3.8 también presenta los tamaños de celda promedio en base a la norma ASTM D 3596-78; se observa un comportamiento similar a las medias calculadas de los ajustes Anderson-Darling. El tamaño de celda tiene una tendencia a aumentar conforme se aumenta el contenido de arcilla, sin embargo, las desviaciones estándar también incrementan. Esto indica que conforme se

aumenta el contenido de arcilla, se forman celdas cuyo tamaño se aleja del tamaño promedio.

Los histogramas de tamaños de celda de los diferentes espumados muestran que estos varían entre 0.66 y 0.86 mm, la presencia de celdas de mayor tamaño se debe a dos factores: primero, a la coalescencia de varias celdas para formar una celda de mayor tamaño (porosidad no varía si el volumen es constante). Segundo, el tamaño del agente nucleante (arcilla), que aumenta como resultado de una aglomeración de la paligorskita (reduciendo la porosidad), lo cual, es más probable que ocurra cuando se emplean altos contenidos de arcilla.

.



Figura 3.23 Micrografías de la estructura celular de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos A y con diferentes contenidos de paligorskita, y su ajuste Anderson-Darling para el tamaño de celda. a) 0%, PNCF-0ME, b) 0.5%, PNCF-0.5ME, c) 1%, PNCF-1ME y d) 2% PNCF-2ME.

	procesados a esfuerzos de cone medio.							
Espumado	Tamaño de	Tamaño	de celda	Porosidad				
	celda ASTM	distribución	log-normal					
	(mm)	(m	m)	(%)				
		Media	SD					
PPF	1.03±0.03	0.85	0.34	77.2±1.3				
PNCF-0ME	1.26±0.09	0.66	0.29	78.2±6.9				
PNCF-0.5ME	1.46±0.13	0.77	0.4	75.2±7.5				
PNCF-1ME	1.72±0.23	0.86	0.51	75.4±3.2				
PNCF-2ME	1.87±0.32	0.86	0.48	70.6±2.8				

 Tabla 3.8 Propiedades estructurales de los espumados de arcilla/PP/PPma

 procesados a esfuerzos de corte medio.



**Figura 3.24** Densidad de nucleación de las espumas de los PNCs formulados con la configuración de husillos A y con diferentes concentraciones de arcilla.

Un estudio realizado por Antunes [168] indica que la morfología de la estructura celular está fuertemente influenciada por el tipo de partícula usado; su estudio se basa en grafeno y nanofibras de carbón, y encuentra que las partículas de grafeno reducen el tamaño de celda y aumenta la densidad de nucleación y por el contrario las fibras de carbón aumentan el tamaño de celda y disminuye la densidad de nucleación. Coincidiendo el presente estudio con lo reportado por Antunes, ya que la arcilla utilizada tiene una morfología fibrilar y el efecto de la arcilla en las espumas es un aumento en el tamaño de celda y la reducción de la densidad de nucleación.

# 3.5.3 Morfología celular de los PNCs formulados con la configuración de husillos B

La figura 3.25 presenta las imágenes representativas de las espumas de los PNCs formulados con la configuración de husillos B con diferentes contenidos de arcilla. Los espumados sin arcilla PNCF-0AE (figura 3.25a) presentan una media de tamaño de celda de 0.68 mm (tabla 3.9) según el ajuste Anderson Darling y una densidad de nucleación es de 8.74x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> (figura 3.25a), como se puede observar no hay una variación significativa de los tamaños con respecto a los PNCF-0ME. Sin embargo, cuando se añade 0.5 % de arcilla al PNC, el tamaño de celda de mayor frecuencia aumenta a 0.89 mm; la dispersión de tamaños es más notoria, es decir se observa una celda grande rodeada de celdas más pequeñas, (figura 3.25b), de igual manera se observan celdas interconectadas y cuyas celdas son capaces de coalescer formando celdas de mayor tamaño como resultado de una buena dispersión de la paligorskita en el PP (Figura 3.9a-c sección 3.3.2) y sin aumento de la porosidad. Este tipo de estructura se relaciona con la disminución de la presión máxima de espumado (figura 3.18, sección 3.4.2). La formación de celdas de mayor tamaño está relacionada con el tamaño del agente nucleante y con la coalescencia de celdas; una mejor dispersión de la arcilla aumenta la densidad de nucleación (un mayor número de puntos nucleantes genera un mayor número de celdas); sin embargo, en el presente caso la densidad de nucleación cae de manera significativa (figura 3.21) hasta 3x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> y la porosidad no se ve afectada, este comportamiento únicamente ocurre si las celdas coalescen y forman celdas de mayor tamaño ocasionado por la buena dispersión de la arcilla como lo demostró la respuesta reológica y el análisis TEM.

La media del tamaño de celda (ajuste Anderson Darling) de los espumados con 1 % de arcilla (PNCF-1AE) disminuye a 0.65 mm (tabla 3.9) con respecto a los PNCF-0.5AE, esto ocasiona que la densidad de nucleación tienda a aumentar hasta 4.68x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> (figura 3.26) y sin embargo, la porosidad no se ve afectada de manera significativa (tabla 3.9); por tanto, el aumento del grado de dispersión y distribución de arcilla como lo demuestra el análisis reológico y el análisis TEM ocasiona un aumento en la resistencia al fundido del PP [10], lo cual

impide que la celda crezca; sin embargo, debido a su alto grado de dispersión y distribución (tabla 3.7, sección 3.3.3) hay un mayor número de centros nucleantes que generan un mayor número de celdas que coalescen entre ellas: se puede observar que las celdas de mayor tamaño están interconectadas con las celdas de menor tamaño (Figura 3.25c).

La adición de 2 % de arcilla a los espumados (PNCF-2AE) genera una estructura similar a la de PNCF-0.5AE ya que las distribuciones de tamaños de celda (ajuste Anderson Darling) y las densidades de nucleación son similares, como se observa en las figuras 3.25d, tabla 3.9 y figura 3.26, respectivamente.

De acuerdo con estos resultados, la presencia de la paligorskita no afecta la densidad de nucleación de los espumados con 0.5, 1 y 2 % de arcilla, lo que indica que la presencia de celdas de gran tamaño, está relacionada con la coalescencia de celdas de tamaño pequeño y por tanto, la porosidad no se ve afectada de manera significativa. La dispersión y distribución de la arcilla es un parámetro que influye en las características de la estructura celular debido a que los resultados reológicos y el análisis TEM se correlacionan con el tipo de estructura celular.

El tamaño de celda medido según la norma ASTM D 3596-78 (tabla 3.9) presenta la misma tendencia que el calculado a partir de la distribución de tamaños (ajuste Anderson Darling); los PNCF-1AE presentaron el menor tamaño de celda.



Figura 3.25 Micrografías de la estructura celular de las espumas de PNCs formuladas con la configuración de husillos B y con diferentes contenidos de paligorskita, y su ajuste Anderson Darling para el tamaño de celda. a) 0%, PNCF-0AE, b) 0.5%, PNCF-0.5AE, c) 1%, PNCF-1AE y d) 2% PNCF-2AE.

	procesados con la configuración de husillos B.							
Espumados	Tamaño promedio	Tamaño de celda		Porosidad				
	de ceida ASTM (mm)	(mm	)	(%)				
		Media	SD					
PNCF-0AE	1.27±0.07	0.68	0.17	73.4±2.97				
PNCF-0.5AE	1.9±0.036	0.89	0.7	74.7±1.99				
PNCF-1AE	1.52±0.24	0.65	0.35	69.9±4.58				
PNCF-2AE	1.66±0.22	0.82	0.35	69.3±1.30				

 Tabla 3. 9.- Propiedades estructurales de los espumados de arcilla/PP/PPma procesados con la configuración de husillos B.



Figura 3.26 Densidad de nucleación de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos B y con diferentes concentraciones de arcilla.

### 3.5.4 Caracterización de la pared celular de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos A

La figura 3.27 presenta las micrografías MEB de las espumas de PP (PPF y PNCF-0ME) y sus correspondientes histogramas de tamaños de microporo (ajuste Anderson Darling). Se observa (figura 3.28a) que los espumados de solo PP presentan una estructura celular cerrada; sin embargo, existe interconexión de algunas celdas. También se puede observar la presencia de microporos, cuyo tamaño más frecuente es 9.5 µm (media, tabla 3.10). El histograma se ajustó a una distribución tipo Log-normal que comprende un intervalo de tamaños entre 2 y 30 µm. La figura 3.27b presenta las micrografías MEB del espumado PNCF-0ME, se observa que al igual que PPF presenta una estructura celular cerrada con

algunas celdas interconectadas, sin embargo, a diferencia de PPF, el tamaño de microporo más frecuente se reduce a 6.45 µm (media, tabla 3.10) y es claro que la cantidad de microporos por celda es menor.



Figura 3.27 Micrografías MEB de la estructura celular y el ajuste Anderson-Darling del tamaño de microporo de los espumados: a) PPF, b) PNCF-0ME.

La figura 3.28 presenta las micrografías MEB de las espumas de los PNCs con diferentes contenidos de arcilla que fueron originalmente formuladas con la configuración de husillos A y los histogramas de tamaños de microporos (ajuste Anderson Darling). La figura 3.28a corresponde a las micrografias de los espumados con 0.5 % de arcilla, PNCF-0.5ME; se obsrva una estructura celular con una fraacion efectiva de celdas abiertas entre 10.5 y 14 %, con un tamaño de microporo de 7.99  $\mu$ m y cuya distribución es tipo Weibull (ajuste Anderson-Darling) que comprende un intervalo entre 1 y 19  $\mu$ m. El aumento del contenido de arcilla a 1 % (figura 3.28-b) genera un cambio en la estructura celular ya que los PNCF-1ME presentan una mayor  $P_{eff}$ , con un tamaño de microporo más frecuente de 10.8  $\mu$ m (tabla 3.10), según su respectivo histograma (ajuste Anderson Darling) que comprende un intervalo de tamaños entre 1 y 30  $\mu$ m, además, se observa un aumento en el número de microporos por celda.

2 % de arcilla (figura 3.28c) genera en los PNCF-2ME una estructura celular cerrada, con una mayor presencia de microporos por celda, cuyo tamaño más frecuente es de 8.74 μm (ajuste Anderson Darling) con un intervalo de tamaños entre 1 y 26 μm, tal y como se observa en el histograma correspondiente.

La presencia de la arcilla modifica la estructura celular: a bajos contenidos de arcilla (0.5 y 1 %) hay una mayor  $P_{eff}$  en comparación con 2 % de arcilla. Así mismo, la cantidad de microporos por celda se incrementa con el aumento del contenido de arcilla. La tabla 3.10 presenta la  $P_{eff}$  de los PNCF-ME, claramente estos resultados se correlacionan con la presión máxima generada en la cámara de expansión durante el espumado (figura 3.18, sección 3.4.2), por tanto, esta presión es un indicativo del tipo de estructura celular que se genera durante el proceso de espumado (celdas abiertas o cerradas).



**Figura 3.28** Micrografías MEB de la estructura celular y el ajuste Anderson Darling del tamaño de microporo de las espumas de PNCs formulados con diferentes contenidos de arcilla y con la configuración de husillos A: a) PNCF-0.5ME, b) PNCF-1ME y c) PNCF-2ME.

Espumado	Distribución ajustada	Tamaño de microporo (μm)		Tamaño de microporo (μm)		Número de Mediciones	Fracció de celda Pe	on efectiva as abiertas <sub>eff</sub> (%)
		Media	SD		Lote 1	Lote 2		
PPF	Log-normal	9.5	3.71	409				
PNCF-0ME	Log-normal	6.45	2.81	94	14.5	10.5		
PNCF-0.5ME	Weibull	7.99	2.73	311	26.8	32.9		
PNCF-1ME	Weibull	10.8	4.03	412	29.3	15.0		
PNCF-2ME	Log-normal	8.74	4.16	582	9.09	7.69		

Tabla 3. 10 Parámetros de distribución	de tamaños de micro	oporos según Anderson	-Darling
de las espumas de PNCs forn	nulados con la config	uración de husillos A.	

La figura 3.29 presenta las micrografías MEB del espesor de la pared celular. En ellas se observa la presencia de la paligorskita en las espumas de PNCs; conforme el contenido de arcilla aumenta, su presencia de la arcilla es más notoria. A 0.5 % de arcilla se observan las puntas de las nanofibras debido a esto no se pudo realizar el mapeo por lo que el análisis elemental se realizó puntualmente. Los espumados con 1 % de arcilla, la paligorskita se nota aglomerada. Con 2 % de arcilla los aglomerados de paligorskita son más grandes que en 1%. La mayor parte de la arcilla esta embebida en la matriz como lo demuestran los resultados de EDX de la zona fracturada de la pared celular (figura 3.30).



Figura 3.29 Micrografías MEB de la pared celular de los PNCs formulados con la configuración de husillos A y con diferentes contenidos de paligorskita: a) 0.5%, PNCF-0.5ME, b) 1%, PNCF-1ME y c) 2%, PNCF-2ME.



Figura 3. 30. Espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos A: a) Micrografía MEB, b) Mapeo EDX de silicio, c) Patrón EDX.

### 3.5.5 Caracterización de la pared celular de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos B

La figura 3.31 presenta las micrografías de las espumas de los PNCs con diferentes contenidos de arcilla que fueron originalmente formulados con la configuración de husillos B y los histogramas de los tamaños de microporo (ajuste Anderson Darling). Se puede observar que los PNCF-0AE presentan una  $P_{eff}$  de 16.7% (tabla 3.11) y un tamaño de microporo de 8.81 µm, con un rango de distribución entre 3 y 24 µm. El espumado con 0.5 % de arcilla, PNCF-0.5AE (figura 3.31a) presenta una estructura con una  $P_{eff}$  de 53.1 % para el lote 1 y de 25 % para el lote 2 y con microporos de tamaño más frecuente de 10.3 µm (tabla 3.11), que comprende un intervalo entre 1 y 40 µm (Log-normal, ajuste Anderson Darling). Los espumados con 1 % de arcilla, PNCF-1AE (figura 3.32b), presentan

una estructura celular con celdas interconectadas con un tamaño de microporo de 14.6  $\mu$ m y una *P*<sub>eff</sub> entre 25 y 33.9 % (tabla 3.11) el tamaño de microporos de los PNCF-1AE que es mayor a los de PNCF-0.5AE, con un intervalo de tamaños de microporo más amplio de 1 a 48  $\mu$ m (Log-normal, ajuste Anderson Darling). Los PNCF-2AE, con 2 % de arcilla (figura 3.31c) presentan una estructura con una *P*<sub>eff</sub> de alrededor del 23 % y con un tamaño de microporo de 14.2  $\mu$ m y cuya distribución de tamaño cambió a Weibull (tabla 3.11) con un intervalo de tamaños más cerrado de 3 a 28  $\mu$ m (Anderson-Darling).

Nuevamente se observa una correlación entre la presión máxima generada en la cámara de expansión durante el espumado y el tipo de estructura celular generado: PNCF-0AE y PNCF-0.5AE presentan una presión máxima baja y son las espumas con una mayor  $P_{eff}$ , en cambio PNCF-1AE y PNCF-2AE presentan una baja  $P_{eff}$ , y son las que generaron las mayores presiones máximas (tabla 3.9 y figura 3.18, sección 3.4.2).



**Figura 3.31** Micrografías MEB de la estructura celular y el ajuste Anderson Darling del tamaño de microporo de las espumas de PNCs con diferentes contenidos de arcilla formulados con la configuración de husillos B: a) PNCF-0AE, b) PNCF-0.5AE, c) PNCF-1AE y d) PNCF-2AE.

Espumado	Distribución ajustada	Tamaño de microporo (µm)		de Número de (µm) Mediciones		Fraccion efectiva de celdas abiertas	
		Media	SD		Lote 1	Lote 2	
PNCF-0AE	Log-normal	8.81	4.64	235	33.7		
PNCF-0.5AE	Log-normal	10.3	5.58	243	53.1	25.0	
PNCF-1AE	Log-normal	14.6	8.68	307	25.0	33.9	
PNCF-2AE	Weibull	14.2	5.08	446	23.2	22.7	

**Tabla 3. 11** Parámetros de distribución de microporos de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos B.

La figura 3.32 presenta las micrografías MEB del espesor de la pared celular de las espumas de los PNCs con diferentes contenidos de paligorskita. La figura 3.32a corresponde a un aglomerado de arcilla que esta embebido en la matriz. Estos aglomerados aumentan de tamaño al incrementar el contenido de arcilla a 1 % (figura 3.32b) y 2 % de paligorskita (figura 3.32c), la mayor parte de los aglomerados se encuentran embebidos en la matriz, tal y como lo demuestran los resultados del mapeo del silicio por EDX (figura 3.33).



Figura 3.32 Micrografías MEB del espesor de la pared celular de los PNCs formulados con la configuración de husillos B: a) 0.5%, PNCF-0.5AE, b) 1%, PNCF-1AE y c) 2%, PNCF-2AE.



Figura 3.33 Espumas de PNCs formulados con AE: a) Micrografía MEB, b) Mapeo de silicio c) Patrón EDX.

#### 3.6 Absorción de agua de las espumas de paligorskita/PP/PPma

## 3.6.1 Absorción de agua de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos A

La figura 3.34 presenta las curvas representativas de la cantidad de agua absorbida contra la raíz cuadrada del tiempo de inmersión de las espumas de los PNCs formulados con la configuración de husillos A. Las espumas no presentan un comportamiento de difusión tipo Fickiano, pero, de acuerdo con la forma de las gráficas, ésta corresponde a un comportamiento multi-etapas, por lo que es necesario ajustar las curvas a dicho modelo (Ec 1.11, sección 1.5).

El coeficiente difusión para el lote 1 (tabla 3.12) tiende a aumentar con el contenido de arcilla, a diferencia del lote 2 que conforme se aumenta el contenido de arcilla el coeficiente de difusión tiende a disminuir. Este comportamiento está

relacionado con el tipo de estructura celular; los espumados PNCF-0.5ME y PNCF-1ME presentan una estructura celular con una  $P_{eff}$  mayor que los PNCF-0ME y PNCF-2ME (tabla 3.10, sección 3.5.4). Sin embargo, el PNCF-2ME lote 1 presenta un coeficiente de difusión es de 229 mm<sup>2</sup>/s a pesar de que su P<sub>eff</sub> es de 9 % esto se debe a que los tamaños de celda son más grandes que las otras formulaciones. Esto indica que el coeficiente de difusión es controlado por la estructura celular y por el tamaño de celda [170].

Los PNCF-1ME (figura 3.34) presentan la mayor absorción de agua hasta la primera meseta (5 h<sup>1/2</sup>) y poseen una fracción de celdas abiertas de 29 y 15 % (tabla 3.10, sección 3.5.4) y un coeficiente de difusión entre 168 y 224 mm<sup>2</sup>/s (tabla 3.12). A partir de esta meseta, las curvas de absorción presentan comportamientos diferentes y una gran variabilidad en las mediciones. De igual manera, se observa que las absorciones máximas de agua de los espumados sin arcilla son más altas que los espumados que contienen 0.5 y 2 % de arcilla. Esto se debe a una relación entre la interacción espuma-agua y la estructura celular ya que las espumas PNCF-0ME, a pesar de que presentan baja fracción de celdas abiertas (tabla 3.10), presentan orificios (figura 3.27b) que permiten la interconexión de las celdas y a su vez una absorción de agua entre el 20 y 40 % hasta la primera meseta (figura 3.34). Lo que indica que el comportamiento anómalo de absorción de agua podría deberse a una relación entre la estructura celular y a celular y el contenido y dispersión de la arcilla en la espuma, ya que la absorción de agua podría deberse a una relación entre la estructura celular y el contenido y dispersión de la arcilla en la espuma, ya que la absorción de agua se ve afectada por el tamaño de celda y la densidad de nucleación [171].



**Figura 3.34** Agua absorbida (*M*) *vs.* tiempo de inmersión ( $t^{1/2}$ ) de las espumas PNCs con diferentes contenidos de paligorskita formulados con la configuración de husillos A.

Tabla 3. 12. Máxima abso	orción de agua y	coeficiente de c	difusión
de las espumas PNCs forr	mulados con la c	configuración de	husillos

А.								
Espumado	Absorciói máx (۹)	n de agua kima ⁄6)	Coeficiente de difusión - D (x10E-5 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					
	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2				
PNCF-0ME	178±21.0	78.0±8.18	133±11.5	139±10.1				
PNCF-0.5ME	60.0±8.18	110±24.3	183±8.31	254±26.8				
PNCF-1ME	135±7.64	123±18.7	224±16.1	168±16.2				
PNCF-2ME	85.7±3.79	85.7±9.29	229±15.8	116±2.03				

La figura 3.35 presenta las curvas representativas de absorción de agua *vs* la raíz cuadrada del tiempo de inmersión para las espumas PNCF-ME ajustadas al modelo de Fick y al modelo multi-etapas. Se puede observar que el modelo de Fick, se ajusta a la parte inicial de los datos experimentales y con forme el tiempo de absorción aumenta la curva se hace anómala formando escalones. Estos escalones son capturados por el modelo multi-etapas el cual se ajusta al comportamiento de absorción de agua de las espumas de PP y de los PNCs; el coeficiente de correlación R<sup>2</sup> está entre 0.95 y 0.99 y el error absoluto medio entre 0.4 y 1.

El ajuste del modelo multietapas a los datos experimentales de absorción de agua indican que la relajación de la pared celular de la espuma afecta la cinética de absorción de agua. La presencia de la arcilla en las espumas aumenta el error absoluto medio de los datos obtenidos de la absorción de agua, lo que indica que los puntos de medición presentan una mayor heterogeneidad (tabla 3.13). Este error incrementa conforme aumenta el contenido de arcilla de los PNCF-ME. Esta variación se relacionada con la estructura celular ya que los PNCF-OME tienen una estructura celular homogénea (figura 3.23) y son los que presentan el mayor coeficiente de correlación y el menor error absoluto medio. Conforme se aumenta el contenido de arcilla la estructura celular tiende a ser heterogénea (figura 3.23) por lo que el error absoluto tiende a aumentar.

El mecanismo que impulsa la absorción de agua son las fuerzas capilares en las celdas superficiales que además están interconectadas atrevés de los microporos (figura 3.28), que permiten el paso del agua a las celdas internas no interconectadas. De este modo la primera meseta es atribuida a la absorción de las celdas superficiales e interconectadas [135, 172]. Posteriormente empieza la absorción de los microporos, esta absorción es lenta y ocurre entre las 5 y 15 h<sup>1/2</sup> (figura 3.35) sin llegar a saturación ya que las paredes celulares empiezan a relajarse permitiendo que el agua se difunda de manera más rápida hacia las celdas internas, por lo que en esta etapa la espuma absorbe la mayor cantidad de agua. Este mecanismo permite que el modelo multi-etapas se ajuste adecuadamente, ya que este modelo considera que cuando ocurre la relajación en polímeros viscoelásticos, estas presentan un escalón en la cinética de absorción agua.

La cantidad de agua absorbida por los microporos tiende a aumentar con el contenido de arcilla en los PNCs. Esto se debe a que conforme el contenido de arcilla aumenta, la cantidad de microporos también aumenta (figura 3.28 y tabla 3.10). El fenómeno de relajación de la pared celular podría estar ocurriendo, ya que de acuerdo con Soberanis [50] el tiempo de relajación de la mezcla PP/PPma con 0.5 de arcilla purificada disminuye con respecto a la matriz;sin embargo, cuando el contenido de paligorskita aumenta a 1 %, el tiempo de relajación aumenta. Este comportamiento fue capturado por el modelo multi-etapas ya que para las espumas con 0.5 % de arcilla, el parámetro  $\beta$  que representa el inverso del tiempo de relajación, tuvo que disminuirse ( $\beta_2$ ) a un valor de 1/25 s<sup>-1</sup>, para que

111

el modelo multi-etapas se ajuste al comportamiento cinético. Esto indica que los PNCF-0.5ME presentan fenómenos de relajación a menores tiempos de inmersión.

La tabla 3.13 presenta las constantes C<sub>n</sub> promedio que permiten el mejor ajuste del modelo multi-etapas a los datos experimentales de absorción de agua. De igual manera se puede observar que los espumados presentan el mismo mecanismo de absorción de agua por lote ya que las constates C<sub>n</sub> presentan valores muy similares lo que indica que el tipo la morfología de la estructura celular en el cilindro es similar.



Figura 3.35 Curvas de absorción de agua vs raíz del tiempo de inmersión ajustadas al modelo multi-etapas: a) PNCF-0ME. b) PNCF-0.5ME, c) PNCF-1ME, d) PNCF-2ME.



Figura 3.35 Curvas de absorción de agua vs raíz del tiempo de inmersión ajustadas al modelo multi-etapas: a) PNCF-0ME. b) PNCF-0.5ME, c) PNCF-1ME, d) PNCF-2ME. (continuación)

	PNCF-0ME1	PNCF-0ME2	PNCF-0.5ME1	PNCF-0.5ME2	PNCF-1ME1	PNCF-1ME2	PNCF-2ME1	PNCF-2ME2
Cn	R <sup>2</sup> = 0.992	R <sup>2</sup> = 0.992	R <sup>2</sup> =0.984	R <sup>2</sup> =0.968	R <sup>2</sup> =0.988	R <sup>2</sup> =0.976	R <sup>2</sup> =0.962	R <sup>2</sup> =0.969
	±0.003	±0.004	±0.000	±0.013	±0.000	±0.013	±0.01	±0.002
	<i>ą</i> =0.593	<i>q</i> =0.600	<i>ą</i> =0.597	<i>q</i> =0.889	<i>ą</i> =0.634	<i>q</i> =0.949	$\bar{q}$ =1.027	$\bar{q}$ =1.000
	±0.05	±0.152	±0.084	±0.190	±0.170	±0.270	±0.470	±0.100
1	0.30±0.00	-0.10±0.00	0.10±0.00	0.12±0.03	0.30±0.00	-0.13±0.00	-0.10±0.00	-0.10±0.00
2	0.30±0.00	1.00±0.00	*-0.1±0.00	*-1.10±0.36	0.10±0.78	1.25±0.26	1.90±0.23	1.30±0.00
3	-3.75±0.35	-2.30±0.40	-0.82±0.42	1.25±0.77	-1.90±0.52	-3.70±0.42	-3.70±0.17	-3.10±0.00
4	16.8±1.06	9.50±0.00	8.9±0.00	9.70±2.36	12.4±0.40	13.5±0.50	13.6±1.21	12.6±0.00
5	-15.3±0.35	-12.0±0.00	-12.8±1.13	-13.8±0.29	-15.0±0.00	-15.1±0.06	-17.0±1.73	-16.4±0.53
6	67.5.0±10.5	60.0±0.00	49.6±0.78	48.8±3.35	70.0±0.00	69.3±0.57	69.3±1.54	68.8±0.17
7	-93.5±20.5	-79.3±0.58	-65.3±3.89	-63.2±3.54	-98.3±0.57	-93.5±1.32	-92.7±3.17	-93.3±0.87
- 14								

**Tabla 3.13** Constantes de ajuste para el modelo de multi-etapas. PNCF-ME.  $\beta$  = 1/10, 1/50, 1/100, 1/500, 1/1000, 1/5000 y 1/10000 h-1.

 $\beta_2 = 1/25 h^{-1}$ 

## 3.6.2 Absorción de agua de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos B

La figura 3.36 presenta las curvas representativas de la cantidad de agua absorbida vs raíz cuadrada del tiempo de inmersión de las espumas de los PNCs que fueron formulados con la configuración de husillos B. Las espumas PNCF-0AE tienen un comportamiento no Fickiano ya que presentan una meseta a aproximadamente 5  $h^{1/2}$  sin llegar a saturación y posteriormente las espumas absorben una gran cantidad de agua, incluso superando la absorción de las espumas que contienen arcilla. Este proceso de absorción de agua está relacionado con la estructura celular ya que los PNCF-0AE tienen una porosidad del 73% y una P<sub>eff</sub> del 33.7% (tabla 3.11) aunado a una densidad de nucleación de 8.74x10<sup>3</sup> celdas/cm<sup>3</sup> como se presenta en la figura 3.26, sección 5.5.3. Las espumas con 0.5, 1 y 2 % de arcilla también presentan un comportamiento no Fickiano, va que presentan una meseta aproximadamente en 10 h<sup>1/2</sup>, por lo que se considera que tiene un comportamiento multi-etapas corroborable con dicho modelo (Ec. 1.11). De acuerdo con la tabla 3.14, se puede observar que el coeficiente de difusión tiene una relación directamente proporcional con el tipo de estructura celular ya que a mayor  $P_{eff}$  (tabla 3.11) el coeficiente de difusión es mayor. De igual manera la absorción de agua máxima está fuertemente influenciada por la densidad de nucleación, tamaño de celda, porosidad y tipo de estructura celular de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo. Es por ello que las espumas del lote 1 y lote 2 presentan una diferencia en su proceso de absorción de agua, ya que poseen diferentes estructuras celulares.



Figura 3.36 Agua absorbida vs raíz cuadrada del tiempo de las espumas de PNCs con diferentes contenidos de paligorskita formuladas con la configuración de husillos B.

esputitas de FNCS formulados con la configuración de núsillos B.						
Espumado	Absorció	n de agua	Coeficie	Coeficiente de		
	máx	ima	difusio	difusión - D		
	(%	6)	(x10E-5	mm²s⁻¹)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2		
PNCF-0AE	150±5.79	N/A	120±30.0	N/A		
PNCF-0.5AE	108±6.71	85.5±1.03	142±31.0	76.1±16.0		
PNCF-1AE	63.1±8.83	107±7.34	66.9±5.51	77.3±13.1		
PNCF-2AE	78.2±3.89	75.8±4.84	66.0±9.12	61.25±13.2		

Tabla 3.14 Máxima absorción de agua y coeficiente de difusión de las espumas de PNCs formulados con la configuración de husillos B

La figura 3.37 presenta las curvas representativas de absorción de agua *vs* la raíz cuadrada del tiempo de inmersión para las espumas PNCF-AE ajustadas al modelo de Fick y al modelo multi-etapas. Se puede observar que al igual que los PNCF-ME el modelo de Fick se ajusta a la parte inicial de los datos experimentales y conforme el tiempo de absorción aumenta, la curva se hace anómala formando escalones. Estos escalones son capturados por el modelo multi-etapas, el cual se ajusta al comportamiento de absorción de agua de las espumas de PP y PNCs. Los valores del coeficiente de correlación R<sup>2</sup> están entre 0.96 y 0.99 y el error absoluto medio entre 0.5 y 1, lo que indica que el modelo multi-etapas se ajusta adecuadamente a los valores experimentales de absorción de agua afecta la cinética de absorción de agua [117, 172]. A diferencia de los PNCF-ME se observa

un mejor ajuste entre los datos experimentales y el modelo multi-etapas; no existe una tendencia entre el error absoluto medio y el contenido de arcilla, como ocurrió con PNCF-ME, resultado de las diferencias en su estructura celular generadas por la presencia de la arcilla las cuales se relacionaron con el grado de dispersión y distribución como se habló en las secciones 3.5.2 y 3.5.3 ; por tanto, se puede inferir que en los PNCF-AE, la arcilla se encuentra mejor dispersada y distribuida como se presentan en las imágenes TEM (figura 3.9 sección 3.3.2), lo que reduce la variabilidad entre los puntos experimentales. De igual manera, se observa que el grado de dispersión y distribución de la arcilla afectan la cinética de absorción de agua, ya que con 0.5 % de arcilla, las espumas no presentan relajación a un tiempo de 50 h como el resto de las formulaciones. Esto se debe a que el grado de dispersión de la paligorskita actuó como refuerzo generando que el tiempo de relajación aumente [50], ya que el parámetro  $\beta_2$  al ser considerado para ajustar el modelo a los datos experimentales, los valores de R<sup>2</sup> estaban por debajo de 0.900. Por lo que se asume que las paredes celulares de los PNCF-0.5AE presentan fenómenos de relajación hasta las 100 h en comparación con los PNCF-1AE y PNCF-2AE. De igual manera se pude observar que la absorción de las celdas superficiales e interconectada, la absorción de los microporos y la absorción de las celdas internas influyen en la cinética de absorción de agua.

La tabla 3.15 presenta las constantes  $C_n$  promedio que permiten obtener el mejor ajuste de modelo multi-etapas a los datos experimentales de absorción de agua de los PNCF-AE. Como se puede observar los valores de las contantes  $C_n$  son muy similares en un análisis por lote, lo que indica que las espumas tienen el mismo tipo de estructura celular a lo largo del cilindro espumado (figura 3.15, sección 3.4



Figura 3.37 Curvas de absorción de agua *vs* raíz del tiempo de inmersión ajustadas al modelo multi-etapas: a) PNCF-0AE. b) PNCF-0.5AE, c) PNCF-1AE, d) PNCF-2AE.



Figura 3.37 Curvas de absorción de agua vs raíz del tiempo de inmersión ajustadas al modelo multi-etapas: a) PNCF-0AE. b) PNCF-0.5AE, c) PNCF-1AE, d) PNCF-2AE. (continuación)

	1/500, 1/1000, 1/5000 y 1/10000 h⁻'.							
	PNCF-0AE1	PNCF-0.5AE1	PNCF-0.5AE2	PNCF-1AE1	PNCF-1AE2	PNCF-2AE1	PNCF-2AE2	
Cn	R <sup>2</sup> = 0.992	R <sup>2</sup> =0.971	R <sup>2</sup> =0.976	R <sup>2</sup> =0.977	R <sup>2</sup> =0.962	R <sup>2</sup> =0.978	R <sup>2</sup> =0.965	
	±0.004	±0.006	±0.014	±0.007	±0.007	±0.003	±0.011	
	$\bar{q}$ =0.597	<i>ą</i> =0.777	$\bar{q}$ =0.664 ±0.14	<i>ą̄</i> =0.964 ±0.25	<i>ą</i> =0.913	<i>ą</i> =0.7435	$\bar{q}$ =0.897 ±0.11	
	±0.100	±0.082			±0.075	±0.022		
1	0.30±0.00	0.15±0.07	0.30±0.26	0.17±0.12	0.10±0.00	0.20±0.14	0.10±0.00	
2	1.80±0.79			0.60±0.34	0.43±0.06	0.45±0.07	0.40±0.12	
3	-3.10±0.90	-0.95±0.00	-0.57±0.12	-2.17±0.29	-2.33±0.29	-2.05±0.07	-2.20±0.00	
4	7.50±0.86	1.50±0.00	1.07±0.75	11.3±0.58	11.8±0.28	12.4±0.21	12.3±0.17	
5	-18.0±0.00	2.40±0.00	1.50±0.62	-15.9±0.78	-19.0±0.50	-20.5±0.71	-22.0±0.06	
6	60.0±0.00	3.75±0.98	2.50±0.00	76.8±6.17	114±12.4	110±0.00	120±0.12	
7	-80.0±0.00	-5.25±0.35	-4.20±1.44	-103±6.48	-156±21.2	-147±2.47	-162±0.00	

**Tabla 3.15** Constantes de ajuste para el modelo de multi-etapas PNCF-AE.  $\beta$  = 1/10, 1/50, 1/100, 1/5000 v 1/10000 h<sup>-1</sup>.

#### CONCLUSIONES

El presente trabajo estudió la cinética de absorción de agua en espumas de polipropileno (PP) reforzadas con paligorskita purificada. En donde el trabajo se centra en la relación entre contenido de arcilla, el grado de dispersión de la paligorskkita en el PP y el tipo de estructura celular, que en conjunto cambian la cinética de absorción de agua.

El proceso de purificación permite cambiar la arcilla cálcica a arcilla sódica, sin embargo, después del proceso de purificación el área superficial disminuye de acuerdo con los resultados obtenidos de la isoterma de absorción, esto se debe a una mayor compactación e interacción entre las fibras de paligorskita. De igual manera presenta un tamaño de poro promedio de aproximadamente de 6 nm; este tamaño de poro es estimación los espacios entre fibra y fibra del aglomerado. Los difractogramas de rayos X corroboran que los tratamientos químicos que se emplean para la purificación de la paligorskita no dañan la estructura cristalina.

El grado de dispersión de las arcillas es un factor que afecta a la absorción de agua y de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión, se obtuvieron formulaciones de los materiales compuestos con diferentes grados de dispersión de las arcillas en el material. Dichos resultados se relacionan con los resultados reológicos, en donde el valor máximo del pico de sobre esfuerzo de las pruebas reológicas transitorias son un indicativo del grado de dispersión de paligorskita en PP. De igual manera la cristalinidad del material es otro factor que afecta la cinética de absorción de agua, por lo que los difractogramas de rayos X demostraron que el proceso de espumado del PP genera la formación de  $\gamma$ -cristales, además que la presencia de la arcilla reduce aún más el porcentaje de cristalinidad de la espuma.

Los espumados generados a partir de los formulados procesados con la configuración de husillos A (PNCF-ME) y configuración de husillos B (PNCF-AE) presentan un tamaño de celda más frecuente entre 0.65 y 0.9 µm, lo que indica que este tamaño de celda es característico del PP ya que los tamaños de celda de PPF está dentro de este intervalo. La estructura celular es el factor que afecta el

119

proceso de absorción de agua, sin embargo, el tamaño de celda y la densidad de nucleación se ven afectados tanto por el contenido de paligorskita como por los niveles de esfuerzo cortante a los que se procesaron los formulados. Esto indica que existen diferentes grados de dispersión y distribución de la paligorskita en las espumas. Por lo que la estructura celular de las espumas formuladas con niveles medios de esfuerzos de corte depende del contenido de paligorskita y las formuladas con altos niveles de esfuerzos de corte está relacionada con el grado de dispersión de la paligorskita ya que hay cambios en el tamaño de celda y tipo de estructura celular, pero no en la porosidad, ni densidad de nucleación. Las micrografías e histogramas de tamaño de celda de los PNCF-AE demostraron que la presencia de la paligorskita modifica la estructura celular: a bajos contenidos de paligorskita se genera una estructura celular abierta; al aumentar el contenido de paligorskita a 1%, el espumado presenta celdas abiertas y cerradas. Este comportamiento es diferente en los espumados PNCF-ME, donde ocurre lo contrario (con 0.5 % de paligorskita: celdas abiertas y cerradas y 1% de paligorskita celdas abiertas). Para ambos niveles de procesamiento los espumados con 2% de paligorskita presentaron una estructura celular cerrada. El tamaño del microporo en la pared celular también cambia; los espumados formulados a niveles medios de esfuerzos de corte tienen un tamaño de poro menor que los procesados a altos niveles de esfuerzos de corte. En cuanto al tipo de distribución de tamaños de microporo se observa un cambio ocasionado por el contenido de paligorskita, pero también por el tipo de procesamiento usado durante la formulación de los espumados.

La presencia de la arcilla modifica la cinética de absorción de agua generando anomalías durante el proceso, esto se debe a que la estructura celular se ve modificada. De igual manera aumenta la interacción entre el agua y la espuma de PP/PPma. Esta interacción ocasiona que el coeficiente de difusión aumente y la absorción máxima de agua disminuya.

El tipo de procesamiento también afecta el comportamiento cinético de absorción de agua ya que la estructura celular se ve afectada por el grado de dispersión de las arcillas, esto ocasiona que el coeficientes de difusión (*D*) más altos sea para

los espumados procesados a niveles medios de esfuerzos de corte. Este parámetro podría estar relacionado con la dispersión y distribución de la arcilla. dado que la estructura celular es el parámetro que predomina en el comportamiento de la absorción de agua por lo que el modelo multi-etapas empleado se ajustó adecuadamente capturando los valores experimentales de absorción de agua en las espumas, pudiendo capturar las distintas mesetas de absorción observadas experimentalmente. Esto sugiere que las paredes celulares de las espumas presentan un fenómeno de relajación el cual es posible relacionar con el contenido y grado de dispersión de la arcilla, ya que las anomalías generadas durante la cinética de absorción son capturadas por el modelo. El valor de precisión del modelo multi-etapas medidos por el error absoluto libre de escalar varían de acuerdo al tipo de estructura celular la cual es dependiente del contenido y dispersión de la arcilla. Por lo que la presencia de la paligorskita modifica la estructura celular y esta a su vez la cinética de absorción de agua cuyas anomalías son capturadas por el modelo multi-etapas en donde el fenómeno físico principal es la relajación de la pared celular.

#### REFERENCIAS

- Patel, F., M.A. Baig, and T. Laoui, *Processing of porous alumina substrate for multilayered ceramic filter*. Desalination and Water Treatment, 2011.
   35(1-3): p. 33-38.
- Belver, C., et al., Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO2/clay heterostructures. Catalysis Today, 2016. 266: p. 36-45.
- Shao, L., et al., Morphology and interaction of nanocomposite foams formed with organo-palygorskite and ethylene-vinyl acetate copolymers. Polymer Bulletin, 2017. 74(2): p. 413-429.
- Hwang, S.-s. and P.P. Hsu, Effects of silica particle size on the structure and properties of polypropylene/silica composites foams. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. 19(4): p. 1377-1383.
- Seraji, S.M., et al., Effect of clay dispersion on the cell structure of LDPE/clay nanocomposite foams. Polymer Composites, 2011. 32(7): p. 1095-1105.
- Guo, M.C., M.C. Heuzey, and P.J. Carreau, *Cell structure and dynamic properties of injection molded polypropylene foams.* Polymer Engineering & Science, 2007. 47(7): p. 1070-1081.
- Ladhari, A., et al., Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 2010.
   95(4): p. 429-439.
- Matú, R.P., Estudio de la estructura celular y de las propiedades de absorción de agua en espumas de Polipropileno reforzado con Paligorskita, in Unidad de materiales. 2013, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.: México.
- Nam, P.H., et al., Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. Polymer Engineering & Science, 2002.
   42(9): p. 1907-1918.
- Mohebbi, A., et al., *Current issues and challenges in polypropylene foaming: a review.* Cellular Polymers, 2015. **34**(6): p. 299-338.

- 11. Bergaya, F. and G. Lagaly, *Handbook of clay science*. Vol. 5. 2013: Newnes.
- Jaramillo, I.R., Las arcillas: barro, creación, vida y arte. Departamanto de biología de la división deficiencias biológicas y de la salud, UAM-I, 2000. 36: p. 24-32.
- 13. Grimshaw, R.W. and A.B. Searle, *The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials*. 1971.
- 14. Pavlidou, S. and C. Papaspyrides, *A review on polymer–layered silicate nanocomposites.* Progress in polymer science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
- García, E. and M. Suárez, Las arcillas: propiedades y usos. Sitio en Internet).(Citado 6 de febrero 2001) P, 2001. 6.
- 16. Rowell, D.L., *Soil science: Methods & applications.* 2014: Routledge.
- 17. Velde, B., Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. 1992: Chapman and Hall Ltd.
- Kabiri, K., et al., Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. Polymer Composites, 2011. 32(2): p. 277-289.
- Bao, Y., J. Ma, and N. Li, Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. Carbohydrate Polymers, 2011. 84(1): p. 76-82.
- 20. Singer, A., *Palygorskite and sepiolite group minerals.* Minerals in soil environments, 1989(mineralsinsoile): p. 829-872.
- 21. Beltrán, R., Diseño geotécnico y estructural de una cimentación en arcilla expansiva. México DF, 2009.
- 22. Giustetto, R., et al., Spectroscopic characterization and photo/thermal resistance of a hybrid palygorskite/methyl red Mayan pigment. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **155**: p. 167-176.
- Frost, R.L., G.A. Cash, and J.T. Kloprogge, Rocky Mountain leather', sepiolite and attapulgite—an infrared emission spectroscopic study. Vibrational Spectroscopy, 1998. 16(2): p. 173-184.

- Hu, K., et al., Synthesis of polypropylene/attapulgite nanocomposites and their crystallization behavior studied by step-scan DSC. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2011. 50(5): p. 846-859.
- Chen, T., et al., Effect of thermal treatment on adsorption-desorption of ammonia and sulfur dioxide on palygorskite: Change of surface acid-alkali properties. Chemical engineering journal, 2011. 166(3): p. 1017-1021.
- 26. Ke, Y. and P. Stroeve, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*.2005: Elsevier.
- Guggenheim, S. and R. Eggleton, Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. Reviews in Mineralogy, 19 pp., 1988. 675.
- 28. Galán, E. and A. Singer, *Developments in palygorskite-sepiolite research. A new outlook on these nanomaterials.* Elsevir, Amsterdam, 2011.
- 29. Ajayan, P.M., L.S. Schadler, and P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology*. 2006: John Wiley & Sons.
- Morgan, A.B. and J.D. Harris, *Exfoliated polystyrene-clay nanocomposites* synthesized by solvent blending with sonication. Polymer, 2004. 45(26): p. 8695-8703.
- 31. Phang, I.Y., et al., *Morphology, thermal and mechanical properties of nylon* 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. Polymer international, 2005. **54**(2): p. 456-464.
- 32. Xu, J., et al., *Disaggregation of palygorskite crystal bundles via highpressure homogenization.* Applied clay science, 2011. **54**(1): p. 118-123.
- Liu, P., Polymer modified clay minerals: A review. Applied Clay Science, 2007. 38(1-2): p. 64-76.
- Lu, H., et al., *Rod-like silicate-epoxy nanocomposites*. Macromolecular rapid communications, 2005. 26(18): p. 1445-1450.
- 35. Xue, S., M. Reinholdt, and T.J. Pinnavaia, *Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent.* Polymer, 2006. **47**(10): p. 3344-3350.
- 36. Chen, J., et al., A new approach to efficiently disperse aggregated palygorskite into single crystals via adding freeze process into traditional

*extrusion treatment.* IEEE transactions on nanotechnology, 2009. **9**(1): p. 6-10.

- Mendelovici, E., Selective mechanochemical reactions on dry grinding structurally different silicates. Journal of Materials Science Letters, 2001.
   20(1): p. 81-83.
- Neaman, A. and A. Singer, *Rheology of mixed palygorskite-montmorillonite suspensions*. Clays and clay minerals, 2000. 48(6): p. 713-715.
- Mallapragada, S. and B. Narasimhan, Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications: Applications. Vol. 2. 2006: American Scientific Publishers.
- 40. Murray, H., *Applied clay mineralogy today and tomorrow.* Clay minerals, 1999. **34**(1): p. 39-49.
- Palacios, J., R. Perera, and C. Rosales, Influencia de la morfología en las propiedades de nanocompuestos de mezclas de polipropileno/polietileno metalocénico. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 2010. 25(4): p. 107-120.
- Zhao, C., et al., Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 2005. 87(1): p. 183-189.
- Abu-Zurayk, R. and E. Harkin-Jones, The influence of processing route on the structuring and properties of high-density polyethylene (HDPE)/clay nanocomposites. Polymer Engineering & Science, 2012. 52(11): p. 2360-2368.
- 44. Cisneros, D.E., Estudio de la dispersión de paligorskita en matrices poliméricas de Poliamida 6 y Polipropileno mediante mezclado en fundido, in Materiales Polímericos. 2017, Centro de Investigación Científica De Yucatán A.C.: México.
- Cisneros-Rosado, D. and J.A. Uribe-Calderon, Effect of Surface Modification of Palygorskite on the Properties of Polypropylene/Polypropylene-g-Maleic Anhydride/Palygorskite Nanocomposites. International Journal of Polymer Science, 2017. 2017.

- Modesti, M., et al., *Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(4): p. 672-680.
- 47. Frankowski, D.J., et al., Stability of organically modified montmorillonites and their polystyrene nanocomposites after prolonged thermal treatment. Chemistry of materials, 2007. 19(11): p. 2757-2767.
- 48. Serna, C., G. Van Scoyoc, and J. Ahlrichs, *Hydroxyl groups and water in palygorskite: A mer.* Fortschr. Mineral., 1977. **62**: p. 748-792.
- Yu, Z.Z., et al., Water-assisted melt compounding of nylon-6/pristine montmorillonite nanocomposites. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. 43(9): p. 1100-1112.
- Soberanis, G.A., Propiedades reológicas en fundido de materiales compuestos termoplásticos reforzados con nanoarcilla de paligorskita, in Unidad de Materiales. 2015, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C: México.
- 51. Rousseaux, D.D., et al., *Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study.* Polymer, 2011. **52**(2): p. 443-451.
- 52. Dreiblat, A. and K. Eise, *Intermeshing corotating twin-screw extruders*. 1991: Dekker, New York.
- Treece, M.A. and J.P. Oberhauser, Processing of polypropylene–clay nanocomposites: Single-screw extrusion with in-line supercritical carbon dioxide feed versus twin-screw extrusion. Journal of Applied Polymer Science, 2007. 103(2): p. 884-892.
- Golebiewski, J., et al., Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing. European Polymer Journal, 2008. 44(2): p. 270-286.
- 55. Xue, A., et al., *Effective NH2-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes.* Journal of hazardous materials, 2011. **194**: p. 7-14.
- 56. Wagner, C., D. Zatko, and R. Raymond, Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. Analytical Chemistry, 1980. **52**(9): p. 1445-1451.

- 57. Hasegawa, N., et al., Nylon 6/Na–montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na–montmorillonite slurry. Polymer, 2003.
  44(10): p. 2933-2937.
- Antonio, S.-M.G., G.-C.P. Iván, and G.-R.J. Luis, Influence of chemically treated palygorskite over the rheological behavior of polypropylene nanocomposites. Ingeniería, Investigación y Tecnología, 2015. 16(4): p. 491-501.
- 59. Wang, L. and J. Sheng, *Preparation and properties of polypropylene/orgattapulgite nanocomposites.* Polymer, 2005. **46**(16): p. 6243-6249.
- Tang, Q.G., et al. Effect of attapulgite modification on properties of polypropylene nanocomposites. in Applied Mechanics and Materials. 2013. Trans Tech Publ.
- 61. Chen, J., et al., *Chemical modification of palygorskite with maleic anhydride modified polypropylene: mechanical properties, morphology, and crystal structure of palygorskite/polypropylene nanocomposites.* Applied Clay Science, 2015. **115**: p. 230-237.
- 62. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*. 1999: Cambridge university press.
- 63. Harper, C.A., *Modern plastics handbook: handbook.* 2000: McGraw-Hill Professional.
- 64. Harper, C.A., *Handbook of plastics, elastomers, and composites.* Vol. 4. 2002: McGraw-Hill New York.
- 65. Eaves, D., Handbook of polymer foams. polimeri, 2004. 25(6): p. 1-2.
- 66. Landrock, A.H., *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications*. 1995: Elsevier.
- 67. Lee, L.J., et al., *Polymer nanocomposite foams.* Composites science and technology, 2005. **65**(15-16): p. 2344-2363.
- Antunes, M., G. Gedler, and J.I. Velasco, *Multifunctional nanocomposite foams based on polypropylene with carbon nanofillers*. Journal of Cellular Plastics, 2013. 49(3): p. 259-279.

- 69. Gosselin, R. and D. Rodrigue, *Cell morphology analysis of high density polymer foams.* Polymer testing, 2005. **24**(8): p. 1027-1035.
- Hooke, R., Micrographia: or some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses, with observations and inquiries thereupon. 2003: Courier Corporation.
- Alemany, F.S., Estudio de los procesos de reticulado espumado y descomposición térmica de formulaciones industraiales de copolimeros de EVA y PE métodos cinteticos, in Departamento de Ingeniería Química. 2002, Universidad de Alicante: Alicante.
- 72. Klempner, D., V. Sendijarevic, and R.M. Aseeva, *Handbook of polymeric foams and foam technology*. 2004: Hanser Verlag.
- Navarro Toro, M., Desarrollo y caracterización de materiales biodegradables para regeneración ósea. 2005: Universitat Politècnica de Catalunya.
- 74. Lee, S.-T., C.B. Park, and N.S. Ramesh, *Polymeric foams: science and technology*. 2006: CRC press.
- Mohebbi, A., A. Mehrabani-Zeinabad, and M. Navid-Famili, *Dynamic behavior of nucleation in supercritical N2 foaming of polystyrene-aluminum oxide nanocomposite.* Polymer Science Series A, 2011. **53**(11): p. 1076-1085.
- 76. Porter, D.A., K.E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint).* 2009: CRC press.
- Saiz-Arroyo, C., et al., Influence of foaming process on the structure– properties relationship of foamed LDPE/silica nanocomposites. Composites Part B: Engineering, 2013. 48: p. 40-50.
- Abbasi, M., et al., *Microcellular foaming of low-density polyethylene using* nano-CaCo3 as a nucleating agent. Polymer Composites, 2011. **32**(11): p. 1718-1725.
- Gautam, R., A. Bassi, and E. Yanful, *A review of biodegradation of synthetic plastic and foams.* Applied biochemistry and biotechnology, 2007. **141**(1): p. 85-108.
- Yu, L., Q. Zhu, and J. Yu, *Development and application of expanded polypropylene foam.* Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2013. 28(2): p. 373-379.
- 81. Zhai, W., et al., Foaming behavior of isotactic polypropylene in supercritical CO2 influenced by phase morphology via chain grafting. Polymer, 2008.
  49(13-14): p. 3146-3156.
- Zheng, W., Y. Lee, and C. Park, Use of nanoparticles for improving the foaming behaviors of linear PP. Journal of applied polymer science, 2010. 117(5): p. 2972-2979.
- Huang, H.-X., J.-K. Wang, and X.-H. Sun, Improving of cell structure of microcellular foams based on polypropylene/high-density polyethylene blends. Journal of Cellular Plastics, 2008. 44(1): p. 69-85.
- Kuboki, T., Foaming behavior of cellulose fiber-reinforced polypropylene composites in extrusion. Journal of Cellular Plastics, 2014. 50(2): p. 113-128.
- Zhai, W. and C.B. Park, Effect of nanoclay addition on the foaming behavior of linear polypropylene-based soft thermoplastic polyolefin foam blown in continuous extrusion. Polymer Engineering & Science, 2011. 51(12): p. 2387-2397.
- 86. Park, C.P. and B.A. Malone, *Extruded closed-cell polypropylene foam*. 1996, Google Patents.
- Jiang, X.-L., et al., Microcellular foaming of polypropylene/clay nanocomposites with supercritical carbon dioxide. Journal of Cellular Plastics, 2009. 45(6): p. 515-538.
- Naguib, H.E., C.B. Park, and P.C. Lee, *Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded PP foams.* Journal of cellular Plastics, 2003.
   39(6): p. 499-511.
- Wang, K., et al., Effect of polytetrafluoroethylene on the foaming behaviors of linear polypropylene in continuous extrusion. Journal of Applied Polymer Science, 2013. 129(4): p. 2253-2260.

- 90. Naguib, H.E., C.B. Park, and N. Reichelt, *Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams.* Journal of applied polymer science, 2004. **91**(4): p. 2661-2668.
- Huang, H.X. and J.K. Wang, Improving polypropylene microcellular foaming through blending and the addition of nano-calcium carbonate. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(1): p. 505-513.
- 92. Wang, C., S. Ying, and Z. Xiao, Preparation of short carbon fiber/polypropylene fine-celled foams in supercritical CO2. Journal of Cellular Plastics, 2013. 49(1): p. 65-82.
- 93. Park, C.B. and L.K. Cheung, *A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams.* Polymer Engineering & Science, 1997. **37**(1): p. 1-10.
- Xu, Z., et al., Investigation of extensional rheological behaviors of polypropylene for foaming. Journal of Cellular Plastics, 2013. 49(4): p. 317-334.
- Spitael, P. and C.W. Macosko, Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. Polymer Engineering & Science, 2004. 44(11): p. 2090-2100.
- Zhang, P., et al., Effect of dynamic shear on the microcellular foaming of polypropylene/high-density polyethylene blends. Journal of applied polymer science, 2009. 114(2): p. 1320-1328.
- Nam, G., J. Yoo, and J. Lee, Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 96(5): p. 1793-1800.
- Jiang, X.-L., et al., Effects of crystal structure on the foaming of isotactic polypropylene using supercritical carbon dioxide as a foaming agent. The Journal of Supercritical Fluids, 2009. 48(2): p. 167-175.
- 99. Lee, Y.H., et al., *HDPE-clay nanocomposite foams blown with supercritical CO2.* Journal of Cellular Plastics, 2005. **41**(5): p. 487-502.
- 100. Huang, H.-X., G. Jiang, and S.-Q. Mao. *Effect of flow fields on morphology* of *PP/Nano/CaCO3 composite and its rheological behavior.* in *ASME 2005*

International Mechanical Engineering Congress and Exposition. 2005. American Society of Mechanical Engineers.

- 101. Zhai, W., et al., Cell structure evolution and the crystallization behavior of polypropylene/clay nanocomposites foams blown in continuous extrusion. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. 49(20): p. 9834-9845.
- 102. Li, S., et al., A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology. European Polymer Journal, 2012. 48(2): p. 362-371.
- Kuboki, T., Mechanical properties and foaming behavior of injection molded cellulose fiber reinforced polypropylene composite foams. Journal of Cellular Plastics, 2014. 50(2): p. 129-143.
- 104. Taki, K., et al., Visual observation of CO2 foaming of polypropylene-clay nanocomposites. Polymer Engineering & Science, 2004. 44(6): p. 1004-1011.
- 105. Huang, H.-X., G. Jiang, and S.-Q. Mao, *Microstructure and on-line shear viscosity of PP/nano-CaCO 3 composites prepared by twin-screw extruder.* Journal of materials science, 2006. **41**(15): p. 4985-4988.
- 106. Duncan, B., J. Urquhart, and S. Roberts, *Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers*. 2005: National Physical Laboratory Middlesex, UK.
- 107. Shen, C.-H. and G.S. Springer, *Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials.* Journal of Composite Materials, 1976. **10**(1): p. 2-20.
- Avilés, F. and M. Aguilar-Montero, *Moisture absorption in foam-cored composite sandwich structures.* Polymer Composites, 2010. **31**(4): p. 714-722.
- Kishimoto, A., *Diffusion of vapours in organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1972. 1(2): p. 91-112.
- 110. Van der Wel, G. and O. Adan, *Moisture in organic coatings—a review.* Progress in organic coatings, 1999. **37**(1-2): p. 1-14.
- 111. Vrentas, J., C. Jarzebski, and J. Duda, *A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems.* AIChE Journal, 1975. **21**(5): p. 894-901.

- Philip, J. and D. De Vries, *Moisture movement in porous materials under temperature gradients*. Eos, Transactions American Geophysical Union, 1957. 38(2): p. 222-232.
- 113. Kumar, A. and R.K. Gupta, *Fundamentals of polymer engineering, revised and expanded.* 2003: CRC Press.
- 114. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. 1979: Oxford university press.
- 115. van der Wel, G.K. and O.C.G. Adan, *Moisture in organic coatings a review*. 1999, Elsevier B.V: LAUSANNE. p. 1-14.
- Berens, A. and H. Hopfenberg, *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters.* Polymer, 1978. **19**(5): p. 489-496.
- 117. Cai, L.-W. and Y. Weitsman, *Non-Fickian moisture diffusion in polymeric composites*. Journal of composite materials, 1994. **28**(2): p. 130-154.
- Sun, Y.-M., Sorption/desorption properties of water vapour in poly (2hydroxyethyl methacrylate): 2. Two-stage sorption models. Polymer, 1996.
   37(17): p. 3921-3928.
- 119. Long, F. and D. Richman, Concentration gradients for diffusion of vapors in glassy polymers and their relation to time dependent diffusion phenomena1, 2. Journal of the American Chemical Society, 1960. 82(3): p. 513-519.
- 120. Thomas, N. and A. Windle, *A deformation model for case II diffusion.* Polymer, 1980. **21**(6): p. 613-619.
- 121. Thomas, N.L. and A. Windle, *A theory of case II diffusion*. Polymer, 1982.
   23(4): p. 529-542.
- 122. Davis, E.M., *Water sorption and diffusion in glassy polymers*. 2013: Drexel University.
- 123. Pogany, G., Anomalous diffusion of water in glassy polymers. Polymer, 1976. 17(8): p. 690-694.
- 124. Turner, D., Polymethyl methacrylate plus water: sorption kinetics and volumetric changes. Polymer, 1982. **23**(2): p. 197-202.
- 125. Stannett, V., et al., Sorption and transport of water vapor in glassy poly (acrylonitrile). Polymer Engineering & Science, 1980. **20**(4): p. 300-304.

- 126. Stannett, V., G. Ranade, and W. Koros, Characterization of water vapor transport in glassy polyacrylonitrile by combined permeation and sorption techniques. Journal of Membrane Science, 1982. **10**(2-3): p. 219-233.
- Chow, W., A. Abu Bakar, and Z. Mohd Ishak, Water absorption and hygrothermal aging study on organomontmorillonite reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. Journal of applied polymer science, 2005.
   98(2): p. 780-790.
- Tajvidi, M., S.K. Najafi, and N. Moteei, Long-term water uptake behavior of natural fiber/polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 2006. 99(5): p. 2199-2203.
- Tagliavia, G., M. Porfiri, and N. Gupta, *Influence of moisture absorption on flexural properties of syntactic foams.* Composites Part B: Engineering, 2012. 43(2): p. 115-123.
- Siriruk, A., Y.J. Weitsman, and D. Penumadu, Polymeric foams and sandwich composites: Material properties, environmental effects, and shearlag modeling. composites science and technology, 2009. 69(6): p. 814-820.
- 131. Han, X., *Continuous production of microcellular foams*. 2003, The Ohio State University.
- 132. Yu, Y.-J., et al., The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams. Smart Materials and Structures, 2011. 20(8): p. 085010.
- Vlasveld, D., et al., Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties. Polymer, 2005. 46(26): p. 12567-12576.
- Baschek, G., G. Hartwig, and F. Zahradnik, *Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures.* Polymer, 1999. **40**(12): p. 3433-3441.
- 135. Pinto, J., A. Athanassiou, and D. Fragouli, *Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. **49**(14): p. 145601.

- 136. Ma, J. and T. Wang, Preparation and characterization of water-absorbing polyurethane foam composites with microsized sodium polyacrylate particles. Journal of Applied Polymer Science, 2018. **135**(39): p. 46702.
- 137. Srubar III, W.V., C.W. Frank, and S.L. Billington, Modeling the kinetics of water transport and hydroexpansion in a lignocellulose-reinforced bacterial copolyester. Polymer, 2012. 53(11): p. 2152-2161.
- Bond, D.A. and P.A. Smith, Modeling the transport of low-molecular-weight penetrants within polymer matrix composites. Applied Mechanics Reviews, 2006. 59(5): p. 249-268.
- 139. Petchwattana, N., S. Covavisaruch, and D. Pitidhammabhorn, Influences of water absorption on the properties of foamed poly (vinyl chloride)/rice hull composites. Journal of Polymer Research, 2013. 20(6): p. 172.
- 140. Espert, A., F. Vilaplana, and S. Karlsson, Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2004. **35**(11): p. 1267-1276.
- 141. GHASEMI, E. and B. Kord, Long-term water absorption behaviour of polypropylene/wood flour/organoclay hybrid nanocomposite. 2009.
- 142. Mishra, S. and J. Verma, Effect of compatibilizers on water absorption kinetics of polypropylene/wood flour foamed composites. Journal of applied polymer science, 2006. **101**(4): p. 2530-2537.
- Dennis, H., et al., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. Polymer, 2001. 42(23): p. 9513-9522.
- 144. Lertwimolnun, W. and B. Vergnes, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix.* Polymer, 2005. **46**(10): p. 3462-3471.
- 145. Gamboa, C.d.J., Propiedades reológicas transitorias de materiales compuestos a base de polipropileno nano-reforzado con arcilla de paligorskita, in Unidad de Materiales. 2016, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C: México.

- Anderson, T.W. and D.A. Darling, Asymptotic Theory of Certain "Goodness of Fit" Criteria Based on Stochastic Processes. Ann. Math. Statist., 1952.
   23(2): p. 193-212.
- 147. Yasunaga, K., et al., Study of Cell Opening in Flexible Polyurethane Foam.Journal of Cellular Plastics, 1996. 32(5): p. 427-448.
- 148. Albertsson, A.-C., et al., Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. Polymer, 1995. 36(16): p. 3075-3083.
- 149. Hyndman, R.J. and A.B. Koehler, *Another look at measures of forecast accuracy.* International journal of forecasting, 2006. **22**(4): p. 679-688.
- Cai, Y., J. Xue, and D. Polya, A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. 66(2): p. 282-288.
- Madejova, J. and P. Komadel, *Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods.* Clays and clay minerals, 2001. **49**(5): p. 410-432.
- 152. McKeown, D.A., J.E. Post, and E.S. Etz, *Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite.* Clays and Clay Minerals, 2002. **50**(5): p. 667-680.
- 153. Ngo, A.N., et al., Sodium acetate coated tenofovir-loaded chitosan nanoparticles for improved physico-chemical properties. Pharmaceutical research, 2016. 33(2): p. 367-383.
- 154. Agasti, N. and N. Kaushik, *One pot synthesis of crystalline silver nanoparticles.* American Journal of Nanomaterials, 2014. **2**(1): p. 4-7.
- 155. López, E.T., Capacidad de adsorción del herbicida paraquatTM en nanoarcillas de paligorskita modificadas con compuestos catiónicos orgánicos, in Materiales Polimericos. 2018, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C: México.
- Shi, J., et al., Polyurethane grafted attapulgite as novel fillers for nylon 6 nanocomposites. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2011. 26(4): p. 615-619.

- Yan, W., et al., Infrared spectroscopic evidence of a direct addition reaction between palygorskite and pyromellitic dianhydride. Applied Surface Science, 2013. 265: p. 585-590.
- 158. Xi, Y., M. Mallavarapu, and R. Naidu, *Adsorption of the herbicide 2, 4-D on organo-palygorskite.* Applied Clay Science, 2010. **49**(3): p. 255-261.
- 159. Fís, R.E.A., Estudio de cremaciones espanolas y sardas a traves del analisis de difraccion de rayos X (XRD). Rev. Esp. Antrop. Fís, 2007. 27: p. 93-102.
- Sing, K.S., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (*Recommendations 1984*). Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
- 161. Wang, W. and A. Wang, *Recent progress in dispersion of palygorskite crystal bundles for nanocomposites.* Applied Clay Science, 2016. **119**: p. 18-30.
- 162. García-Romero, E. and M. Suárez, *Sepiolite–palygorskite: Textural study* and genetic considerations. Applied Clay Science, 2013. **86**: p. 129-144.
- 163. Kim, J.K. and K. Pal, *Recent advances in the processing of wood-plastic composites*. Vol. 32. 2010: Springer Science & Business Media.
- 164. Xu, Z.-M., et al., *Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide.*The Journal of Supercritical Fluids, 2007. 41(2): p. 299-310.
- 165. Li, Q. and L.M. Matuana, Foam extrusion of high density polyethylene/woodflour composites using chemical foaming agents. Journal of Applied Polymer Science, 2003. 88(14): p. 3139-3150.
- 166. Chen, J., et al., Mechanical properties, morphology, and crystal structure of polypropylene/chemically modified attapulgite nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(2): p. 899-908.
- 167. Hegde, R.R., et al., *Structure and properties of polypropylene-nanoclay composites.* Journal of Polymer Research, 2013. **20**(12): p. 323.

- 168. Antunes, M., V. Realinho, and J. Velasco, Foaming behaviour, structure, and properties of polypropylene nanocomposites foams. Journal of Nanomaterials, 2010. 2010: p. 4.
- 169. Velasco, J., et al., The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties. Polymer, 2002. 43(25): p. 6813-6819.
- Gupta, N. and E. Woldesenbet, *Hygrothermal studies on syntactic foams* and compressive strength determination. Composite Structures, 2003.
   61(4): p. 311-320.
- 171. Kord, B., Investigation on the long-term water absorption behavior and cell morphology of foamed wood–plastic nanocomposites. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014. 27(3): p. 379-394.
- 172. Earl, J. and R. Shenoi, Determination of the moisture uptake mechanism in closed cell polymeric structural foam during hygrothermal exposure. Journal of composite materials, 2004. **38**(15): p. 1345-1365.