



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN A.C.

POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

**Estudio de la dispersión de paligorskita en matrices
poliméricas de Poliamida 6 y Polipropileno mediante
mezclado en fundido**

Tesis que presenta:

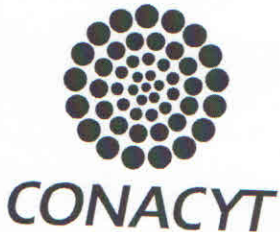
David Enrique Cisneros Rosado

En opción al título de

Doctor en Ciencias

(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán junio del 2017



"Año del Centenario de la promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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

Firma: _____

David Enrique Cisneros Rosado

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



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **David Enrique Cisneros Rosado** titulado **ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE PALIGORSKITA EN MATRICES POLIMÉRICAS DE POLIAMIDA 6 Y POLIPROPILENO MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO**, fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación “Materiales Compuestos y Nanomateriales” del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón**, perteneciente al Programa de Doctorado en Ciencias del Posgrado en Materiales Poliméricos, del Centro.

Atentamente

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 14 de Junio de 2017.

Agradecimientos

A lo largo del período durante el cual he realizado este trabajo de tesis doctoral he recibido toda la confianza y el apoyo de mi director de tesis el Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón a quien quiero expresarle mi más profundo agradecimiento por aceptarme en su equipo de trabajo y haber depositado su confianza para darme la oportunidad de desarrollar esta tesis.

Además quiero agradecer al Dr. Jorge por todo su tiempo, su dedicación, sus consejos, sus explicaciones y sobre todo por su paciencia para que un servidor terminara este trabajo de tesis.

También expreso un profundo agradecimiento a mis tutores de tesis, al Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada y al Dr. Saúl Sánchez Valdez por dedicar su tiempo a revisar y evaluar los avances semestrales de mi trabajo de tesis.

Otro agradecimiento muy especial al Dr. Saúl, por gestionar los trámites necesarios para poder realizar una estancia en el Centro de Investigación en Química Aplicada de Saltillo Coahuila.

Quiero también dar las gracias al I. Q. Emilio Paz Alpuche por su valiosa ayuda para poder realizar la purificación, cálculo de la Capacidad de Intercambio Catiónico y silanización de la paligorskita. También quiero agradecer a los técnicos de la unidad de materiales del CICY, al Q.I. Santiago Duarte Aranda por el apoyo brindado para caracterizar mis materiales por Microscopía Electrónica, a la Q.I. Rossana Vargas por el apoyo brindado para realizar las caracterizaciones físico-químicas de mis muestras y al M.C. Cesar Martín por el apoyo técnico brindado a un servidor.

Finalmente quiero agradecer a mis padres y hermanos por apoyarme en todo momento durante estos años que he trabajado desarrollando esta tesis.

Índice

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Nanocompuestos polímero/arcilla.	1
1.2. Justificación del trabajo de investigación.	3
1.3. Hipótesis.....	3
1.4. Objetivos.	3
1.4.1. Objetivo general.	4
1.4.2. Objetivos específicos.	4
CAPÍTULO 2	5
MARCO TEORICO	5
2.1. Arcillas y paligorskita.	5
2.2. Modificación superficial de paligorskita.....	7
2.2.1. Modificaciones superficiales con surfactantes.	8
2.2.2. Modificación superficial con agentes de acoplamiento tipo silano.	8
2.3. Nanocompuestos polímero/arcilla obtenidos vía mezclado en fundido.	9
2.3.1. Nanocompuestos poliamida 6/paligorskita por mezclado en fundido.	9
2.3.2. Nanocompuestos polipropileno/paligorskita por mezclado en fundido.	10
2.4. Factores que influyen en la dispersión de la arcilla durante el proceso de mezclado en fundido.	11
2.4.1. Efecto de la configuración del husillo y condiciones de procesamiento en fundido.....	12
2.4.2. Efecto de la modificación de arcilla.	13
2.4.3. Influencia del contenido de compatibilizante.....	13
2.5. Efecto de la adición de nanorefuerzos de arcilla en las propiedades de los nanocompuestos.	14
2.5.1. Propiedades mecánicas.	14
2.5.2. Estabilidad térmica.	14
2.5.3. Cristalinidad.	15
2.5.4. Propiedades reológicas.....	15
2.5.5. Propiedades de barrera.	15

CAPÍTULO 3	17
MATERIALES Y MÉTODOS	17
3.1. Materiales	17
3.2. Purificación de paligorskita.....	17
3.3. Modificación superficial de la paligorskita.....	19
3.3.1. Modificación superficial de paligorskita con APTMS.	20
3.3.2. Modificación de la paligorskita con el surfactante.	20
3.4. Preparación de nanocompuestos en una cámara de mezclado.	22
3.4.1. Nylon 6/paligorskita.	23
3.4.2. PP/PP-g-AM/paligorskita.....	23
3.5. Termoformado de los nanocompuestos.	23
3.6. Preparación de nanocompuestos Nylon 6/paligorskita en extrusor con husillos modulares.....	24
3.7. Preparación de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/Paligorskita en extrusor con husillos modulares.....	27
3.8. Caracterización.	29
3.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	29
3.8.2. Microscopio Electrónico de Transmisión.	30
3.8.3. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).	30
3.8.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	30
3.8.5. Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS) y difracción de rayos X (XRD).....	30
3.8.6. Determinación de la energía superficial.....	31
3.8.7. Ensayos mecánicos a tensión.	33
3.8.8. Calorimetría diferencial de barrido.....	33
3.8.9. Reología.	34
CAPÍTULO 4	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. Modificación superficial de la paligorskita.....	35
4.2. Caracterización de la paligorskita.....	37
4.2.1. Análisis morfológico.....	37
4.2.2. Estructura cristalina.	40

4.2.3.	FTIR.....	40
4.2.4.	Análisis por XPS.	44
4.2.5.	Análisis de la estabilidad térmica.	46
4.2.6.	Energía superficial.	49
4.3.	Nanocompuestos Nylon 6/paligorskita.	59
4.3.1.	Morfología.....	59
4.3.2.	Propiedades mecánicas a tensión.....	60
4.3.3.	Propiedades térmicas.	69
4.3.4.	Análisis termogravimétrico.	71
4.4.	Nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita.	73
4.4.1.	Morfología.....	73
4.4.2.	Propiedades mecánicas a tensión.....	74
4.4.3.	Propiedades térmicas.	79
4.4.4.	Análisis termogravimétrico.	81
4.5.	Nanocompuestos obtenidos mediante extrusión.....	83
4.5.1.	Nanocompuestos Nylon 6/paligorskita.	84
4.5.1.1.	Morfología.....	84
4.5.1.2.	Propiedades mecánicas.	88
4.5.1.3.	Propiedades térmicas.	93
4.5.1.4.	Propiedades reológicas.....	95
4.5.2.	Nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita.	101
4.5.2.1.	Morfología.....	101
4.5.2.2.	Propiedades mecánicas a tensión.....	106
4.5.2.3.	Propiedades térmicas.	108
4.5.2.4.	Propiedades reológicas.....	110
5.	Conclusiones	115
6.	Bibliografía.	117

Índice de Figuras

Figura 2.1. Representación de una celda cristalina unitaria de paligorskita [15].	6
Figura 3.1. Paligorskita pulverizada en mortero.	18
Figura 3.2. Dispersión de la paligorskita en agua destilada.	18
Figura 3.3. Filtrado de la mezcla de arcilla.	19
Figura 3.4. Centrifugado de la paligorskita después del tratamiento ácido.	19
Figura 3.5. Molécula del APTS [76].	20
Figura 3.6. Molécula del HDTBP [80].	22
Figura 3.7. Extrusor WERNER & PFLEIDERER modelo ZSK 30 del CIQA.	25
Figura 3.8. Diagrama de configuración de husillos modulares para: a) medianos y b) altos esfuerzos de corte.	26
Figura 3.9. Nomenclatura de los elementos usados para el diseño de los husillos con medianos y altos esfuerzos de corte.	26
Figura 3.10. Máquina inyectora marca Nissei modelo NX80 del CIQA.	27
Figura 3.11. Probetas tipo IV de Nylon 6 obtenidas por moldeo por inyección.	27
Figura 3.12. Probetas tipo IV de PP obtenidas por moldeo por inyección.	29
Figura 4.1. Reacción de condensación, a) entre el silano y una superficie, b) entre moléculas del silano [85].	36
Figura 4.2. Mecanismo de intercambio catiónico entre moléculas del surfactante y cationes de la superficie de la paligorskita [79].	36
Figura 4.3. Micrografías del MEB de paligorskita: a) prístina y b) purificada.	37
Figura 4.4. Micrografías por MEB de paligorskita a diferentes magnificaciones. De izquierda a derecha: a) purificada, b) tratada con silano, y c) modificada con HDTBP.	38
Figura 4.5. Análisis elemental ED-X y composición química de Pal: a) prístina, b) purificada, c) silanizada y d) modificada con surfactante.	40

Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X. a) paligorskita, b) paligorskita silanizada, c) paligorskita con surfactante.	41
Figura 4.7. Espectro de infrarrojo de paligorskita purificada.	42
Figura 4.8. Espectros de absorbancia de infrarrojo de Pal silanizada y purificada.	43
Figura 4.9. Espectros de absorbancia de infrarrojo de Pal modificada con el surfactante y Pal purificada.	43
Figura 4.10. Espectro XPS de paligorskita silanizada.	44
Figura 4.11. Espectro de alta resolución por XPS del pico N 1s en la paligorskita silanizada.	45
Figura 4.12. Tipos de interacciones entre moléculas de APTES y la superficie de la paligorskita. a) Enlace de hidrógeno, b) transferencia protónica, c) condensación del silicio, b) molécula de amina posicionada lejos de la superficie de la paligorskita [92].	46
Figura 4.13. Pal purificada, silanizada y modificada con surfactante, a) TGA y b) DTGA.	48
Figura 4.14. Imagen 3-D obtenidas por AFM de las superficies de pastillas de paligorskita a) purificada, b) silanizada y c) modificada con surfactante.	50
Figura 4.15. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre Nylon 6: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.	52
Figura 4.16. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre PP polipropileno: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.	52
Figura 4.17. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre PP-g-AM: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.	53
Figura 4.18. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre PP/PP-g-AM: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.	53
Figura 4.19. Gráfica de $\gamma_1(1 + \cos\theta)(\gamma_1^d)^{1/2}$ contra $(\gamma_1^p/(\gamma_1^d)^{1/2})$	54
Figura 4.20. Gotas depositadas en la superficie de paligorskita purificada :a) agua destilada, b) glicerol, c) diiodometano, d) etilenglicol.	56
Figura 4.21. Gotas depositadas sobre paligorskita silanizada: a) agua destilada, b) glicerol, c) diiodometano, d) etilenglicol.	56

Figura 4.22. Gotas depositadas sobre paligorskita modificada con surfactante: a) agua destilada, b) glicerol, c) diiodometano, d) etilenglicol.	57
Figura 4.23. Gráfica de $\gamma_1 (1 + \cos\theta)(\gamma_1^d)^{1/2}$ contra $(\gamma_1^p/(\gamma_1^d)^{1/2})$	58
Figura 4.24. Imágenes por MEB de superficies de fractura de nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de paligorskita (2% en peso): Nylon 6/paligorskita purificada: a) - c); Nylon 6/paligorskita silanizada: d) - f), y Nylon 6/paligorskita con surfactante: g) - i).....	60
Figura 4.25. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos Nylon 6/Pal: a) módulo elástico, b) resistencia máxima y c) elongación a la ruptura del nylon 6.....	61
Figura 4.26. Curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos de Nylon 6/ con los tres tipos de paligorskita.....	64
Figura 4.27. Esquema de la geometría de refuerzos, a) fibra y b) placa circular [50]....	66
Figura 4.28. E_c/E_m vs. fracción volumétrica de Pal. Las líneas son las predicciones del modelo de Halpin-Tsai.	67
Figura 4.29. Logaritmo natural del esfuerzo de cedencia de los nanocompuestos Nylon 6/Pal vs. de la fracción en volumen de Pal.	68
Figura 4.30. Termogramas por DSC de mezclas Nylon 6/paligorskita: a) paligorskita purificada, b) paligorskita silanizada y c) paligorskita c/surfactante.....	70
Figura 4.31. Curvas de TGA de nanocompuestos de Nylon 6 con a) Pal purificada, b) Pal silanizada y c) Pal con surfactante.	72
Figura 4.32. Imágenes por MEB de superficies de fractura de nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de Pal (2% en peso). PP/PP-g-AM/Pal purificada: a) - c), PP/PP-g-AM/Pal silanizada: d) - f), PP/PP-g-AM/Pal con surfactante: g) - i).	74
Figura 4.33. Efecto de la adición de Pal sobre el a) modulo elástico, b) resistencia a la tensión y c) elongación a la fractura en formulados de PP/PP-g-AM con los tres tipos de Pal.....	76
Figura 4.34. Curvas de esfuerzo-deformación de los formulados de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita.....	77
Figura 4.35. E_c/E_m de lo nanocompuestos PP/PP-g-AM/arcilla vs. fracción en volumen de las arcillas.....	78

Figura 4.36. Logaritmo natural del esfuerzo de cedencia en nanocompuestos PP/PP-g-AM/Pal como función de la fracción en volumen de la arcilla.	79
Figura 4.37. Termogramas por DSC para PP, PP/PP-g-AM, PP/PP-g-AM/Paligorskita: a) con 0.5, b) 1 y c) 2 % en peso de arcilla, respectivamente.	80
Figura 4.38. Curvas por TGA bajo atmósfera de nitrógeno de PP, PP/PP-g-AMAM con a) Pal purificada, b) Pal silanizada y c) Pal con surfactante a contenidos de 0.5, 1 y 2 % p/p.....	82
Figura 4.39. Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal (2% p/p).....	86
Figura 4.39 Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal (2% p/p) (continuación).....	87
Figura 4.40. Imágenes por TEM de mezclas Nylon 6 con: a) y b) Pal purificada, c) y d) Pal silanizada y e) y f) Pal con surfactante.....	89
Figura 4.41. Efecto de parámetros de procesamiento como velocidad y configuración del husillo en a) módulo elástico, b) resistencia a la tensión y c) elongación a la fractura del Nylon 6 con los tres tipos de Pal.	91
Figura 4.42. Curvas típicas de esfuerzo-deformación del Nylon 6 con los tres tipos de Pal procesados a diferentes condiciones: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.....	92
Figura 4.43. Termogramas DSC de los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal procesados a diferente condiciones: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte, d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.	95
Figura 4.44. Viscosidad compleja vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.	98
Figura 4.45. Módulo de almacenamiento G' vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.	99

Figura 4.46. Módulo de pérdida G'' vs. frecuencia de corte para los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.	100
Figura 4.47. Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/ con los tres tipos de paligorskita extruidas (2 % p/p).....	103
Figura 4.47. Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/ con los tres tipos de paligorskita extruidas (2 % p/p). Continuación	104
Figura 4.48. Imágenes por TEM (a diferentes magnificaciones) de mezclas PP/PP-g-AM/ con: a) y b) Pal purificada, c) y d) Pal silanizada y e) y f) Pal con surfactante.....	105
Figura 4.49. Efecto de parámetros de procesamiento como velocidad y configuración del husillo a) módulo elástico, b) resistencia a la tensión y c) elongación a la ruptura en formulados de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita.	107
Figura 4.50. Curvas típicas de esfuerzo-deformación del PP/PP-g-AM/ con los tres tipos de paligorskita, a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.	108
Figura 4.51. DSC de los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita procesados con diferentes condiciones de procesamiento a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte, d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.	109
Figura 4.52. Viscosidad compleja vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita: a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.	111
Figura 4.53. Módulo de almacenamiento G' vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita: a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.	113
Figura 4.54. Módulo de pérdida G'' vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita: a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.....	114

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Clasificación de los filosilicatos.....	6
Tabla 3.1. Parámetros de extrusión para formulados de Nylon 6/paligorskita.	24
Tabla 3.2. Condiciones de extrusión para formulados de Nylon 6/paligorskita.	25
Tabla 3.3. Parámetros de extrusión para formulados de PP/PP-g-AM/paligorskita.....	28
Tabla 3.4. Condiciones de extrusión para formulados de PP/PP-g-AM/paligorskita.....	28
Tabla 4.1. Valores de R_a , $R_{máx}$ y R_q de la superficie de pastillas de la paligorskita.	51
Tabla 4.2. Resultados de la medición de ángulo de contacto para los materiales poliméricos.	52
Tabla 4.3. Tensión superficial de los tres líquidos empleados en la medición de ángulo de contacto [109].....	53
Tabla 4.4. Valores de la energía superficial y sus componentes de los polímeros empleando la aproximación geométrica de Fowkes.	55
Tabla 4.5. Ángulos de contacto de los líquidos de prueba sobre paligorskita.	57
Tabla 4.6. Valores de la energía superficial de la paligorskita purificada, la silanizada y la modificada con surfactante empleando la aproximación geométrica de Fowkes.	59
Tabla 4.7. Parámetros calorimétricos de Nylon 6 y nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita.	70
Tabla 4.8. Temperaturas (°C) a diferentes estados de descomposición térmica de Nylon 6 y nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita.	73
Tabla 4.9. Parámetros calorimétricos del PP y PP/PP-g-AM paligorskita.....	81
Tabla 4.10. Temperaturas (°C) a diferentes grados de degradación térmica de nanocompuestos PP, PP/PP-g-AM y PP/PP-g-AM/paligorskita.	83
Tabla 4.11. Parámetros térmicos por DSC para nanocompuestos Nylon 6/Pal al 2% p/p...	95
Tabla 4.12. Parámetros térmicos por DSC de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/paligorskita al 2% p/p.....	110

Resumen

En este trabajo se estudiaron los factores que influyen en la dispersión de paligorskita (Pal) mediante mezclado en fundido en matrices termoplásticas y su efecto en las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas. Entre los factores estudiados se encuentran la polaridad de la matriz polimérica, concentración y energía superficial de la Pal, y algunos parámetros de extrusión (velocidad de extrusión y esfuerzo de corte), para lo cual se utilizaron dos diferentes matrices termoplásticas semicristalinas (polipropileno y Nylon 6) con el objetivo de evaluar el efecto de la polaridad de la matriz en la dispersión de la paligorskita.

Paligorskita del sureste del Estado de Yucatán se purificó y modificó superficialmente para producir tres tipos de paligorskita con diferente energía superficial. La purificación consistió en una activación ácida a temperatura ambiente, y la modificación superficial se llevó a cabo utilizando un surfactante catiónico (bromuro de hexadeciltributilfosfonio) y un agente de acoplamiento tipo silano (3-aminopropil trimetoxisilano). Se prepararon nanocompuestos de Nylon 6/Pal y polipropileno/polipropileno injertado con anhídrido maléico/Pal (PP/PP-g-AM/Pal) en una cámara de mezclado con concentraciones entre 0.5 y 2% p/p. Finalmente, el efecto de los parámetros de procesamiento sobre las propiedades finales de los nanocompuestos mencionados se evaluaron en mezclas de Nylon 6/Pal y PP/PP-g-AM/Pal elaboradas por medio de extrusión con husillos modulares (con dos configuraciones para producir diferentes esfuerzos de corte) conteniendo las diferentes Pal a una concentración de 2% p/p, los especímenes para los ensayos mecánicos fueron inyectados.

Se corroboró la estructura y pureza de Pal mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrografía infrarroja con transformada de Fourier. Se determinó la estabilidad térmica las Pal modificadas mediante termogravimetría. Se calculó la energía superficial de las Pal mediante la medición de ángulo de contacto y la aproximación geométrica de Fowkes, observándose un descenso de la energía superficial en la paligorskita dependiendo del agente de modificación. La paligorskita modificada con surfactante presentó el valor más bajo de la colección. La dispersión de Pal en las matrices poliméricas fue evaluada mediante MEB y microscopía electrónica de transmisión (TEM); además se determinaron las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas. En general, la Pal

modificada con surfactante se dispersó mejor en las matrices empleadas (Nylon 6 y PP), las otras Pals se distribuyeron en forma de aglomerados de diferente tamaño.

Las propiedades mecánicas incrementaron (módulo y resistencia) con la adición de Pal mientras que la deformación a la ruptura disminuyó. El grado de refuerzo dependió de la energía superficial de la Pal: Pal modificada con surfactante presentó los mejores resultados, seguida por la Pal silanizada, siendo la Pal purificada la que mostró los resultados más pobres. Esta tendencia se observó en ambos sistemas poliméricos (PP y Nylon 6). La relación de aspecto de Pal en los nanocompuestos de Nylon 6 y PP fue estimada de los valores experimentales del módulo elástico utilizando el modelo Halpin-Tsai; además, las interacciones de Pal-Nylon 6 y Pal-PP se interpretaron por medio de los valores experimentales del esfuerzo de cedencia con el modelo de Pukanszky. Las partículas de Pal favorecieron la formación de la forma cristalina γ en los nanocompuestos de Nylon 6/Pal y aumentaron ligeramente la temperatura de descomposición de Nylon 6. Por otro lado, la adición de Pal en PP no generaron grandes cambios en los parámetros térmicos de los sistemas de PP, pero si mejoró la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

Para estudiar el efecto de los parámetros de procesamiento sobre las propiedades finales de los nanocompuestos mencionados anteriormente, se elaboraron nanocompuestos de Nylon 6/Pal y PP/PP-g-AM/Pal por medio de extrusión con husillos modulares. En el caso de los nanocompuestos de Nylon 6/Pal, se observó que a bajas revoluciones y altos esfuerzos de corte se produce una mejor distribución de Pal; Pal con surfactante presentó la mejor dispersión incrementando las propiedades mecánicas a tensión de estos materiales. Para el caso de los nanocompuestos de PP/PP-g-AM/Pal, altos esfuerzos de corte (independientemente de la velocidad de husillo empleada) producen una mejor distribución de Pal, con su correspondiente mejoramiento en las propiedades a tensión de los nanocompuestos. Nuevamente Pal con surfactante y Pal silanizada presentaron una buena dispersión. Los resultados de la caracterización reológica confirman que las condiciones severas de mezclado contribuyen a una mejor dispersión y distribución de Pal en Nylon 6. Debido a la falta de interacción entre Pal y PP no se observó un cambio significativo en el comportamiento reológico de los nanocompuestos preparados a diferentes condiciones de procesamiento.

Abstract

The factors influencing the dispersion of palygorskite (Pal) in thermoplastic matrices by melt compounding were studied, and its effect on the mechanical, thermal and rheological properties was also determined. Among the factors studied are the polarity of the polymer matrix, concentration and surface energy of Pal, and some extrusion parameters (speed and shear stress). Two different thermoplastic semi-crystalline matrices (polypropylene and Nylon 6) were used to assess the effect of the matrix polarity on the dispersion of the Pal. Palygorskite from Yucatan Peninsula was purified and superficially modified to produce three types of Pal with different surface energy values. The Purification consisted of an acid activation at room temperature, and the surface modification was carried out using a cationic surfactant (hexadecyl tributyl phosphonium bromide) and a silane coupling agent (3-Aminopropyl trimethoxysilane). Nylon 6/Pal and polypropylene/polypropylene-g-maleic anhydride/Pal (PP/PP-g-MAH)/Pal nanocomposites were prepared in a batch mixer with Pal concentrations from 0.5 and 2% wt. Finally, the effect of two processing parameters on the final properties of the nanocomposites was evaluated in Nylon 6/Pal; so, PP/PP-g-MAH/Pal nanocomposites prepared in a modular twin screw extruder containing the different types of Pal at 2% w/w, modular screws with different configuration were used to impose different shear stress during processing. The specimens for the mechanical tensile tests were injected. The structure and purity of Pal was assessed by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The thermal stability of modified Pals was determined by thermogravimetry (TGA). The surface energy of Pals was calculated according to the Fowkes graphic method from the contact angle measurements of sessile drops of several liquids on the Pal surface, it was observed a decrease in the surface energy of Pal depending on the modification agent employed in the surface modification. The surfactant modified Pal exhibited the lowest values of surface energy.

The dispersion of Pal in the polymer matrices was evaluated by SEM and Transmission Electron Microscopy (TEM); and the mechanical, thermal and rheological properties were determined. In general, surfactant modified Pal presents better dispersion in Nylon 6 and PP, other Pals were distributed in the form of agglomerates with different size.

The tensile mechanical properties (modulus and stress) increased with the addition of Pal while the elongation at break decreased. The level of reinforcement depended on the surface energy of the Pal: surfactant modified Pal present the best results, followed by silane modified Pal, being the purified Pal which showed the worse results. This trend was observed in both polymeric systems (PP and Nylon 6). The aspect ratio (l/d) of Pal within Nylon 6 and PP nanocomposites was estimated from the experimental values of the modulus using Halpin-Tsai micromechanical model; In addition, Pal-Nylon 6 and Pal-PP interactions were interpreted by means of experimental values of yield stress using the Pukanszky's model. On the other hand, Pal particles favored the formation of the γ crystalline form in Nylon 6/Pal nanocomposites with a slightly increased in the decomposition temperature (T_{dmax}) of Nylon 6. On the other hand, the addition of Pal did not change the thermal parameters of PP matrix, but it improved the thermal stability of nanocomposites.

Nylon 6/Pal and PP/PP-g-MAH/Pal nanocomposites were prepared by extrusion using a modular twin screw extruder with different screw configurations to impose different shear stress during processing, and at different screw speed to determine the effect of above processing parameters on final properties of the nanocomposites and Pal dispersion.

It was observed that at low screw speed and high shear stress produced a better distribution of Pal within Nylon 6; surfactant modified Pal presented the best dispersion. On the other hand, in the system PP/PP-g-MAH, Pal was better distributed when high screw speed and high shear stress were used; surfactant modified Pal and silanized Pal presented better dispersion. The modulus and tensile strength varied depending on the degree of distribution and dispersion of Pal. Rheological results confirmed that severe mixing conditions contributed to disperse and distribute Pal in Nylon 6 matrix. Due to the lack of interaction among Pal and PP, a significant change in the rheological behavior not was observed for the nanocomposites prepared with different processing conditions.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Nanocompuestos polímero/arcilla.

Un nanocompuesto es un material constituido por dos o más componentes y donde la fase dispersa tiene dimensiones nanométricas (menor a 100nm). El desarrollo de nanocompuestos de matrices poliméricas y organoarcillas (arcillas modificadas superficialmente con compuestos orgánicos) es de gran importancia en la elaboración de materiales con propiedades mejoradas. La inclusión de organoarcillas en matrices poliméricas provoca fuertes interacciones polímero-refuerzo (debido a su elevada área superficial) que produce mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas, retardo a la flama con un incremento marginal en la densidad del material compuesto.

Algunos ejemplos de la aplicación comercial de nanocompuestos polímero/arcilla son algunas de las partes de automóviles como el modelo Hummer [1]; el empleo de este tipo de nanocompuestos se traduce en menores costos de manufactura comparados con los materiales convencionales utilizados en la industria automotriz. También, se ha encontrado que los materiales compuestos nanoreforzados con arcillas laminares presentan una reducida permeabilidad a los gases [2, 3], haciéndolos materiales idóneos para su empleo en envases de la industria alimentaria. Una de las ventajas del uso de nanoreforzados, radica en que estas mejoras en las propiedades se pueden obtener a bajas concentraciones de nanoarcilla (típicamente menor al 5 % en peso) comparadas con el 20 y 30 % en peso empleando cargas o rellenos convencionales micrométricos [4].

Debido a que las arcillas (filosilicatos) son de naturaleza hidrofílica, es difícil dispersarlos homogéneamente a escala nanométrica en matrices poliméricas, las cuales presentan generalmente un carácter hidrofóbico. Por lo tanto, es necesario emplear tratamientos superficiales a las arcillas para reducir su hidrofobicidad y facilitar así su dispersión. Actualmente, existe una amplia variedad de organoarcillas laminares que se encuentran disponibles en el mercado a un precio relativamente accesible [5].

Para modificar el carácter hidrofílico (o polar) de las arcillas, se llevan a cabo reacciones de intercambio catiónico, en las cuales se sustituyen los cationes naturales que se encuentran en

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. La correcta selección de modificadores de superficie o surfactantes debe considerar la naturaleza de la matriz polimérica donde ésta se incorporará.

Por otro lado, existen varias técnicas para dispersar nanoarcillas en matrices poliméricas, como son la polimerización *in situ*, mezclado en solución y mezclado en fundido. El mezclado en fundido fue propuesto primeramente por Vaia *et al.* [6], resultando ser un método atractivo por sus relativos bajos costos de procesamiento comparados con los otros métodos, y su factibilidad para ser escalado a nivel industrial. Adicionalmente, en este método no se utilizan solventes ni se lleva a cabo una reacción química de polimerización.

El estado de dispersión de las organoarcillas laminares se describen con base a dos estructuras generales [4]. Una de ellas se denomina estructura intercalada, y se caracteriza por el aumento en el espacio interlaminar o espacio existente entre dos láminas consecutivas de arcilla. Este incremento es debido a la penetración de las cadenas poliméricas entre el espacio que separa las láminas. La segunda, se conoce como estructura exfoliada donde todas las capas individuales de silicato están homogéneamente dispersas en la matriz polimérica. En el caso de estructuras donde se observan numerosos agregados de arcilla (tactoides) sin ninguna intercalación o exfoliación, y el polímero sólo se limita a rodear la arcilla, se considera un material compuesto convencional (microcompuesto) [7].

Las primeras matrices utilizadas en el desarrollo de materiales compuestos polímero/organoarcilla fueron las poliamidas. Se ha probado el empleo de otras matrices como las poliolefinas para la elaboración de nanocompuestos, las cuales son ampliamente empleadas comercialmente por la combinación de bajo costo, baja densidad y versatilidad de sus propiedades tanto físicas como mecánicas y su habilidad para ser reprocesadas (reciclaje). Entre las poliolefinas utilizadas para la elaboración de nanomateriales compuestos sobresalen el polietileno [4] y el polipropileno [8]. Sin embargo, es más difícil exfoliar o dispersar nanoarcillas en matrices poliolefínicas altamente no-polares debido al carácter polar de las arcillas [9].

1.2. Justificación del trabajo de investigación.

La mayor parte de la literatura publicada se ha enfocado en la influencia de la incorporación de arcillas laminares (como montmorillonita) sobre las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y térmicas de nanocompuestos polímero/arcilla. Aunque se han publicado algunas investigaciones sobre el efecto reforzante de arcillas fibrosas como paligorskita en materiales compuestos de matriz polimérica, no se han realizado de manera sistemática estudios acerca del efecto del grado de dispersión de la arcilla en este tipo de matrices.

El presente trabajo de investigación propone estudiar el efecto de varios factores que afectan la dispersión de arcillas fibrilares como la polaridad de la matriz, el contenido y energía superficial de las arcillas y algunas variables de procesamiento en fundido. Para lo cual se plantea la modificación superficial de la paligorskita con el fin de reducir la energía superficial de la misma con el fin de promover la adhesión y dispersión en matrices no polares como el polipropileno y en matrices polares como poliamida 6 durante el mezclado en fundido de los materiales. Además, se realizará un estudio de la influencia de dos parámetros de extrusión (velocidad de los husillos y el nivel del esfuerzo de corte) sobre la dispersión de la arcilla y las propiedades finales de los compuestos.

Las fibras de paligorskita que se emplearán provienen de sur del estado de Yucatán; de esta manera, se estudia la posibilidad de darle un valor agregado al material pétreo de la región. Los materiales compuestos se prepararán vía mezclado en fundido que es un proceso escalable a nivel industrial evitando el uso de disolventes, iniciadores, catalizadores, etc [10].

1.3. Hipótesis.

“La disminución de la energía superficial de la paligorskita y altos esfuerzos de corte durante el procesamiento en fundido promoverá la dispersión homogénea de ésta en matrices de polipropileno y poliamida 6 dependiendo de la afinidad entre la paligorskita y la matriz polimérica produciendo mejoras en las propiedades de los nanocompuestos resultantes.”

1.4. Objetivos.

1.4.1. Objetivo general.

Estudiar sistemáticamente los factores que influyen en la dispersión de nanopartículas de paligorskita en matrices de polipropileno y poliamida 6 mediante mezclado en fundido.

1.4.2. Objetivos específicos.

1.- Obtener nanopartículas de paligorskita con diferente energía superficial mediante la purificación y modificación superficial de la paligorskita con un surfactante catiónico (cloruro de tetradecil(tributil)fosfonio) y un agente de acoplamiento silano (3-aminopropil(trimetil)siloxano, y caracterizar fisicoquímicamente las nanopartículas resultantes.

2.- Estudiar la dispersión de la paligorskita en matrices de polipropileno y poliamida 6 vía mezclado en fundido en una cámara de mezclado, variando el tipo y concentración de paligorskita, y mediante extrusión con diferentes condiciones de procesamiento (velocidad de los husillos y esfuerzo de corte) fijando el contenido de paligorskita.

3. Determinar el grado de incremento de las propiedades mecánicas a tensión, térmicas y reológicas.

4. Realizar un análisis comparativo del efecto de factores como la polaridad de la matriz, tratamiento superficial y concentración de la arcilla, y algunos parámetros de procesamiento, sobre la dispersión de la paligorskita en matrices de polipropileno y poliamida 6.

CAPÍTULO 2

MARCO TEORICO

2.1. Arcillas y paligorskita.

Los nanorefuerzos de arcilla más comunes son los filosilicatos, cuyas propiedades dependen de la estructura y tamaño de grano, el cual generalmente es de dimensiones menores a 2 micras. Las arcillas son partículas finas constituidas por agregados de silicatos de aluminio hidratados que proceden de la descomposición de minerales de aluminio [11]. Estos filosilicatos se encuentran abundantemente en la naturaleza y su costo es relativamente bajo comparado con otros refuerzos como los nanotubos de carbono. La estructura cristalina de los minerales arcillosos está formada principalmente por dos grupos: los de sílice tetraédricos y los de alúmina (Al_2O_3) octaédricos. Los grupos del mismo tipo se encuentran unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (estructura laminar). Si la estructura cristalina de la arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica (T) seguida de una octaédrica (O), se le denomina arcilla bilaminar (T:O). En el caso de que el empaquetamiento cristalino sea de una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas, se le denomina de tipo trilaminar (T:O:T). Para una estructura reticular donde se alternan las capas tetraédricas y octaédricas, formando una estructura tipo “sándwich” y el enlace entre estas capas es una capa octaédrica (formada por iones Al, Mg y OH) se le denomina de tipo T:O:T:O. En la tabla 2.1, se ilustra la clasificación general de los filosilicatos.

Entre las características de las nanoarcillas laminares se puede mencionar su alta capacidad de intercambio catiónico (CEC), elevada superficie específica, capacidad de absorción de átomos y moléculas en su espacio interlaminar, por lo que son empleados también en la absorción de líquidos en materiales compuestos de polímeros superabsorbentes [12, 13].

La montmorillonita (MMT) es un filosilicato comúnmente utilizado en la preparación de nanomateriales compuestos poliméricos. Sin embargo, otras arcillas como la paligorskita (conocida como atapulguita) también se ha empleado como nanorefuerzo de estos materiales; por sus propiedades de absorción, reológicas-coloidales y catalíticas, se utilizan en la elaboración de pinturas, adhesivos, selladores así como fertilizantes y cosméticos en suspensión [14].

Tabla 2.1. Clasificación de los filosilicatos [15].

	DIOCTAÉDRICOS	TRIOCTAÉDRICOS
BILAMINARES	GRUPO DE CAOLINITA	GRUPO DE LA SERPENTINA
T:O	PIROFILITA	TALCO
TRILAMINARES	ESMECTITAS (Montmorillonita, Beidellita, Nontronita)	ESMECTITAS (Saponita, Hectorita , Estevensita)
T:O:T	VERMICULITAS	
2:1	ILLITAS	
	MICAS (Moscovita, Paragonita)	MICAS (Biotita, Flogopita, Lepidolita)
T:O:T:O	CLORITAS	
FIBROSOS	PALIGORSKITA	SEPIOLITA

La estructura cristalina de la paligorskita consiste en aluminosilicatos fibrosos con una composición teórica de $[(Mg, Al, Fe)_5 Si_8 O_{20} (OH)_2 (OH_2)_4] \cdot 4H_2O$ [16]; su estructura puede representarse como un agrupamiento de unidades octaédricas y tetraédricas de silicatos que forman entre sí canales con dimensiones de 6.4 y 3.7 Å [17]. Los iones de Mg^{2+} y Al^{3+} adoptan una coordinación octaédrica en la que participan moléculas de agua (Figura 2.1).

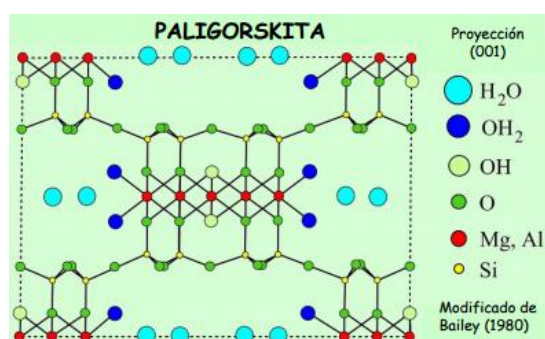


Figura 2.1. Representación de una celda cristalina unitaria de paligorskita [15].

Estos minerales arcillosos presentan en ocasiones una carga eléctrica neta la cual se compensan captando cationes que se fijan en la superficie de los cristales o en los poros (espacio entre fibras) existentes en la arcilla. La carga se debe a las sustituciones isomórficas en la estructura de la paligorskita (es decir el intercambio de un ion metálico central de Al^{3+}

o Si^{4+} por un catión de valencia menor Mg^{2+} , Fe^{2+} o Mn^{2+}) generando enlaces insaturados en los bordes y en la superficie o bien debido a la disociación de algunos grupos hidroxilos.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la cantidad de cationes que es capaz de absorber la arcilla a un pH determinado y es equivalente a la carga negativa neta de la misma por unidad de masa de la arcilla. Esta propiedad se mide en miliequivalentes por cada 100 gramos de arcilla seca. La paligorskita contiene una CIC alrededor de 20-30 meq/100 g [17].

Los gránulos de paligorskita presentan considerable estabilidad térmica, buena resistencia mecánica y un área superficial de 100 a 200 m^2/g , la cual se debe al pequeño tamaño de partícula así como a la porosidad de su estructura [17]; y es empleada comúnmente como soporte de catalizadores y en compuestos para absorción de líquidos [17].

2.2. Modificación superficial de paligorskita.

La diferencia en naturaleza de la paligorskita (hidrofílica) y los polímeros (hidrofóbica) representa un problema de incompatibilidad durante la producción de materiales compuestos polímero/paligorskita. Se han empleado surfactantes de sales de amonio cuaternario para modificar superficialmente a la paligorskita [15] con el fin de promover adherencia entre las fases. Este tipo de surfactante puede contener uno o varios grupos químicos incluyendo hidroxilo, benzilo y al menos una larga cadena alifática (C_{12} - C_{20}). Una de las desventajas de las reacciones de intercambio catiónico con este tipo de surfactantes es la formación de sales sobre la superficie de la arcilla, por lo que es necesario realizar el lavado después de la reacción [18]. Los surfactantes de amonio cuaternario presentan una considerable degradación térmica a temperaturas superiores a 200 °C [19, 20], lo que representa un problema para el conformado del material por mezclado en fundido y posteriores procesamientos térmicos de los nanocompuestos de matriz polimérica. Cuando la temperatura de procesamiento de sistemas polímero/paligorskita es mayor a 250 °C se sugiere el empleo de agentes de acoplamiento tipo silano [21]. Los grupos silanoles (Si-OH) de la paligorskita pueden reaccionar con los silanoles de los agentes de acoplamiento tipo silano para formar enlaces covalentes entre el sustrato de la arcilla y el silano.

Numerosas investigaciones se han publicado acerca de la modificación superficial de la montmorillonita con surfactantes orgánicos y agentes de acoplamiento silano [22-25]; sin embargo, el empleo de surfactantes para la modificación superficial de paligorskita ha sido un campo menos explorado. El uso potencial de esta arcilla en nanocompuestos poliméricos como agente reforzante, para el mejoramiento de las propiedades tanto físicas como de absorción de estos materiales, abre una nueva ventana a la investigación científica encaminada a la búsqueda de una mejor compatibilidad entre paligorskita y los materiales poliméricos.

2.2.1. Modificaciones superficiales con surfactantes.

Diversos autores han reportado la modificación superficial de paligorskita empleando surfactantes orgánicos; por ejemplo, Shen *et al.* [26, 27] modificaron superficialmente paligorskita empleando un surfactante catiónico (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB), reportando un incremento en las propiedades a tensión en sistemas PA-6/paligorskita. Lei *et al.* [28] realizaron la modificación de paligorskita con bromuro de hexadeciltrimetilamonio para producir nanocompuestos polianilina-ácido dodecil bencensulfónico/paligorskita, reportando una mayor estabilidad térmica de los mismos. Pan *et al.* [29] llevaron a cabo la modificación de paligorskita con poliacrilato sódico en sistemas PA-6/paligorskita, reportando un incremento en las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos.

2.2.2. Modificación superficial con agentes de acoplamiento tipo silano.

Se ha empleado la silanización de paligorskita con el objetivo de modificar el carácter hidrofílico de la paligorskita y mejorar su dispersión en matrices poliméricas. Por ejemplo Xue *et al.* [21] han llevado a cabo la silanización de paligorskita empleando 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), N-dodeciltrietoxisilano (DTES) y 1,1,1,3,3,3 hexametildisiloxano (HMSZ), reportando un incremento en el grado de dispersión de la arcilla (2 a 5 por ciento en peso) en resina epoxi.

Pinghua *et al.* [30] han estudiado la modificación orgánica de paligorskita con el agente de acoplamiento silano γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano para preparar nanocompuestos PP/paligorskita. Chao *et al.* [31] modificaron superficialmente nanopartículas de paligorskita

utilizando trietoxioctilsilano y comprobaron por espectroscopia infrarroja (FT-IR) y por microscopia electrónica de transmisión (TEM) que una capa orgánica revestía a las fibras de filossilicato. Wang *et al.* [32] reportaron la modificación de paligorskita con γ -aminopropiltriétoxissilano y con el surfactante catiónico bromuro de cetil trimetil amonio CTAB, obtuvieron una buena compatibilidad con una matriz epóxica incrementando las propiedades mecánicas de la matriz a contenidos de arcilla menores al 2 %.

2.3. Nanocompuestos polímero/arcilla obtenidos vía mezclado en fundido.

Un gran número de publicaciones han reportado el empleo de arcillas laminares para la elaboración de nanocompuestos [33-37] en donde es deseable que las interacciones entre la superficie de los silicatos y el polímero se maximicen [4] para producir materiales compuestos con propiedades mejoradas. Los primeros trabajos reportaron un proceso de polimerización sobre la estructura laminar de la arcilla prístina para generar nanopartículas dispersas. Posteriormente, este proceso se dividió en dos etapas [38]: en la primera etapa se empleó un tratamiento superficial sobre la arcilla prístina con sales orgánicas (amonio, sulfonio, fosfonio o imidazolio), para aumentar la distancia interlaminar entre capas de arcilla y hacerla compatible con 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 otro lado, en la técnica de intercalación de mezclado en fundido, en donde el polímero se mezcla en estado fundido con las organoarcillas por medio de esfuerzos cortantes de cizalla, logrando la intercalación del polímero entre las capas del silicato y posteriormente la exfoliación de la arcilla. Se ha reportado la preparación de nanocompuestos por este método con matrices de polietileno de alta densidad (HDPE) [39], poliamida 6 (PA-6) [40], polipropileno (PP) [41, 42] y poliestireno (PS) [43], entre otros polímeros.

2.3.1. Nanocompuestos poliamida 6/paligorskita por mezclado en fundido.

La dispersión de paligorskita en una matriz de poliamida se ha logrado por diferentes vías, utilizando agentes compatibilizantes o por funcionalización de la superficie de las arcillas.

Pan *et al.* [44] prepararon nanocompuestos PA-6/paligorskita en un extrusor doble husillo, reportando una buena dispersión a contenidos del 4 % en peso de la arcilla. Xia *et al.* [45] mezclaron en un extrusor doble husillo Nylon 6 con nanopartículas de paligorskita injertadas con dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM); reportaron que a concentraciones de arcilla entre 1 y 6 % en peso obtuvieron un incremento en la resistencia a la tensión y elongación a la ruptura de la matriz. Por otra parte, Shi *et al.* [46] han elaborado nanocompuestos de Nylon 6/atapulgita (AT) por medio de un extrusor doble husillo. Los autores reportaron que con la adición de atapulgita se obtiene una mejora en las propiedades mecánicas a tensión así como un mejoramiento en las propiedades térmicas del Nylon 6. Subramani *et al.* [47] y Han *et al.* [48] elaboraron nanocompuestos Nylon 6/paligorskita en extrusor de doble husillo, donde reportan que a contenidos mayores al 3 % de arcilla las propiedades mecánicas a tensión no incrementan de forma significativa.

2.3.2. Nanocompuestos polipropileno/paligorskita por mezclado en fundido.

La incompatibilidad entre el polipropileno y las organoarcillas dificulta la dispersión de la arcilla en la matriz. Se puede lograr una buena dispersión de la arcilla por medio de la copolimerización de injerto en el polipropileno con oligómeros funcionales poseedores de grupos polares. La función de estos oligómeros es la de promover la compatibilidad entre la arcilla y el polímero, por lo que se les denomina compatibilizantes [49].

Wang y Seng [50] prepararon nanocompuestos de PP/paligorskita en cámara de mezclado y estudiaron el efecto de la adición de Pal prístina y Pal modificada en una matriz de PP sobre las propiedades mecánicas a tensión. Ellos reportan que la adición de la paligorskita prístina disminuye la resistencia a la fluencia del material compuesto en comparación de los nanocompuestos PP/paligorskita-modificada con silano.

Tang *et al.* [51] mezclaron en un extrusor de doble husillo polipropileno y paligorskita para producir materiales compuestos. Los autores reportan un incremento en las propiedades mecánicas de la matriz como módulo a tensión, resistencia a tensión y a la fractura que a bajos contenidos de arcilla.

Chen *et al.* [52] elaboraron nanocompuestos de polipropileno con polipropileno injertado con anhídrido maléico PP(PP-g-AM)/paligorskita en una cámara de mezclado reportando que a

contenidos de atapulgita alrededor de un 3 %, se obtiene un incremento del 74 % en el módulo de la matriz y un 16 % en la resistencia a la tensión, y de un incremento del porcentaje de cristalinidad en un 12.5 %. Soberanis *et al.* [53] elaboraron nanocompuestos de PP/PP-g-AM/paligorskita modificada superficialmente con 3-amino propiltrimetoxisilano en extrusor doble husillo con husillos modulares y reportaron que a contenidos entre 0.5 y 2 % p/p de arcilla silanizada hubo un incremento en el módulo de almacenamiento como resultado de una buena adhesión interfacial entre la fibras del silicato y la matriz de PP.

2.4. Factores que influyen en la dispersión de la arcilla durante el proceso de mezclado en fundido.

Existe en la literatura numerosos trabajos enfocados en establecer lineamientos generales para la dispersión de arcillas laminares; sin embargo, no existen directrices para lograr la dispersión y distribución de arcillas fibrilares. Ante este panorama, se han estudiado los factores que influyen en la dispersión de arcillas laminares como punto de inicio para establecer algunas de las variables para estudiar en el presente trabajo.

En este sentido, se ha reportado [54] que el tipo de modificación superficial aplicado a la arcilla, el grado de esfuerzo cortante y el tiempo de residencia durante el mezclado en fundido son factores importantes para obtener una buena distribución y dispersión de la arcilla laminares en la matriz polimérica. Otro parámetro importante es el grado de afinidad de la arcilla con la matriz polimérica, esta afinidad está dada por el grado de polaridad de los monómeros que conforman la matriz. Para arcillas fibrilares como la paligorskita se ha reportado que la modificación superficial produce una buena dispersión en matrices como polipropileno mediante mezclado en fundido [53].

Fornes *et al.* [43] reportaron el hecho de que la intercalación/exfoliación de arcillas laminares, como la montmorillonita, en una matriz de PA-6 se produce por la combinación de dos mecanismos: i) la rotura de grandes aglomerados de arcilla en aglomerados formados por un menor número de laminillas, debido a las grandes fuerzas de fricción durante el proceso de mezclado en fundido; y ii) la difusión de las cadenas poliméricas entre el espacio interlaminar de la arcilla, siempre y cuando la superficie de la arcilla sea compatible con grupos funcionales de la matriz polimérica.

Los estudios de Fornes *et al.* [55] han demostrado que el aumento en la masa molecular del polímero produce un aumento en la viscosidad del compuesto en estado fundido y las fuerzas ejercidas sobre los agregados laminares son mayores, mejorando así la dispersión de la arcilla. Los elevados esfuerzos de cizalla pudieran romper los agregados de arcilla durante el mezclado; sin embargo, las cadenas poliméricas se difunden menos entre los espacios interlaminares haciendo difícil la exfoliación [56].

Otras variables que influyen de manera clara en la dispersión de la arcilla durante el proceso de mezclado en fundido de nanomateriales compuestos polímero/arcilla son: temperatura o perfil de temperaturas a lo largo del proceso, velocidad de mezclado o extrusión, tiempo de residencia, configuración del husillo, la relación longitud/diámetro del tornillo del extrusor (L/D), el flujo másico de alimentación de los gránulos del polímero; similarmente, el flujo másico de alimentación de la arcilla. Sin embargo, existen otros inherentes a la arcilla como son la pureza de la arcilla, el tipo de agente compatibilizante y/o surfactante utilizado para modificar la superficie de la arcilla. En otra proporción, la forma en que se alimentará la arcilla en la extrusora (en polvo o *masterbatch*) y la sección del barril donde será vertida la arcilla.

2.4.1. Efecto de la configuración del husillo y condiciones de procesamiento en fundido.

Barbosa *et al.* [10] reportaron la obtención de un buen nivel de dispersión de montmorillonita en matriz de PE empleando un extrusor de doble husillo con tornillos contra-rotatorios y co-rotatorios, obteniendo un mayor módulo y resistencia a la tensión de nanocompuestos empleando tornillos contra-rotatorios. En los trabajos de Lertwimolnun y Vergnes [57] y Mehrabzadeh *et al.* [58] se reportó que el empleo de mayor número de bloques de mezclado dispersivo y mayor número de elementos distributivos en el tornillo extrusor incrementó el tiempo de mezclado (tiempo de residencia), lo que resulta en una mejor dispersión de la arcilla (durante el procesamiento en fundido).

Lertwimolnun y Vergnes (2006) reportaron que a mayor velocidad de extrusión (300 rpm) y menor velocidad de alimentación del material se produce un mayor grado de dispersión de la montmorillonita en nanocompuestos de polipropileno. En el caso de reproceso de materiales poliméricos, los autores consideran que el tiempo de residencia total está dado por el número

de veces que el nanocompuesto es procesado en una extrusora [54]. Chavarria *et al.* [59] han reportado que el tamaño medio de agregados de arcilla en sistemas PA-6/MMT disminuye al aumentar el número de veces que el material es reprocesado.

Chavarria *et al.* [60] reportaron que la temperatura de procesamiento (240 - 270 °C) durante el proceso de extruido no tuvo una influencia significativa en las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos obtenidos de PA-6/MMT, al menos para el sistema estudiado. Por otra parte, Shah *et al.* [61] reportaron que a temperaturas de procesamiento mayores a 180 °C los surfactantes de amonio empleados para modificar superficialmente la montmorillonita presentan degradación térmica en los nanocompuestos de matriz de polietileno.

2.4.2. Efecto de la modificación de arcilla.

La estructura molecular y la longitud de las cadenas alquílicas del surfactante empleado en arcillas laminares afectan la distancia entre las capas de arcilla además de las propiedades mecánicas, térmicas y en su caso la cristalinidad de la matriz [56]. Diversos autores reportan el hecho de que a mayor número de cadenas alifáticas en el surfactante, se obtiene un mayor espaciado interlaminar de las arcillas y por consiguiente mejor exfoliación de las mismas en matrices poliméricas, aumentando su efecto reforzante [56]. La estructura química de los surfactantes influye sobre la estabilidad térmica del material compuesto. Los surfactantes de sales de amonio presentan menor estabilidad térmica comparada con las de fosfonio, estibonio o imidazolio [20].

2.4.3. Influencia del contenido de compatibilizante.

Hay dos importantes factores que afectan la dispersión de las nanoarcillas y las propiedades mecánicas de un nanocompuesto de matriz hidrofóbica (poliolefinas): la miscibilidad del compatibilizante con la matriz y su concentración en el nanocompuesto. Kawasumi *et al.* [62] prepararon nanocompuestos de PP/P-g-MA/MMT por mezclado en fundido, donde reportan dos factores que intervienen en la exfoliación y dispersión homogénea de las capas de silicato en el PP: a) la capacidad de intercalación de los oligómeros de PP-g-MA entre las láminas de silicato y b) la miscibilidad de estos oligómeros en el PP. El efecto de la concentración del compatibilizador ha sido estudiado por Xu *et al.* [63] donde reportaron

que a concentraciones del 10 al 20 % p/p de PP-g-MA, obtuvieron un mayor nivel de intercalación de arcilla montmorillonítica en matriz de PP incrementando la resistencia a tensión y la resistencia al impacto. Cuando el contenido de compatibilizante es menor al 10 % o mayor al 20 % en peso estas propiedades no presentan un incremento significativo.

2.5. Efecto de la adición de nanorefuerzos de arcilla en las propiedades de los nanocompuestos.

2.5.1. Propiedades mecánicas.

La gran área superficial específica y el alto módulo que presentan los nanorefuerzos de arcilla provocan que las cadenas poliméricas adyacentes a ellas presenten mejor resistencia mecánica. Si existe una buena adherencia entre la arcilla y la matriz habrá una mejor transferencia de esfuerzos entre las mismas. Por lo anterior, los polímeros dúctiles pueden incrementar su módulo y resistencia a la tensión si son reforzados con nanoarcillas [64-66]. El incremento en la resistencia a la tensión es más pronunciado a bajos contenidos de arcilla, debido a que ésta puede ser dispersada a bajas concentraciones. El efecto de reforzamiento es menos significativo en compuestos con altos contenidos de arcilla, debido a que las láminas de arcilla (para el caso de la MMT) se encontrarán parcialmente exfoliadas (intercaladas) o aglomeradas [19]. Los aglomerados de arcilla pueden ser concentradores de esfuerzos que provocarían el decaimiento en las propiedades.

2.5.2. Estabilidad térmica.

La estabilidad térmica de compuestos poliméricos termoplásticos se mejora con la incorporación de nanoarcillas, debido a que éstas presentan propiedades deficientes para la conducción de calor, actúan como aislantes (o barrera) para la conducción de energía térmica y el transporte de productos volátiles generados durante la descomposición del material [56]. Sharma y Nayac [8] reportaron el aumento de la temperatura de degradación en sistemas PP/MMT, así como Pan *et al.* [44] reportan una mayor estabilidad térmica en sistemas PA-6/paligorskita.

2.5.3. Cristalinidad.

La fase cristalina de la matriz tiene una influencia significativa sobre las propiedades físicas de polímeros como la PA-6 y el PP; por este motivo se han realizado investigaciones acerca del efecto de las nanoarcillas como agentes nucleantes sobre la cristalización isotérmica y no isotérmica en nanocompuestos polímero/arcilla. El incremento en la cristalinidad de estos nanocompuestos se debe a que la arcilla actúa como un agente nucleante, incrementando los sitios de nucleación para la generación de cristales. Svoboda *et al.* [67] y Morales *et al.* [68] han estudiado la cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas empleando la teoría de Avrami en sistemas PP/MMT donde observaron el efecto nucleante y la reducción en el tamaño de las esferulitas en presencia de la arcilla. Liu y Wu [69] estudiaron la cinética de cristalización no isotérmica en sistemas PA-6/MMT empleando el análisis de Osawa observando que en presencia de la MMT el grado de cristalinidad de la PA 6 se incrementa conforme aumenta la velocidad de enfriamiento. Chen *et al.* [70] realizaron el análisis de la cinética de cristalización isotérmica de Avrami en nanocompuestos de poli(butileno)tereftalato (PBT)/paligorskita donde reportan que la Pal es un efectivo agente nucleante para la cristalización del PBT.

2.5.4. Propiedades reológicas.

Las interacciones polímero arcilla, el grado de dispersión de las nanoarcillas y la orientación de las cargas en arcillas planas son factores que influyen en las propiedades viscoelásticas en estado fundido de la matriz polimérica [55]. La adición de arcilla en la matriz conlleva a un aumento en la viscosidad del polímero a bajas velocidades de aplicación de esfuerzos de cizalla, debido al confinamiento de las cadenas poliméricas en el espacio interlaminar de las nanoarcillas. Para altas velocidades de cizalla, la viscosidad es comparable a la del polímero puro. La disminución de la viscosidad del nanocompuesto hasta valores comparables con la viscosidad del polímero puro se debe a la habilidad de las láminas de arcillas de orientarse en dirección al flujo en fundido en altas velocidades [56].

2.5.5. Propiedades de barrera.

El interés por mejorar las propiedades de barrera a la permeación de los gases en nanocompuestos de polietileno y polipropileno, principalmente al oxígeno [56] ha sido de gran interés por el efecto que tiene en la descomposición de los alimentos. Debido a la gran relación de aspecto que presentan las nanoarcillas laminares como la montmorillonita, su incorporación en este tipo de matrices termoplásticas es una práctica muy prometedora.

El fundamento físico de la mejora en las propiedades de barrera con la adición de nanorelleno laminares descansa en el incremento del denominado factor de tortuosidad [56], es decir, la presencia de estas láminas obliga a las moléculas permeantes a recorrer una trayectoria más larga para atravesar el material, lo que se refleja en un incremento en el tiempo necesario para realizar dicho recorrido.

La forma laminar de las nanopartículas de montmorillonita, presenta mayor eficiencia comparadas con otro tipo de cargas (esféricas, fibrosas, etc.), debido a que máxima el camino tortuoso que las moléculas del gas deben recorrer para atravesar las paredes del nanocompuesto polimérico. Existen factores tales como la estructura final del nanocompuesto, la relación de aspecto, el nivel de exfoliación alcanzado así como la concentración en peso de las nanoarcillas en la matriz, los cuales influyen directamente en el grado de mejora de las propiedades de barrera [71-73].

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales.

El mineral de paligorskita se obtuvo de una beta de Chapab, municipio del estado de Yucatán. Para la purificación de la arcilla se empleó ácido clorhídrico con 37 % de pureza (J. T. Baker). El agente de acoplamiento silano empleado fue el 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS) con 99% de pureza de Sigma-Aldrich. La sal de fosfonio utilizada fue el bromuro hexadeciltributylfosfonio con 98 % de pureza de Alpha Aesar. Se utilizó Polyamida 6 (PA-6) TebeNyl 3100 (con índice de fluidez = 23 ± 5 g/10 min y peso molecular $M_w = 39604$ g/mol y densidad 1.12 g/cm³) y PP Valtec HP423M con índice de fluidez = 3.8 g/10 min, $M_w = 42.08$ g/mol y densidad de 0.9 g/cm³) para la producción de los nanocompuestos. Se utilizó PP-g-MAH (Eastman G-3015) con 1.32 % de anhídrido maléico como compatibilizante.

3.2. Purificación de paligorskita.

El proceso de purificación de paligorskita se realizó mediante una activación ácida en una solución de ácido clorhídrico (HCl). Durante la reacción con el HCl, algunos iones metálicos que se encuentran en la superficie de la arcilla se intercambian con iones hidronio de la solución ácida. Los iones cloruro (Cl⁻) del ácido, se depositan en la superficie de la paligorskita y pueden reaccionar con elementos presentes en la misma, los cuales son liberados a la solución en forma de cloruros. Con este proceso, se puede incrementar la capacidad de intercambio iónico así como el área específica de la paligorskita por disolución de las capas tetraédricas [74]. La paligorskita se purificó en lotes de 100 g dispersándola en solución de HCl, siguiendo una técnica similar a la propuesta por Li *et al.* [75]:

1. La paligorskita proveniente de la beta se pulveriza en un mortero de porcelana (figura 3.1) para su posterior tamizado en malla No. 70 (0.212 mm de apertura de la criba).



Figura 3.1. Paligorskita pulverizada en mortero.

2. 100 g de paligorskita pulverizada es dispersada durante 1 h en 3 l de agua destilada empleando un mezclador mecánico y un elemento dispersor tipo Ruhston (figura 3.2).



Figura 3.2. Dispersión de la paligorskita en agua destilada.

3. Posteriormente, la mezcla se filtra a través de una malla plástica (0.263 mm de apertura de la criba) con el fin de remover las partículas no solubles (figura 3.3). Luego, se vierte la fase filtrada en 2 l de una solución de HCl 1N, manteniendo la solución en agitación durante una hora.



Figura 3.3. Filtrado de la mezcla de arcilla.

4. Se realizan varios lavados a la paligorskita en suspensión con agua destilada para eliminar el exceso de ácido clorhídrico hasta que el pH sea cercano a 7. Los lavados se llevan a cabo centrifugando la arcilla en un equipo de centrifugación fabricado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (figura 3.4.). Por último, la paligorskita se seca en una estufa de convección a 100 °C durante 24 h. Posteriormente se tritura en molino de bolas y se tamiza en malla No. 70 (Pal purificada).



Figura 3.4. Centrifugado de la paligorskita después del tratamiento ácido.

3.3. Modificación superficial de la paligorskita.

3.3.1. Modificación superficial de paligorskita con APTMS.

Se empleó una metodología similar a la empleada por Xue *et al.* [21] (utilizando tolueno como medio de reacción) para llevar a cabo el injerto de las moléculas del APTMS (figura 3.5) en la superficie de paligorskita. El procedimiento utilizado se resume en los siguientes pasos:

1. Dispersar mecánicamente 10 g de paligorskita en 190 ml de tolueno durante 20 min.
2. Sonicar durante 15 minutos en baño de agua a 47 kHz (sonicador modelo 3510 marca Branson a temperatura ambiente 25 °C).
3. Adicionar lentamente 10 ml de APTMS (paligorskita:APTMS 1:1 p/vol.) por medio de una bureta (3-4 gotas por minuto durante aproximadamente 70 min).
4. Mantener la mezcla a una temperatura de 45 °C durante dos horas.
5. Separar de la arcilla mediante centrifugación (2,000 rpm) durante 15 min.
6. Lavar la paligorskita modificada con etanol y luego con agua destilada para remover el silano no injertado, se empleó sonicación (15 min) y centrifugación en cada caso.
7. Secar la arcilla a 100 °C durante 24 h (Pal-AMPTS)

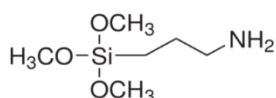


Figura 3.5. Molécula del APTS [76].

3.3.2. Modificación de la paligorskita con el surfactante.

Se determinó primero el valor de la CIC de la paligorskita purificada, la cual es una característica fundamental para la modificación superficial de la paligorskita con surfactantes catiónicos. La CIC de un mineral arcilloso se define como la capacidad del mismo para retener cationes [77]. El método de determinación de la CIC por saturación con acetato de

amonio a pH 7 es un método sencillo y confiable [78]. En este método, la paligorskita purificada se dispersa en una solución de acetato de amonio (NH_4OAc) durante varias horas para asegurar que todos los sitios intercambiables en la arcilla sean ocupados por los iones amonio (NH_4^+). La arcilla se lava con etanol para eliminar el exceso de iones amonio. Después, se lava la arcilla con una solución de cloruro de potasio (KCl) a 1 M con el propósito de sustituir los iones NH_4^+ . La concentración de iones NH_4^+ en el extracto de KCl proporciona la CIC de la arcilla [77]. El procedimiento se describe abajo:

1. Agregar 25 ml de acetato de amonio (1M pH 7) a 5 g de arcilla y agitar mecánicamente durante una hora a 100 rpm.
2. Adicionar a 20 ml de etanol al 95 %. Mezclar y agitar durante 5 minutos. Centrifugar durante 20 minutos y decantar. Repetir dos veces más.
3. Adicionar 25 ml de una solución de KCl (1M) a la arcilla y agitar mecánicamente durante 30 min a 100 rpm. Centrifugar durante 20 minutos.
4. Repetir el paso 3 y coleccionar los sobrenadantes.
5. Diluir los sobrenadantes con 50 ml de agua destilada y destilar la solución hasta obtener un destilado de 60ml. El destilado se colecciona en 10 ml de una solución de ácido bórico (2 g/100 ml) y 5 gotas de la solución con los indicadores (1 g de verde bromocresol en 10 ml de rojo de metilo al 1%).
6. Titular con HCl 0.1 N la solución obtenida en el matraz receptor hasta que el indicador cambie de azul a rosa.
7. Calcular la cantidad de HCl utilizada en la titulación y calcular la CIC para una de las muestras de arcilla por medio de la siguiente ecuación [78]:

$$CIC [\text{meq}(100 \text{ g})^{-1}] = \frac{F \times V \times N}{M} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde:

F = inverso de la fracción destilada ($F = 1/0.5$)

V = volumen del titulante en ml

N = normalidad del titulante

m = masa de la paligorskita en gramos

La modificación de la paligorskita con bromuro de hexadeciltributilfosfonio (HDTBP) (Figura 3.6) se llevo a cabo por medio de una metodología similar a la empleada por Xi *et al* [79]. A esta paligorskita se le denomino Pal con surfactante.

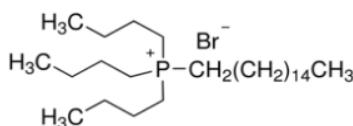


Figura 3.6. Molécula del HDTBP [80].

El procedimiento utilizado es el siguiente:

1. Dispersar 25 g de la arcilla durante 1 h en agua destilada a una relación 1:10 p/p.
2. Sonicar la mezcla durante 30 min a temperatura ambiente con punta sónica (Vibra Cell, modelo VC 750, 20 KHz, 225 Watts).
3. Calentar la mezcla en agitación hasta una temperatura de 80 °C y adicionarle lentamente el surfactante en solución acuosa (equivalente a la CIC con 10 % en exceso) y mantener la reacción de intercambio catiónico durante 5 h.
4. Centrifugar la mezcla y decantar la fase acuosa.
5. Realizar tres lavados a la arcilla con agua destilada con el fin de eliminar los iones bromuro.
6. Recuperar la arcilla y secarla en estufa a una temperatura de 100 °C durante 24 h.
7. Triturarla en molino de bolas para tamizarla posteriormente en malla No. 70.

3.4. Preparación de nanocompuestos en una cámara de mezclado.

Se prepararon nanocompuestos de Nylon 6 con Pal purificada, Pal silanizada y Pal con surfactante a concentraciones de 0, 0.5, 1 y 2 % en peso de Paligorskita. La razón de preparar

estos materiales hasta una concentración de la arcilla del 2 % p/p es debido a que se ha reportado que a concentraciones mayores no se observan incrementos significativos en las propiedades mecánicas a tensión del Nylon 6 y del polipropileno [45, 47, 52] presentandose aglomeración de la arcilla.

3.4.1. Nylon 6/paligorskita.

Se elaboraron mezclas de Nylon 6/nanoarcilla por medio de mezclado en fundido en una cámara de mezclado marca Brabender con rotores tipo Roller a una temperatura de 240 °C con tiempo de residencia de 5 min a 100 rpm. Los nanocompuestos contienen 0, 0.5, 1 y 2 % de arcilla en peso. Los materiales fueron previamente secados en estufa de convección a 100 °C durante 24 h.

3.4.2. PP/PP-g-AM/paligorskita.

La elaboración de nanocompuestos con PP y los tres tipos de nanoarcilla se realizó por medio de mezclado en fundido. Primeramente, se obtuvo una mezcla de PP con PP-g-AM al 5 % p/p en un extrusor de doble husillo marca Brabender Plasticorder, PL2000. El perfil de temperaturas fue de 180-190-200-210 °C, en las zonas de alimentación, compresión, dosificación y el dado, respectivamente. Se empleó un dado de 5 mm de diámetro y la velocidad del husillo fue de 50 rpm. El cordón del material extruido se obtuvo en forma de gránulos utilizando una peletizadora. Posteriormente, los pellets de PP/PP-g-AM se mezclaron en fundido por separado con los tres tipos de arcilla en cámara de mezclado Brabender con rotores tipo Roller a una temperatura de 190 °C con un tiempo de residencia de 5 min a 60 rpm. La concentración de arcilla fue de 0, 0.5, 1 y 2 % en peso.

3.5. Termoformado de los nanocompuestos.

Se elaboraron placas de los materiales compuestos obtenidos en la cámara de mezclado con diferentes concentraciones de las paligorskita por medio de moldeo por compresión. La temperatura de prensado fue de 240 °C para nanocompuestos de Nylon 6/arcilla bajo una fuerza de 50 KN durante 3 min. En el caso de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/arcilla, la

temperatura de prensado fue de 195 °C y se aplicó una fuerza de 50 KN durante 3 min. En ambos casos las placas fueron enfriadas a temperatura ambiente. Las dimensiones internas del molde fueron de 12 cm x 12 cm x 0.1cm de espesor.

3.6. Preparación de nanocompuestos Nylon 6/paligorskita en extrusor con husillos modulares.

El objetivo de estos experimentos fue preparar nanocompuestos de paligorskita con dos matrices diferentes (Nylon 6 y PP) con un contenido de 2 % en peso utilizando diferentes parámetros de extrusión para evaluar el efecto de estos parámetros sobre la dispersión de la paligorskita y las propiedades de los nanocompuestos. Se elaboraron concentrados de Nylon 6/paligorskita al 6 % p/p por medio de mezclado en fundido en extrusor de doble husillo marca Brabender Plasticorder modelo PL2000 con L/D de 50. El perfil de temperaturas es de 180-210-230-240 °C en las zonas de alimentación, compresión, dosificación y dado, respectivamente. Se empleó un dado de 3 mm de diámetro y la velocidad del husillo se estableció a 80 rpm. Los concentrados antes mencionados fueron diluidos en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) con pellets de Nylon 6 para obtener una concentración final al 2% de arcilla. Los materiales se procesaron variando los parámetros de extrusión según se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de extrusión para formulados de Nylon 6/paligorskita.

Parámetros de extrusión	Niveles	Descripción
Velocidad de husillo	2	60 y 80 RPM
Configuración del husillo	2	Medianos y altos esfuerzos de corte

Considerando un diseño de experimentos factorial 2^2 donde existen 2 factores a 2 niveles se obtuvieron 4 experimentos como se muestra en la tabla 3.2 para cada tipo de arcilla (purificada, silanizada y modificada con surfactante) haciendo un total de 12 experimentos.

Tabla 3.2. Condiciones de extrusión para formulados de Nylon 6/paligorskita.

Número de experimento	RPM	Configuración de husillo
1	60	Medianos
2	80	Medianos
3	60	Altos
4	80	Altos

Se utilizó el extrusor Werner & Pfleiderer del CIQA, modelo ZSK 30 equipado con husillos modulares (corrotatorios e interconectados) de 100 cm de longitud L/D de 15:1 (ver figura 3.7), con cinco zonas de calentamiento.

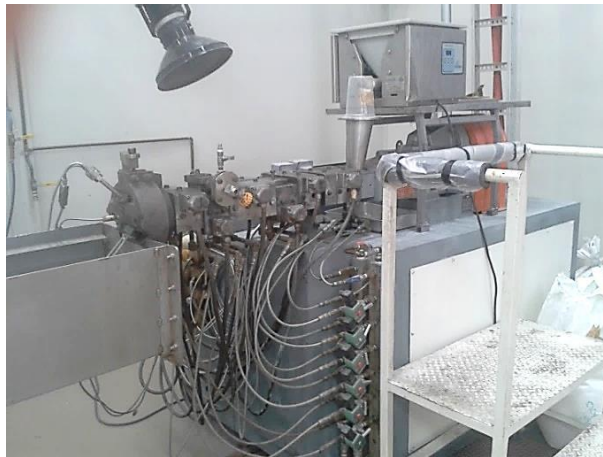


Figura 3.7. Extrusor WERNER & PFLEIDERER modelo ZSK 30 del CIQA.

En la figura 3.8 se muestra las configuraciones diseñadas para los husillos y la figura 3.9 ilustra la nomenclatura de los elementos usados para el diseño de los husillos con medianos y altos esfuerzos de corte. La configuración empleada para medianos esfuerzos de corte tiene como características el uso de elementos de amasado derecho con canales transversales abiertos: cinco elementos a 45° y tres a 90° (para una mejor mezcla de los materiales). Además, se usaron dos elementos restrictivos de amasado izquierdo con canales transversales

abiertos (45°) y uno de restricción izquierda con canales cerrados a 20° . La configuración para altos esfuerzos de corte tiene como características el empleo de seis elementos de amasado derecho con canales transversales abiertos a 45° y dos a 90° (para obtener una mejor mezcla de los materiales), dos elementos restrictivos de amasado izquierdo con canales transversales abiertos a 45° y dos de restricción izquierda con canales cerrados a 20° .

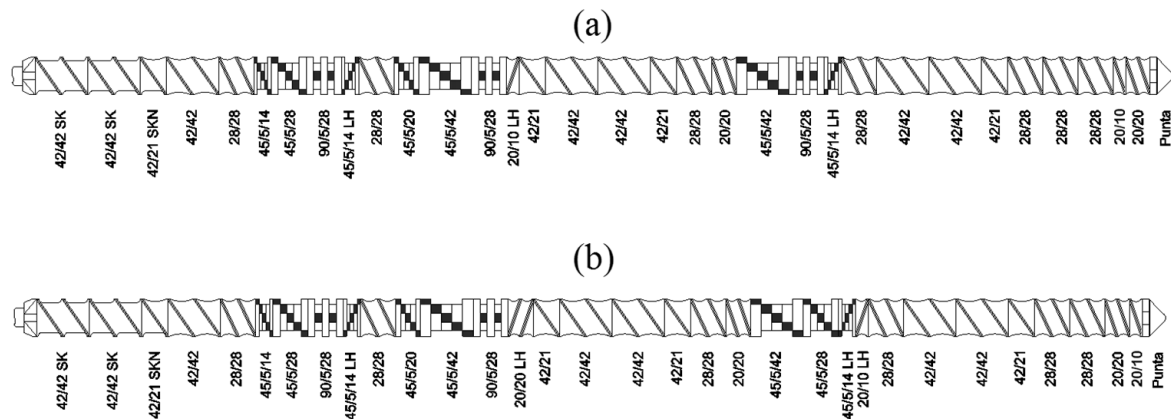


Figura 3.8. Diagrama de configuración de husillos modulares para: a) medianos y b) altos esfuerzos de corte.

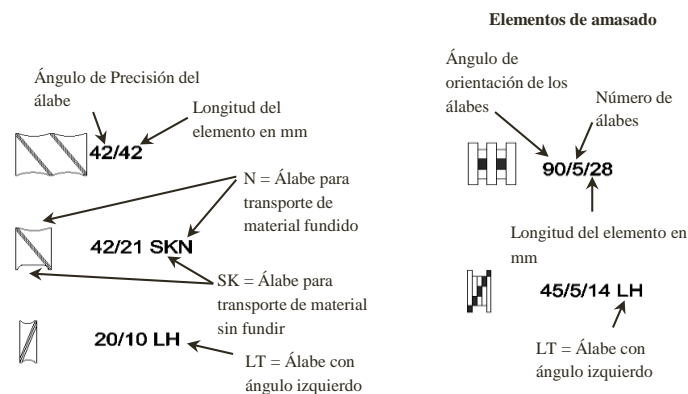


Figura 3.9. Nomenclatura de los elementos usados para el diseño de los husillos con medianos y altos esfuerzos de corte.

Se obtuvieron probetas tipo IV para ensayos a tensión (norma ASTM-638D) por medio de moldeo por inyección de las nanocompuestos extruidas en una inyectora Nissei NX80 (Figura 3.10) con un perfil de temperaturas de 245°C (entrada), 245 , 245 , 245 , y 275°C

(boquilla), con una presión nominal de inyección de 300 Kgf/cm y una temperatura del molde de 70 °C. Se obtuvieron dos probetas por cada ciclo de inyección (ver figura 3.11).



Figura 3.10. Máquina inyectora marca Nissei modelo NX80 del CIQA.



Figura 3.11. Probetas tipo IV de Nylon 6 obtenidas por moldeo por inyección.

3.7. Preparación de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/Paligorskita en extrusor con husillos modulares.

Se obtuvieron concentrados de PP con el PP injertado con anhídrido maléico (PP-g-AM) al 15 % p/p y la arcilla al 6 % p/p. Se utilizó un extrusor doble husillo marca Brabender Plasticorder modelo PL2000 con L/D de 50. El perfil de temperaturas fue de 180-190-200-200 °C, en las zonas de alimentación, compresión, dosificación y dado, respectivamente, la velocidad del husillo se estableció a 100 rpm. Posteriormente, se diluyeron los concentrados en el CIQA con gránulos de PP para llegar a una concentración del 5 % de anhídrido maléico y 2 % de arcilla y utilizando el equipo mencionado anteriormente variando los parámetros del proceso de extrusión que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de extrusión para formulados de PP/PP-g-AM/paligorskita.

Parámetros de extrusión	Niveles	Descripción
Velocidad de husillo	2	100 y 150 RPM
Configuración del husillo	2	Medianos y altos esfuerzos de corte

Considerando un diseño de experimentos factorial 2^2 donde existen 2 factores a 2 niveles se obtuvieron 4 experimentos como se muestra en la tabla 3.4 para cada tipo de paligorskita (purificada, silanizada y modificada con surfactante) haciendo un total de 12 experimentos a realizar en el extrusor modular.

Tabla 3.4. Condiciones de extrusión para formulados de PP/PP-g-AM/paligorskita.

Número de experimento	RPM	Configuración de husillo
1	100	Medianos
2	150	Medianos
3	100	Altos
4	150	Altos

Se obtuvieron probetas tipo IV por medio de moldeo por inyección (ver figura 3.12) de las nanocompuestos extruidas en el equipo inyector (mencionado anteriormente) con un perfil

de temperaturas de 195° C (entrada), 200, 205, 215, y 225 °C (boquilla), con una presión nominal de inyección de 300 Kgf/cm y una temperatura del molde de 30 °C.

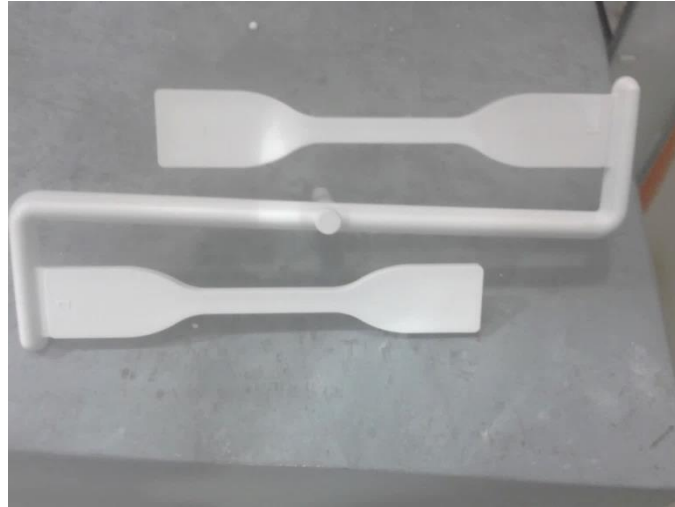


Figura 3.12. Probetas tipo IV de PP obtenidas por moldeo por inyección.

3.8. Caracterización.

3.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La morfología de la paligorskita purificada y las modificadas se determinó a través de observaciones del MEB, empleando el Microscopio Electrónico de Barrido de presión variable marca Jeol, modelo JSM-6360 LV. El Análisis Elemental por Energía Dispersiva de Rayos X (ED-X por sus siglas en inglés) se realizó muestreando tres zonas por cada tipo de paligorskita. Las muestras fueron secadas en una estufa de convección durante 24 h antes de ser colocadas en el porta muestras sobre una cinta de cobre. Posteriormente, se les aplicó una capa fina de oro por electrodeposición en vacío antes de introducirlas en la cámara del porta especímenes del MEB.

Por otro lado, la dispersión de la paligorskita en los especímenes obtenidos mediante mezclado en fundido se determinó en muestras criofracturadas con nitrógeno líquido. Las muestras criofracturadas fueron secadas en una estufa de convección a 100 °C durante 24 h

antes de ser colocadas en porta muestras sobre una cinta de cobre y cubiertas con una capa fina de oro por electrodeposición en vacío.

3.8.2. Microscopio Electrónico de Transmisión.

Las muestras para TEM fueron cortadas con un ultra micrótomo y analizadas en un microscopio de transmisión Titán 80-300 k. Las muestras fueron microrebanadas bajo condiciones criogénicas.

3.8.3. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).

1 mg de las muestras de paligorskita secas (a 100 ° C por 24 h) se trituraron separadamente en un mortero de ágata con 100 mg de bromuro de potasio. Posteriormente, se obtuvieron pastillas de la mezcla utilizando una prensa Carver y un pastillador para ese efecto aplicando una fuerza de 50 KN durante 10 min. El análisis se llevó a cabo en el Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Nicolet modelo 8700. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4,000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} promediando 100 barridos.

3.8.4. Análisis termogravimétrico (TGA).

Las muestras de paligorskita secas (a 100°C por 24 h) fueron analizadas en un Analizador Termogravimétrico TGA-7 marca Perkin Elmer, desde una temperatura de 50 ° C hasta 650 ° C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmosfera de nitrógeno, el peso de la muestra fue de 5 mg.

3.8.5. Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS) y difracción de rayos X (XRD).

Con el objetivo de determinar los posibles mecanismos de injerto de las moléculas del silano sobre la superficie de Pal, se llevó a cabo el análisis por XPS en el equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer localizado en los laboratorios del Departamento de Física aplicada del Cinvestav Unidad Mérida. Primero se realizó un análisis con 15 s de erosión

(para eliminar contaminación superficial). Luego, se obtuvo un primer espectro de barrido amplio (cubriendo un rango de 1000 eV) para observar los elementos químicos presentes en la muestra de arcilla y posteriormente se realizó un análisis de alta resolución de cada elemento con barridos más pequeños (20 eV).

Para verificar que la estructura cristalina de la arcilla corresponde a la de paligorskita se realizó el análisis por difracción de rayos X en un Difractómetro Siemens-5000 localizado en los laboratorios de física aplicada del Cinvestav unidad Mérida. Se emplearon muestras de los tres tipos de paligorskita con un barrido de 2θ de 3° a 70° a un paso de 0.02° en un lapso de 12 s.

3.8.6. Determinación de la energía superficial.

Los ángulos de contacto entre gotas de diferentes líquidos con la superficie de especímenes (cuadrangulares de 1 cm x 1 cm con 1 mm de espesor) de Nylon 6, PP, PP-g-AM y PP/PP-g-AM al 5% p/p de polipropileno injertado con anhídrido maléico se determinó a temperatura ambiente. Los especímenes poliméricos fueron termoformados a compresión con las condiciones de procesamiento explicadas anteriormente.

Se tomaron fotografías de gotas depositadas en la superficie de los polímeros las cuales fueron creadas mediante la depositación progresiva de gotas de $5 \mu\text{L}$ (incrementando 5 veces el volumen de la gota por espécimen con $5 \mu\text{L}$), los líquidos que se utilizaron fueron agua destilada, glicerol, etilenglicol, y diiodometano, con esta colección de líquidos se empleó un amplio rango de valores de tensión superficial y de polaridad [81]. Las imágenes correspondientes a cada gota se obtuvieron por medio de una cámara digital para su posterior procesamiento empleando el software Droplet Profiler.

También, se elaboraron pastillas (tres para cada tipo de paligorskita) prensando 300 mg de la arcilla seca con una fuerza de 50 KN durante 10 minutos, obteniéndose discos de 10 mm de diámetro y 1.3 mm de espesor. Se obtuvieron imágenes de la superficie de las pastillas elaboradas por medio de un microscopio de fuerza atómica MultiMode 8 marca Bruker utilizando el software ScanAsyst en modo no contacto. El área escaneada fue de 10×10

micrómetros con un barrido de 512 conteos/línea. Los parámetros obtenidos fueron la rugosidad promedio Ra , la rugosidad máxima $Rmáx$ y la desviación media cuadrática de la rugosidad Rq .

Se depositó una gota de 5 μL (agua destilada, etilenglicol, glicerol y diiodometano) en cada pastilla de paligorskita y se registró su forma mediante fotografías con el goniómetro Ramé-Hart, de Instrument Co modelo 250; se depositaron cuatro gotas por cada pastilla de cada tipo de paligorskita para hacer la medición de ángulo de contacto con el software del equipo.

La determinación de la energía superficial se llevó a cabo utilizando la aproximación de Fowkes [82] la cual considera que la energía superficial del sólido (γ_s) y la tensión superficial del líquido (γ_l), son la suma de sus componentes tanto polar como dispersiva

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3.1)$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (3.2)$$

Y la tension interfacial como:

$$\gamma_{sl} = (\gamma_l \gamma_s)^{1/2} \quad (3.3)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3.4)$$

y propone una interpretación geométrica a la fuerza de atracción en la interface sólido-líquido. La ecuación propuesta por Fowkes a partir de la interpretación geométrica para la energía interfacial libre γ_{sl} en términos de sus componentes polar y dispersiva combinando la ecuación de Young

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta \quad (3.5)$$

con la ecuación 3.3. se tiene:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) (\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

Graficando $\gamma_1 (1 + \cos\theta)(\gamma_1^d)^{1/2}$ contra $(\gamma_s^p - \gamma_1^p)/(\gamma_1^d)^{1/2}$ y obteniendo la regresión lineal de la curva, se obtiene la intercepción con el eje X como $(\gamma_s^d)^{1/2}$ y como pendiente $(\gamma_s^p)^{1/2}$, lo que permitirá determinar las contribuciones de las componentes polar y dispersiva de la energía libre superficial del sólido [82].

3.8.7. Ensayos mecánicos a tensión.

Se fabricaron probetas tipo IV de acuerdo a la norma ASTM-638D de las placas obtenidas por termoformado. Las dimensiones de las probetas fueron las siguientes: longitud total del espécimen de 115 mm, longitud efectiva de 33 mm y la sección transversal de 6 mm de ancho x 1 mm de espesor. Se inyectaron probetas tipo IV de los nanocompuestos extruidas con una longitud total del espécimen también de 115 mm, la longitud efectiva de 33 mm y sección transversal de 6 mm de ancho x 3 mm de espesor. Los ensayos mecánicos a tensión se llevaron a cabo en una máquina universal de pruebas SHIMADZU modelo AG-1 a una velocidad de 50 mm/min con una celda de 1 kN a temperatura ambiente (25°C). Los especímenes se mantuvieron con una humedad relativa de 50+/- 5 % durante 36 h (norma ASTM-638D) antes de practicar los ensayos. Los valores promedios del módulo elástico, resistencia a la tensión, elongación a la fractura y esfuerzo de cedencia fue el resultado del promedio de al menos cinco ensayos para cada formulación.

3.8.8. Calorimetría diferencial de barrido.

Las propiedades térmicas de las muestras se midieron usando un calorímetro diferencial de barrido PERKIN-ELMER DSC-7, utilizando charolas de aluminio para muestras sólidas. Todas las pruebas se realizaron en una atmósfera de nitrógeno; el peso promedio de las muestras fue de 6 mg. Se realizaron dos corridas (se reporta la segunda), la primera fue con el fin de eliminar el historial térmico del material. El análisis se realizó con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y de enfriamiento de 50 °C/min, en el intervalo de 50-240 °C para los nanocompuestos con Nylon 6 y de 50-200 °C para las de PP. El porcentaje de cristalinidad X_c se calculó mediante la ecuación 3.6.

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0 \lambda_c} \quad (3.7)$$

donde λ_c corresponde a la fracción de polímero en la mezcla, ΔH_c corresponde a la entalpia de fusión medida (obtenida del área bajo la curva del pico de fusión del termograma), ΔH_c^0 corresponde a la entalpia de fusión del polímero 100% cristalino reportada en la literatura (209 J/g para PA-6 y de 190.6 J/g para PP [83]).

3.8.9. Reología.

El análisis reológico se llevó a cabo en un reómetro Tantec 2000 plus micro con geometría de platos paralelos. Para los ensayos dinámicos se realizó un barrido de frecuencias de 0.1 a 400 rad/s. La temperatura ambiental del reómetro fue de 240 °C para los nancompuestos de Nylon 6 y 190 °C para los de PP/PP-g-AM/Pal. Se cortaron discos de 25 mm de ancho y 1 mm de espesor de cada uno de los formulados obtenidos en el extrusor modular. Cada ensayo se realizó por triplicado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Modificación superficial de la paligorskita.

Se llevó a cabo la modificación superficial con el objetivo de cambiar el carácter hidrofílico de la paligorskita para promover su compatibilidad con los polímeros como el PP y el Nylon 6 [84].

Pal fue modificada superficialmente con un agente de acoplamiento tipo silano: el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Este silano, contiene una cadena hidrocarbonada que termina en una amina primaria y tres grupos metoxi reactivos. Los grupos metoxi pueden comenzar la reacción de injerto de la molécula del silano ($\text{Si}-\text{OH}$) con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la paligorskita [85].

La paligorskita tiene cuatro moléculas de agua coordinada y dos moléculas de hidroxilo [85], siendo éstas últimas los posibles sitios de anclaje de las moléculas del silano. Las principales reacciones de los organosilanos son la hidrólisis y la condensación (Figura 4.1). La hidrólisis se da por la reacción de los grupos alcoxi con moléculas de H_2O que generan un silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) y una molécula de alcohol. La condensación consta de la reacción entre los grupos hidroxilo de dos moléculas de silano generando un enlace covalente entre ellas y liberando una molécula de H_2O . Esta reacción puede ocurrir entre los OH de los organosilanos y los OH presentes en la superficie a modificar (Figura 4.1-a), o entre dos moléculas del silano (figura 4.1-b). No es deseable que el enlace covalente se genere entre dos moléculas del silano debido a que promovería la polimerización del mismo [85, 86].

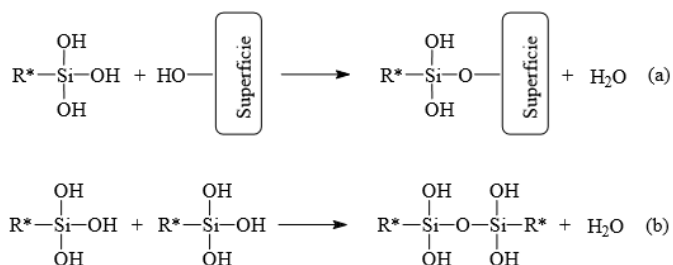


Figura 4.1. Reacción de condensación, a) entre el silano y una superficie, b) entre moléculas del silano [85].

Por otra parte, se llevó a cabo la reacción de intercambio catiónico entre las moléculas del surfactante y los cationes existentes en la superficie de Pal. Las sales de amonio y fosonio cuaternario se han empleado para modificar la polaridad superficial de la paligorskita transformándola en una arcilla parcialmente hidrofóbica debido a las cadenas hidrocarbonadas de los grupos alquílicos de estos compuestos [79, 87-88]. Las moléculas del surfactante desplazan mediante reacciones de intercambio catiónico a los cationes naturales presentes en la superficie de la paligorskita (figura 4.2.) [89]. Un parámetro importante en la modificación de arcillas con surfactantes es el valor de CIC; en este caso, se determinó este valor para Pal resultando ser 26.2 meq/100 g el cual es consistente con los valores reportados en la literatura [16, 22].

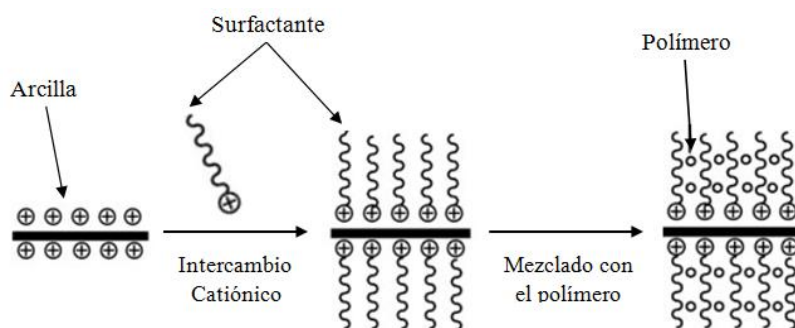


Figura 4.2. Mecanismo de intercambio catiónico entre moléculas del surfactante y cationes de la superficie de la paligorskita [79].

4.2. Caracterización de la paligorskita.

4.2.1. Análisis morfológico.

Las micrografías MEB de paligorskita prístina y purificada se ilustran en la figura 4.3, donde se observan estructuras fibrilares de la Pal dispuestas en forma de entretejido (figura 4.3-a). También, se observan impurezas (figura 4.3-a) las cuales no forman parte de la estructura cristalina de la arcilla, pudiendo ser carbonato de calcio del mineral de Pal. La figura 4.3-b muestra la estructura fibrilar de la paligorskita purificada con diámetros alrededor de los 40 nanómetros y longitudes de 1.28 micrómetros (promedio de mediciones sobre 30 fibras hechas con el programa *Image J*).

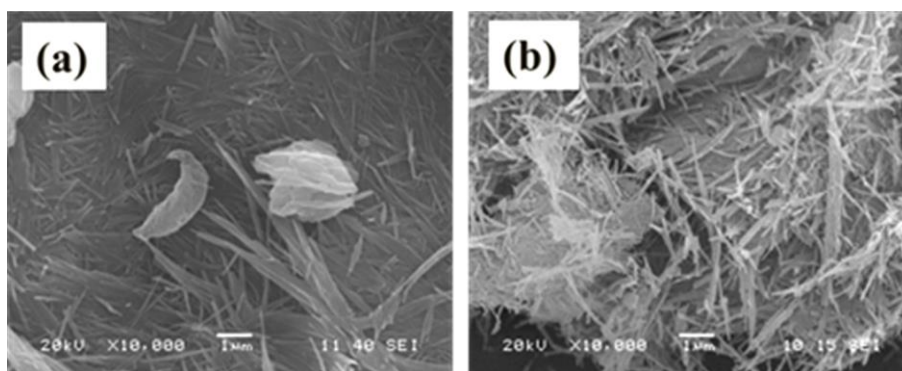


Figura 4.3. Micrografías del MEB de paligorskita: a) prístina y b) purificada.

En la figura 4.4 se muestran fotografías de MEB de paligorskita purificada, modificadas con silano y con el surfactante de fosfonio a dos diferentes magnificaciones. En las figuras 4.4-a se ilustra las micrografías de la paligorskita purificada. Se observa que no ocurrieron cambios significativos en la morfología de este tipo de Pal. Sin embargo, se encuentran grandes aglomerados de las fibras. La aglomeración se debe posiblemente a interacciones van der Waals entre las fibras de la Pal [79]. En las figuras 4.4-b se muestran fotografías de la paligorskita modificada con silano; a diferencia de la Pal sin modificar se observan menos aglomerados y más fibras libres, lo que es indicativo de que las interacciones entre las mismas se debilitaron después de la reacción con el silano. Finalmente, en las figura 4.4-c se ilustran micrografías por MEB de la arcilla modificada con el surfactante, donde se observan fibras

más libres debido posiblemente, a que las interacciones entre las mismas también ha disminuido debido a la presencia de las cadenas alquílicas del surfactante en la superficie de la paligorskita.

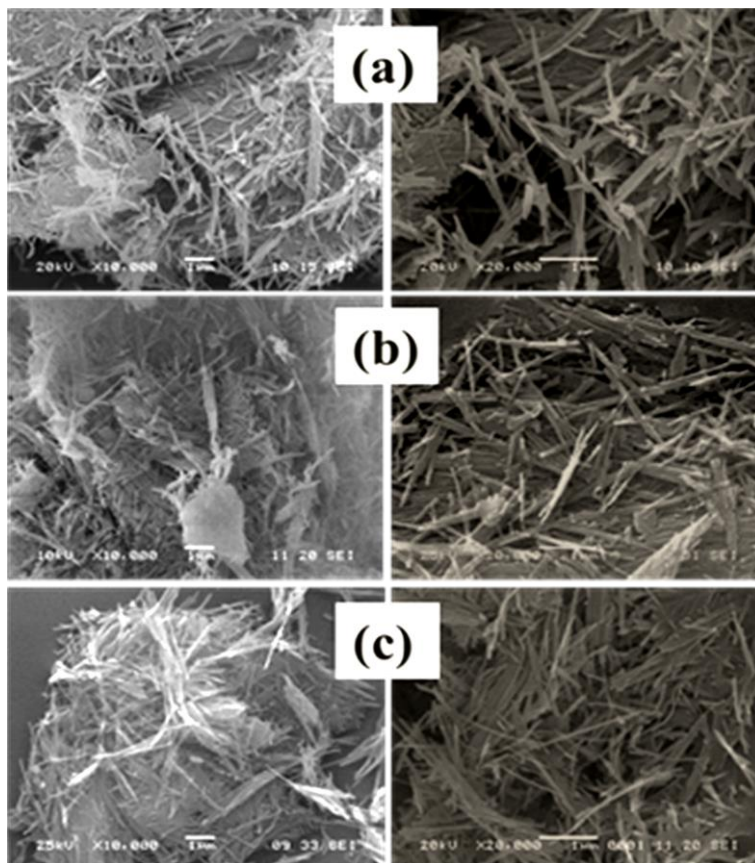
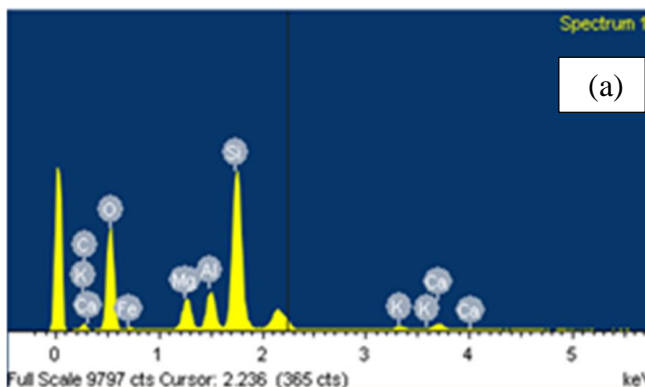


Figura 4.4. Micrografías por MEB de paligorskita a diferentes magnificaciones. De izquierda a derecha: a) purificada, b) tratada con silano, y c) modificada con HDTBP.

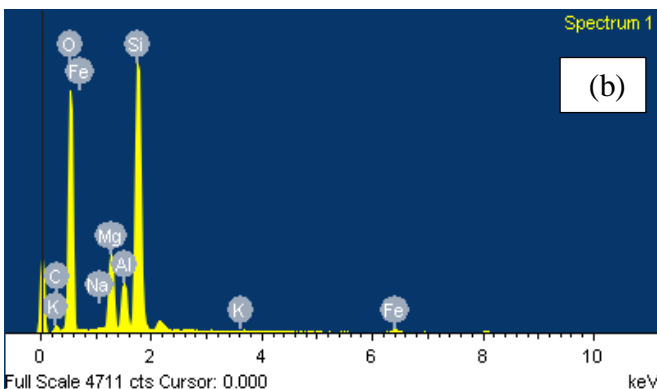
El análisis elemental EDX y la composición química de Pal prístina, purificada, silanizada y modificada con surfactante se ilustran en las figuras 4.5. El EDX demostró que la paligorskita natural (figura 4.5-a) presentó un 50.86 % de oxígeno, 23.17 % de Silicio y 11.24 % de carbono. Se observan también elementos como el Mg, Al, Ca y Fe en menor porcentaje. El EDX de la arcilla purificada (figura 4.5-b) no muestra la presencia de Ca, por lo que se deduce que fue removido durante el proceso de purificación y activación ácida. Existe un pico de Nitrógeno en el espectro de Pal silanizada (figura 4.5-c) el cual no aparece en el de Pal

purificada lo cual verifica el injerto de grupos amino en este tipo de Pal. Por otra parte, en el espectro de Pal con surfactante (figura 4.5-d) aparece un pequeño pico de fósforo (el cual no aparece en el EDX de Pal purificada) así como un incremento en el contenido de carbono lo que comprueba el injerto de las moléculas del surfactante sobre la superficie de Pal.

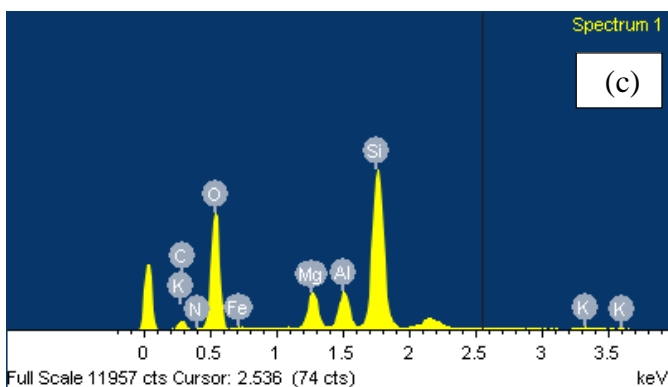
Elemento	% en peso	% atómico
C K	11.24	17.26
O K	50.86	58.63
Mg K	4.75	3.60
Al K	4.92	3.37
Si K	23.17	15.21
K K	0.65	0.31
Ca K	1.27	0.58
Fe K	3.13	1.03
Total	100.00	



Elemento	% en peso	% atómico
C K	8.01	12.21
O K	55.80	63.83
Mg K	6.66	5.02
Al K	4.04	2.74
Si K	23.87	15.58
K K	0.20	0.09
Fe K	1.30	0.43
Total	100.00	



Elemento	% en peso	% atómico
C K	10.81	16.13
N K	3.68	4.71
O K	51.01	57.14
Mg K	4.76	3.51
Al K	4.06	2.70
Si K	23.74	15.17
K K	0.21	0.09
Fe K	1.74	0.56
Total	100.00	



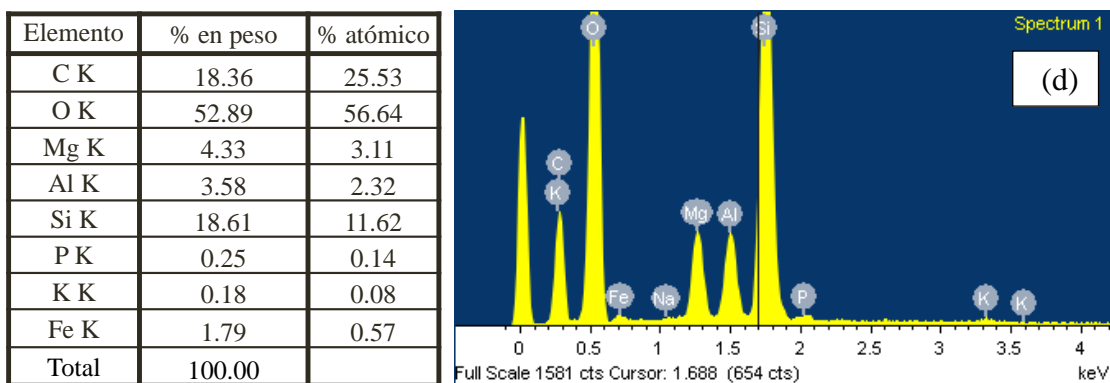


Figura 4.5. Análisis elemental ED-X y composición química de Pal: a) prístina, b) purificada, c) silanizada y d) modificada con surfactante.

4.2.2. Estructura cristalina.

En la figura 4.6 se observa los patrones de difracción de rayos X de los tres tipos de paligorskita. El pico $2\theta = 8.3^\circ$ corresponde a una espacio basal entre los planos (110) de 1.04 nm de la red cristalina de la arcilla [48, 90]. Los picos en 13.62, 16.36, 19.78, 20.80, 26.6, 28.2 y 35.4° corresponden a la difracción primaria en los planos Si-O-Si (200), (130), (040), (121), (400), (231) y (161) de la estructura cristalina de la arcilla [48, 45 y 91]. Debido a que no se observa algún cambio en los picos característicos de estos planos se puede mencionar que la purificación y modificación superficial de la arcilla no modificó su estructura cristalina [50, 92]. El difractograma de la paligorskita coincide con el reportado por American Mineralogist Crystal Structure Database [93].

4.2.3. FTIR.

La figura 4.7 muestra el espectro de infrarrojo de la paligorskita purificada. La banda en 3615 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces Mg-OH di-octaédrico [94]. A 3547 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con Al y Mg [94]. La región pronunciada en 3400 cm^{-1} corresponde a vibraciones

de estiramiento de enlaces del agua absorbida y zeolítica (agua absorbida en los canales internos) [85]. La banda en 1650 cm^{-1} corresponde a la flexión en los enlaces OH del agua coordinada, absorbida y zeolítica [95], así como la banda de baja intensidad en 1450 cm^{-1} es debida a la flexión de los OH del agua estructural y zeolítica [92].

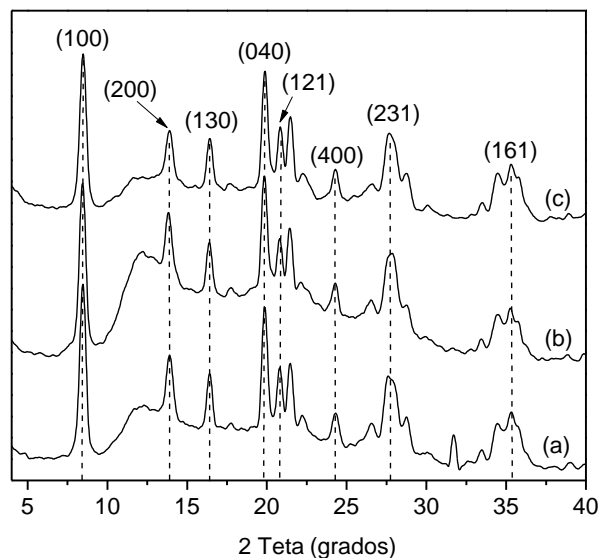


Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X. a) paligorskita, b) paligorskita silanizada, c) paligorskita con surfactante.

Las bandas en 1194 y 1034 cm^{-1} corresponden a enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si, y la de 987 cm^{-1} se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O [94]. La de 912 cm^{-1} se debe a la flexión en enlaces Al-Al-OH y la de 647 cm^{-1} corresponde a enlaces de estiramiento del agua coordinada con Mg [95]. La banda en 509 cm^{-1} corresponde a la deformación de enlaces Si-O octaédricos, la de 481 cm^{-1} corresponde a la flexión paralela al plano de enlaces Si-O y la de 442 cm^{-1} a la rotación de enlaces del Mg coordinado con seis oxígenos [74].

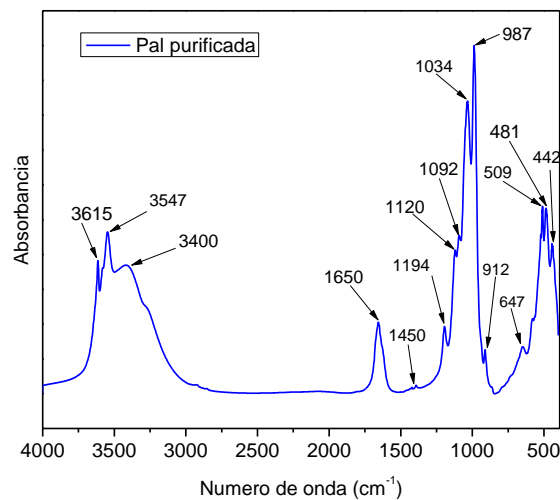


Figura 4.7. Espectro de infrarrojo de paligorskita purificada.

En la figura 4.8 se muestran espectros de infrarrojo de muestras de arcilla purificada y tratada con silano. Se observan vibraciones en 2936 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de enlaces C-H en las moléculas del organosilano [21, 96]. El pico en 1650 cm^{-1} corresponde a la flexión en enlaces OH del agua coordinada, absorbida y zeolítica, el cual enmascara a la vibración de los enlaces de grupos amino del silano en 1608 cm^{-1} . En los picos de 1495 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} aparece una banda asociada a la flexión simétrica N-H debida a los grupos amino del silano injertado en la arcilla [85]. La aparición de los picos en 2936 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} coinciden con el espectro de infrarrojo del APTMS [80]. La aparición de la banda asociada a vibraciones de grupos N-H, indican que los grupos aminos del silano se injertaron en la superficie de Pal.

La figura 4.9 ilustra los espectros de infrarrojo de la paligorskita purificada y la modificada con el surfactante de fosfonio. Se puede observar los picos en 2926 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente, de los grupos CH_2 de las cadenas alquílicas del surfactante [28, 79].

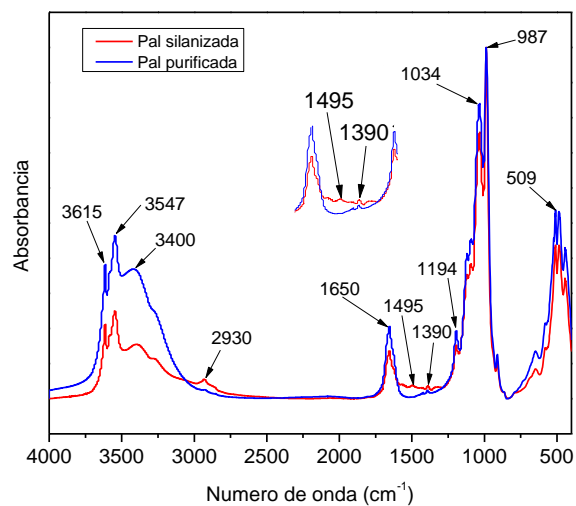


Figura 4.8. Espectros de absorbancia de infrarrojo de Pal silanizada y purificada.

La banda en 1470 cm^{-1} corresponde a la vibración de enlaces C-P del surfactante [80]. Estos resultados indican que se llevó a cabo el intercambio catiónico con los cationes existentes en la superficie de Pal.

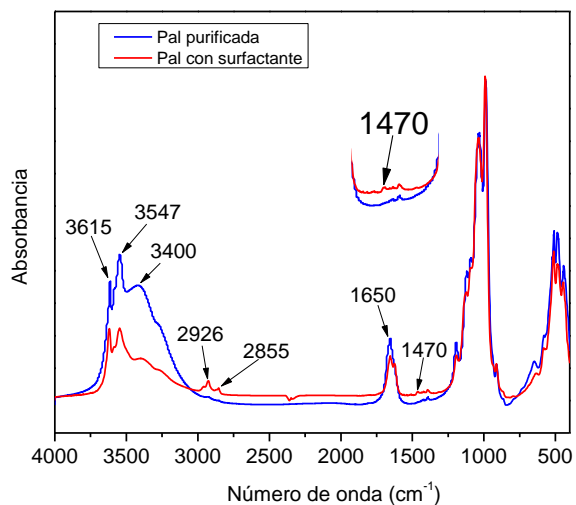


Figura 4.9. Espectros de absorbancia de infrarrojo de Pal modificada con el surfactante y Pal purificada.

4.2.4. Análisis por XPS.

Se caracterizó por XPS la paligorskita silanizada con el objetivo de verificar los posibles mecanismos en que se encuentran injertadas las moléculas del silano sobre la superficie de la arcilla. En la figura 4.10 se ilustra el espectro completo de XPS, donde se observan los elementos presentes en la superficie de la arcilla silanizada y sus estados de enlace. Se observan picos correspondientes a Al 2p (73 eV), Si 2p (102 eV), C 1s (285 eV) y O 1s (532 eV), Fe 2p (713 eV), O Auger (978 eV) que corresponde a picos de rayos X inducidos por emisiones de transiciones Auger [96] y Mg 1s (1304 eV) [92, 97]. La aparición de un pico alrededor de 400 eV se le puede atribuir al nitrógeno de los grupos amino del silano en la arcilla [92].

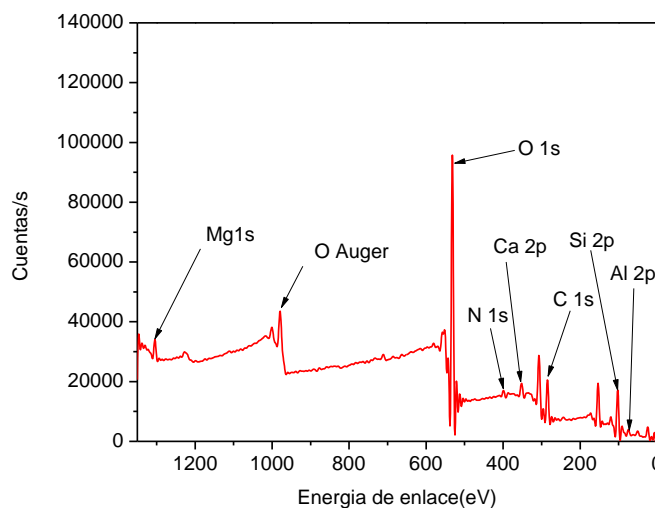


Figura 4.10. Espectro XPS de paligorskita silanizada.

En la figura 4.11 se muestra la deconvolución del pico N 1s realizada con el software Peakfit®. El pico con un valor máximo en 399.8 eV, corresponde a la energía de enlaces N-H atribuibles a grupos amino NH_2 libres del silano (el área corresponde al 49 %). El pico con un máximo en 401.88 eV, se atribuye a la energía de enlace de aminas protonadas NH_3^+ (correspondiendo al 51 %) [92]. Los resultados indican que existen dos posibles mecanismos de injerto de silano en la superficie de Pal.

Se ha reportado el posible mecanismo de interacción entre la superficie de la arcilla y las moléculas de grupos amino del silano (figura 4.12) [92]. En ese caso, el grupo amino del aminopropil trietoxi silano (APTS) puede interaccionar con los grupos hidroxilo sobre la superficie de la arcilla formando puentes de hidrógeno (figura 4.12-a). También, es posible que la amina pueda formar un enlace iónico con dichos hidroxilos (figura 4.12-b). Las moléculas unidas mediante enlaces de hidrógeno (figura 4.12-c) pueden catalizar la condensación del silanol y formar un enlace covalente siloxano con el oxígeno presente en la superficie de la arcilla (figura 4.12-d). Debido a esta condensación, los grupos amino pierden la interacción con la superficie de la arcilla y se alejan de ella (figura 4.12-d).

Al existir grupos amino libres al final de la cadena hidrocarbonada de la molécula del silano [52], es posible que habrá una mejor interacción de las cadenas poliméricas con las fibras del silicato durante el mezclado en fundido con materiales termoplásticos.

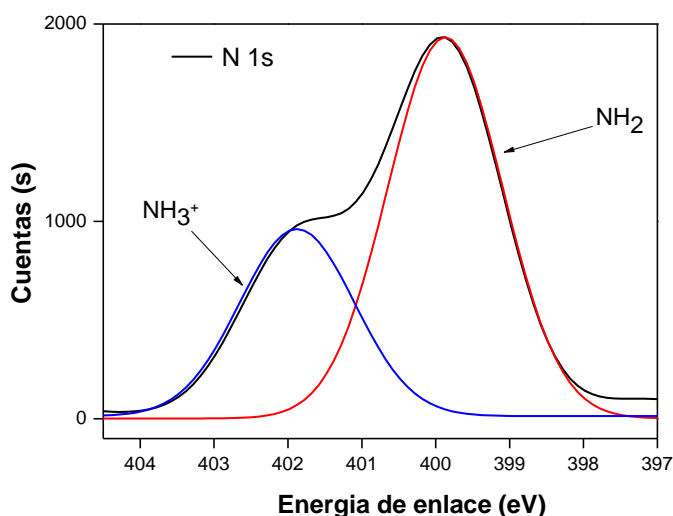


Figura 4.11. Espectro de alta resolución por XPS del pico N 1s en la paligorskita silanizada.

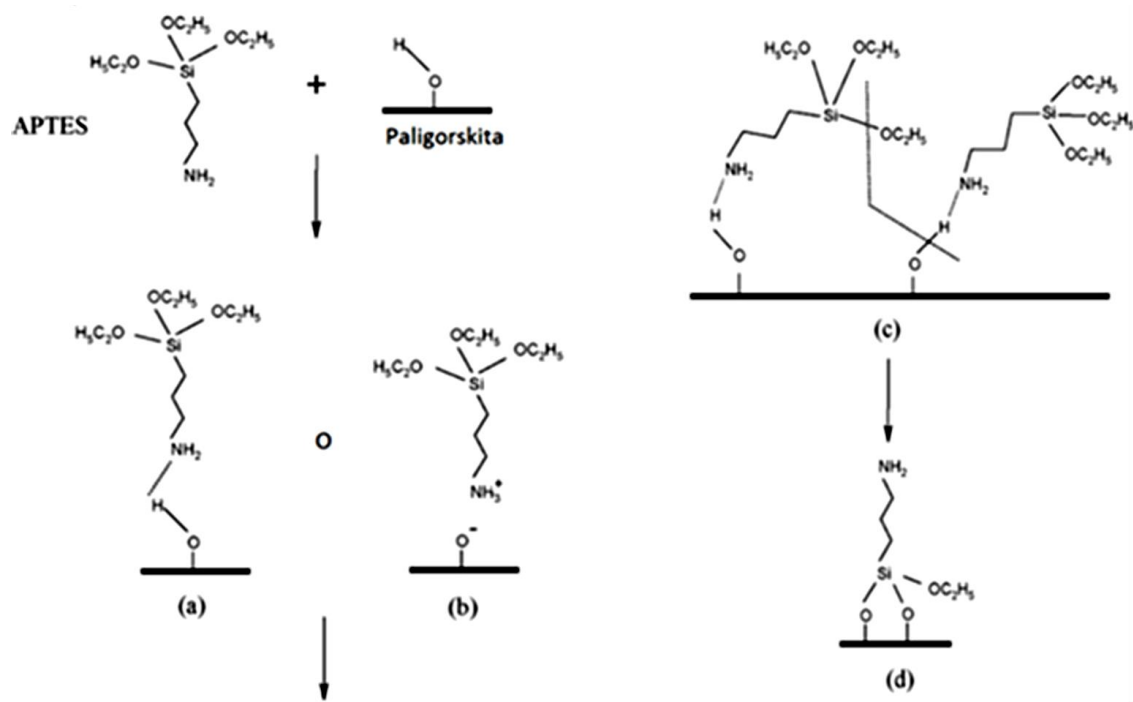


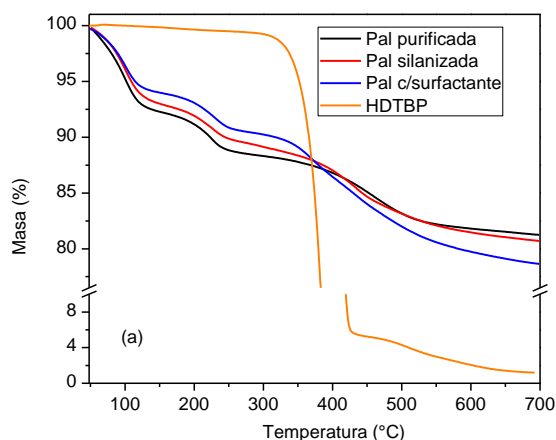
Figura 4.12. Tipos de interacciones entre moléculas de APTES y la superficie de la paligorskita. a) Enlace de hidrógeno, b) transferencia protónica, c) condensación del silicio, b) molécula de amina posicionada lejos de la superficie de la paligorskita [92].

4.2.5. Análisis de la estabilidad térmica.

Se realizó este estudio por dos razones: para determinar la estabilidad térmica del agente silano y el surfactante anclados en la superficie de Pal, y determinar el porcentaje de injerto de estos agentes modificantes. La figura 4.13 muestra los termogramas de TGA y la primera derivada de los termogramas correspondientes a la paligorskita purificada y las modificadas, se incluye también el termograma del surfactante (HDTBPBr). En el termograma de la paligorskita purificada (Figura 4.13-a) se distinguen tres etapas principales de pérdida de masa: en la primera (entre 50°C y 140°C) la paligorskita pierde alrededor de 6.5 % de su masa correspondiente al agua absorbida y zeolítica. En la segunda (entre 140°C y 270°C) se produce una disminución en la masa debido a la pérdida de 5 % en peso del agua coordinada. Finalmente, la tercera etapa (entre 320 °C y 570 °C) corresponde a la pérdida del 7 % de la masa debido a la deshidroxilación de la estructura cristalina de la paligorskita [21].

Por otro lado, el termograma de la paligorskita silanizada muestra una menor pérdida de masa en la región correspondiente donde Pal pierde el agua absorbida y zeolítica en comparación con la paligorskita purificada. Esta diferencia en disminución de masa es debida a que las moléculas de silano injertadas en la superficie de la arcilla reducen la adsorción de la humedad. En la figura 4.13-b se muestra un pico de descomposición entre 250 °C a 454 °C asociado a la descomposición de las moléculas del silano. Se estimó el contenido de silano mediante la sustracción de las derivadas de los termogramas e integrado sobre el intervalo mencionado; así, el contenido de silano calculado fue de un 1.7 % en peso.

El termograma del HTBPBr (figura 4.13-a) indica que la descomposición del surfactante ocurre en una sola etapa alrededor de 406 °C. Los termogramas de la paligorskita modificada indican que su descomposición térmica ocurre en varias etapas asociadas a la pérdida de agua y materia orgánica. La adición del surfactante a la paligorskita redujo su capacidad de adsorción de agua como en el caso anterior. En la curva de DTGA correspondiente a la paligorskita modificada con surfactante (figura 4.13-b) se observa un pico de pérdida de masa en el intervalo de temperatura similar al del surfactante puro [28]. Sustrayendo el DTGA de la paligorskita modificada al DTGA de la paligorskita purificada e integrando la diferencia de las curvas antes mencionado el porcentaje calculado de surfactante en la paligorskita fue de 3.08 % en peso.



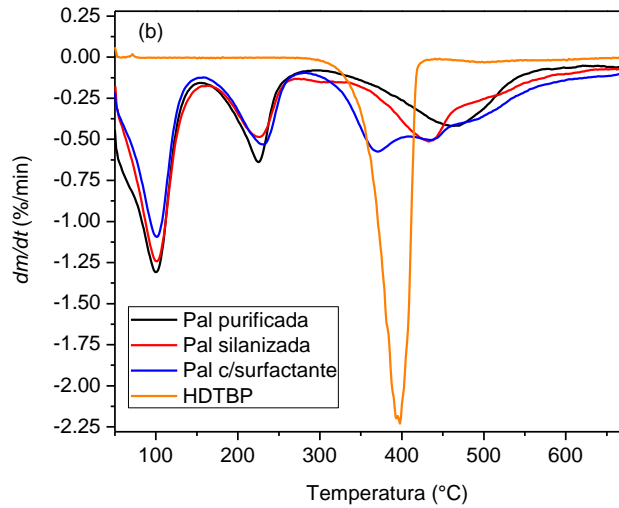


Figura 4.13. Pal purificada, silanizada y modificada con surfactante, a) TGA y b) DTGA.

La cantidad de surfactante adsorbido en la superficie de paligorskita (en relación a la CIC) se puede calcular a partir de la ecuación empleada por Xi *et al.* [79]:

$$x = \frac{m \times S \times 10^{-2} \times 100}{(M-y) \times m \times (100-S) \times 10^{-2} \times CIC_{Paligorskita}} \quad (4.1)$$

donde X es el porcentaje de la CIC ocupado por el surfactante, m la masa de la paligorskita en gramos, S el porcentaje de pérdida de masa en la arcilla debida al surfactante obtenido por TGA, M el peso molecular del surfactante (en g/mol), $y=80$, considerando que fueron eliminados los iones Br del surfactante (el peso molecular del ion Br es 80 g/mol)

Los cálculos indican que la cantidad de surfactante adsorbido fue de 28 % de la CIC (la paligorskita tiene una CIC igual a 26.2 meq/100g). La incompleta adsorción del surfactante se puede explicar por el efecto estérico de las moléculas del mismo. Basándose en la longitud y ángulos de enlace [98], las dimensiones teóricas de una molécula del HDTBP son aproximadamente de 35.5 Å x 26.9 Å x 24.2 Å, las cuales son mayores a las dimensiones aproximadas de los canales zeolíticos en la paligorskita (4 a 6 Å) [88]. Entonces, las

moléculas del surfactante se unen sólo a la superficie externa de la paligorskita, como se esperaba.

La estabilidad térmica de las paligorskitas modificadas (en el rango entre 250 y 400 °C), las hace susceptibles para ser empleadas como nanorefuerzos de materiales termoplásticos como el polipropileno y las poliamidas que se procesan a temperaturas entre los 200 y 270 °C [52, 55]. Adicionalmente, se ha reportado que los surfactantes de fosfonio producen organoarcillas (a base de montmorillonita) térmicamente estables [99-101].

4.2.6. Energía superficial.

Se determinó la energía superficial de las paligorskitas mediante el ángulo de contacto de gotas yacentes sobre tabletas de las mismas. Se ha reportado que la rugosidad la superficie sobre la cual se depositan las gotas de líquidos para la determinación de la energía superficial tiene un efecto importante en la variabilidad de la medición de ángulo de contacto. Por ejemplo, Ponsonnet *et al.* [102] obtuvieron rugosidades promedio (Ra) de 15 nm en sustratos pulidos de aleaciones de titanio-níquel. Reportan que este valor no tuvo influencia significativa en mediciones de ángulo de contacto empleando gotas sésiles de agua, formamida y diyodometano. Uribe [103] reportó valores de Ra menores a 500 nm en pastillas de montmorillonita (modificada con sales de fosfonio), donde los valores medidos de ángulo de contacto en dichas pastillas no se vieron afectados por la rugosidad. En el trabajo de Meiron *et al.* [104] se reportó que para rugosidades promedio de 1,300 nm en superficies de vidrio, los valores medidos de ángulo de contacto no tuvieron una variación significativa empleando gotas de agua destilada y etilenglicol. Por otro lado, Rogers *et al.* [105] obtuvieron valores con Ra de 10 μm , en pastillas de montmorillonita prístina y de 7 μm para montmorillonita modificada con sales de amonio respectivamente; reportando que dichos valores de Ra no produjeron un efecto sobre la medición de ángulo de contacto. Contrariamente, Kubiak *et al.* [106] reportaron que para valores de Ra arriba de 10 μm obtuvieron una marcada variación en la medición de ángulo de contacto con agua destilada sobre superficies de aleaciones de aluminio, titanio, acero, polimetilmetacrilato y mica.

En la figura 4.14 se ilustran imágenes 3-D de las superficies de las pastillas analizadas, las cuales fueron obtenidas mediante compresión utilizando un pastillador de KBr a temperatura ambiente. En la tabla 4.1 se muestran los valores de la rugosidad promedio Ra , la altura máxima $R_{máx}$ y el promedio cuadrático Rq de mediciones de rugosidad en cinco puntos diferentes de la pastilla de paligorskita. La superficie en la paligorskita silanizada presenta el valor más bajo de Ra indicando que este material tiene una mayor compactación de las nanofibras durante el tiempo de prensado en comparación de la paligorskita purificada y la modificada con surfactante [106]. El valor más alto de Ra correspondiente a la superficie de la paligorskita purificada puede deberse a que presenta grandes aglomerados de nanofibras a comparación de los otros dos tipos de arcilla. R_{max} y Rq presentan la misma tendencia, la paligorskita silanizada presenta los valores más bajos mientras que la paligorskita purificada los más altos. Las Ra obtenidas en las superficies de las pastillas se encuentran por debajo de los 100 nm lo indica que la rugosidad no tendría un efecto considerable en las mediciones de ángulo de contacto.

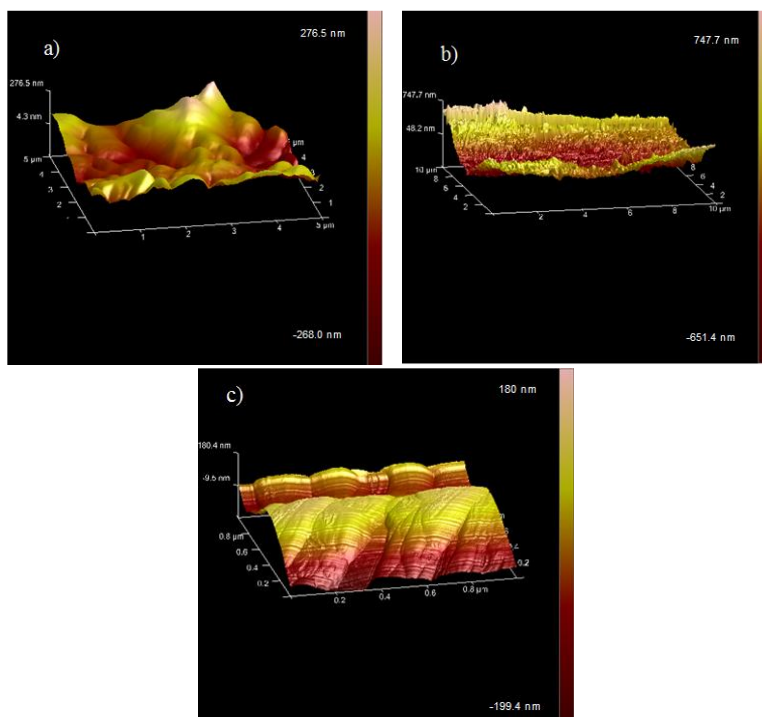


Figura 4.14. Imagen 3-D obtenidas por AFM de las superficies de pastillas de paligorskita a) purificada, b) silanizada y c) modificada con surfactante.

Tabla 4.1. Valores de Ra , $R_{m\acute{a}x}$ y Rq de la superficie de pastillas de la paligorskita.

Tipo de paligorskita	Ra (nm)	$R_{m\acute{a}x}$ (nm)	Rq (nm)
Purificada	62.6±2.56	486±39.8	78.7±8.4
Silanizada	22.6±5.23	178±75	27.9±6.9
Modificada con surfactante	58.0±5.4	302±28.2	67.1±6.27

La energía superficial de las paligorskitas se calculó con el ángulo de contacto de gotas de líquidos depositadas sobre la superficie de las tabletas mencionadas anteriormente. Se utilizó la aproximación de Fowkes para el cálculo de la energía superficial, la cual está basada en la interpretación geométrica para la energía libre interfacial γ_{sl} en términos de sus componentes polar y dispersiva.

Primero, se determinó la energía superficial de los polímeros empleados en este trabajo a temperatura ambiente a manera de calibración del procedimiento empleado. En las figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 se muestran las gotas yacentes de los líquidos utilizados para la medición de ángulos de contacto para los polímeros utilizados: Nylon 6, PP, PP-g-AM, y PP/PP-g-AM, respectivamente. En la tabla 4.2 se muestran los valores de los ángulos de contacto obtenidos de las imágenes correspondientes. El Nylon 6 presentó el valor más bajo de ángulo de contacto con agua destilada en comparación con los otros materiales, debido a los grupos polares presentes en el mismo [107]. El PP produjo ángulos de contacto mayores a 80° con líquidos polares como el agua destilada y el glicerol y ángulos de contacto menores a 50 °C con diiodometano debido a la naturaleza no polar del PP [108]. Por otro lado, el PP-g-AM exhibe valores menores a los 66° de ángulo de contacto para disolventes polares en comparación con el PP debido a los grupos polares del anhídrido maléico [108]. El decremento en el valor de ángulo de contacto de la mezcla PP/PP-g-AM al 5% se debe a la contribución polar de los grupos maleados injertados en las cadenas del PP [108].

Tabla 4.2. Resultados de la medición de ángulo de contacto para los materiales poliméricos.

Material	Nylon 6 (θ°)	PP (θ°)	PP-g-AM (θ°)	PP/PP-g-AM 5% p/p (θ°)
Agua destilada	58.38±1.60	82.35±0.44	65.66±1.85	82.02±0.31
Glicerol	63.62±1.22	82.22±0.55	60.58±1.72	60.41±1.53
Etilenglicol	52.20±1.28	60.55±0.43	49.29±1.71	45.92±1.24
Diiodometano	38.75±0.73	45.14±1.32	40.75±1.98	36.40±1.13

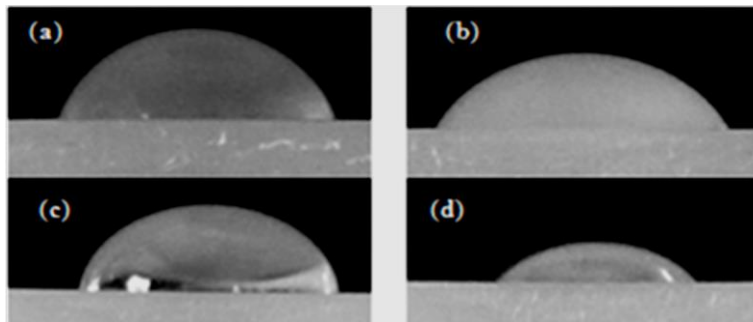


Figura 4.15. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre Nylon 6: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.

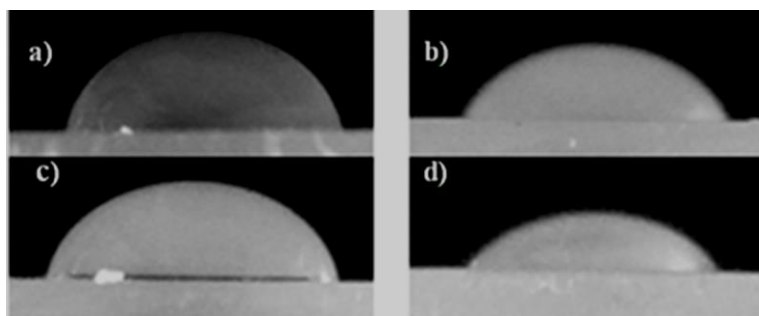


Figura 4.16. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre PP polipropileno: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.

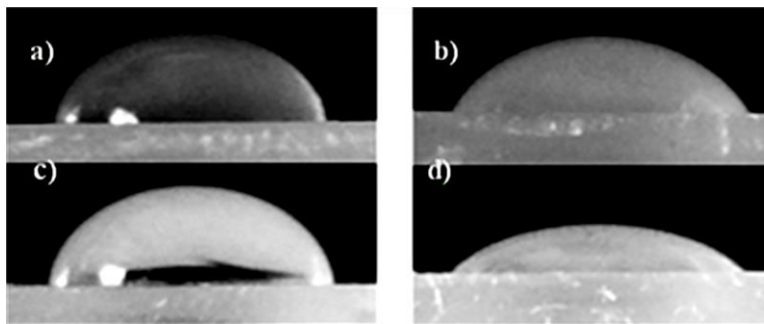


Figura 4.17. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre PP-g-AM: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.

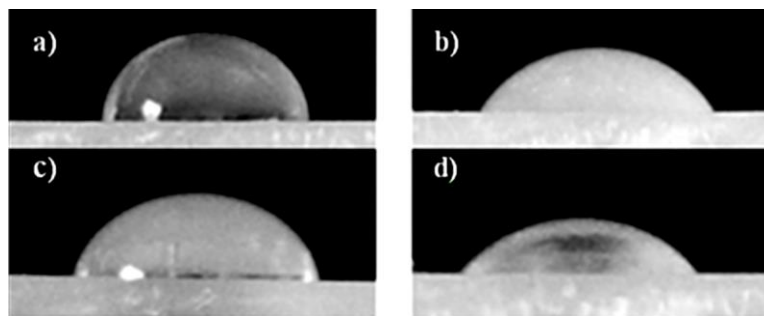


Figura 4.18. Gotas depositadas para la medición de ángulo de contacto sobre PP/PP-g-AM: a) agua destilada, b) etilenglicol, c) glicerol, d) diiodometano.

En la tabla 4.3, se muestra los valores de las componentes polar y dispersiva de los cuatro líquidos empleados en el experimento de gota yacente.

Tabla 4.3. Tensión superficial de los tres líquidos empleados en la medición de ángulo de contacto [109].

Líquido	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ_{Total} (mJ/m ²)
Agua destilada	21.8	51.0	72.8
Glicerol	37.4	26.0	63.0
Diiodometano	50.4	0.4	50.8
Etilenglicol	29.0	19.0	48.0

En la figura 4.19 se muestra la aproximación de Fowkes, donde las líneas son los ajustes lineales cuya intersección con el eje y corresponde a la componente dispersiva y la pendiente a la componente polar de las energías superficiales de los polímeros. En la tabla 4.4 se observa que la componente polar de la γ del Nylon 6 es mayor a la del PP debido a la composición química de este material. En el caso del polipropileno injertado con anhídrido maléico, la componente polar también es mayor a la del PP debido a los grupos polares del anhídrido maléico [110]. La adición del polipropileno injertado con anhídrido maléico (al 5 % p/p) no modificó de manera significativa el valor de la componente polar de γ del PP. El valor de la energía superficial reportado en la literatura para el Nylon 6 es de 40 mJ/m² [111] y para el PP es de 30 mJ/m² [112], los valores obtenidos son comparables a los reportados en la literatura. Se ha reportado valores cercanos a los obtenidos experimentalmente para PP-g-AM (33.7 mJ/m² [113]) y para el PP/PP-g-AM al 5 % peso (31 mJ/m² [108]), las diferencias son atribuibles al peso molecular de los polímeros y al grado de injerto del anhídrido maléico.

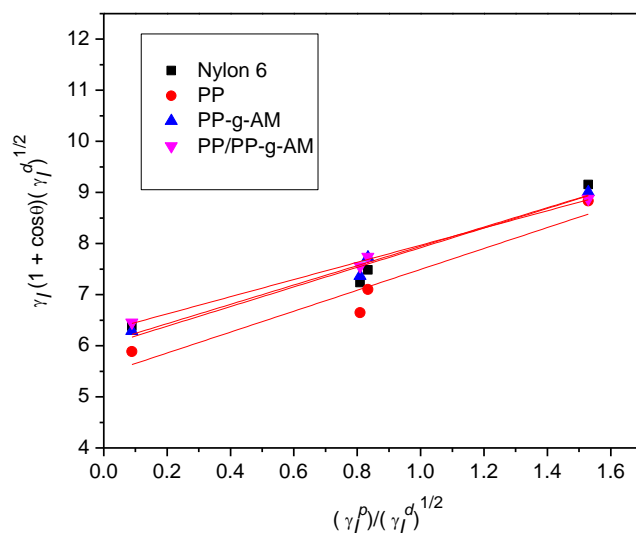


Figura 4.19. Gráfica de $\gamma_l(1 + \cos\theta)(\gamma_l^d)^{1/2}$ contra $(\gamma_l^p / (\gamma_l^d)^{1/2})^{1/2}$.

Tabla 4.4. Valores de la energía superficial y sus componentes de los polímeros empleando la aproximación geométrica de Fowkes.

Material	$(\gamma^d)^{1/2}$ (mJ/m ²) ^{1/2}	$(\gamma^p)^{1/2}$ (mJ/m ²) ^{1/2}	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	r^2	γ_{Total} (mJ/m ²)
Nylon-6	5.25	3.86	27.52	14.90	0.9232	42.54±0.36
PP	5.43	1.84	29.52	3.39	0.9114	33.09±0.27
PP-g-AM	5.54	3.29	30.64	10.85	0.9734	41.84±0.83
PP/PP-g-AM	6.39	1.64	40.83	2.69	0.9939	43.51±0.75

En la figura 4.20 se muestran imágenes representativas de las gotas yacentes en la superficie de paligorskita purificada. Se observa un ángulo de contacto menor a 9° entre la gota de agua y la superficie de la paligorskita purificada (figura 4.21-a). La gota de etilenglicol produjo ángulos mayores a 14° (figura 4.21-d) y la de diiodometano ángulos cercanos a 9° (figura 4.20-c); la gota de glicerol formó un ángulo de contacto mayor a 34° (figura 4.20-b) posiblemente debido a que tiene mayor viscosidad que los líquidos anteriores [115].

En la figura 4.21 y 4.22 se observa la forma de las gotas depositadas sobre la superficie de la paligorskita silanizada y modificada con surfactante respectivamente. Los ángulos de contacto en la paligorskita silanizada se encuentra entre 13° y 38° para líquidos polares (figuras, 4.21-a, 4.21-b y 4.21-d); es posible que las moléculas del silano impartan un ligero carácter hidrofóbico a la paligorskita. La gota de diiodometano (figura 4.21-c) presenta un valor de ángulo de contacto más bajo en comparación con el etilenglicol y glicerol debido posiblemente al carácter apolar de este líquido. La paligorskita modificada con surfactante presenta un mayor ángulo de contacto con líquidos como el agua destilada, el glicerol y el etilenglicol (figura 4.22-a, 4.22-b y 4.22-d) en comparación con la paligorskita silanizada. Esto posiblemente se deba al mayor número de grupos metileno en la molécula del surfactante [116] sobre la superficie de la paligorskita. El ángulo de contacto para el diiodometano (figura 4.22-c) fue menor en la arcilla con surfactante en comparación de la

arcilla silanizada, lo que puede deberse al mayor número de cadenas hidrocarbonadas del surfactante.

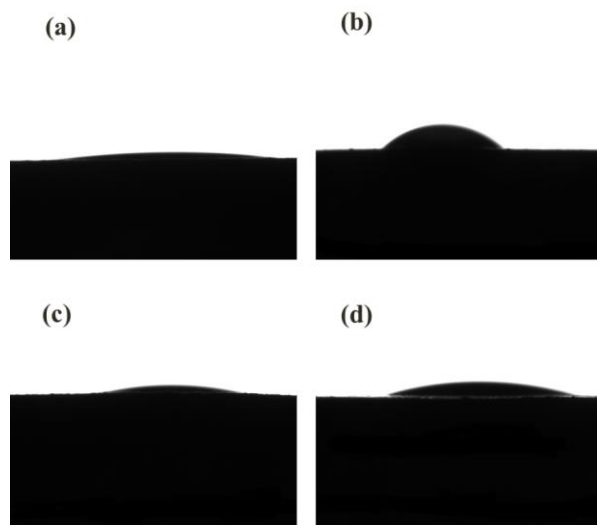


Figura 4.20. Gotas depositadas en la superficie de paligorskita purificada :a) agua destilada, b) glicerol, c) diiodometano, d) etilenglicol.

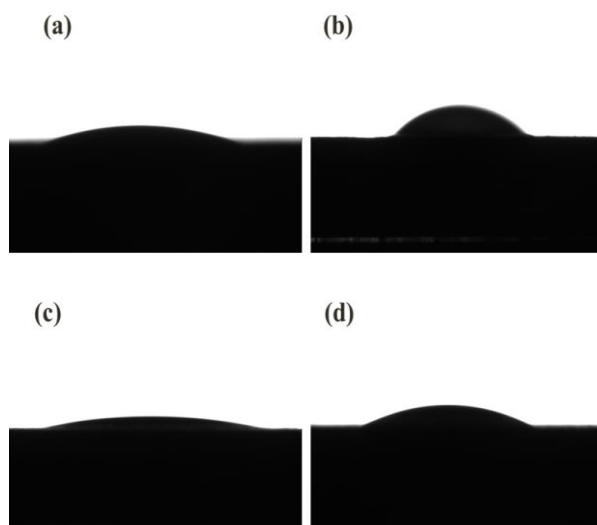


Figura 4.21. Gotas depositadas sobre paligorskita silanizada: a) agua destilada, b) glicerol, c) diiodometano, d) etilenglicol.

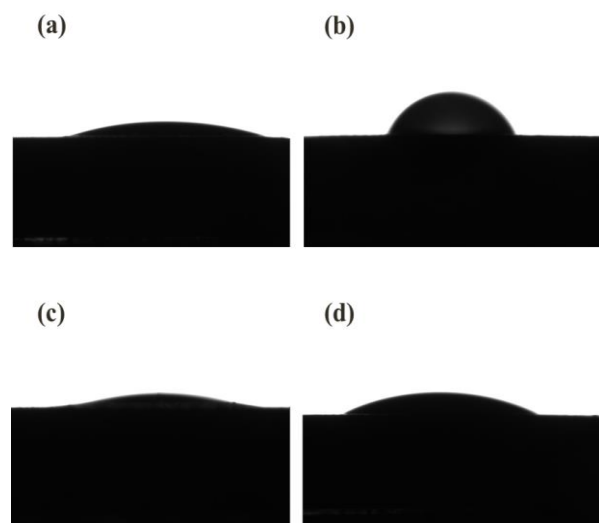


Figura 4.22. Gotas depositadas sobre paligorskita modificada con surfactante: a) agua destilada, b) glicerol, c) diiodometano, d) etilenglicol.

En la tabla 4.5 se muestra los resultados obtenidos del promedio de las mediciones del ángulo de contacto de cuatro gotas de los líquidos depositadas sobre las tabletas de paligorskita, en cada medición se tomaron 20 fotos (por cada muestra) para la determinación de los ángulos de contacto. La figura 4.23 ilustra el método geométrico de Fowkes empleado para calcular la energía superficial de los tres tipos de paligorskita.

Tabla 4.5. Ángulos de contacto de los líquidos de prueba sobre paligorskita.

Tipo de arcilla	Agua destilada (θ°)	Glicerol (θ°)	Diiodometano (θ°)	Etilenglicol (θ°)
Pal purificada	8.43±1.52	38.78±8.98	9.69±0.64	14.01±0.99
Pal silanizada	13.51±0.98	39.79±3.30	8.79±1.81	20.09±2.27
Pal con surfactante	17.74±2.05	48.09±0.17	11.97±0.46	23.04±2.87

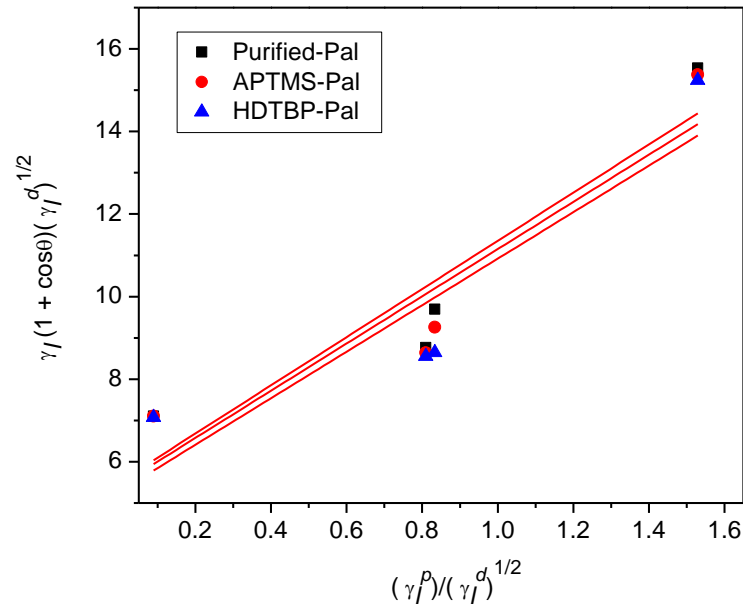


Figura 4.23. Gráfica de $\gamma_f(1 + \cos\theta)(\gamma_f^d)^{1/2}$ contra $(\gamma_f^p)/(\gamma_f^d)^{1/2}$.

En la tabla 4.6 se observa que la energía superficial de la arcilla con surfactante y su componente polar son ligeramente menores en comparación de la arcilla silanizada, debido posiblemente al mayor número de metilenos del surfactante [116]. Se ha reportado el empleo de la medición de ángulo de contacto para determinar la energía superficial de arcillas como la montmorillonita (MMT) [117-119], la caolínita [120] y las esmectitas [121]. La energía superficial obtenida para los tres tipos de arcilla es similar a la reportada en la literatura para la MMT y la MMT modificada con octadecilamina [117].

Al reducirse la energía superficial de la paligorskita se reducen las interacciones entre las fibras del silicato con el objetivo de promover su adhesión y dispersión (mediante el mezclado en fundido) así como de mejorar las interacciones interfaciales polímero-paligorskita para incrementar las propiedades mecánicas y térmicas de matrices como el PP y el Nylon 6.

Tabla 4.6. Valores de la energía superficial de la paligorskita purificada, la silanizada y la modificada con surfactante empleando la aproximación geométrica de Fowkes.

Tipo de arcilla	$\gamma^d 1/2$ (mJ/m ²) ^{1/2}	$\gamma^p 1/2$ (mJ/m ²) ^{1/2}	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	r ²	γ Total (mJ/m ²)
Pal purificada	5.91	5.93	34.93	35.18	0.90512	70.11±1.90
Pal silanizada	5.86	5.62	34.31	31.60	0.91851	65.91±0.73
Pal con surfactante	5.75	5.55	33.06	30.79	0.90727	63.84±0.37

4.3. Nanocompuestos Nylon 6/paligorskita.

Se llevó a cabo la preparación de una serie de nanocompuestos Nylon 6/paligorskita con el objetivo de evaluar el efecto de la modificación superficial y la concentración de la paligorskita sobre la morfología y las propiedades de materiales compuestos. Los nanocompuestos fueron mezclados en fundido con un contenido máximo de paligorskita de 2% p/p para evitar en lo posible la aglomeración de los silicatos durante el procesamiento.

4.3.1. Morfología.

La figura 4.24 muestra imágenes de la superficie de la criofractura de los nanocompuestos Nylon 6/paligorskita con los tres tipos de arcilla al 2 % en peso. En las figuras 4.24-a-c se observan las fracturas del material Nylon 6/paligorskita purificada a diferentes grados de magnificación, observándose aglomerados de la arcilla. En la figura 4.24-b se observan detalles de las estructuras fibrilares de la paligorskita y en la figura 4.25-c se puede observar las estructuras fibrilares con diámetros entre los 30 y 40 nm.

En las figuras 4.24-d, -e y -f se muestran la dispersión de paligorskita silanizada. En la figura 4.24-d se observa a la paligorskita con un menor grado de agregación [56] en comparación con los nanocompuestos anteriores. En la figura 4.24-e se observan fibras del silicato dispersas con diámetros entre 20 y 40 nm, la modificación superficial de Pal disminuyó las interacciones entre las fibras del silicato facilitando su dispersión durante el mezclado (figura 4.24-f).

En la figura 4.24-g se observa la superficie criofracturada de los nanocompuestos con Pal modificada con surfactante. Se pueden apreciar en la figura 4.24-h fibras aisladas de la paligorskita (dispersas en la matriz) con diámetros alrededor de los 40 nm (figura 4.24-i); la modificación de la paligorskita con el surfactante disminuyó las interacciones entre las mismas mejorando su dispersión. El análisis por MEB muestra que la modificación superficial de Pal promovió una mejor dispersión y deaglomeración de las fibras del silicato en la matriz.

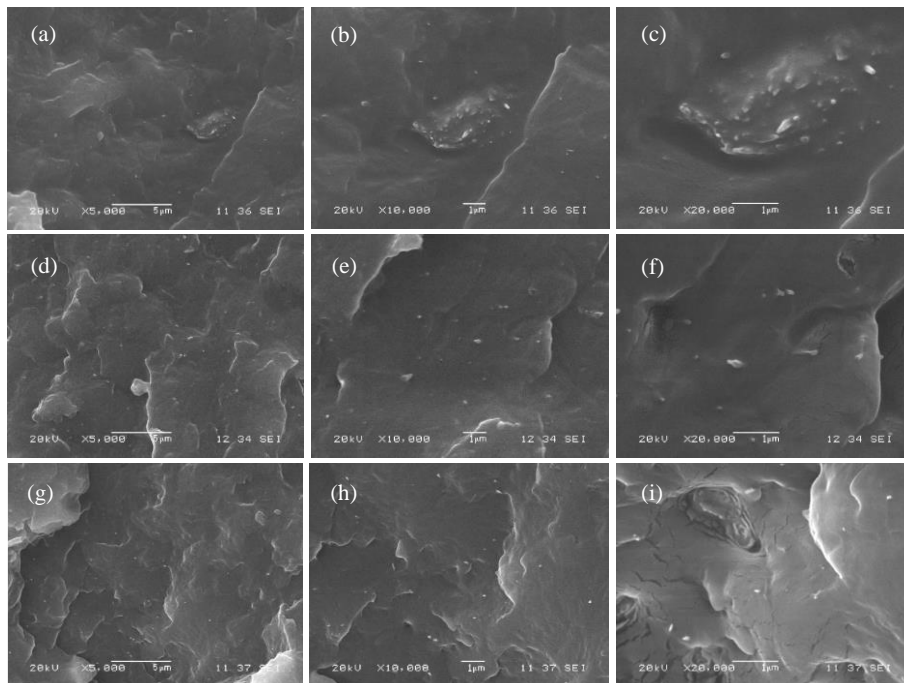


Figura 4.24. Imágenes por MEB de superficies de fractura de nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de paligorskita (2% en peso): Nylon 6/paligorskita purificada: a) - c); Nylon 6/paligorskita silanizada: d) - f), y Nylon 6/paligorskita con surfactante: g) - i).

4.3.2. Propiedades mecánicas a tensión.

En la figura 4.25 se ilustra respectivamente los valores obtenidos experimentalmente del módulo elástico, la resistencia máxima y la elongación a la fractura de los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de arcilla, a diferente concentración de las paligorskitas.

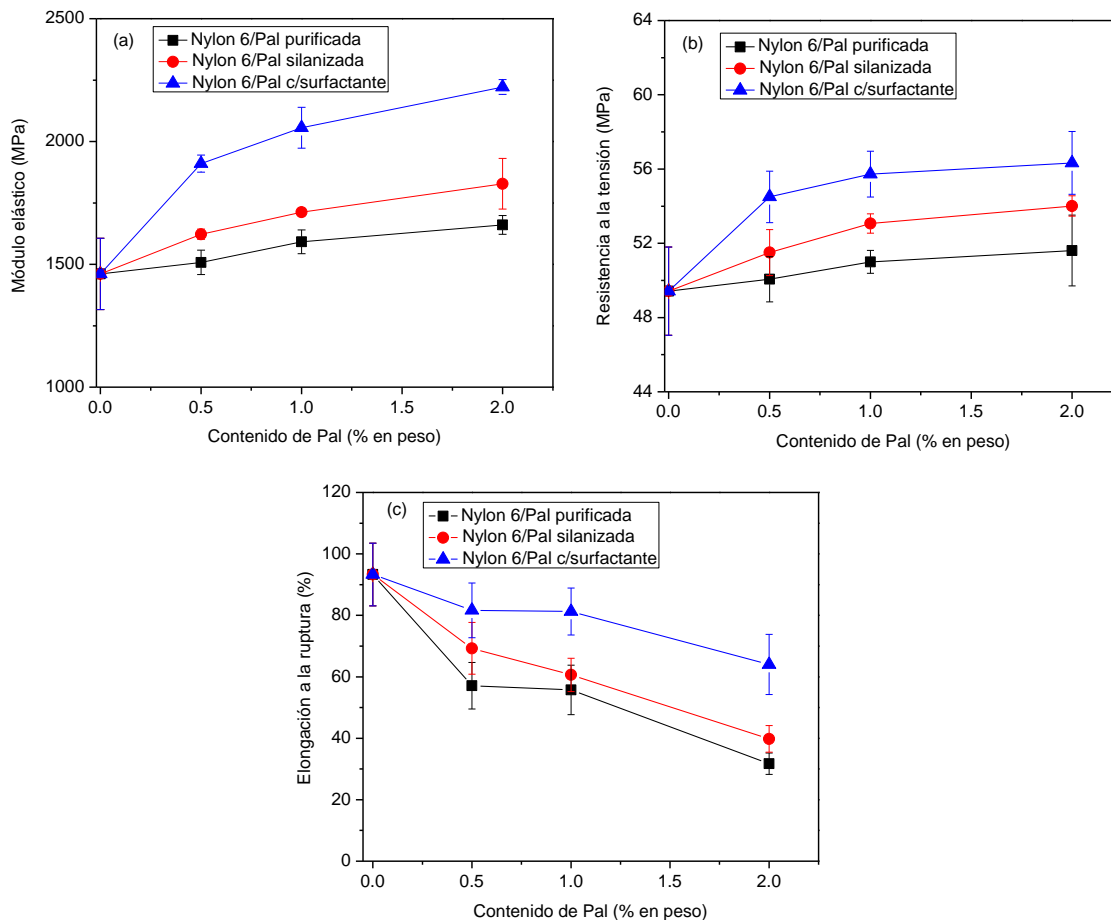


Figura 4.25. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos Nylon 6/Pal: a) módulo elástico, b) resistencia máxima y c) elongación a la ruptura del nylon 6.

Se puede apreciar en las figuras 4.25-a que el módulo elástico incrementa con el contenido de paligorskita en diferente manera; el incremento del módulo tiende a estabilizarse a concentraciones cercanas al 2%. La inclusión de paligorskita purificada produjo un pequeño incremento en el módulo, es posible que la aglomeración de las fibras de silicato sea la razón para los bajos niveles de refuerzo. Por otro lado, la presencia de paligorskita modificada con el agente silano produjo un incremento considerable en módulo. Un incremento mayor en el

módulo de la matriz de Nylon 6 se observó cuando se utilizó paligorskita modificada con el surfactante. Es probable que la dispersión de las fibras promovida por los tratamientos superficiales sea la razón del incremento del módulo elástico.

El módulo en la formulación con 2 % de arcilla-HDTBP fue mayor a 2 GPa lo que representa un incremento del 42.5% en el módulo de la matriz. Este valor es similar al módulo reportado por Liu *et al.* [122] para nanocompuestos de Nylon 6/MMT al 5 % en peso cuyo incremento en el módulo de la matriz fue de 26.8 %. En otro artículo, Liu *et al.* [123] reportaron para compuestos de Nylon 6 reforzado con nanotubos de carbono de pared múltiple (al 2% p/p) un valor en el módulo de la matriz de 1.24 GPa. Es evidente que el uso de paligorskita como refuerzo de matrices poliméricas es promisorio.

En la Figura 4.25-b se muestran los valores de la resistencia a tensión de los nanocompuestos; es notable que la inclusión de paligorskita purificada y la modificada con el agente silano a la matriz de Nylon 6 no produjeron un incremento en la propiedad, con el error experimental. Lo anterior puede deberse a que la reducida interacción entre estas fibras de silicato con el Nylon 6. Los valores de energía superficial de la matriz (42.54 mJ/m) son muy diferentes a los correspondientes de la paligorskita purificada (69.02 mJ/m) y de la paligorskita tratada con el agente silano (62.21 mJ/m) sugiriendo un menor grado de integración en la interface. También, los aglomerados de paligorskita presentes en estos materiales (figura 4.25-c) pudieran actuar como concentradores de esfuerzos provocando que se fracturen las probetas a esfuerzos menores [124].

Por otro lado, el valor de la energía superficial de la paligorskita modificada con el surfactante (59.67 mJ/m) es más cercano a la del Nylon 6 indicando un mayor grado de interacción y por ende se observa un mayor grado de reforzamiento de la matriz polimérica, aunado con deaglomeración de las fibras durante el mezclado.

En todos los casos se espera que haya interacciones entre el Nylon 6 y los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la arcilla, para de esta forma promover una mejor adherencia de las fibras del silicato con la matriz [122], sin embargo, esa interacción está sujeta al área expuesta de las fibras de paligorskita con la matriz polimérica. En especial, se esperaba que se produjera una fuerte interacción entre los grupos amida (RCONHR') del Nylon 6 y los

grupos amino del agente de acoplamiento silano que incrementara las propiedades a tensión de la matriz.

En la figura 4.25-c se ilustra que la deformación a la ruptura de los nanocompuestos en función del contenido y tipo de paligorskita. Se observa de forma general que la propiedad disminuyó en todos los casos, siendo las reducciones más marcadas en sistemas que presentaron una baja interacción superficial como la arcilla purificada y la tratada con silano. Se ha reportado que la disminución en la deformación de los nanocompuestos se debe a la restricción en movimiento de las cadenas poliméricas entre las fibras del silicato [56].

En la figura 4.26-a se muestra las curvas de esfuerzo-deformación de formulados de Nylon 6 con la arcilla purificada, se observa que el esfuerzo incrementa conforme incrementa la deformación hasta llegar al punto de cedencia. El Nylon 6 presenta un comportamiento dúctil alcanzando deformaciones mayores al 80 %. A 0.5 % en peso de arcilla purificada en la matriz, el material presenta un comportamiento dúctil. Conforme aumenta el contenido de arcilla, el material tiene un comportamiento frágil fracturándose después del punto de cedencia sin presentar deformación. Lo anterior puede deberse que existen mayor número de aglomerados que actúen como concentradores de esfuerzos lo que provoca que el material se fracture a deformaciones mucho menores a las del Nylon 6. En la figura 4.26-b se observa que a contenidos de 1 y 2 % en peso de arcilla silanizada, el material presenta mayor deformación que la matriz después del punto de cedencia. A contenidos de 0.5 % en peso de arcilla silanizada el material también presenta un comportamiento dúctil con deformaciones cercanas a las del Nylon 6. Conforme aumenta el contenido de la arcilla el material se elonga menos volviéndose más frágil. Las curvas de esfuerzo-deformación de la figura 4.26-c muestran un comportamiento frágil del material con la adición de la arcilla (con surfactante) a contenidos de 1 y 2 % en peso, fracturándose después del punto de cedencia sin presentar deformación lo que posiblemente se deba al incremento en el número de agregados de arcilla que restringen el movimiento de las cadenas poliméricas [56].

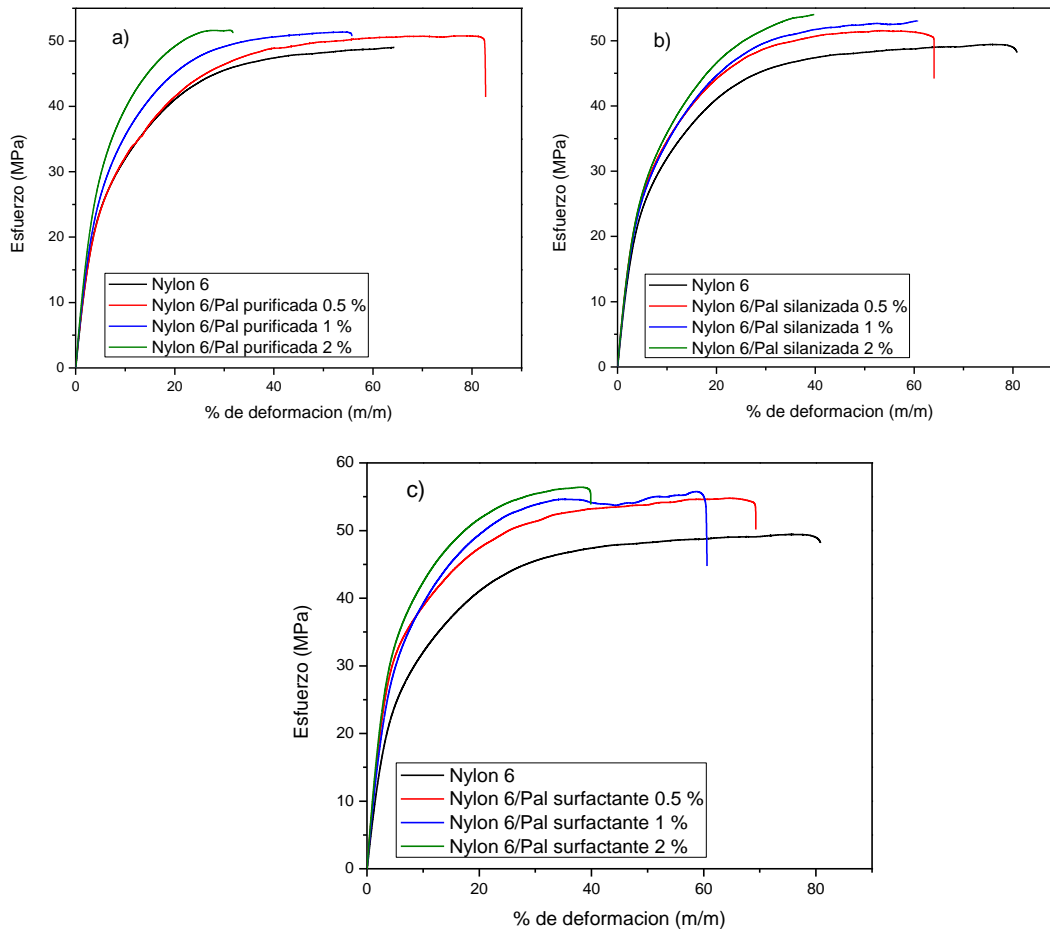


Figura 4.26. Curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos de Nylon 6/ con los tres tipos de paligorskita.

La razón de aspecto de los refuerzos en los nanocompuestos determina en gran medida el nivel de refuerzo, aunado con la dispersión y la adherencia. Tradicionalmente, se ha empleado TEM para determinar la razón de aspecto de las cargas en materiales compuestos; sin embargo, esta técnica se limita a revelar información de un reducido espacio de la muestra, pudiendo no ser representativo de todo el material estudiado [125, 126].

Una buena aproximación de la estimación de la razón de aspecto de los nanorefuerzos y de la interacción entre las fibras de silicato y la matriz es a través de modelos micromecánicos. Estos modelos se emplean para predecir el comportamiento a nivel macroscópico de nanocompuestos poliméricos considerando que el refuerzo y la matriz son linealmente elásticos, isotrópicos, que la adhesión entre ellos es perfecta y que existe una distribución

uniforme de las partículas. Asimismo, se considera que el refuerzo se encuentra perfectamente alineado, simétrico y es perfecto en forma y tamaño. Las interacciones entre partículas no se toman en cuenta. En estos modelos intervienen variables tales como la razón de aspecto, fracción en volumen y orientación de los nanorefuerzos [19]. Fornes *et al.* [127] y Wang *et al.* [128] han empleado el modelo micromecánico de Halpin-Tsai, para modelar propiedades mecánicas a tensión de sistemas PA-6/MMT y Billoti *et al.* [126] para modelar sistemas Nylon 6/sepiolita.

Halpin y Tsai desarrollaron un modelo para determinar la rigidez en compuestos reforzados unidireccionalmente en función de la relación de aspecto. El modelo analítico de Halpin-Tsai se aplica a una variedad de geometrías del refuerzo incluyendo también fibras discontinuas. Analíticamente, este modelo expresa el módulo longitudinal (paralelo a la aplicación del esfuerzo) de la siguiente forma:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \zeta\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f} \quad (4.8)$$

donde E representa el módulo del material compuesto, E_m el módulo de la matriz sin el refuerzo, ζ es un factor de forma que depende de la geometría del refuerzo y la dirección de la carga aplicada, ϕ_f es la fracción en volumen del refuerzo, η es un factor geométrico que depende de la ecuación 4.9 y está a su vez relacionado con el factor ζ .

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta} \quad (4.9)$$

donde E_f representa el módulo de las fibras de paligorskita. Para fibras, ζ es igual a $2(l/d)$ y para placas circulares ζ es igual a $2(d/t)$, donde d , l y t representan el diámetro, la longitud y espesor de los refuerzos respectivamente. La figura 4.27 ilustra un esquema de la geometría de los refuerzos empleados por los modelos micromecánicos.

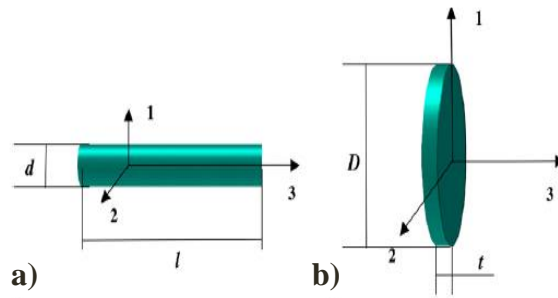


Figura 4.27. Esquema de la geometría de refuerzos, a) fibra y b) placa circular [50].

En la figura 4.28 se muestra la relación entre el módulo elástico relativo de los nanocompuestos en función de la concentración volumétrica de los diferentes tipos de paligorskita. La fracción volumétrica se calculó tomando la densidad del Nylon 6 y de la paligorskita como 1.14 g/cm^3 [126] y 2.1 g/cm^3 [126], respectivamente. El módulo elástico relativo de los materiales se calculó (figura 4.28) tomando el módulo elástico teórico de la paligorskita como 200 MPa [126].

En los cálculos se ajustaron los valores de l/d para describir el comportamiento E_c/E_m para cada caso. Se puede notar que los valores de l/d dependen del tipo de paligorskita empleada. La razón de aspecto de la paligorskita purificada se mantuvo constante en el intervalo de concentraciones empleado, sugiriendo que las fuertes interacciones entre las fibras de paligorskita no permiten la dispersión de la misma. Por otro lado, la razón de aspecto de la paligorskita silanizada fue calculado como 28 a bajas concentración de fibras, y este valor tiende a bajar a concentraciones más elevadas fibras. Un comportamiento similar fue observado para los nanocompuestos de la paligorskita modificado con el surfactante: altos valores de razón de aspecto ($l/d = 80$) fueron establecidos a concentraciones baja, la que se reduce al incrementar la concentración.

Los cálculos sugieren que la razón de aspecto de la paligorskita está en función de la capacidad de ésta para promover la deaglomeración de las fibras de silicato; así, la paligorskita con menor energía superficial presentó el valor de razón de aspecto más alto. La relación de

aspecto estimada para los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita con surfactante ($l/d = 80$) es similar a la reportada para sistemas Nylon 6/montmorillonita [55, 129].

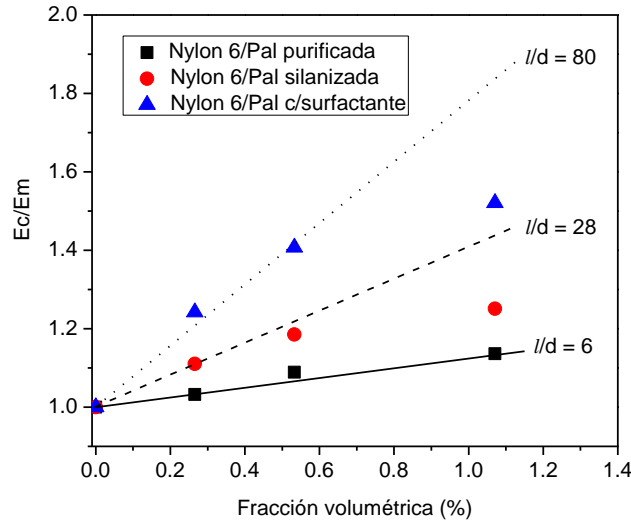


Figura 4.28. E_c/E_m vs. fracción volumétrica de Pal. Las líneas son las predicciones del modelo de Halpin-Tsai.

Por otro lado, el esfuerzo a la cedencia de un nanomaterial compuesto incrementa con el contenido de arcilla, lo cual está en función del grado de interacción entre la matriz y el refuerzo. El modelo de Pukanszky [56] propone la siguiente ecuación para estimar el esfuerzo de fluencia de un material compuesto:

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \exp B\phi \quad (4.10)$$

donde σ_c y σ_m representan los esfuerzos de cedencia del material compuesto y la matriz respectivamente, ϕ es la fracción en volumen del refuerzo y B es un parámetro el cual indica el incremento en el esfuerzo de cedencia (debido a la fase dispersa) del material compuesto. El parámetro B es evaluado a partir de datos experimentales y depende tanto del área como de las interacciones en la interfase:

$$B = (1 + l_{pf} S_f) \ln \frac{\sigma_i}{\sigma_m} \quad (4.11)$$

donde l es el espesor de la interfase, ρ_f es la densidad del refuerzo, S_f es el área superficial específica del refuerzo y σ_i representa el esfuerzo de fluencia de la interface.

El esfuerzo a la cedencia relativo (σ_{rel}) σ_c/σ_m se define como

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma_c}{\sigma_m} \frac{1 + 2.5\phi}{1 - \phi} \exp B\phi \quad (4.12)$$

Donde el parámetro B se obtiene experimentalmente a partir logaritmo natural del esfuerzo relativo como lo indica la ecuación 4.13:

$$B\phi = \ln \frac{1 + 2.5\phi}{1 - \phi} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_m} \right) \quad (4.13)$$

En la figura 4.29 se ilustra el logaritmo natural del esfuerzo de cedencia de los nanocompuestos Nylon 6/paligorskita como función de la fracción volumétrica y tipo de paligorskita. El parámetro B se obtiene de la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales. Este parámetro se encuentra entre 8.42 y 17.65 para los nanocompuestos con arcilla purificada y silanizada y 27.06 para los nanocompuestos con arcilla modificada con surfactante, indicando que existe una mayor interacción del Nylon 6 con la arcilla modificada con el surfactante.

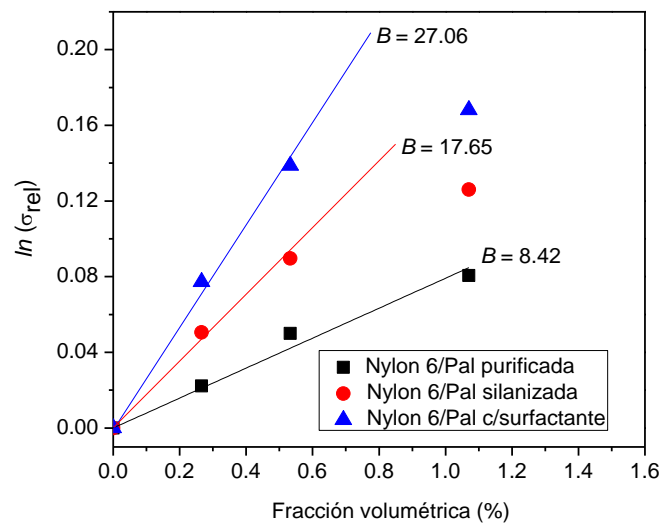


Figura 4.29. Logaritmo natural del esfuerzo de cedencia de los nanocompuestos Nylon 6/Pal vs. la fracción en volumen de Pal.

El valor de B para el sistema Nylon 6/paligorskita tratada con surfactante es de un orden similar al reportado en la literatura para sistemas Nylon 6/montmorillonita que se encuentran entre 11.6 y 12.6 [126], lo cual indica que se creó una interface más fuerte. Por otro lado, los cálculos comprueban que el sistema Nylon 6/paligorskita purificada presenta un interface débil con pobres propiedades mecánicas.

4.3.3. Propiedades térmicas.

Se investigó el efecto de la inclusión de las partículas de paligorskita sobre las propiedades térmicas de los nanocompuestos de Nylon 6 mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha reportado que las nanopartículas de arcilla pueden actuar como un agente de nucleación modificando las propiedades térmicas de los nanocompuestos [44, 48]. La figura 4.30 muestra los termogramas de DSC correspondientes a la segunda corrida. El Nylon 6 muestra un solo pico de fusión a 219.47 °C. Los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita purificada muestran dos picos de fusión a contenidos de Pal de 1 y 2 % en peso. El pico a alta temperatura se asocia con la forma cristalina α termodinámicamente estable y el pico de fusión a baja temperatura corresponde a la forma cristalina menos estable γ [48]; se ha reportado que el aumento en el contenido de paligorskita modificada tiende a incrementar la intensidad del pico γ [130]. La disminución en la temperatura del pico α en los nanocompuestos está relacionada con la reducción de tamaño de los cristales en presencia de las nanofibras de paligorskita [131]. La tabla 4.7 muestra el punto de fusión (T_m), la entalpia de fusión (ΔH_c) y el grado de cristalinidad (X_c) de los nanocompuestos, este último fue calculado considerando que la entalpia de fusión para el Nylon 6, 100% cristalino, es 209 J/g [83]. El grado de cristalinidad de la matriz de Nylon 6 de nanocompuestos tiende a aumentar con el contenido de paligorskita y depende del tratamiento superficial. Los nanocompuestos de Nylon 6/Pal purificada muestran valores más bajos de grado de cristalinidad en comparación con los otros materiales; posiblemente los aglomerados de Pal reducen la generación de sitios activos para la nucleación [132].

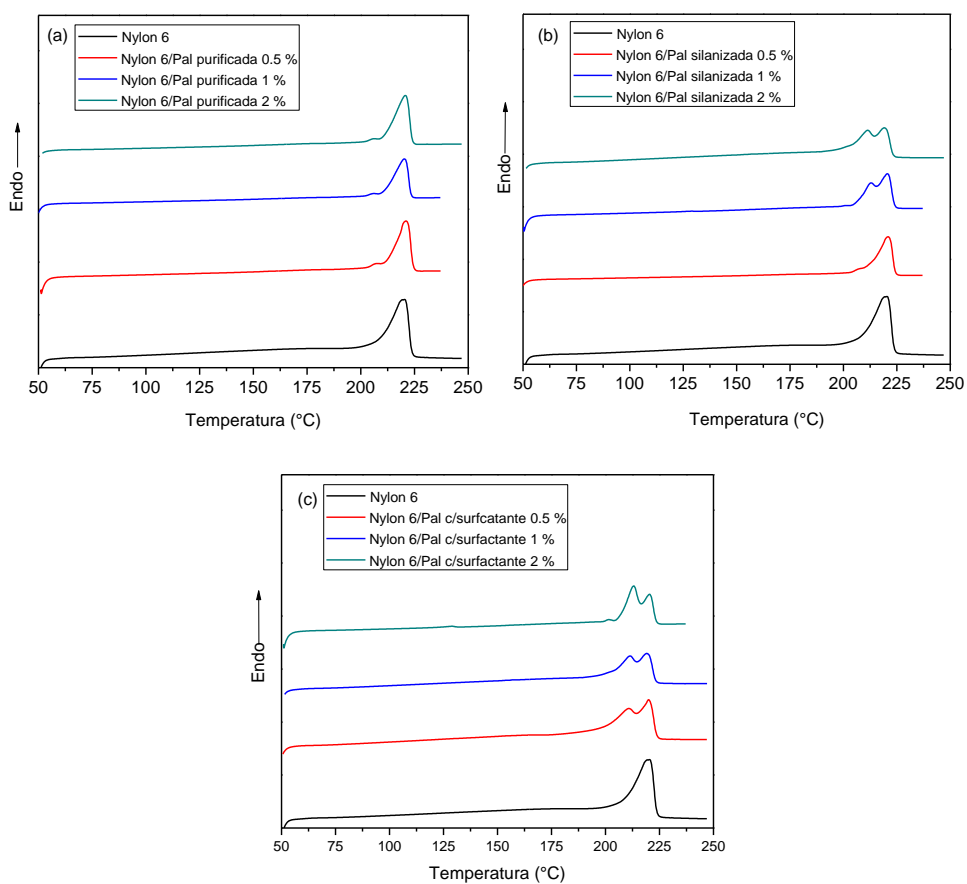


Figura 4.30. Termogramas por DSC de mezclas Nylon 6/paligorskita: a) paligorskita purificada, b) paligorskita silanizada y c) paligorskita c/surfactante.

Tabla 4.7. Parámetros calorimétricos de Nylon 6 y nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita.

Muestra	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
Nylon 6	219.47	51.09	24.45
Nylon 6/Pal purificada 0.5%	220.31	49.37	23.73
Nylon 6/Pal purificada 1%	220.75	49.67	24.0
Nylon 6/Pal purificada 2%	221.05	64.12	31.31
Nylon 6/Pal silanizada 0.5%	220.89	51.14	24.59

Muestra	T _m (°C)		ΔH _c (J/g)	X _c (%)
Nylon 6/Pal silanizada 1%	213.00	220.65	53.45	26.1
Nylon 6/Pal silanizada 2%	211.43	219.13	66.15	32.3
Nylon 6/Pal c/surfactante 0.5%	210.94	219.96	55.4	27.05
Nylon 6/Pal c/surfactante 1%	211.38	219.08	56.67	27.39
Nylon 6/Pal c/surfactante 2%	213.00	220.40	67.07	32.75

4.3.4. Análisis termogravimétrico.

El análisis por TGA se empleó para estudiar la estabilidad térmica de los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de arcilla. Generalmente, la introducción de arcilla en una matriz polimérica puede mejorar la estabilidad térmica de los compuestos debido a que la arcilla presenta una alta estabilidad térmica [133]. En la figura 4.31 se observan los termogramas de los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita purificada, Nylon 6/paligorskita silanizada y Nylon 6/paligorskita modificada con surfactante, respectivamente. Se puede observar que las curvas fueron movidas ligeramente a temperaturas mayores que la matriz polimérica, sugiriendo un ligero mejoramiento en la estabilidad térmica de los materiales.

En la tabla 4.8 se muestran las temperaturas correspondientes a las pérdidas de 5 y 10 % de masa de los nanocompuestos y la temperatura de la máxima descomposición T_d (calculada a partir de la primera derivada de la curva por TGA). Los nanocompuestos con paligorskita purificada incrementan estas temperaturas con la concentración de la arcilla, siendo a un contenido de 2% p/p donde se observa un incremento de 10 °C en la temperatura correspondiente a 5 % de pérdida de masa y alrededor de 7 °C para 10 % de pérdida de masa comparado con el Nylon 6 puro.

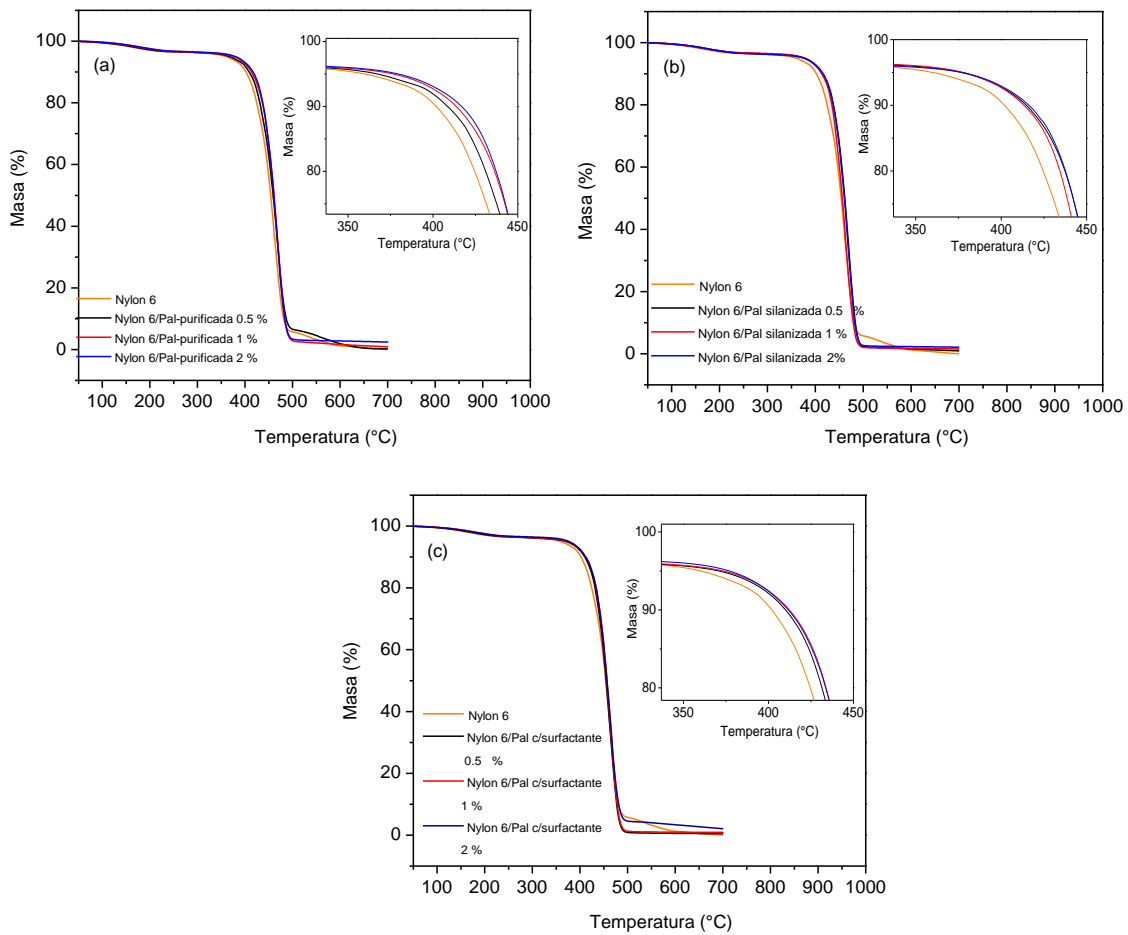


Figura 4.31. Curvas de TGA de nanocompuestos de Nylon 6 con a) Pal purificada, b) Pal silanizada y c) Pal con surfactante.

Los nanocompuestos con arcilla silanizada y modificada con surfactante tienen una tendencia similar.

Este mejoramiento en la estabilidad térmica puede deberse a la absorción de productos volátiles de degradación en los canales internos de la paligorskita. Las propiedades de barrera de estos nanorefuerzos (de alta relación de aspecto) puede ser otra contribución al mejoramiento de la resistencia térmica en estos nanocompuestos debido a una distribución homogénea de la arcilla en la matriz de Nylon 6 [48].

Tabla 4.8. Temperaturas (°C) a diferentes estados de descomposición térmica de Nylon 6 y nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita.

Muestra	T a 5 % de pérdida de masa	T a 10 % de pérdida de masa	T a máxima descomposición (T _d)
Nylon 6	366.51	407.24	430.9
Nylon 6/Pal purificada 0.5 % p/p	366.76	407.63	464.0
Nylon 6/Pal purificada 1 % p/p	375.6	412.45	464.1
Nylon 6/Pal purificada 2 % p/p	376.36	416.20	467.8
Nylon 6/Pal silanizada 0.5 % p/p	376.58	414.72	467.8
Nylon 6/Pal silanizada 1 % p/p	376.83	414.10	468.2
Nylon 6/Pal silanizada 2 % p/p	376.94	415.08	469.0
Nylon 6/Pal c/surfactante 0.5 % p/p	370.33	410.19	469.0
Nylon 6/Pal c/surfactante 1 p/p	370.06	412.64	464.0
Nylon 6/Pal c/surfactante 2 % p/p	379.4	413.55	469.7

4.4. Nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita.

4.4.1. Morfología.

La figura 4.32 muestra imágenes de MEB de la superficie de los nanocompuestos de PP/PP-g-AM/paligorskita después de la criofractura en nitrógeno líquido de los especímenes con los tres tipos de Pal (al 2 % en peso). En las figuras 4.32-a, -b y -c se observan aglomerados de Pal purificada, lo que es indicativo de que el material falló por ruptura del refuerzo y no de la matriz. Se puede observar en la figura 4.32-d la dispersión de Pal silanizada en la mezcla de PP/PP-g-AM. En la figura 4.32-e se observa una mejor distribución y dispersión de las fibras del silicato indicando que la modificación con agente silano mejoró la compatibilidad de la arcilla con el PP/PP-g-AM promoviendo su dispersión. En la figura 4.32-f se observan agujeros con diámetros similares a los de las nanofibras de Pal que pueden corresponder a zonas donde las nanofibras fueron extraídas durante la fractura indicando una menor adherencia con la matriz [56]. En la figura 4.32-g se muestra la superficie de fractura del PP/PP-g-AM con Pal modificada con surfactante. Se pueden observar fibras dispersas de Pal

(figura 4.32-h-i) lo que es indicativo que el tratamiento con surfactante mejoró su dispersión. Los resultados de MEB indican que la modificación superficial promovió una mejor dispersión y deaglomeración de las nanofibras de Pal en la matriz.

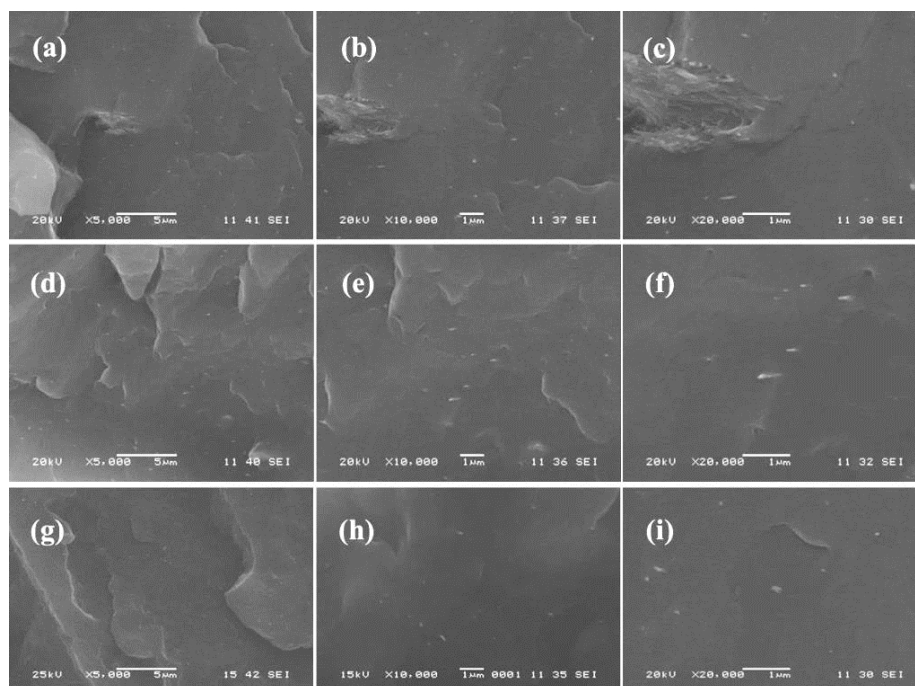


Figura 4.32. Imágenes por MEB de superficies de fractura de nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de Pal (2% en peso). PP/PP-g-AM/Pal purificada: a) - c), PP/PP-g-AM/Pal silanizada: d) - f), PP/PP-g-AM/Pal con surfactante: g) - i).

4.4.2. Propiedades mecánicas a tensión.

Las figura 4.33 ilustran las propiedades mecánicas a tensión (módulo elástico, resistencia a la tensión y deformación a la ruptura) de los nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita con diferente concentración y tipo de paligorskita. De manera general, se observa que el módulo incrementa de manera monotonía con el contenido de paligorskita hasta cierto nivel; después del 1 % en peso de Pal, el módulo no cambia con el contenido de paligorskita (figura 4.33-a); sin embargo, el nivel de reforzamiento depende de la naturaleza de la paligorskita

empleada. El mayor grado de refuerzo se encontró para la paligorskita silanizada, en menor grado para la paligorskita tratada con surfactante y en el caso de la paligorskita purificada el refuerzo fue prácticamente nulo. Los mayores valores para el módulo se encontraron para la concentración de 2% en todos los casos. Es posible que el mayor grado de refuerzo de la arcilla silanizada sea atribuido a las interacciones de grupos amino del silano en la superficie de la paligorskita con los grupos maléicos en la matriz del compatibilizante [134].

Por otra parte, en la figura 4.33-b se observa que la resistencia del PP disminuye al incrementar el contenido de paligorskita purificada debido a que no se dispersó en la matriz formando grandes aglomerados que pueden actuar como concentradores de esfuerzos (MEB de la figura 4.32-c) disminuyendo de esta forma la resistencia mecánica del material. Para Pal purificada y modificada con surfactante, el comportamiento fue similar observándose un pequeño incremento en la propiedad.

En la figura 4.33-c se ilustra el comportamiento de la deformación a la ruptura en función al contenido y tipo de la paligorskita. Se observa una disminución generalizada con el contenido y tipo de la paligorskita posiblemente debido a la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas entre las fibras del silicato [56].

La formulación con 2 % de arcilla silanizada mostró un valor mayor del módulo elástico (2.1 GPa), lo que representa un aumento del 14.67 % del módulo de la matriz. Este valor es de un orden similar al módulo reportado por Wang y Sheng [50] para nanocompuestos con atapulgita (modificada con silano) cuyo valor fue 1.25 GPa. Stan *et al.* [135] han reportado para compuestos de PP reforzado con nanotubos de carbono (al 5% en peso), un módulo a tensión del material de 1.85 GPa.

En la figura 4.34 se muestran las curvas de esfuerzo deformación de los materiales PP/PP-g-AM. En la figura 4.34-a se ilustra el comportamiento mecánico de los formulados de PP/PP-g-AM con la arcilla purificada.

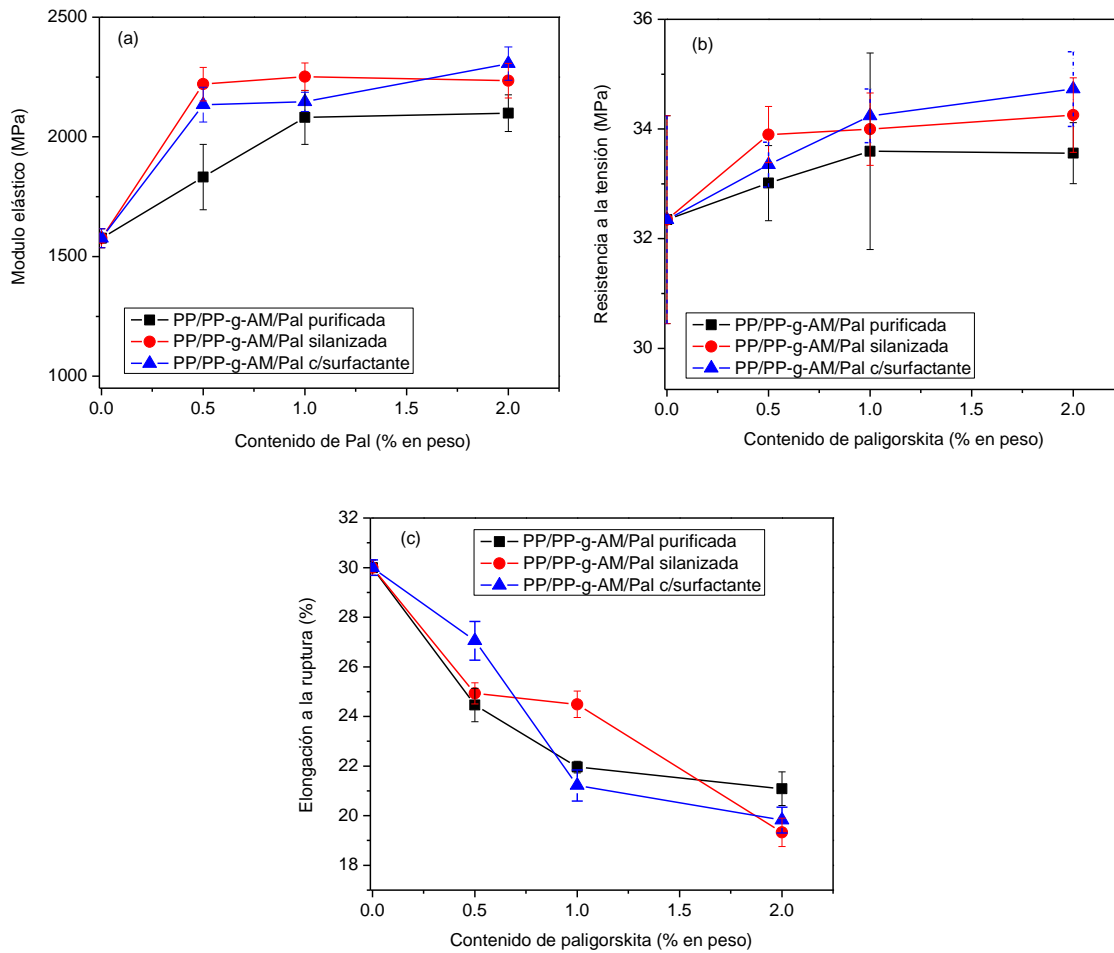


Figura 4.33. Efecto de la adición de Pal sobre el a) modulo elástico, b) resistencia a la tensión y c) elongación a la fractura en formulados de PP/PP-g-AM con los tres tipos de Pal.

Para el PP puro se observa un comportamiento dúctil con una deformación mayor al 25 % después del punto de cedencia. A un porcentaje 0.5 % en peso de arcilla purificada en la matriz, el material presenta un comportamiento dúctil similar al del PP. Conforme aumenta el contenido de la arcilla al 2 %, el material tiene un comportamiento frágil fracturándose inmediatamente después del punto de cedencia. Lo anterior puede deberse a que las cadenas poliméricas estén restringidas en movimiento entre los aglomerados de la paligorskita [89]. En la figura 4.34-b se observa que conforme aumenta el contenido de arcilla silanizada el material no presenta deformación plástica fracturándose después del punto de cedencia. Las

curvas esfuerzo-deformación de la figura 4.34-c muestran un comportamiento frágil del material con la adición de Pal con surfactante fracturándose después del punto de cedencia.

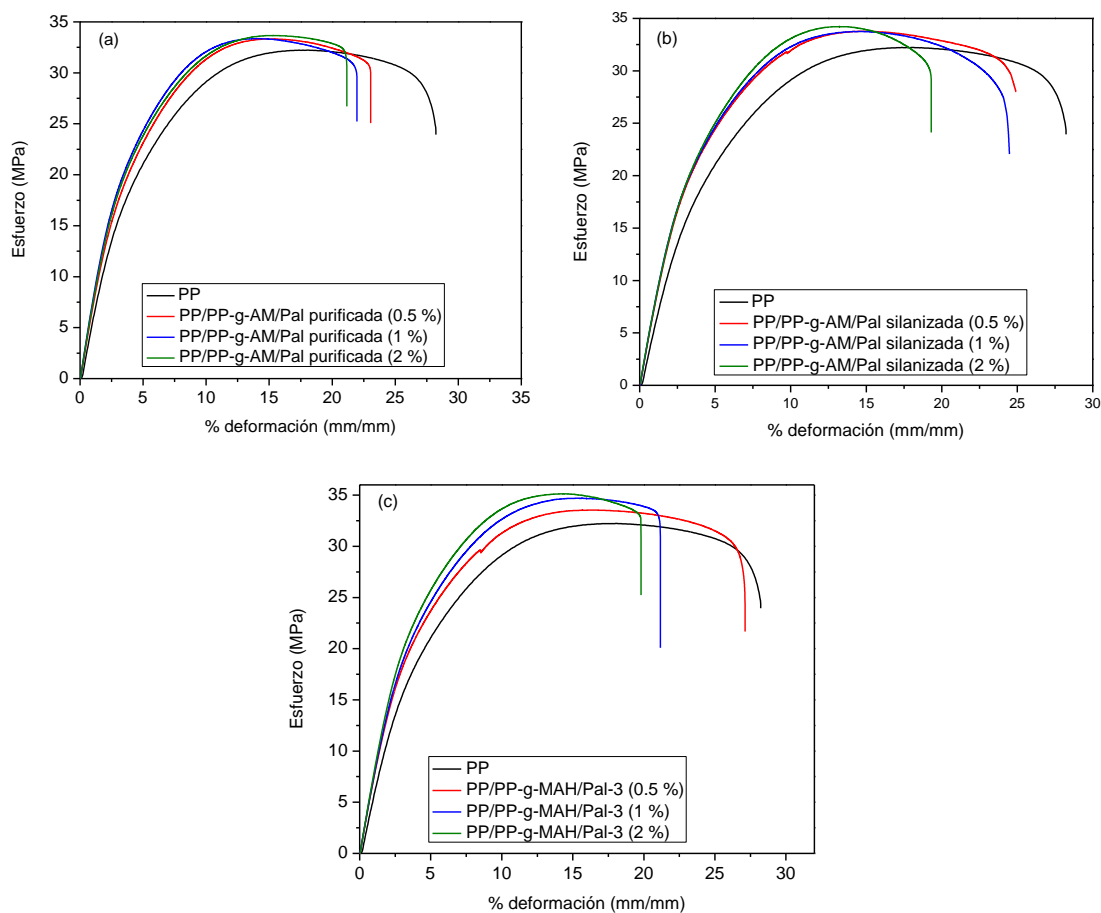


Figura 4.34. Curvas de esfuerzo-deformación de los formulados de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita.

Se llevó a cabo el cálculo del módulo relativo siguiendo el modelo del Halpin-Tsai descrito anteriormente. En la figura 4.35 se muestra E_c/E_m de los compuestos de PP/PP-g-AM/paligorskita para las diferentes arcillas y fracciones volumétricas. Para calcular la fracción volumétrica se tomó la densidad del PP como 0.9 g/cm^3 (según fabricante).

Se observa que la razón de aspecto l/d de los aglomerados de paligorskita purificada fue entre 9 y 15, indicando una pobre dispersión de la paligorskita. Para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM/Pal silanizada y con surfactante (a 0.5 y 1 % p/p de Pal) la l/d se encuentra entre 22 y 62. El tratamiento superficial de Pal posiblemente promovió la separación individual de las

fibras del silicato, como resultado la relación de aspecto es mayor. La l/d aumenta a medida que la energía superficial de la paligorskita se va reduciendo. Dong *et al.* [136], determinaron una $l/d = 10$ para nanocompuestos de PP/Montmorillonita (a 3 % en peso de la arcilla).

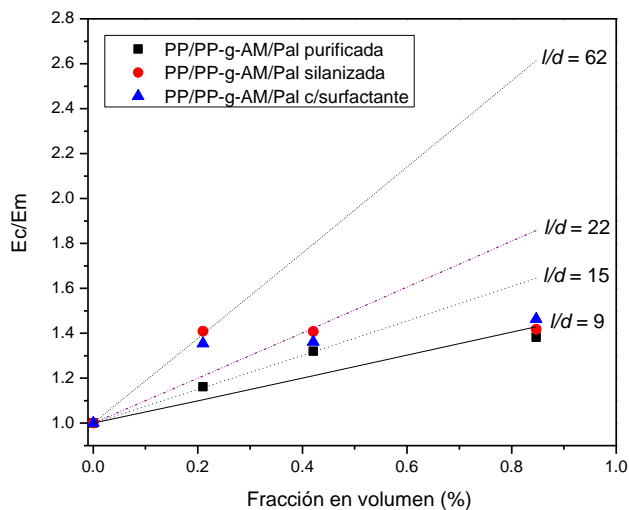


Figura 4.35. E_c/E_m de los nanocompuestos PP/PP-g-AM/arcilla vs. fracción en volumen de las arcillas.

En la figura 4.36 se ilustra el logaritmo natural del esfuerzo de cedencia en nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita como función de la fracción en volumen de la paligorskita y de la modificación superficial. El parámetro B se obtiene de la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales. Este parámetro se encuentra alrededor de 13.9 para los formulados con Pal purificada, 15.5 para los nanocompuestos con Pal silanizada y 18 para los que contienen Pal con surfactante. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado para nanocompuestos polímero/arcilla [137]. Pal modificada con surfactante exhibe una mayor interacción con la matriz de PP debido probablemente al mayor contenido orgánico de las moléculas del HDTBP [116].

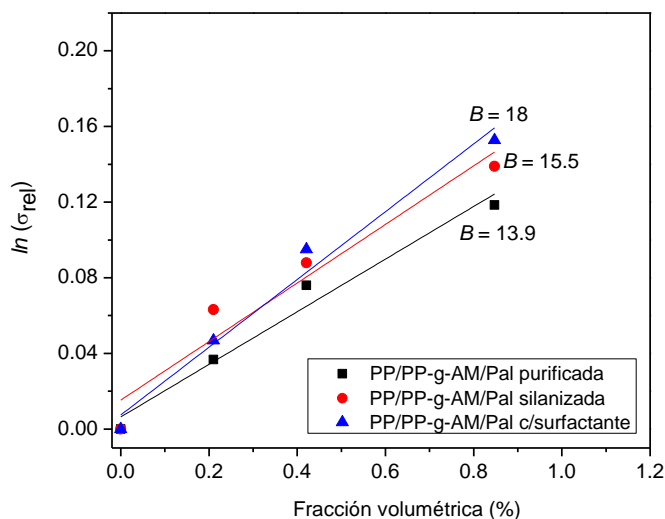


Figura 4.36. Logaritmo natural del esfuerzo de cedencia en nanocompuestos PP/PP-g-AM/Pal como función de la fracción en volumen de la arcilla.

4.4.3. Propiedades térmicas.

La figura 4.37 muestra los termogramas de DSC (correspondiente a la segunda corrida) de PP, PP/PP-g-AM y los nanocompuestos de PP/PP-g-AM/paligorskita preparados con diferente tipo y concentración de paligorskita. El PP exhibe un pico de fusión a 165.1 °C y PP/PP-g-AM a 165.8 °C y los nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita exhiben un pico de fusión en el mismo rango de temperatura. La tabla 4.9 muestra el punto de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_c) y grado de cristalinidad (X_c) de los nanocompuestos. Una disminución leve de la temperatura de fusión de los nanocompuestos podría estar relacionado con la reducción en el tamaño de los cristales debido a la presencia de las nanofibras de paligorskita [138].

El grado de cristalinidad se calculó considerando que la entalpía de la fusión del PP 100% cristalino como 190.6 J/g [83]. El grado de cristalinidad de la matriz de PP tiende a aumentar con el contenido de arcilla sin importar el tratamiento superficial. Los valores más bajos de cristalinidad se encontraron en los nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita purificada; posiblemente los aglomerados de esta arcilla disminuyeron la formación de sitios activos

para la nucleación [126]. Por lo tanto, las arcillas modificadas superficialmente pueden ser agentes nucleantes eficaces para aumentar el grado de cristalinidad de la matriz de PP.

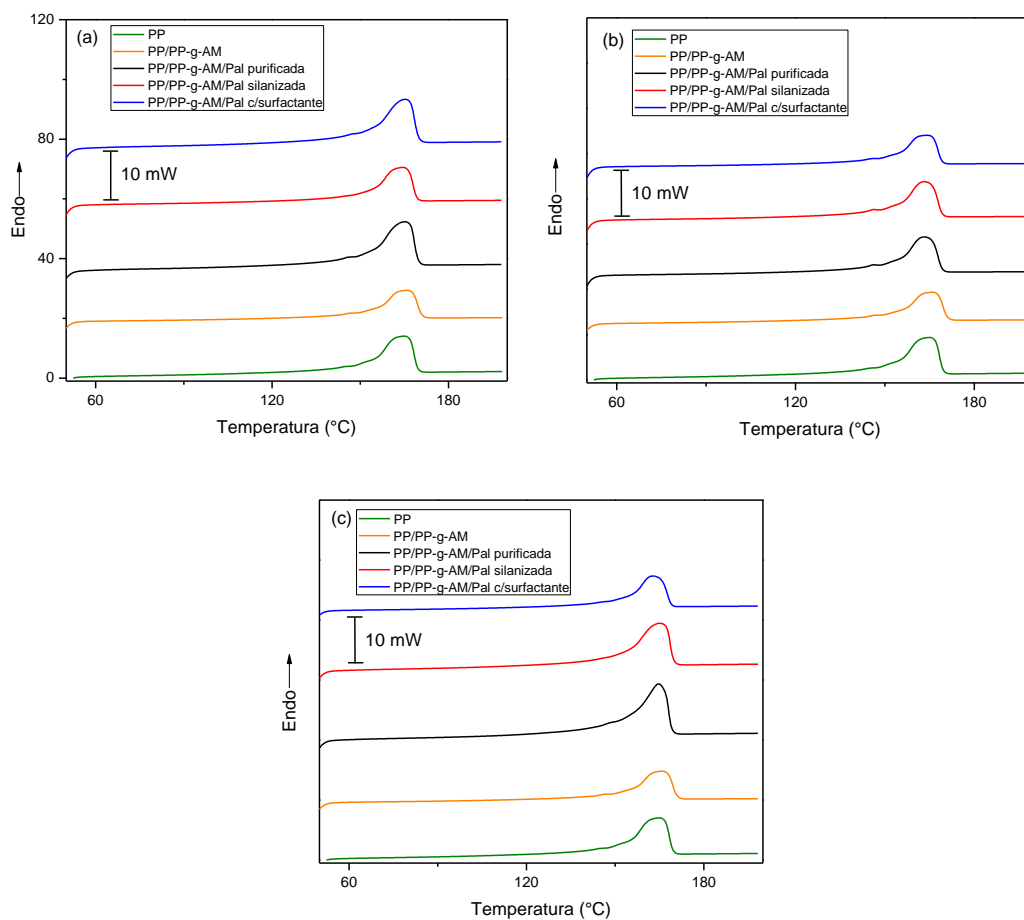


Figura 4.37. Termogramas por DSC para PP, PP/PP-g-AM, PP/PP-g-AM/Paligorskita: a) con 0.5, b) 1 y c) 2 % en peso de arcilla, respectivamente.

Tabla 4.9. Parámetros calorimétricos del PP y PP/PP-g-AM paligoskita.

Muestra	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PP	165.1	79.7	41.8
PP/PP-g-AM	165.8	79.9	42.7
PP/PP-g-AM/Pal purificada 0.5 % p/p	165.2	79.3	41.8
PP/PP-g-AM/Pal purificada 1 % p/p	164.2	80.4	42.4
PP/PP-g-AM/Pal purificada 2 % p/p	162.9	79.8	41.9
PP/PP-g-AM/Pal silanizada 0.5 % p/p	165.3	80.2	42.5
PP/PP-g-AM/Pal silanizada 1% p/p	164.3	80.6	42.7
PP/PP-g-AM/Pal silanizada 2 % p/p	163.5	81.4	43.6
PP/PP-g-AM/Pal c/surfactante 0.5 % p/p	164.3	82.6	44.2
PP/PP-g-AM/Pal c/surfactante 1 % p/p	163.1	80.9	42.7
PP/PP-g-AM/Pal c/surfactante 2 % p/p	163.2	83.6	44.8

4.4.4. Análisis termogravimétrico.

En la figura 4.38, se ilustran las curvas de TGA del PP el PP/PP-g-AM y los nanocompuestos con los tres tipos de arcilla mencionadas anteriormente. En general con la adición de la arcilla se observa un corrimiento notable de las temperaturas de descomposición hacia altas temperaturas. En las figuras 4.38 se observa que conforme se incrementa el contenido de arcilla la temperatura de descomposición incrementa. Las temperaturas de pérdida de masa al 5 y 10 % así como la T_d del PP, el PP/PP-g-AM y los nanocompuestos se muestran en la Tabla 4.10.

Los nano compuestos con Pal purificada al 2 % p/p (Tabla 4.10) incrementan en 112 °C su temperatura de descomposición al 5 % y alrededor de 107 °C para 10 % de pérdida de masa comparado con el PP puro.

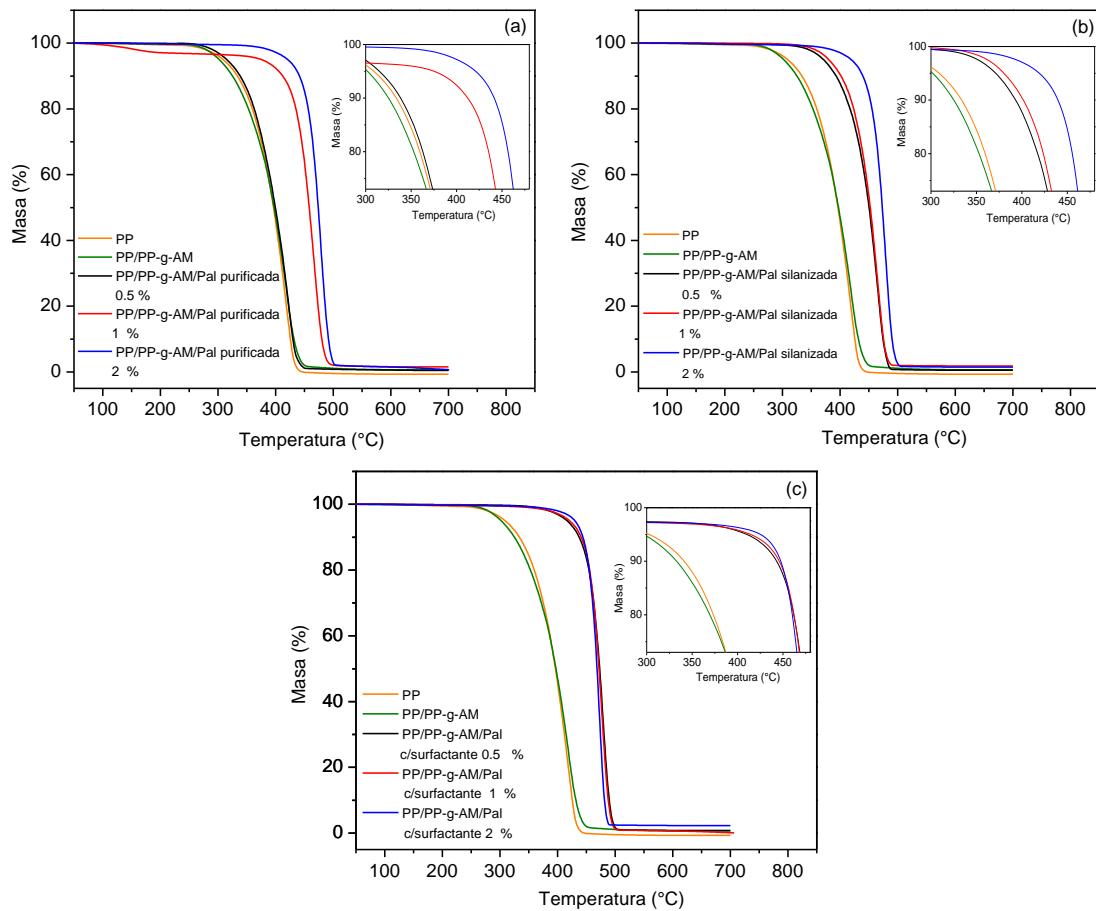


Figura 4.38. Curvas por TGA bajo atmósfera de nitrógeno de PP, PP/PP-g-AMAM con a) Pal purificada, b) Pal silanizada y c) Pal con surfactante a contenidos de 0.5, 1 y 2 % p/p.

Los nanocompuestos con Pal silanizada y modificada con surfactante tienen una tendencia similar. Se ha observado alta estabilidad térmica en nanocompuestos poliméricos reforzados con arcillas modificadas con surfactantes de fosfonio [100, 101]. Los datos muestran un incremento en T_{max} para los nanocompuestos PP/PP-g-AM/Pal en comparación con el PP. El incremento en la T_d para nanocompuestos PP/PP-g-MAH/Pal puede ser atribuido, a que las arcillas pueden retardar el escape de los productos volátiles de descomposición actuando como un escudo térmico [48].

Tabla 4.10. Temperaturas (°C) a diferentes grados de degradación térmica de nanocompuestos PP, PP/PP-g-AM y PP/PP-g-AM/paligorskita.

Muestra	T a 5 % de pérdida de masa	T a 10 % de pérdida de masa	T a máxima descomposición (T _d)
PP	307.8	333.8	418.5
PP/PP-g-AM	301.7	325.3	417.5
PP/PP-g-AM /Pal purificada 0.5 % p/p	315.5	337.6	421.8
PP/PP-g-AM /Pal purificada 1 % p/p	380.5	401.5	465.4
PP/PP-g-AM /Pal purificada 2 % p/p	420.7	440.8	477.8
PP/PP-g-AM /Pal silanizada 0.5 % p/p	371.1	393.2	464.0
PP/PP-g-AM /Pal silanizada 1 % p/p	375.3	412.1	466.0
PP/PP-g-AM /Pal silanizada 2 % p/p	419.0	439.0	478.1
PP/PP-g-AM /Pal c/surfactante 0.5 % p/p	416.0	437.1	473.1
PP/PP-g-AM /Pal c/surfactante 1 p/p	421.0	440.8	476.1
PP/PP-g-AM /Pal c/surfactante 2 % p/p	429.6	444.3	479.0

4.5. Nanocompuestos obtenidos mediante extrusión.

En esta sección se estudiará el efecto de la modificación superficial de la paligorskita y algunos parámetros de procesamiento sobre la dispersión de la paligorskita y las propiedades de los nanocompuestos de Nylon 6 y PP/PP-g-AM. Entre los parámetros a evaluar se encuentran la velocidad de extrusión y el esfuerzo cortante (configuración del husillo) durante el proceso de extrusión, se mantiene constante la concentración de la paligorskita y la temperatura de procesamiento (para cada caso).

Los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita se extruyeron a dos velocidades (60 rpm y 80 rpm). Se ha reportado que a velocidades de extrusión de 60 rpm [48, 139] y 80 rpm [44, 47]

se produce un mayor grado de dispersión de Pal en la matriz de Nylon 6. Empleando estas velocidades, el torque del equipo (extrusor modular) no excedió el 35 % y el 45 % (del máximo permitido) en cada caso. Para nanocompuestos de PP/PP-g-AM/Pal se ha reportado que a velocidades de extruido de 100 rpm [140] y 150 rpm [53] se produce una buena dispersión de Pal en la matriz de PP donde el torque del equipo extrusor no rebasó el 40 y el 36 % respectivamente. Entre las propiedades a evaluar en estos nanocompuestos se encuentran las propiedades mecánicas, calorimétricas y reológicas.

4.5.1. Nanocompuestos Nylon 6/paligorskita.

4.5.1.1. Morfología.

La figura 4.39 muestra imágenes de la superficie después de la criofractura en nitrógeno líquido de especímenes de Nylon 6 con los tres tipos de arcilla al 2 % p/p. Se observa en las micrografías una superficie rugosa y una deformación plástica lo que indica una fuerte interacción entre la arcilla y la matriz de Nylon 6 [48].

En la columna de la izquierda se muestran las micrografías correspondientes a los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita purificada obtenidos con diferentes condiciones de procesamiento. El efecto de la velocidad de extrusión de un husillo que proporciona medianos esfuerzos de corte sobre la dispersión de la paligorskita purificada se puede determinar comparando las figuras 4.39-a y -d, en donde no se observa una diferencia en la distribución de la paligorskita con la velocidad de extrusión. Sin embargo, se observa una distribución deficiente de la paligorskita a altas velocidades de extrusión cuando el procesamiento se lleva a cabo con un husillo que proporciona altos esfuerzos de corte (figuras 4.39-g y -j).

Por otro lado, se puede observar el efecto del esfuerzo de corte sobre la dispersión de la paligorskita purificada comparando las figuras 4.439-a y -g, donde la paligorskita está mejor dispersa cuando se emplean medianos esfuerzos de corte a velocidades bajas de extrusión. Finalmente, se observa que altos esfuerzos de corte empleados en la extrusión del material a altas velocidades de extrusión reducen la dispersión de las fibras (figuras 4.39-d y -j).

En la columna del centro de la figura 4.39 se muestran las micrografías correspondientes a los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita silanizada. El efecto de la velocidad de extrusión

sobre la dispersión de la paligorskita silaniza en los nanocompuestos extruidos a medianos esfuerzos de corte se puede estimar comparando las figuras 4.39-b y -e, en donde se observan las fibras homogéneamente distribuidas (en ambos casos) no existiendo diferencia apreciable en el grado de dispersión de las mismas. Sin embargo, se observa que la distribución de las fibras se redujo cuando se extruyó el material a altos esfuerzos de corte, y esta reducción fue más evidente a altas velocidades de extrusión (figuras 4.39-h y -k). Se puede observar el efecto del esfuerzo de corte sobre la dispersión de la paligorskita purificada comparando las figuras 4.39-b y -e, donde la paligorskita está mejor dispersa cuando se emplean medianos esfuerzos de corte a velocidades bajas de extrusión. Finalmente, se observa que altos esfuerzos de corte empleados en la extrusión del material a altas velocidades de extrusión reducen la dispersión de las fibras (figuras 4.39-e y -k).

El efecto de la velocidad de extrusión sobre la dispersión de la paligorskita con surfactante en los nanocompuestos extruidos a medianos esfuerzos de corte se puede estimar comparando las figuras 4.39-c y -f, en donde observan las fibras homogéneamente distribuidas cuando se extruyó a baja velocidad con medianos esfuerzos de corte. Se observa la distribución homogénea de las fibras cuando se extruyó el material a baja velocidad y altos esfuerzos de corte; un incremento en la velocidad de extrusión trajo consigo una reducción en distribución del silicato (figuras 4.39-i y -l). Se puede observar el efecto del esfuerzo de corte sobre la dispersión de la paligorskita con surfactante comparando las figuras 4.39-c y 4.39-i, en ambos casos la paligorskita está uniformemente dispersa cuando se emplean medianos o altos esfuerzos de corte a velocidades bajas de extrusión. Finalmente, se observa que el incrementar los esfuerzos de corte empleados durante la extrusión del material no mejora la distribución de las fibras cuando el material es procesado a altas velocidades (figuras 4.39-e y -k).

Se puede sugerir que la distribución de las fibras de silicato está influenciada por la velocidad de extrusión y de los niveles de los esfuerzos de corte, y del tratamiento superficial. Para la paligorskita purificada, la mejor distribución se obtuvo empleando altos esfuerzos de corte y altas velocidades. Con la paligorskita silanizada, se obtuvo la mejor distribución al emplear medianos esfuerzos de corte y altas velocidades de extrusión, notándose que la dispersión de la paligorskita mejoró con el tratamiento superficial. Finalmente, la arcilla tratada con

surfactante se distribuyó mejor cuando se emplean altos esfuerzos de corte y bajas velocidades de extrusión, esta paligorskita presentó el mejor grado de dispersión.

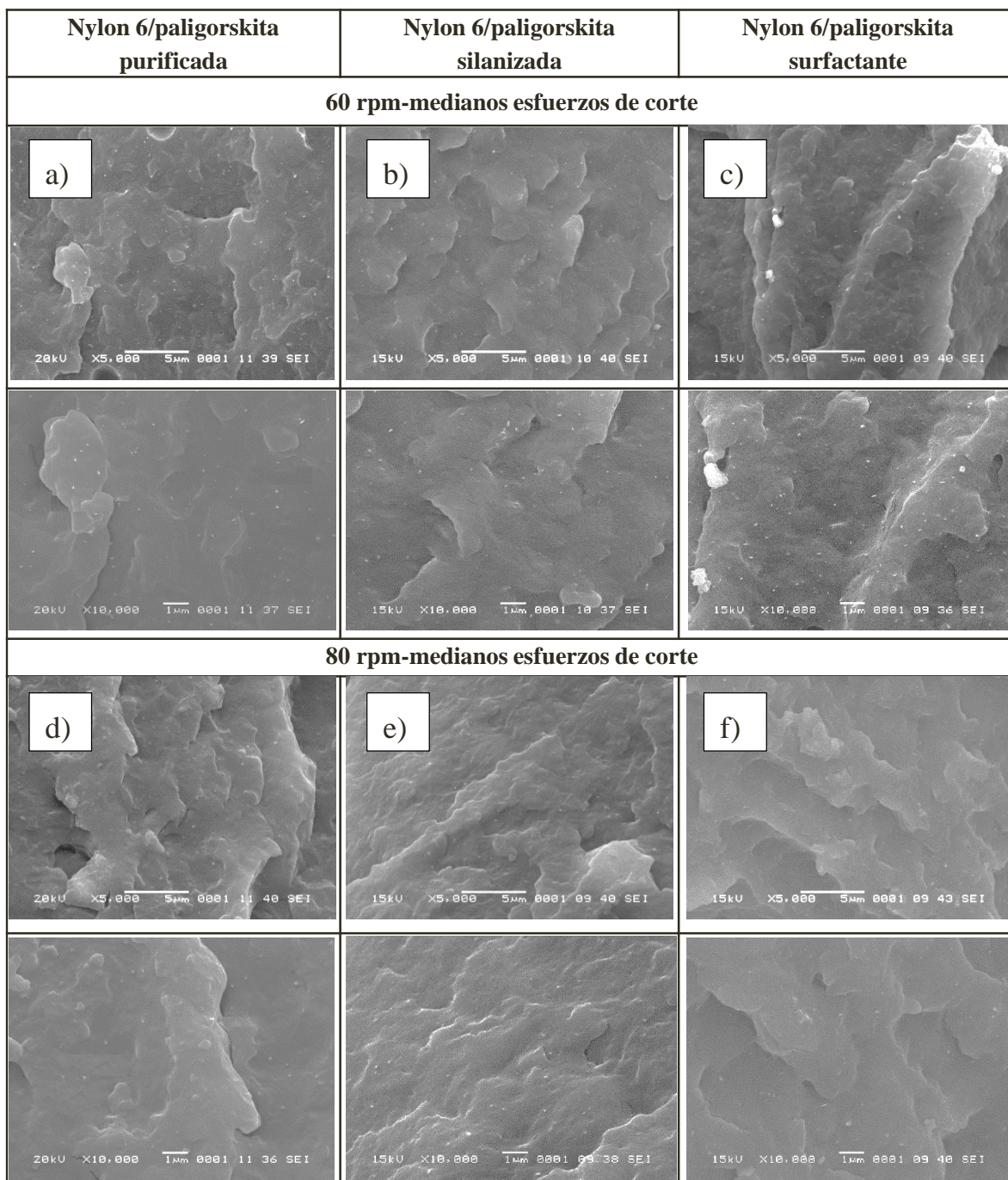


Figura 4.39. Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal (2% p/p).

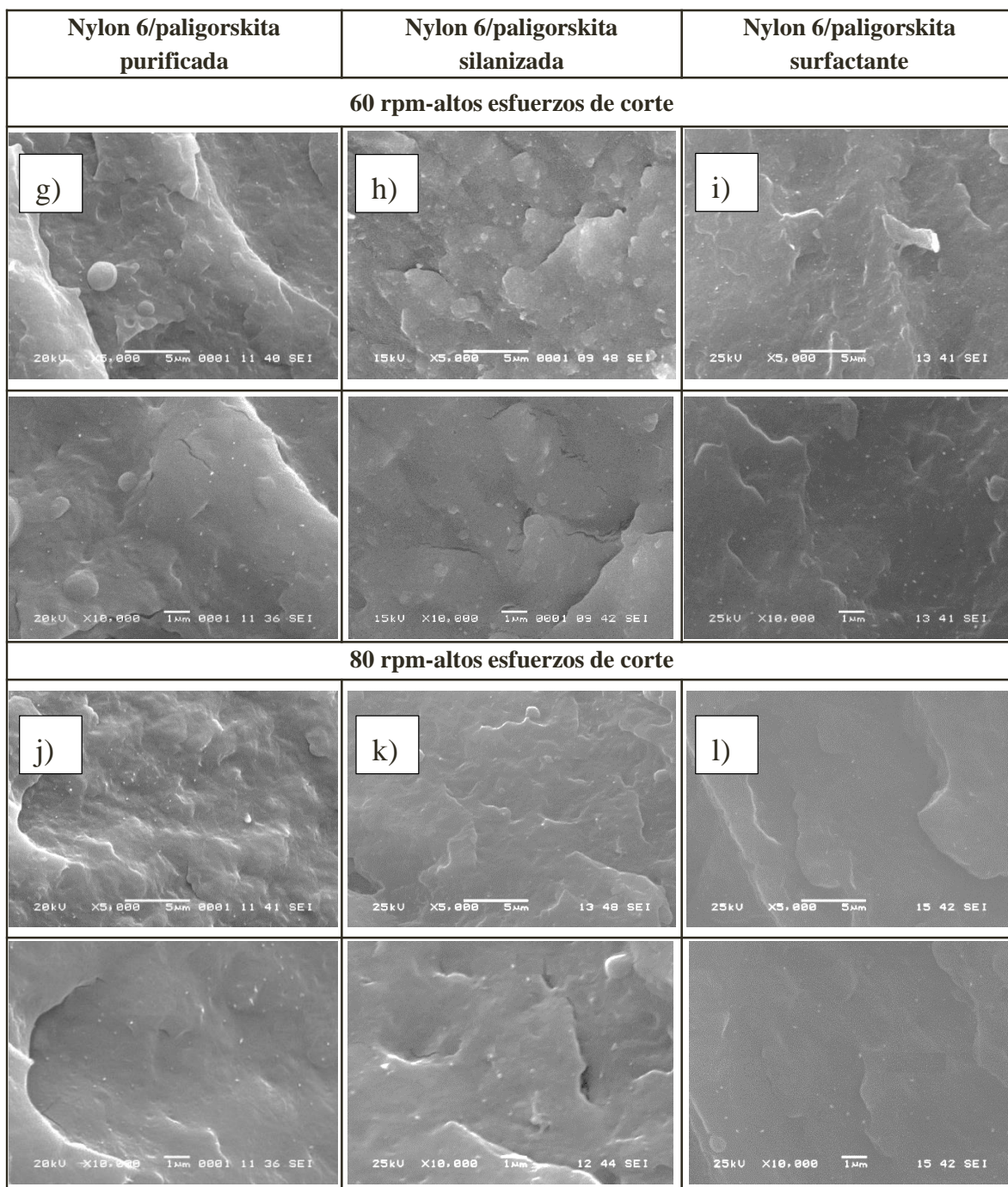


Figura 4.39 Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal (2% p/p) (continuación).

La morfología de los nanocompuestos con mejor distribución de paligorskita fue examinada con detalle mediante TEM. En la figura 4.40, se observan los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de paligorskita (al 2 % en peso) extruidas a bajas RPM y altos esfuerzos de corte.

Se puede notar en la fig. 4.40-a que la paligorskita purificada no muestra una distribución homogénea en la matriz, observándose aglomerados (figura 4.40-b) con diámetros promedio entre 10 y 11 nm y longitudes promedio de 168 nm por lo que la l/d promedio es 15 (promedio de 6 mediciones utilizando el programa Image J®).

Por lo contrario, en la figura 4.40-c y 4.40-d se observa a las fibras del silicato silanizadas dispersas en la matriz con algunos aglomerados, el diámetro de las fibras es alrededor de 10 nm y longitudes promedio alrededor de 280 nm (l/d promedio = 28). Una mejor distribución y deaglomeración de la arcilla se observa en la figura 4.40-e y 4.40-f donde la paligorskita modificada con surfactante presenta diámetros promedio de 7 nm y longitudes de 256 μm . ($l/d = 37$).

Es evidente que la combinación de la modificación superficial y las condiciones de procesamiento producen diferentes grados de dispersión y de deaglomeración de las fibras del silicato en la matriz de Nylon 6, lo que resultaría en propiedades mecánicas diferentes. Una buena dispersión de los nanorefuerzos de arcilla en la matriz es requisito para un eficiente reforzamiento [126].

4.5.1.2. Propiedades mecánicas.

En las figuras 4.41 se ilustra el efecto de parámetros de procesamiento empleados sobre el módulo elástico, la resistencia a la tensión y la elongación a la fractura de los nanocompuestos Nylon 6 con los tres tipos de arcilla al 2 % p/p.

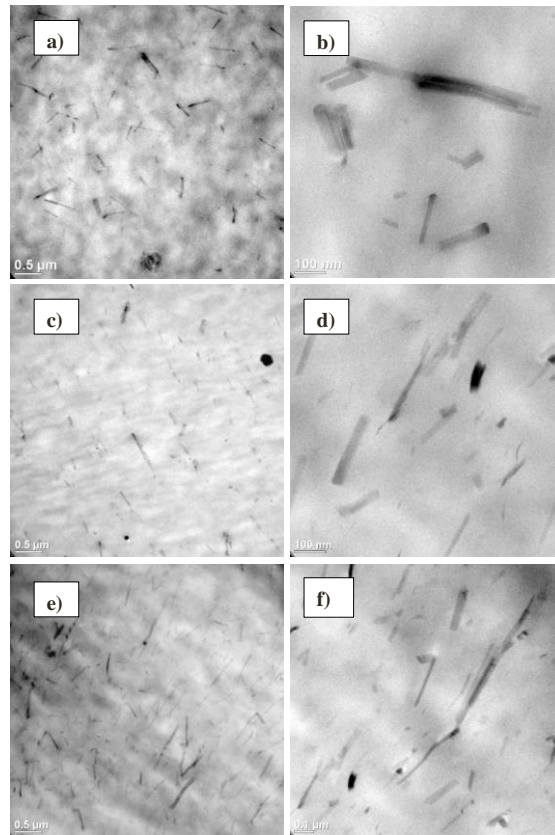


Figura 4.40. Imágenes por TEM de mezclas Nylon 6 con: a) y b) Pal purificada, c) y d) Pal silanizada y e) y f) Pal con surfactante.

Se puede apreciar en la figura 4.41-a, que el módulo del Nylon incrementó considerablemente con la incorporación de la paligorskita silanizada y con surfactante; lo anterior puede deberse a interacciones entre los grupos hidroxilo de la superficie de la paligorskita y los grupos polares del Nylon 6 las cuales podrían promover una mejor adherencia de las fibras del silicato con la matriz [122]. Sin embargo, la variación en las condiciones de procesamiento no ejerció una influencia significativa en el módulo (con el error experimental) cuando se empleó paligorskita purificada. Por otro lado, la resistencia a la tensión en las nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita purificada no se vio afectada por la velocidad de extrusión (figura 4.41-b); sin embargo, al incrementar el esfuerzo de corte durante la extrusión produjo una ligera mejora en la propiedad promovida por la distribución y dispersión mejoradas de las fibras de silicato. La deformación a la rotura del Nylon 6

disminuyó con la presencia de la paligorskita; al parecer los parámetros de procesamiento no ejercen alguna influencia en la propiedad (figura 4.41-c).

Por otro lado, los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita silanizada presentaron un incremento en el módulo y a resistencia tensión a comparación con los nanocompuestos de paligorskita purificada. Ambas propiedades no fueron afectadas con la variación de la velocidad o esfuerzo de corte impuesto durante la extrusión. La elongación a la rotura fue mayor que el caso anterior e, independiente de las condiciones de procesamiento, se observa que la propiedad incrementó con la distribución y dispersión de la paligorskita (altos esfuerzos de corte y baja velocidad).

Existe un notable incremento en el módulo de las nanocompuestos Nylon 6/paligorskita con surfactante extruidos a altos esfuerzos de corte. Lo anterior puede deberse a una mejor dispersión y distribución de las fibras del silicato en la matriz producida por los altos esfuerzos de corte [64]. Por otro lado, la resistencia a tensión fue la más alta de las formulaciones y fue independiente de las condiciones de procesamiento. De igual manera, la deformación a la rotura es comparable a la matriz pura e independiente de las condiciones de extrusión. Este es un hallazgo interesante debido a que normalmente la deformación decae con la incorporación de materiales rígidos como los silicatos.

Se observa en las figuras 4.41-a y 4.41-b que a un nivel de esfuerzo de corte dado durante la extrusión, el valor del módulo incrementa con con la velocidad de extrusión y con la disminución de la energía superficial de la paligorskita. De igual manera, la resistencia a la tensión incrementan a medida que la energía superficial de la palygorskita disminuye.

La paligorskita con surfactante (de menor energía superficial) tiene un mayor incremento en las propiedades a tensión en comparación con la arcilla purificada (de mayor energía superficial). Lo anterior posiblemente se deba a que las fibras de paligorskita purificada se aglomeren por atracciones de van der Waals entre las mismas, dificultando su dispersión en la matriz durante el proceso de extrusión. En el caso contrario, los grupos metileno de los agentes modificantes (como el silano y el surfactante) injertados en la superficie de la arcilla, permiten distanciar a las fibras unas de otras (disminuyendo la atracción entre las mismas) promoviendo su dispersión [141]. El módulo de los nanocompuestos Nylon 6/paligorskita

con surfactante, procesado a 60 y 80 rpm y altos esfuerzos de corte fue mayor a 2 GPa lo que representa un incremento de más del 35 % en el módulo de la matriz.

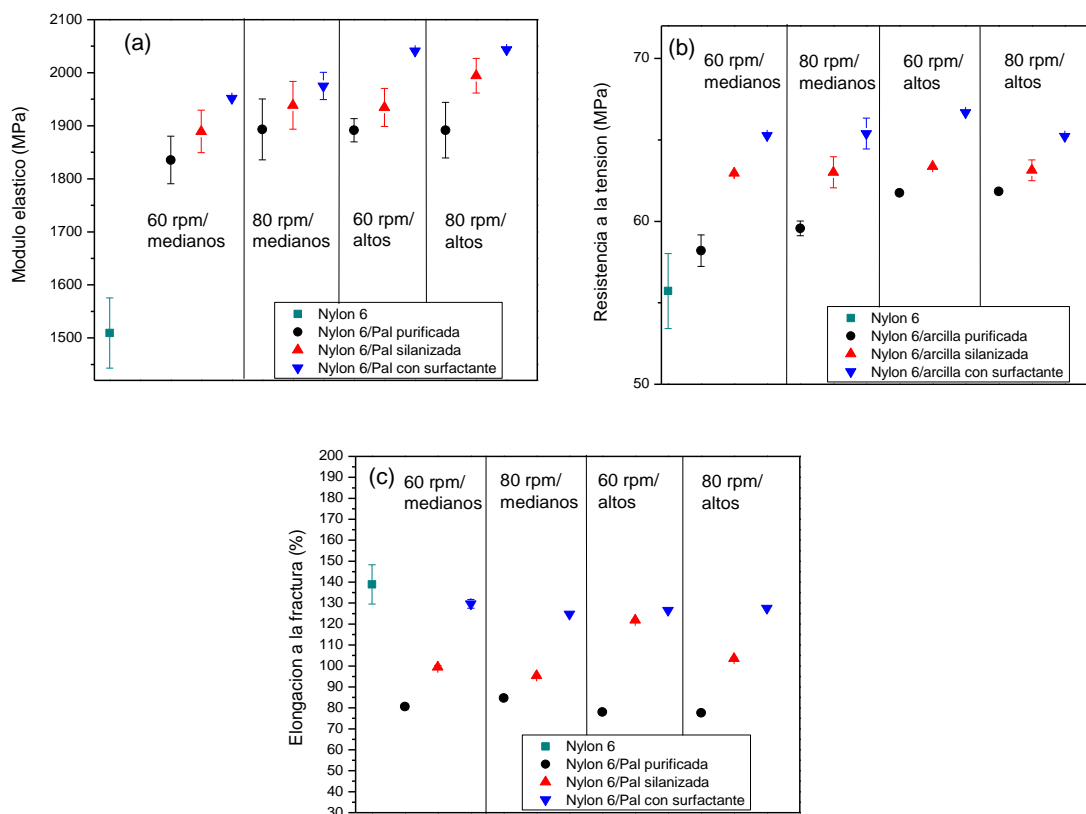


Figura 4.41. Efecto de parámetros de procesamiento como velocidad y configuración del husillo en a) módulo elástico, b) resistencia a la tensión y c) elongación a la fractura del Nylon 6 con los tres tipos de Pal.

En la figura 4.42 se muestra las curvas típicas de esfuerzo-deformación de formulados de Nylon 6 con los tres tipos de arcilla procesados a diferentes condiciones. El Nylon 6 presenta un comportamiento dúctil alcanzando deformaciones mayores al 138 %. La reducción en la elongación a la fractura que presentan los nanocompuestos de Nylon 6 con la arcilla posiblemente se deba a los agregados de arcilla que restringen el movimiento de las cadenas poliméricas volviendo al material rígido[56, 64]. Para el caso del Nylon 6 con la paligorskita

purificada la elongación es menor, debido a los agregados de las fibras que actúan como concentradores de esfuerzos [87].

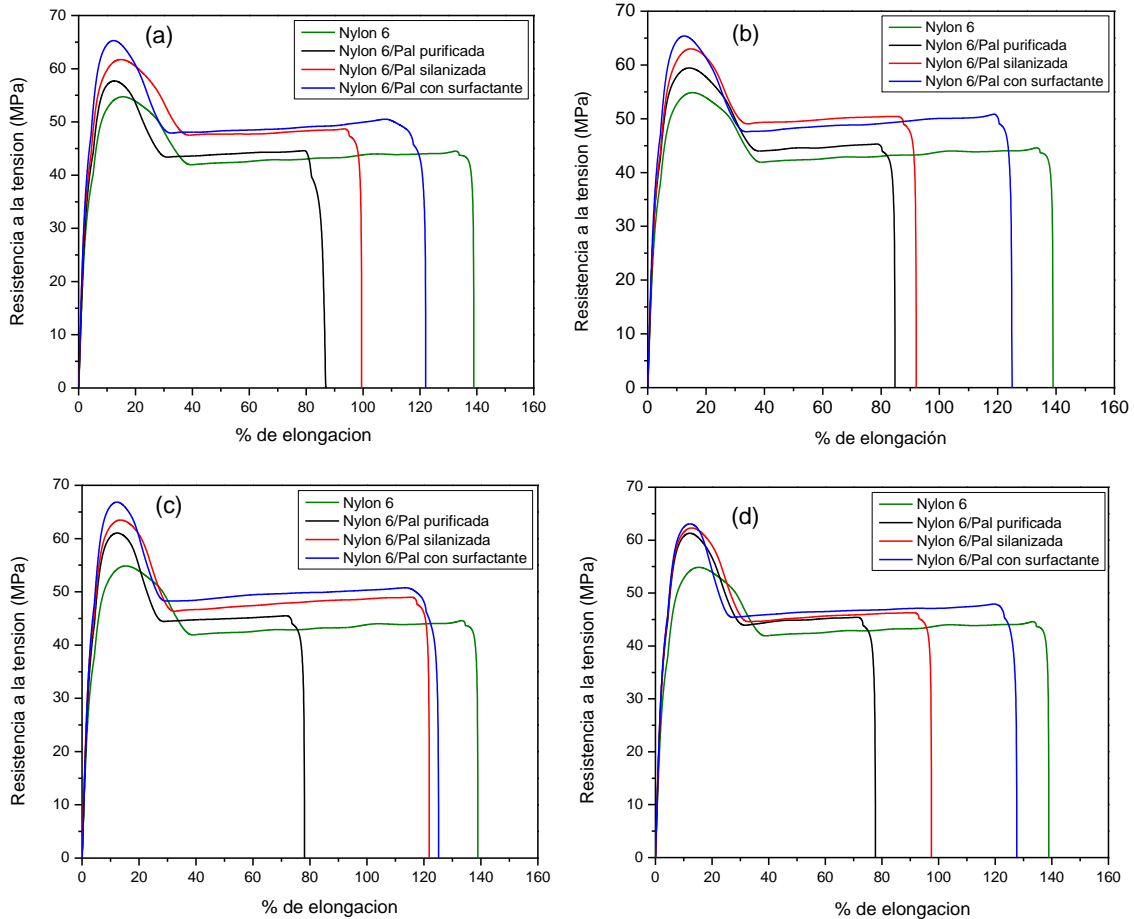


Figura 4.42. Curvas típicas de esfuerzo-deformación del Nylon 6 con los tres tipos de Pal procesados a diferentes condiciones: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.

4.5.1.3. Propiedades térmicas.

En la figura 4.43 se muestran los termogramas de DSC realizados en nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de paligorskita (purificada, silanizada y con surfactante) extruidas con diferentes parámetros de procesamiento. Las curvas representan en todos los casos el flujo de calor del segundo ciclo de calentamiento. El termograma del Nylon 6 muestra un pico de fusión a 213.4 °C. En general, los nanocompuestos muestran un comportamiento similar bajo las condiciones de procesamiento empleadas.

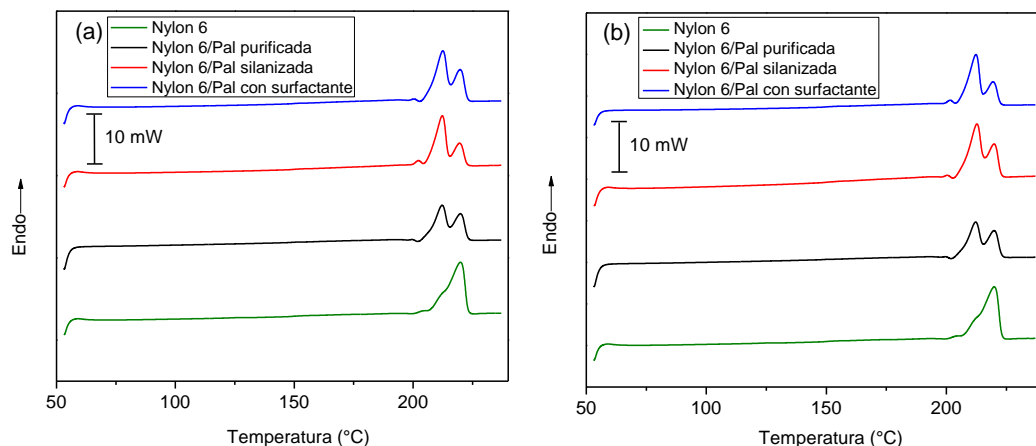
Los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de paligoskita muestran dos picos de fusión denotando diferentes estructuras cristalinas. Las estructuras polimórficas del Nylon 6 resultan de las diferentes disposiciones espaciales en los puentes de hidrógeno formados entre el oxígeno en el grupo carbonilo de una cadena molecular de poliamida y el hidrógeno unido al nitrógeno de la cadena molecular de la poliamida vecina [142].

De esta manera, el pico de fusión que ocurre a alta temperatura de fusión (alrededor de 219 °C) está asociado con la forma cristalina tipo α (monoclínica) la cual se constituye por moléculas de poliamida adoptando la disposición del enlace de hidrógeno en cadenas antiparalelas, mientras que el pico a baja temperatura de fusión (alrededor de 211°C) corresponde a la fusión de los cristales de la forma cristalina tipo γ (pseudohexagonal), estructura en donde los enlaces de hidrógeno están dispuestos en cadenas paralelas [46, 142]. La forma α es más estable que la γ debido los enlaces de hidrógeno son más cortos. El punto de fusión es más bajo en la fase γ debido a una menor densidad de cristales γ y a un incremento en la entalpía de fusión comparado con la fase α [126]. Existe una pequeña fracción de cristales que funden a una temperatura inferior (203.9 °C) los cuales están asociados a una transición entre las morfologías alfa y gamma del Nylon 6 [143].

Como se aprecia en la figura 4.43-a, la adición de paligorskita favoreció la formación de cristales γ debido posiblemente a que las bajas rpm-medianos esfuerzos de corte dispersaron de manera uniforme las nanofibras de Pal en la matriz. En el caso de los materiales procesados a altas rpm y medianos esfuerzos de corte (Fig. 4.43-b), se observa también la aparición del pico γ , a diferencia de los nanocompuestos con Pal purificada donde

posiblemente estas condiciones de procesamiento no produjeron una mejor deaglomeración y distribución de las fibras del silicato provocando una mayor densidad de cristales α . En los materiales procesados a bajas rpm-medianos esfuerzos de corte (Fig. 4.43-c), los nanocompuestos con Pal silanizada presentan la aparición de la forma α debido posiblemente a que estas condiciones de procesamiento produjeron que Pal se deaglomere en diámetros que favorecieron mayormente la formación de este tipo de cristales. Las altas rpm-altos esfuerzos de corte (Fig. 4.43-d) favorecieron la formación de las dos formas cristalinas en los nanocompuestos debido a una mayor deaglomeración y dispersión de las nanofibras en el Nylon 6.

En la tabla 4.11 se observa la temperatura de fusión (T_m) y el porcentaje de cristalinidad (X_c) para las muestras analizadas de Nylon 6 con las paligorskitas. Se nota que la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad del Nylon 6 (el cual es del 24.45 %) aumentan ligeramente con la adición de la paligorskita, lo que podría indicar la acción nucleante de la misma [126]. En los nanocompuestos de Nylon 6/paligorskita purificada el porcentaje de cristalinidad resulta ligeramente menor en comparación con las otras mezclas lo que puede deberse a que aglomerados de arcilla produzcan pérdida de sitios activos para la nucleación [126].



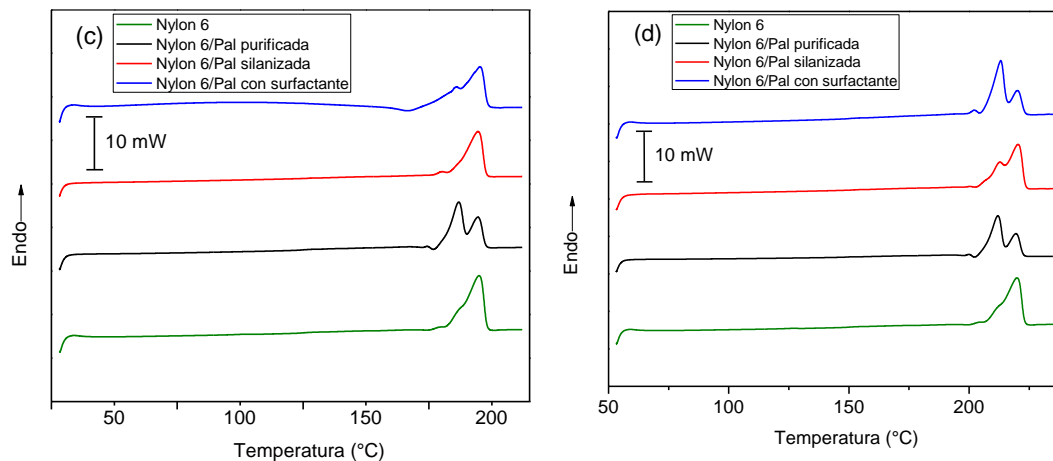


Figura 4.43. Termogramas DSC de los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal procesados a diferente condiciones: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte, d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.

Tabla 4.11. Parámetros térmicos por DSC para nanocompuestos Nylon 6/Pal al 2% p/p.

Muestra	60 rpm/ medianos		80 rpm/ medianos		60 rpm/ altos		80 rpm/ altos	
	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)
Nylon 6/Pal purificada	212.04 219.90	31.80	212.50 220.13	30.84	211.13 219.72	31.31	212.13 219.72	32.48
Nylon 6/Pal silanizada	212.23 219.67	32.93	212.87 219.72	31.61	219.72	32.30	212.87 220.50	30.57
Nylon 6/Pal c/surfactante	212.41 220.08	31.96	212.50 219.36	31.43	211 219.49	32.75	213.28 220.13	31.98

4.5.1.4. Propiedades reológicas.

El comportamiento reológico en compuestos polímero/nanoarcilla se ve influenciado por la dispersión del refuerzo en la matriz [144]. El análisis reológico se puede utilizar para inferir la dispersión de los nanorefuerzos en la matriz polimérica [138]. Diversos autores han estudiado las propiedades viscoelásticas en fundido de nanocompuestos polímero/arcilla con matrices poliméricas como el Nylon 6 [55], la policaprolactona [55, 145], el poliestireno

[146], el polietileno [147] y el polipropileno [148, 149]. En dichos trabajos se puede resumir lo siguiente:

- Se observan diferencias en el comportamiento reológico entre un sistema exfoliado e intercalado (en sistemas con nanoarcillas de estructura laminar).
- La prolongada aplicación de un esfuerzo cortante oscilatorio permite un decremento en la viscosidad de los nanocompuestos.

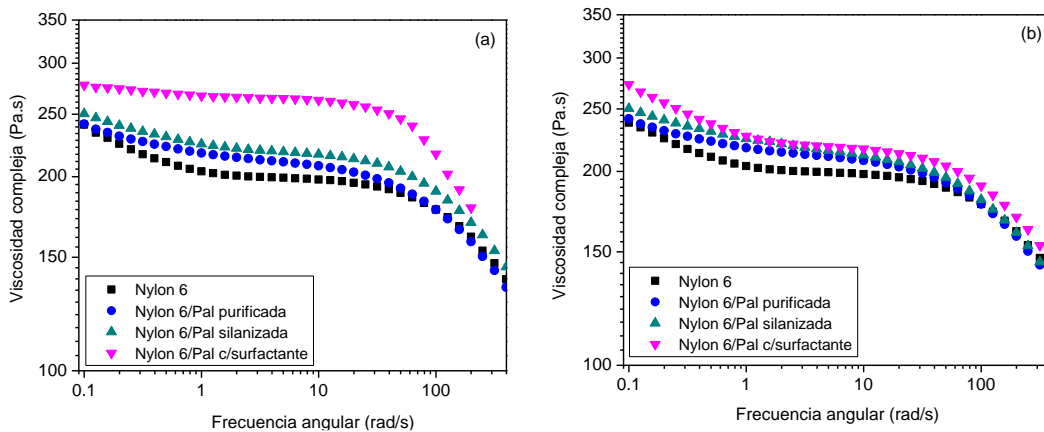
La figura 4.44 muestra la evolución de la viscosidad compleja en función de la frecuencia de corte medida a 240 °C para las muestras de Nylon 6 con los tres tipos de arcilla (a un contenido de 2% p/p extruidas a diferentes condiciones). El comportamiento de la viscosidad que presenta el Nylon 6 es similar al reportado por Cho y Paul [150] en nanocompuestos Nylon 6/montmorillonita.

La figura 4.44-a y 4.44-b corresponden a los materiales extruidos a medianos esfuerzos de corte y diferentes velocidades (60 y 80 rpm, respectivamente). La matriz polimérica disminuye su viscosidad a medida que incrementa la frecuencia, hasta que alcanza un *plateau* para posteriormente disminuir con el incremento de la frecuencia [148]. Este mismo patrón se observa en la mayoría de las muestras analizadas. Los valores de la viscosidad compleja incrementan con el tipo de arcilla empleada en la elaboración de los nanocompuestos. Es importante notar que la viscosidad compleja muestra un patrón en el incremento: paligorskita purificada, paligorskita silanizada y paligorskita tratada con surfactante. Este hecho sugiere que el tratamiento superficial de la arcilla genera interacciones moleculares entre éstas y la matriz polimérica. Estos resultados están en relación inversa con los valores de energía superficial determinados anteriormente; en esa ocasión se observó que la disminución en la energía superficial tenía la siguiente tendencia en orden descendiente: arcilla purificada, silanizada y tratada con surfactante (69.02, 62.21 y 59.67 mJ/m² respectivamente).

Es importante notar que la viscosidad de la muestra Nylon 6/paligorskita c/surfactante, procesada a bajas rpm-medianos esfuerzos de corte (figura 4.44-a) presenta un comportamiento característico a un material viscoelástico. Es posible que las condiciones de procesamiento no produjeran una dispersión homogénea. Por otro lado, el mismo sistema

procesado a altas rpm (figura 4.44-b) presenta un incremento en la viscosidad a frecuencias muy bajas. Se ha reportado en la literatura que este efecto se debe a una distribución homogénea de los nanorefuerzos en la matriz [151].

Por otro lado, las figuras 4.44-c y 4.44-d muestran la viscosidad compleja de muestras obtenidas a altos esfuerzos de cortes y diferentes velocidades (60 y 80 rpm). Se observa la misma tendencia del incremento de la viscosidad con el tratamiento superficial de la paligorskita. Sin embargo, se observa un incremento significativo en la viscosidad compleja al procesar el material a velocidades más elevadas con esfuerzos de corte mayores, siendo la paligorskita tratada con surfactante la que mostró los valores más elevados. Es notorio el incremento de la viscosidad compleja a baja frecuencia para el material elaborado con paligorskita con surfactante. Los resultados sugieren que la distribución de la paligorskita se favorece al emplear altos esfuerzos de corte y preferencialmente elevadas rpm [64].



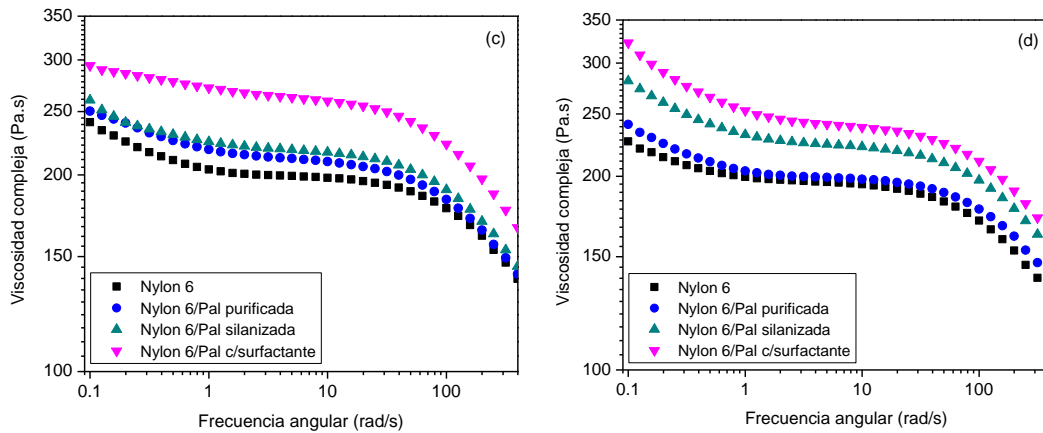


Figura 4.44. Viscosidad compleja vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.

En las figuras 4.45 y 4.46, se muestran las componentes elásticas y viscosas de la viscosidad compleja con la frecuencia angular para los nanocompuestos analizadas. Se observó de manera general que el módulo de almacenamiento G' (figura 4.45) incrementan con la frecuencia hasta un punto de inflexión en donde los valores incrementan en mayor proporción con la frecuencia; por otra parte, el módulo de pérdida G'' (figura 4.46) incrementa monótonicamente con la frecuencia. Se observa que los valores de G' y G'' para todas los nanocompuestos extruidas son mayores para los compuestos de paligoscita con surfactante en todo el rango de frecuencias; este hecho se puede atribuir a una mejor dispersión y la generación de una interacción interfacial favorable entre la paligoscita y la matriz [138].

El módulo G' en los materiales procesados a medianos esfuerzos de corte y bajas velocidades son mayores al correspondiente de la matriz dependiendo del tipo de arcilla (figura 4.45-a y 4.45-b). También, se observa que el módulo G' no presenta cambios notables en los materiales extruidos a altas rpm-medianos esfuerzos de corte (figura 4.45-b), lo que sugiere un grado de dispersión similar de las paligoscitas. Los nanocompuestos procesadas para bajos y altos rpm con altos esfuerzos de corte (figuras 4.45-c y 4.45-d) presentan la misma tendencia de incremento del G' con la paligoscita modificada modificada con surfactante. Lo

anterior sugiere un mayor grado de dispersión de esta paligorskita. Por otro lado, los compuestos con la paligorskita purificada presentan los módulos más bajos, sugiriendo que existe una dispersión menos homogénea en la matriz de Nylon 6.

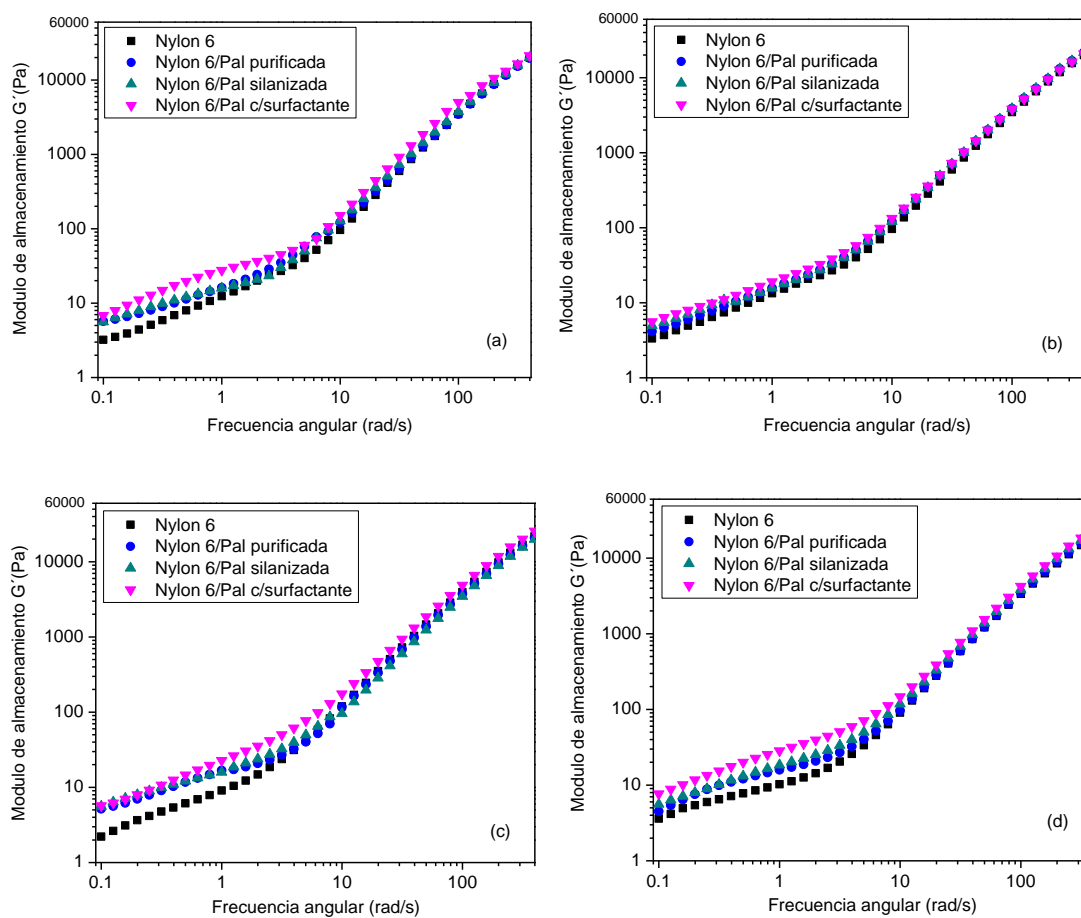


Figura 4.45. Módulo de almacenamiento G' vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal: a) 60 rpm-medios esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medios esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.

En la figura 4.46-a se observa que los medios esfuerzos de corte y las bajas rpm han incrementado la componente viscosa en estado fundido en los nanocompuestos Nylon 6/arcilla con surfactante. Lo anterior posiblemente se deba a una dispersión más homogénea de esta arcilla favorecida por la reducción en la energía superficial del silicato. Los

nanocompuestos extruidas a altas rpm-medianos esfuerzos de corte (figura 4.46-b), presentan un valor similar del módulo G'' . En las figuras 4.46-c y 4.46-d se muestra que los materiales extruidos con altas rpm, medianos y altos esfuerzos de corte, presentan la misma tendencia de incremento del módulo G'' en los nanocompuestos con la arcilla con surfactante debido a una mejor dispersión de la misma en la matriz

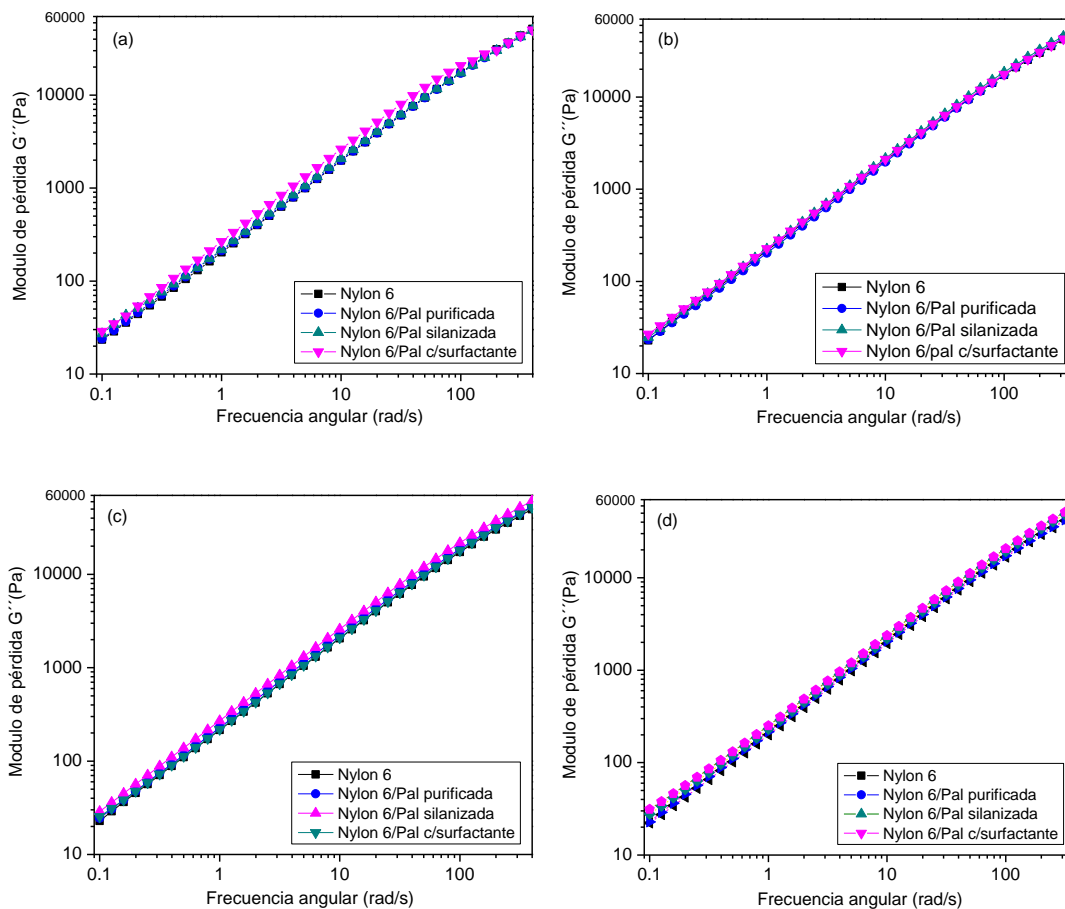


Figura 4.46. Módulo de pérdida G'' vs. frecuencia de corte para los nanocompuestos de Nylon 6 con los tres tipos de Pal: a) 60 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 80 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 60 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 80 rpm-altos esfuerzos de corte.

La relación entre las propiedades superficiales, la dispersibilidad, las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas obtenidas, variando las condiciones de procesamiento durante el proceso de extrusión pueden explicarse en un aspecto:

Al reducir la energía superficial de Pal, se reducen las interacciones entre las fibras del silicato pudiendo dispersarse mejor con medianos esfuerzos de corte y altas rpm. Al existir una mejor dispersión y menor número de aglomerados en la matriz, el módulo y la resistencia a la tensión aumentan, además se encuentran mayor número de sitios de nucleación para la formación de cristales incrementando el porcentaje de cristalinidad del Nylon 6. La viscosidad compleja y los módulos de almacenamiento y pérdida de los nanocompuestos incrementan dependiendo del grado de dispersión de las nanofibras.

4.5.2. Nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita.

4.5.2.1. Morfología.

La figura 4.47 muestra imágenes por MEB de la superficie después de la criofractura en nitrógeno líquido de los especímenes de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita (2 % p/p). En la columna de la izquierda (figuras 4.47-a y -d) se muestra los nanocompuestos preparados con medianos esfuerzos de corte y diferentes velocidades de extrusión, donde la Pal purificada se encuentra no uniformemente distribuida independientemente de la velocidad de procesamiento. De igual manera, se observa la paligorskita distribuida en forma de aglomerados para los nanocompuestos extruidos con altos esfuerzos de corte (figuras 4.47-g y -j). Es evidente que la pobre dispersión de la paligorskita es provocada por la débil interacción entre las fibras del silicato y la mezcla de PP/PP-g-AM [53]. También se observan agujeros de diámetros similares a los de las fibras los cuales pueden corresponder a puntos donde fueron extraídas las fibras durante la fractura, indicando la ausencia de adherencia de las mismas.

En la columna central se muestran las fotografías MEB de los nanocompuestos preparados con la paligorskita silanizada, donde se muestra una mejor distribución de la paligorskita que en los nanocompuestos de paligorskita purificada; también, se observa una superficie más

rugosa y una deformación más plástica indicando una interacción entre la matriz y el refuerzo. Se observa el desprendimiento de algunas fibras sugiriendo la falta de adherencia.

El efecto de la velocidad de extrusión sobre la dispersión de la Pal silanizada cuando se emplean medianos esfuerzos de corte se puede notar en las figuras 4.47-b y -e, donde se observa una mejor distribución cuando el material se procesa a altas velocidades. La dispersión no mejoró sustancialmente, como lo muestran los aglomerados de las fibras.

Por otro lado, el efecto de los esfuerzos de corte sobre la distribución y dispersión de la Pal silanizada se muestra en las figuras 4.47-h y -k; es evidente que con altos esfuerzos de corte, la distribución y dispersión de las fibras mejoró para ambas velocidades de extrusión. Las observaciones sugieren que la dispersión y distribución mejoró con el incremento de los esfuerzos de corte. Un incremento en la velocidad de extrusión cuando se utilizan altos esfuerzos de corte mejoran aún más la dispersión y distribución de la paligorskita silanizada (figuras 4.47-e y -k).

En la columna de la derecha (figura 4.47-c y -f) se muestran las fotografías por MEB de la criofractura de nanocompuestos preparados con la paligorskita con surfactante. En las figuras 4.47-c y -f se observa que la paligorskita es dispersada y distribuida a bajas velocidades de extrusión y medianos esfuerzos de corte; esta dispersión se reduce al incrementar la velocidad de extrusión. Las figuras 4.47-i y -l revelan que se obtiene una buena distribución y dispersión de la paligorskita con las velocidades empleadas (durante la extrusión) cuando se aplican esfuerzos de corte altos; no mejora cuando el nanocompuesto se extruye a bajas velocidades. Un incremento en los esfuerzos de corte representa un mejoramiento en la dispersión y distribución de la paligorskita con surfactante, este mejoramiento es más evidente cuando se emplean velocidades de extrusión altas (4.47-l).

La mejor distribución y dispersión de las fibras la presentan los nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita con surfactante, procesadas con altos esfuerzos de corte. En las figuras 4.47-i y -l se observa a las fibras uniformemente dispersas, indicando que la modificación superficial de la arcilla provocó una buena adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo [48].

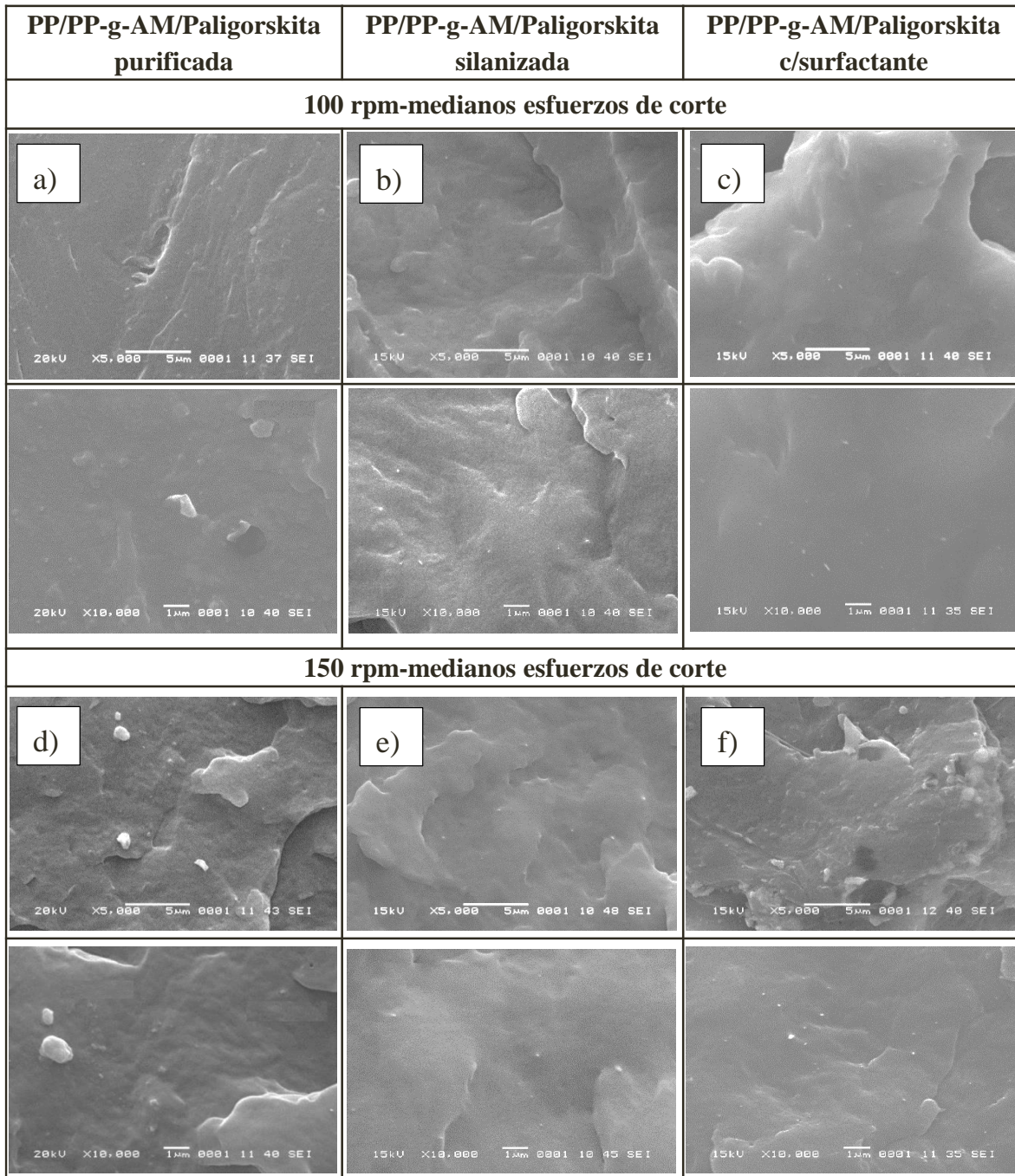


Figura 4.47. Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/ con los tres tipos de paligorskita extruidas (2 % p/p).

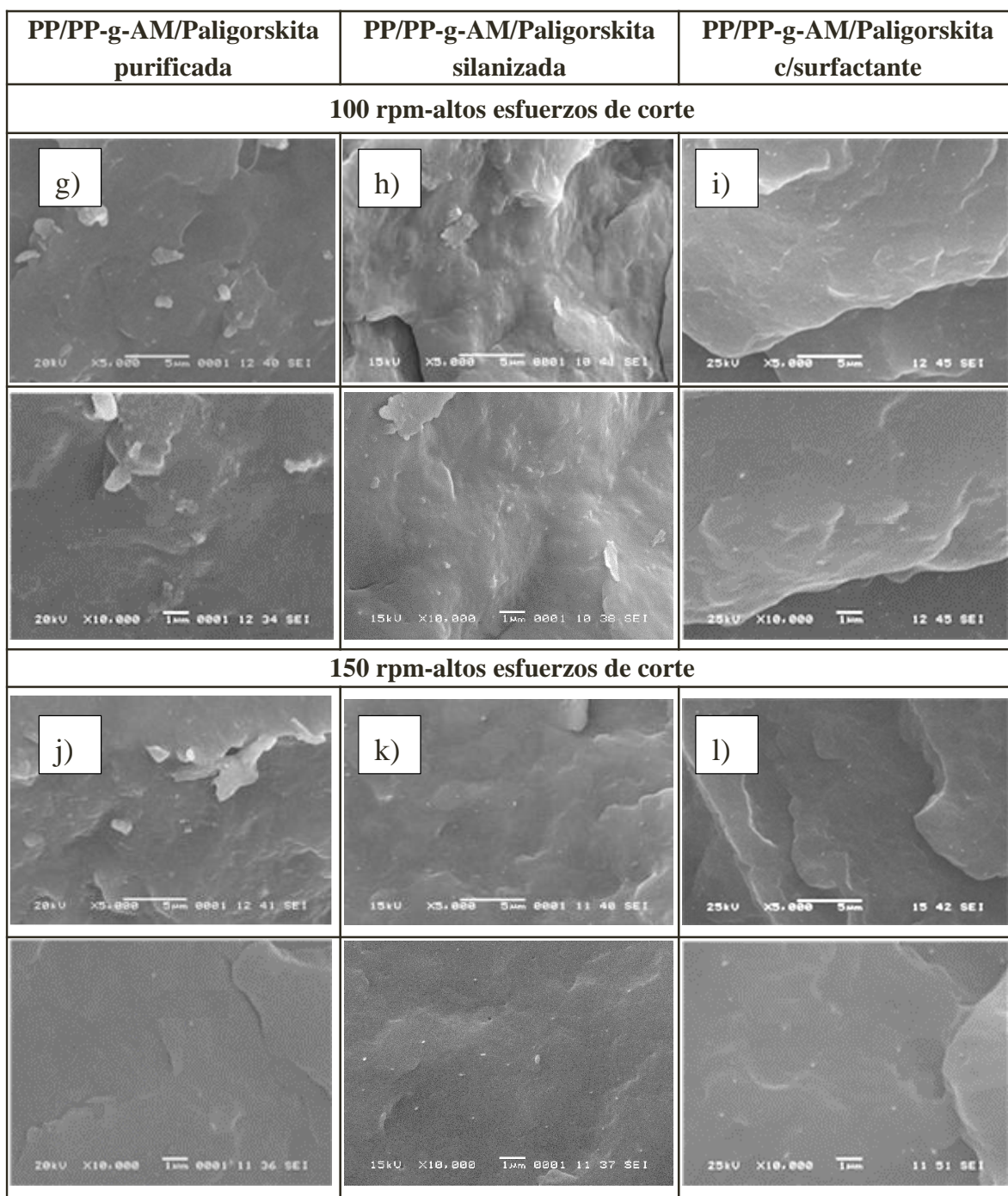


Figura 4.47. Micrografías por MEB de la superficie de fractura de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/ con los tres tipos de paligorskita extruidas (2 % p/p). Continuación

La figura 4.48 muestra fotografías TEM nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita (al 2 % en peso) extruidas a bajas RPM y altos esfuerzos de corte. En la figura 4.48-a y 4.48-b, se observan agregados de la paligorskita purificada con diámetros promedio de 170 nm y longitud promedio de 1 micra ($l/d = 6$). Por lo contrario, en la figura 4.48-c y 4.48-d se observa a las fibras del silicato silanizadas dispersas en la matriz con diámetros alrededor de 74 nm y longitudes promedio alrededor de 680 nm ($l/d = 9$). Una mejor distribución y deaglomeración de la arcilla se observa en la figura 4.48-e y 4.48-f donde la arcilla modificada con surfactante presenta longitudes y diámetros promedio de 407 nm y 32 nm respectivamente ($l/d = 13$). Lo anterior es indicativo de que la modificación superficial y los altos esfuerzos de corte promovieron una mejor dispersión y distribución de la arcilla en la matriz de PP [52].

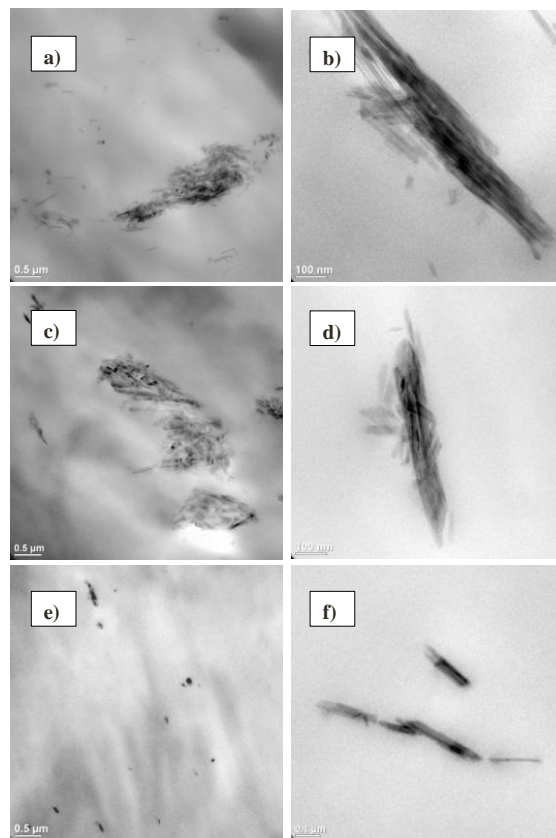


Figura 4.48. Imágenes por TEM (a diferentes magnificaciones) de mezclas PP/PP-g-AM/ con: a) y b) Pal purificada, c) y d) Pal silanizada y e) y f) Pal con surfactante.

4.5.2.2. Propiedades mecánicas a tensión.

En las figuras 4.49-a, 4.49-b y 4.49-c, se ilustra respectivamente el efecto de parámetros de procesamiento como la velocidad de extrusión y la configuración del husillo sobre el módulo elástico, la resistencia a la tensión y la elongación a la fractura. Para todos los casos la concentración del compatibilizante fue del 5% en p/p para mejorar la interacción entre el refuerzo y la matriz, lo que implica que la transferencia de esfuerzos del refuerzo a la matriz de PP es mucho más eficiente [64].

En la figura 4.49-a se muestran los valores del módulo elástico de los nanocompuestos. La adición de la paligorskita incrementó el módulo de la matriz (dependiendo de la modificación superficial de la paligorskita). La paligorskita purificada mostró el nivel de refuerzo más bajo seguida por la paligorskita silanizada; este incremento fue similar para los materiales procesados a diferentes condiciones de procesamiento. Se obtuvo un valor del módulo elástico mayor a 1.4 GPa, lo que representa un aumento del 14.67 % del módulo de la matriz. En la figura 4.49-b se muestra la resistencia a la tensión de los nanocompuestos procesados con diferentes condiciones y tipos de paligorskita. Los valores más bajos de resistencia a la tensión fue para los nanocompuestos de paligorskita purificada, las variaciones a condiciones de procesamiento no influyen en la propiedad. Un comportamiento similar se observó para los nanocompuestos de paligorskita silanizada. Es posible que las superficies de estos materiales careciera de adherencia con la matriz lo que provocó el desprendimiento de las fibras y bajos valores de la resistencia a la tensión. Por otro lado se encontró que las condiciones de procesamiento influyeron positivamente en la resistencia a la tensión para los nanocompuestos de paligorskita con surfactante. Se notó que medianos esfuerzos de corte empleados en la extrusión produjeron valores de resistencia similares a los de los otros sistemas. Sin embargo, al incrementar el esfuerzo de corte y la velocidad de extrusión producen valores considerablemente elevados de la resistencia. Lo anterior sugiere que el mejoramiento de las propiedades mecánicas depende de la deaglomeración, distribución y adherencia de las fibras con la matriz [53] En la figura 4.49-c se ilustra que la deformación a la ruptura fue menor para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de

paligorskita en comparación con la matriz posiblemente debido a la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas entre las fibras del silicato [56].

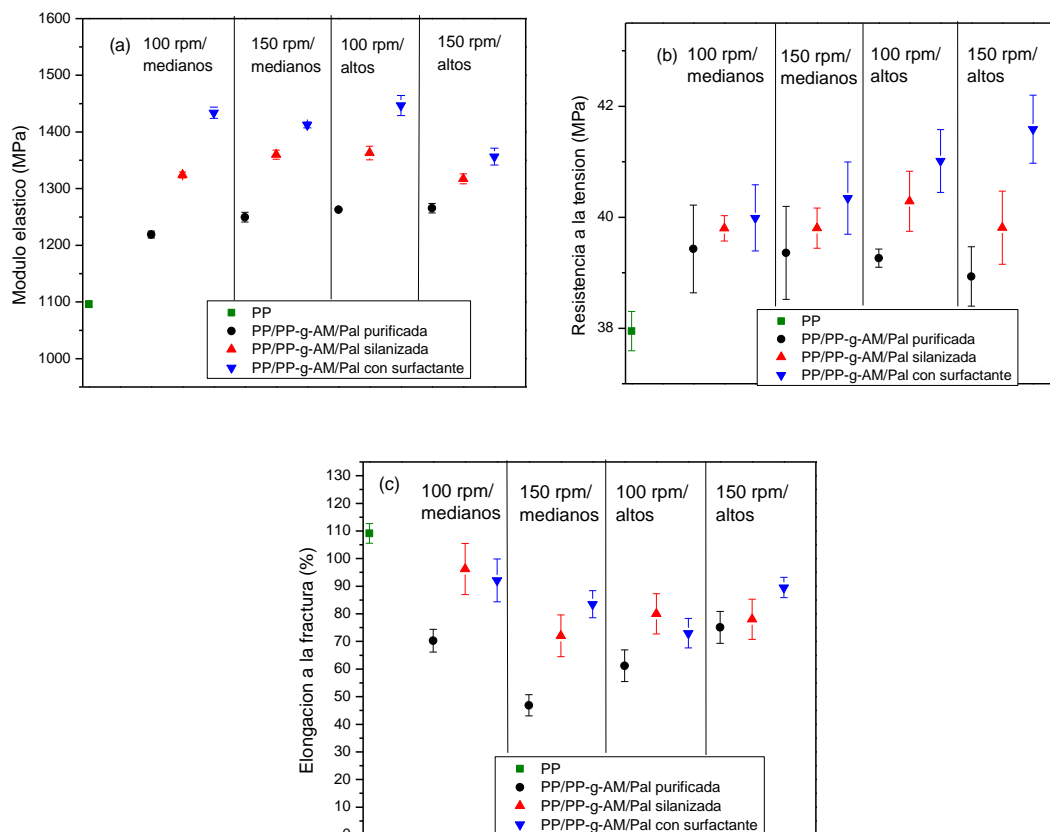


Figura 4.49. Efecto de parámetros de procesamiento como velocidad y configuración del husillo a) módulo elástico, b) resistencia a la tensión y c) elongación a la ruptura en formulados de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita.

En la figura 4.50 se ilustra las curvas esfuerzo-deformación de los formulados de PP/PP-g-AM con paligorskita. Para el PP puro se observa un comportamiento dúctil con una deformación mayor al 109 % después del punto de cedencia. Los nanocompuestos con la paligorskita purificada presentan una menor deformación, lo que posiblemente se deba a que el gran tamaño de los agregados de paligorskita provoque la reducción en la movilidad de las cadenas poliméricas convirtiendo al material más rígido [64].

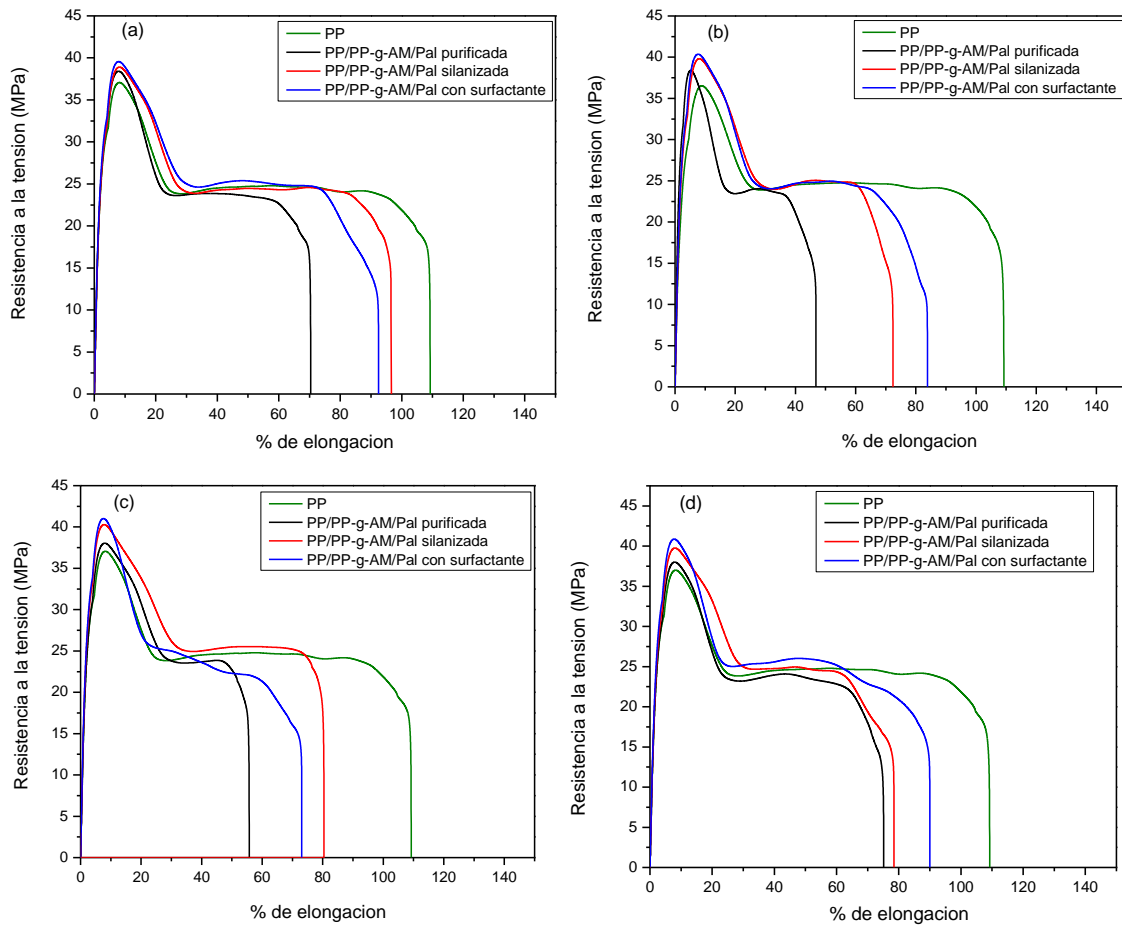


Figura 4.50. Curvas típicas de esfuerzo-deformación del PP/PP-g-AM/ con los tres tipos de paligorskita, a) 100 rpm-medios esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medios esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.

4.5.2.3. Propiedades térmicas.

Los termogramas del PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita se muestran en la figura 4.51. El PP presenta solamente un pico de fusión (165.1°C). En la tabla 4.12 se muestra la temperatura de fusión (T_m) y el porcentaje de cristalinidad (X_c) para las muestras analizadas de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita. El porcentaje de cristalinidad del PP (el

cual es del 41.84 %) aumenta ligeramente con la adición de la paligorskita, lo que se puede atribuir al efecto nucleante inducido por la misma [126].

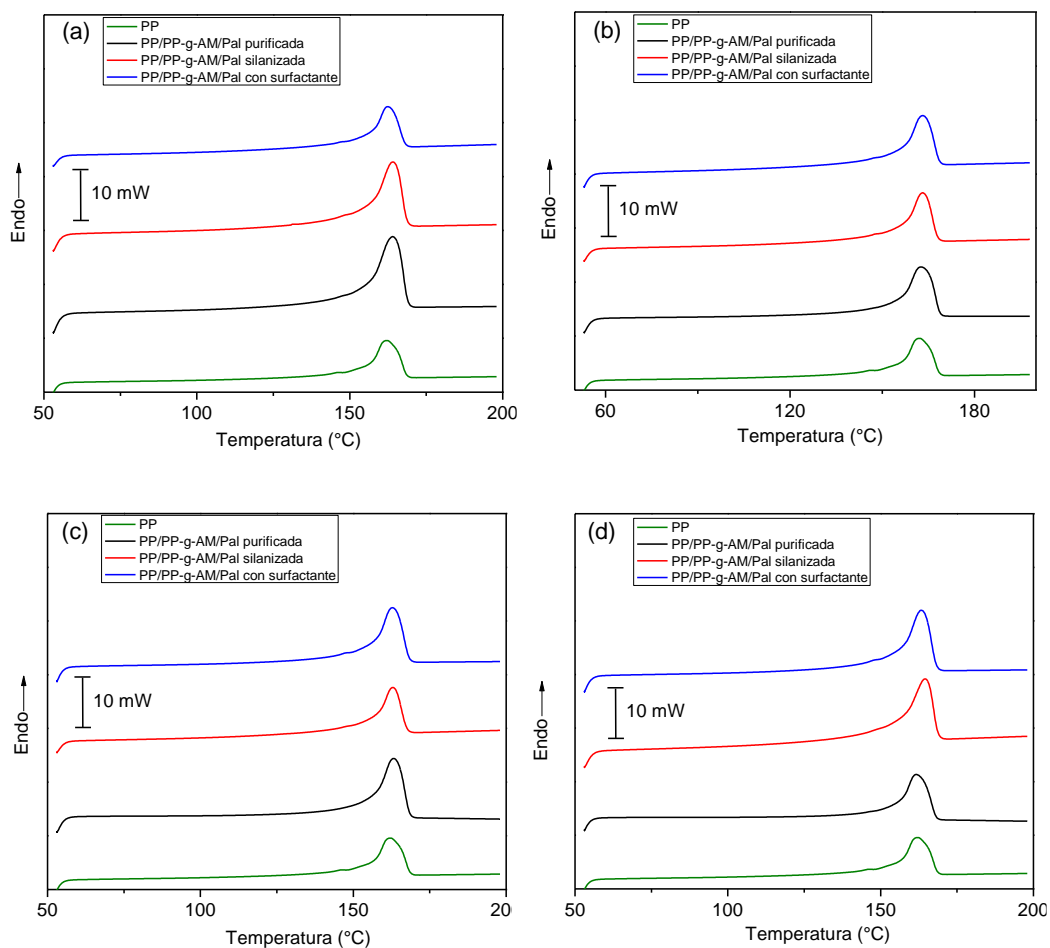


Figura 4.51. DSC de los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita procesados con diferentes condiciones de procesamiento a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte, d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.

Tabla 4.12. Parámetros térmicos por DSC de nanocompuestos de PP/PP-g-AM/Pal al 2% p/p.

Muestra	100 rpm/ medianos		150 rpm/ medianos		100 rpm/ altos		150 rpm/ altos	
	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)
PP/PP-g-AM/Pal purificada	164.48	41.28	163.25	43.73	163.29	44.18	162.07	43.30
PP/PP-g-AM/Pal silanizada	164.15	43.71	163.26	43.71	162.97	45.25	164.77	46.41
PP/PP-g-AM/Pal c/surfactante	162.68	42.6	162.97	42.9	162.68	47.17	163.25	44.80

4.5.2.4. Propiedades reológicas.

La figura 4.52 presenta la viscosidad compleja en función a la frecuencia angular. El comportamiento que presenta sólo el PP es similar al reportado por Gu *et al.* [152]. Es importante notar que la viscosidad compleja disminuye con la adición del PP-g-AM a la matriz de PP; el bajo peso molecular de este compatibilizante puede plastificar el material disminuyendo los valores de viscosidad [153].

Se observa también en la figura 4.52 el efecto de la paligorskita sobre la respuesta viscoelástica de los materiales sobre todo a bajas frecuencias. Los nanocompuestos que presentan la mayor viscosidad son las que contienen la paligorskita silanizada y con surfactante y las de menor viscosidad son las que contienen paligorskita purificada. La reducción de la energía superficial de las paligorskitas modificadas posiblemente ha producido una mejor compatibilidad interfacial con el PP-g-AM (en comparación con la paligorskita purificada) lo cual se refleja en las propiedades reológicas de los nanocompuestos.

En las figuras 4.52-a y 4.52-b se observa el comportamiento de la viscosidad en los nanocompuestos extruidos a medianos esfuerzos de corte y a las diferentes velocidades (100 y 150 rpm). La matriz de PP disminuye su viscosidad a medida que incrementa la frecuencia. El incremento en la viscosidad de los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de

paligorskita puede deberse al confinamiento de las cadenas poliméricas entre las fibras del silicato [152].

Las figuras 4.52-c y 4.52-d muestran la viscosidad compleja de mezclas obtenidas a altos esfuerzos de cortes y las dos velocidades mencionadas anteriormente. La viscosidad de los materiales incrementa con el tratamiento superficial de la paligorskita. Sin embargo, se observa un incremento significativo en la viscosidad compleja al procesar el material a velocidades más elevadas con mayores esfuerzos de corte, siendo la paligorskita tratada con surfactante la que mostró los valores más elevados.

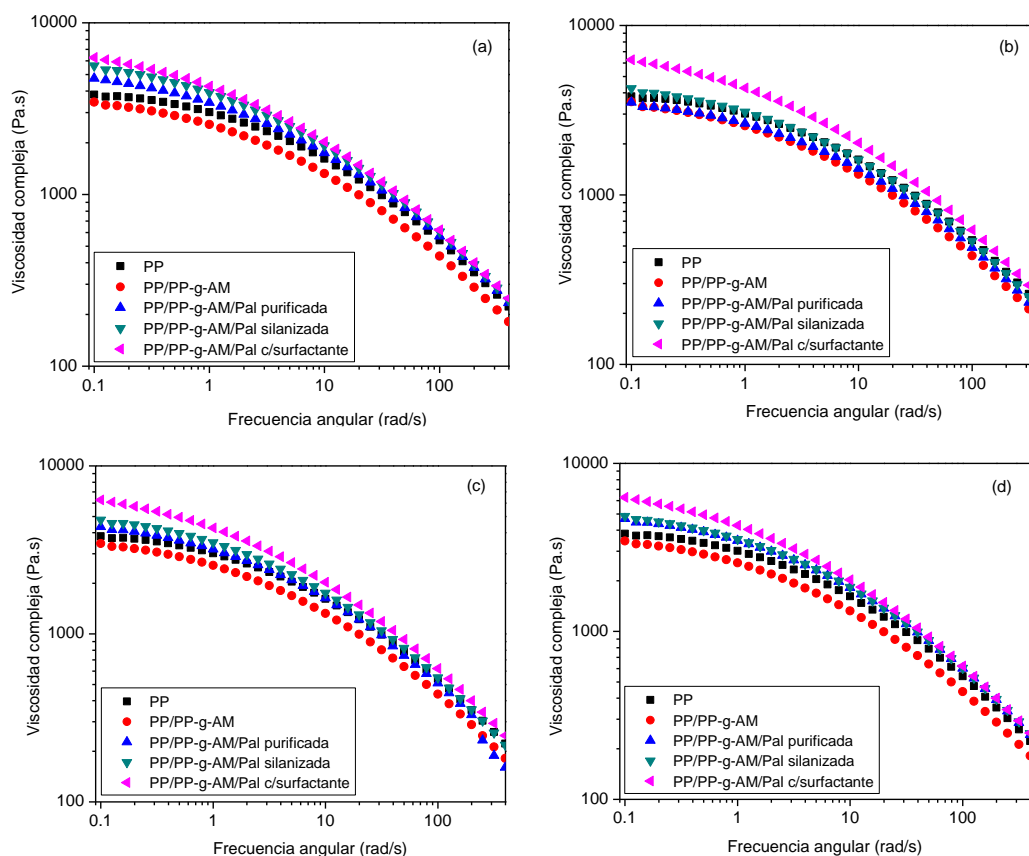


Figura 4.52. Viscosidad compleja vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita: a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.

Es notorio el incremento de la viscosidad compleja a bajas frecuencias para el material elaborado con paligorskita con surfactante. Los resultados sugieren que la distribución de la paligorskita se favorece al emplear altos esfuerzos de corte y preferencialmente elevadas rpm [64].

También, se estudió el efecto del tratamiento superficial y condiciones de procesamiento de los nanocompuestos PP/PP-g-AM/con los tres tipos de paligorskita sobre los módulos G' y G'' . El material, en términos generales, muestra un incremento monótonico de los módulos G' y G'' con la frecuencia (figuras 4.53 y 4.54), y no se observa un punto de inflexión [152].

De manera general, para bajas frecuencias se observa que el módulo G' y el G'' en el PP y los nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita presentan el comportamiento de un material líquido ($G' < G''$), mientras que para altas frecuencias ($G' > G''$) presentan el comportamiento inherente al de un material sólido [152, 154]. Lo anterior, se puede deber posiblemente a que las cadenas de PP se ven restringidas en movimiento entre las fibras del silicato [138].

Los nanocompuestos de PP/PP-g-AM/paligorskita con surfactante extruidas a bajos esfuerzos de corte a 100 y 150 rpm (figuras 4.53-a, 4.53-b) y las procesadas con altos esfuerzos de corte a las mismas velocidades (figuras 4.53-c, 4.53-d) presentan valores más altos del módulo G' entre todas las formulaciones. Lo anterior posiblemente se deba a una buena dispersión y a una mejor interacción de las fibras de esta paligorskita con la matriz, incrementando la componente elástica del PP en estado fundido. De nuevo se observa en todos los casos que los nanocompuestos con la paligorskita purificada presentan valores menores del módulo G' , lo que es indicativo de que no hay una buena dispersión e interacción de esta arcilla con la matriz.

Por otra parte en la figura 4.54, se observa que los materiales extruidos con medianos esfuerzos de corte-bajas rpm (figura 4.54-a) y los procesados con altas rpm-altos esfuerzos de corte (figura 4.54-d) han incrementado la componente viscosa (en fundido) en los nanocompuestos PP/PP-g-AM/paligorskita con surfactante, debido posiblemente a que la

reducción de la energía superficial de esta paligorskita promovió un mejor grado de dispersión de la misma en la matriz de PP.

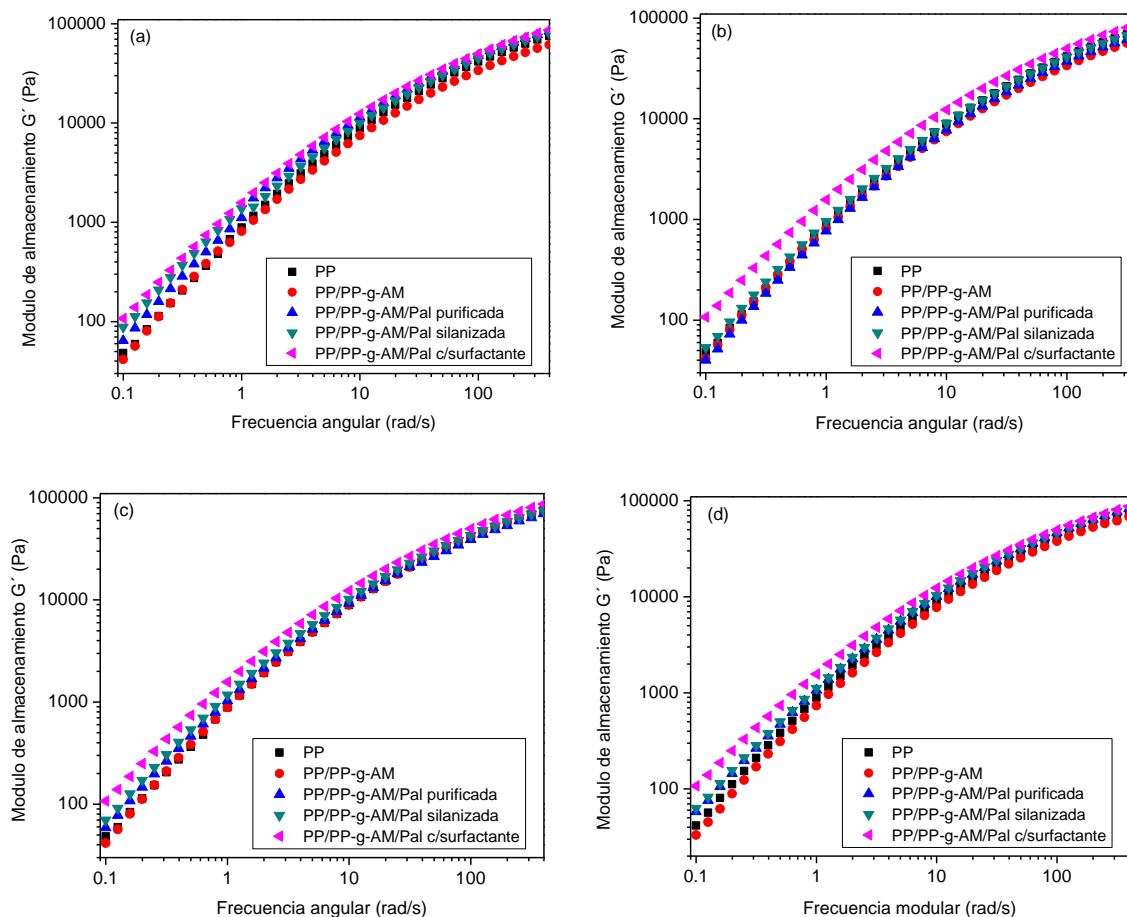


Figura 4.53. Módulo de almacenamiento G' vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita: a) 100 rpm-medios esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medios esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.

Los nanocompuestos extruidos a altas rpm-medios esfuerzos de corte (figura 4.54-b) y las obtenidas con bajas rpm-altos esfuerzos de corte (figura 4.54-c) presentan un valor similar del módulo G'' , lo que sugiere que las paligorskita presentan un grado similar de dispersión en la matriz.

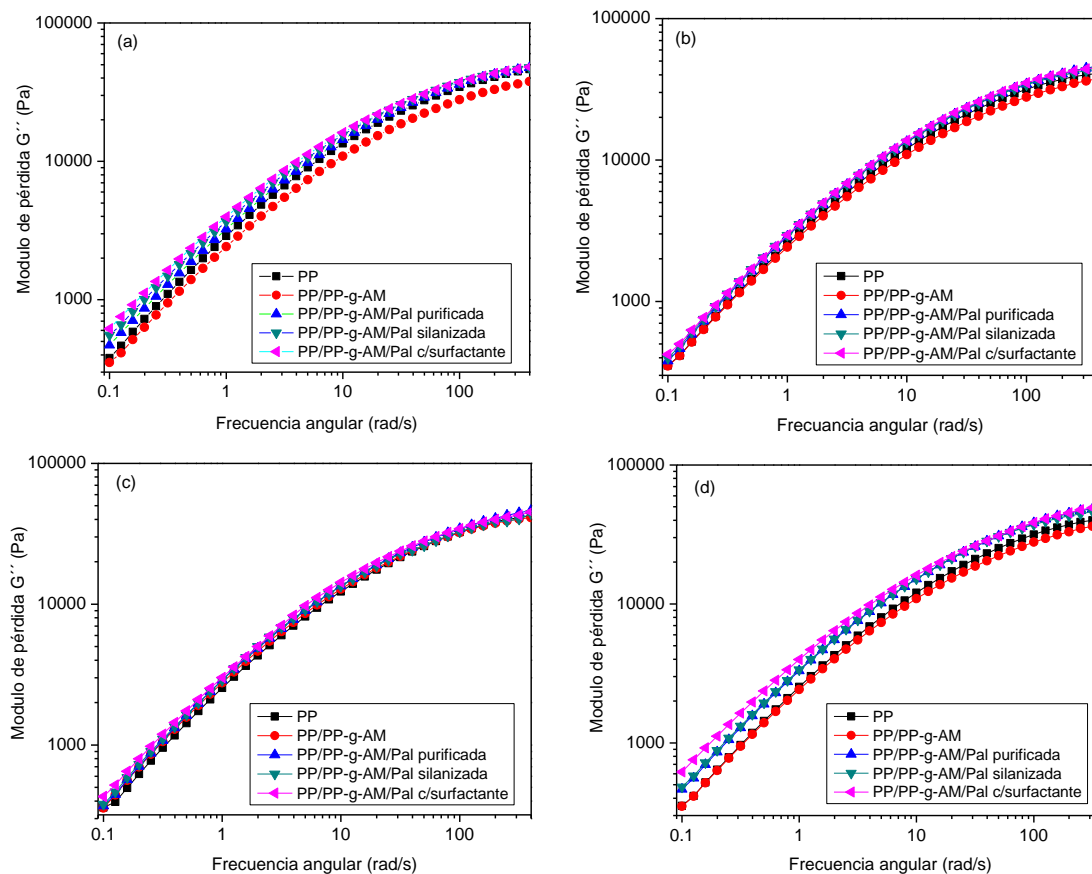


Figura 4.54. Módulo de pérdida G'' vs frecuencia de corte para los nanocompuestos de PP/PP-g-AM con los tres tipos de paligorskita: a) 100 rpm-medianos esfuerzos de corte, b) 150 rpm-medianos esfuerzos de corte, c) 100 rpm-altos esfuerzos de corte y d) 150 rpm-altos esfuerzos de corte.

5. Conclusiones

Se estudió de manera sistemática los factores que afectan la dispersión de la paligorskita en matrices poliméricas semicristalinas. La paligorskita natural fue purificada y su superficie modificada con un agente tipo silano y un surfactante catiónico, para generar nanorefuerzos con diferente energía superficial dependiendo del agente de modificación empleado. Se caracterizaron las paligorskitas producidas con diversas técnicas analíticas para comprobar la modificación superficial y las principales características fisicoquímicas de interés.

Se demostró que la estructura fibrilar de la paligorskita no sufrió cambios considerables durante la modificación superficial. No se tiene evidencias de algún cambio en la razón de aspecto de las fibras durante el tratamiento. La paligorskita silanizada y la modificada con surfactante mostraron una considerable estabilidad térmica, esto las hace susceptibles de ser empleadas en mezclado en fundido con resinas termoplásticas como el Nylon 6 y el PP.

La disminución en la energía superficial de la paligorskita (calculada a partir de la medición de ángulo de contacto y la aproximación geométrica de Fowkes) sugieren que la paligorskita silanizada y la modificada con surfactante presentan un carácter parcialmente hidrofóbico. La reducción en la energía superficial de la arcilla provocó que las fibras del silicato interaccionen menos entre sí permitiendo así su distribución y dispersión en las matrices poliméricas (deaglomeración).

Se evaluó el efecto de la concentración de paligorskita en dispersión sobre las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos del Nylon 6 y el PP. La paligorskita purificada se incorpora en las matrices como aglomerados, siendo mejor distribuida en el Nylon 6 la tratada con surfactante. En general, el módulo y la resistencia incrementan con el contenido de las fibras; la paligorskita purificada produjo los menores refuerzos, siendo la paligorskita tratada con el surfactante la que produjo las mejores propiedades. La cristalinidad y estabilidad térmica del Nylon y del PP fueron incrementadas con la paligorskita, los mejores resultados fueron obtenidos con la modificada con surfactante. La deaglomeración de la paligorskita y el establecimiento de adherencia fueron evaluados con modelos micromecánicos (modelo de Halpin-Tsai y la ecuación de Pukanszky).

De acuerdo a los resultados obtenidos por DSC para los nanocompuestos de Nylon 6, la arcilla incrementa el porcentaje de cristalinidad actuando como un agente nucleante y promueve la formación de cristales γ . En los nanocompuestos de PP/PP-g-AM, las fibras del silicato incrementan ligeramente la cristalinidad de la matriz.

Se evaluó el efecto de esfuerzos de corte inducidos durante el proceso de extrusión sobre la morfología, propiedades mecánicas, térmicas y reológicas. Para polímeros polares como el Nylon 6, se requiere de altos esfuerzos de corte y bajas velocidades para promover la dispersión y distribución de la paligorskita (con baja energía superficial); lo anterior con el objetivo de producir nanocompuestos con propiedades mecánicas mejoradas. La paligorskita purificada presenta una distribución y dispersión limitadas y por ende los nanocompuestos presentan pobres propiedades.

Para el caso del PP, se requiere de altos esfuerzos corte y bajas velocidades para dispersar y distribuir la paligorskita modificada. El grado de refuerzo es menor comparado con el Nylon 6 debido a la naturaleza no polar de la matriz, inclusive con el compatibilizante. Nuevamente, la paligorskita purificada tiene una distribución y dispersión limitada, presentando pobres propiedades.

El análisis reológico indica un incremento en la viscosidad compleja y los módulos de almacenamiento y pérdida (de los nanocompuestos en estado fundido) con la frecuencia. Este incremento depende del tipo de arcilla empleada y del grado de dispersión de las fibras de silicato promovido por el uso diferentes condiciones de procesamiento discutido arriba. La reducción en la energía superficial promovió la dispersión y las interacciones interfaciales entre las fibras del silicato y los polímeros.

6. Bibliografía.

1. M. Okamoto, Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Mater. Sci. Technol.* 22, 756-779, 2006.
2. T. J. Pinnavaia; G. W. Beall, Ed.; *Polymer-Clay Nanocomposites*. John Wiley & Sons, 2000.
3. P. C. Lebaron; Z. Wang; T. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.* 15, 11-29, 1999.
4. T. Sabu; E. Z. Gennady, Eds.; *Polymer Nanocomposites Research Advances*, Nova Science Publishers, 2008.
5. D. Wook; A. Blumstein; S. Tripathy, Nanocomposite films derived from exfoliated functional aluminosilicate through electrostatic layer-by-layer assembly, *Chem. Mater.* 13, 1916-1922, 2001.
6. R. A. Vaia; H. Ishii; E. P. Giannelis, Synthesis and properties of two dimensionals nanostructures by direct intercalation of polymer melt in layered silicates, *Chem. Mater.* 5, 1694-1696.
7. E. Geoffredi, Polymer Crystallization: Micro and Nano Filler Effects on Isotactic Polypropylene, PhD Thesis, University of Torino, Italia, 2012.
8. S. K. Sharma; S. K. Nayak, Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties, *Polym. Degrad. Stab.* 94, 132-138, 2009.

9. T. D. Fornes; P. J. Yoon; D. L. Hunter; H. Keskkula; D. R. Paul; Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, *Polymer* 43, 5915-5933, 2002.
10. R. Barbosa; D. Souza; K. Castro; E. Araújo; T. Alves, Influence of Processing Variables on the Mechanical Behavior of HDPE/clay Nanocomposites, *Mater. Res.* 15, 477-482, 2012.
11. E. Besoain, *Mineralogía de arcillas de suelos*, IICA, Costa Rica, 1985.
12. K. Kabiri, H. Omidian; M. J. Zohuriaan-Mehr; S. Doroudiani, Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review, *Polym. Compos.* 32, 277-289, 2011.
13. Y. Bao; J. Ma; N. Li, Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel, *Carbohydr. Polym.* 84, 76-82, 2011.
14. E. Galán, Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays, *Clay Miner.* 31, 443-453, 1996.
15. E. Galán; A. Singer, *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These nanomaterials*. Elsevier B. V., 2011.
16. E. Álvarez-Ayuso; A. Garcia-Sánchez, Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite, *J. Hazard. Mater.* 147, 594-600, 2007.
17. A. K. Helmy; E. A. Ferreiro; S. G. de Bussetti, The surface energy of palygorskite, *Powder Technol.* 171, 126-131, 2007.
18. E. Macíková, Barrier properties of polymer/clay nanocomposites, Master Thesis, Tomas Bata University, Zlín, 2007.

19. L. Nicolais; A. Borzacchiello, Eds.; Wiley Encyclopedia of Composites. Ed. John Wiley & Sons, 2012.
20. J. U. Calderon; B. Lennox; M. R. Kamal, Polystyrene/phosphonium organoclay nanocomposites by melt compounding, *Int. Polym. Proc.* 23, 119-128, 2008.
21. S. Xue; M. Reinholdt; T. J. Pinnavaia, Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent, *Polymer* 47, 3344-3350, 2006.
22. Y. Xi; R. L. Frost; H. He, Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides, *J. Colloid Interface Sci.* 305, 150-158, 2007.
23. A. K. Mishra; S. Allauddin; R. Narayan; T. M. Aminabhavi; K. V. S. N. Raju, Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites, *Ceram. Int.* 38, 929-934, 2012.
24. S. J. Park; B. J. Kim; D. I. Seo; K. Y. Rhee; Y. Y. Lyu, Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, 526, 74-78, 2009.
25. Y. Zhao; K. Wang; F. Zhu; P. Xue; M. Jia, Properties of poly (vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: effects of coupling agents and layered silicate, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2874-2883, 2006.
26. L. Shen; Y. Lin; Q. Du; W. Zhong, Studies on structure–property relationship of polyamide-6/attapulgite nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66, 2242–2248, 2006.

27. L. Shen; Y. Lin; Q. Du; W. Zhong; Y. Yang, Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgite nanocomposites and studies on their percolated structure, *Polymer* 46, 5758–5766, 2005.
28. L. Lei; Y. Liu; Z. Su, Synthesis and characterization of organo-attapulgite/polianiline-dodecylbenzenesulfonic acid based on emulsion polymerization method, *Polym. Compos.* 29, 241-244, 2008.
29. B. Pan; J. Ren; Q. Yue; B. Liu; J. Zhang; S. Yang, Interfacial interactions and performance of polyamide 6/modified attapulgite clay nanocomposites, *Polym. Compos.* 30, 147–153, 2009.
30. W. Pinghua; X. Guoyong; S. Gongpin, Preparation and property research of pp/attapulgite nanocomposites, *Engineering Plastics Application* 12, 2003.
31. Y. Chao; L. Jinchun; D. Yonghong; L. Xiaotang; L. Lianhui, Organic Surface Modification of Nano-Attapulgite with Silane Coupling Reagent, *Non-Metallic Mines* 6, 2007.
32. R. Wang; Z. Li; W. Wang; W. Liu, L. Deng; W. Jiao; F. Yang, Effects of modified attapulgite on the properties of attapulgite/epoxy nanocomposites, *Polym. Compos.* 34, 22–31, 2013.
33. Y. Chang; K. Guo; L. Guo; X. Liu; G. Chen; H. Liu; J. Chen, Poly (lactic acid)/organo-modified montmorillonite nanocomposites for improved eletret properties, *J Electrostat.* 80, 17-21, 2016.
34. R. M. Moghadam; S. Saber-Samandari; S. A Hosseini, On the Tensile Behavior of Clay-Epoxy Nanocomposite Considering Interphase Debonding Damage via Mixed-Mode Cohesive Zone Material, *Composites Part B.* 89, 303-315, 2016.

35. S. Pavlidou; C. D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* 33, 1119-1198, 2006.
36. E. Manias; A. Touny; L. Wu; K. Strawhecker; B. Lu; T. C. Chung, Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties, *Chem. Mater.* 13, 3516-3523, 2001.
37. A. B. Morgan, Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems, *Polym. Adv. Technol.* 17, 206-217, 2006.
38. Y. C. Ke; P. Stroeve, *Polymer Layered Silicate and Silica nanocomposites*, Elsevier B.V, 2005.
39. A. Pegoretti; A. Dorigato; A. Penati , Tensile mechanical response of polyethylene – clay nanocomposites, *Polymer Letters I*, 123–131, 2007.
40. D. M. Lincon; R. A. Vaia; Z. G. Wang; B. S. Hsiao, Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites, *Polymer* 42, 1621, 2001.
41. M. Modesti; A. Lorenzetti; D. Bon; S. Besco, Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 672-680, 2006.
42. Y. Dong; D. Bhattacharyya, Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Composites Part A*, 39, 1177–1191, 2008.

43. D. J. Frankowski; M. D. Capracotta; J. D. Martin; S. A. Khan; R. J. Spontak, Stability of Organically Modified Montmorillonites and Their Polystyrene Nanocomposites After Prolonged Thermal Treatment, *Chem. Mater* 19, 2757-2767, 2007.
44. B. Pan; Q. Yue; J. Ren; H. Wang; L. Jian; J. Zhang; S. Yang, A study on attapulgite reinforced PA6 composites, *Polym. Test.* 25, 384-391, 2006.
45. L. Xia; B. Shentu; Z. Weng, Effect of dendrimer-like PAMAM grafted attapulgite on the microstructure and morphology of Nylon-6, *Polym. Compos.* 35, 1-9, 2014.
46. J. S. Shi; C. X. Zhang; X. J. Yang; L. D. Lu; X. Wang, The microstructure and mechanical properties of fibrillar attapulgite reinforced nylon 6 nanocomposites [J]. *Journal of Functional Materials*, 5, 026, 2010.
47. C. Subramani; V. S. Jamnik; S. T Mhaske, Effect of Attapulgite Filler on the Properties of Nylon-6, *Polym. Compos.* 2008; 29, 890-893, 2008.
48. Q. Han; X. Wang; L. Lu, Polyurethane grafted attapulgite as novel fillers for nylon 6 nanocomposites, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 26, 615-619, 2011.
49. N. Hasegawa; H. Okamoto; M. Kato; A. Usuki; N. Sato, Nylon-6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon-6 with Na-montmorillonite slurry, *Polymer* 44, 2933-2937, 2003.
50. L. Wang; J. Sheng, Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites, *Polymer* 46, 6243-6249, 2005.
51. Q. G Tang; F. Wang; M. R. Tang; F. Q. Zhang, Effect of Attapulgite Modification on Properties of Polypropylene Nanocomposites, *Appl. Mech Mater.* 320, 407-412, 2013.

52. J. Chen; Y. Yu; J. Chen; H. Li; J. Ji; D. Liu, Chemical modification of palygorskite with maleic anhydride modified polypropylene: Mechanical properties, morphology, and crystal structure of palygorskite/polypropylene nanocomposites, *Appl. Pol Sci.* 115, 230-237, 2015.
53. G. Soberanis Monforte; I. González Chi; J. Gordillo Rubio, Influence of chemically treated palygorskite over the rheological behavior of polypropylene nanocomposites, *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 16, 491-501, 2015.
54. H. Dennis; D. L. Hunter; D. Chang; S. Kim; J. L. White; J. W. Cho; D. R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, 42, 9513-9522, 2001.
55. T. D. Fornes; P. J. Yoon; H. Keskkula; D. R. Paul, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer* 42, 9929, 2001.
56. M. P. Villanueva-Redón, Materiales compuestos basados en Polietileno y Filosilicatos laminares obtenidos por mezclado en fundido. Estructura y propiedades, PhD Thesis, Univesrsitat Jaume I, España, 2009.
57. W. Lertwimolnun; B. Vergnes, Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, *Polym. Eng. Sci.* 46, 314, 2006.
58. M. Mehradzadeh; M. R. Kamal, Melt Processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 44, 1152, 2004.

59. F. Chavarria; R. K. Shah; D. L. Hunter; D. R. Paul, Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon6 nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 47, 1847, 2007.
60. F. Chavarria; D. R. Paul, Comparisson of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66, *Polymer*, 45, 8501, 2004.
61. R. K. Shah; D. R. Paul, Organoclay degradation in melt processed polyethylene Nanocomposites, *Polymer*, 47, 4075, 2006.
62. M. Kawasumi; W. Hasegawa; M. Kato; A. Usuki; A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids, *Macromolecules* 30, 6333-6338, 1997.
63. W. Xu; G. Liang; W. Wang; S. Tang; P. He; W. Pan, PP–PP-g-MAH–Org-MMT nanocomposites. Intercalation behavior and microstructure, *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 3225-3231, 2003.
64. M. Modesti; A. Lorenzetti; D. Bon; S. Besco, Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nano composites, *Polymer* 46, 10237-10245, 2005.
65. L. Sung-Po; H. Shyh-Shin; Y. Jui-Ming; H. Chi-Chang. Mechanical properties of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites —Prepared by the twin-screw extruder mixed technique, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 38, 37-43, 2011.
66. L. Joong-Hee; J. Daeseung; H. Chang-Eui; Y. R. Kyong, G. A. Suresh, Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer, *Compos. Sci. Technol.* 65, 1996-2002, 2005.

67. P. Svoboda; K. Trivedi; D. Svobodova; K. Kolomaznik; T. Inoue, Influence of supercritical CO₂ and initial melting temperature on crystallization of polypropylene/organoclay nanocomposite, *Polym. Test.* 31, 444–454, 2012.
68. A. R. Morales; L. B. de Paiva; D. Zattarelli, Morphology, Structure and Mechanical Properties of Polypropylene Modified with Organophilic Montmorillonite, *Polímeros* 22, 54-60, 2012.
69. X. Liu; Q. Wu, Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay, Nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 38, 1383–1389, 2002.
70. X. Chen; J. Xu; H. Lu; Y. Yang, Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene terephthalate)/Attapulgite Nanocomposites, *Polymer Physics* 44, 2112–2121, 2006.
71. A. Saritha; K. Joseph, Barrier Properties of Nanocomposites, *Polym. Compos.* 2, 185-200.
72. C. Lu; Y. W. Mai; Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites, *Phys. Rev. Lett.* 95, 088303, 2005.
73. E. Picard; A. Vermogen; J. F. Gérard; E. Espuche, Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: influence of the clay content and dispersion state: consequences on modelling, *J. Membr. Sci.* 292, 133-144, 2007.
74. L. M. Becerra; C. L. Mantilla, Activación de una arcilla bentonítica colombiana con potencial aplicación en la industria del petróleo, Thesis, Bucaramanga, Colombia, 2011.
75. A. Li; A. Wang, Studies on Poly(acrylic acid)/Attapulgite Superabsorbent Composite. Synthesis and Characterization, *Eur. Polym. J.* 41, 1630–1637, 2005.

76. N. Frini; E. Srasra, Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 44, 43-49, 2008.
77. S. Ashraf, Clay Mineral Quantification using Gravimetric Analysis, Master Thesis, Universidad de Texas, United States, 2008.
78. S. D. Ross; Q. Ketterings, Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity, Cooperative Bulletin No. 493.
79. Yunfei Xi; Megharaj Mallavarapu; Ravendra Naidu, Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite, *Appl. Clay Sci.* 49, 255–261, 2010.
80. www.sigmaldrich.com/mexico.html
81. R. Vladioiu; V. Ciupina; L. Dinca; G. Musa, Influence of the operational parameters on the wettability of the DCL films deposited by TVA method, *Chem. Listy*, 102, 1463-1466, 2008.
82. R. D. Adams; J. Comyn; W. C. Wake, *Structural Adhesive Joints in Engineering*, Ed. Capman and Hall, Londres, England, 2007.
83. L. Zhang; C. Wan; Y. Zhang, Investigation on the multiwalled carbon nanotubes reinforced polyamide 6/polypropylene composites, *Polym. Eng. Sci.* 49, 1909-1917, 2009.
84. M. J. Sanchez; M. S. Rodriguez; M. S. Andrades; M. Sanchez, Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 216-228, 2005.

85. J. L. Gordillo, Obtención de Nanopartículas de Fuentes Regionales para su Uso como Refuerzo de Materiales Compuestos Termoplásticos, Master Thesis, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2010.
86. T. Materne; F. de Buyl; G. L. Witucki, Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives, *Dow Corning Corporation*, 2-15, 2006.
87. R. Wang, Z. Li; Y. Wang, W. Liu; L. Deng; W. Jiao; F. Yang, Effects of Modified Attapulgite on the Properties of Attapulgite/Epoxy Nanocomposites, *Polym. Compos.* 34, 1-31, 2013.
88. X. Cai; J. Zhang; Y. Ouyang; D. Ma; S. Tan; Y. Peng, Bacteria-Adsorbed Palygorskite Stabilizes the Quaternary Phosphonium Salt with Specific-Targeting Capability, Long-Term Antibacterial Activity, and Lower Cytotoxicity, *Langmuir*, 29, 5279-528, 2013.
89. R. C. Sepúlveda, Preparación de nanocompósitos basados en copolímeros de etileno-1-octeno (engage)/arcillas y mezclas de polipropileno/engage/arcillas y estudio de sus propiedades. Thesis, Universidad de Chile, Chile, 2006.
90. X. Yuan, C. Li; G. Guan; X. Liu; Y. Xiao; D. Zhang, Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate)/Attapulgite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 1279–1286, 2007.
91. L. H. Sun; Z. G. Yang; X. H. Li, Effects of the treatment of attapulgite and filler contents on tensile properties of PTFE and attapulgite reinforced fabric composites, *Composites Part A*, 40, 1785–1791, 2009.
92. A. Xue; S. Zhou; Y. Zhao; X. Lu; P. Han, Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactives dyes, *J. Hazard. Mater.* 194, 7-14, 2011.

93. American Mineralogist Crystal Structure Database http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html
94. Y. Cai; J. Xue; D. A. Polya, A Fourier transform infrared spectroscopic of Mg-rich, Mg-poor and acid leached paligorskites, *Spectrochim. Acta, Part A*, 66, 282-288, 2007.
95. A. Xue; S. Zhou; Y. Zhao; X. Lu; P. Han, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated paligorskite, *Appl. Clay Sci.*, 48, 638-640, 2010.
96. C. D. Wagner; D. A. Zatko; R. H. Raymond, Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis, *Anal. Chem.* 52, 1445-1451, 1980.
97. W. F. Stickle; P. E. Sobol; K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Eden Prairie, MN, Perkin Elmer, 1992.
98. www.chemspider.com/Chemical-Structure.76424.html
99. W. Xie; R. Xie; W. P Pan; D. Hunter; B. Koene; L. S. Tan; R. Vaia, Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites, *Chem. Mater.* 14, 4837-4845, 2002.
100. C. B. Hedley; G. Yuan; B. Theng, Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Appl. Clay Sci.* 35, 180-188, 2007.
101. J. U Calderon; B. Lennox; M. R Kamal, Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays, *Appl. Clay Sci.* 40, 90-98, 2008.

102. L. Ponsonnet; K. Reybie; V. Comte; C. Lagneau, M. Lissac; C. Martelet, Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, Mater. Sci. Eng. C, 23, 551–560, 2003.
103. J. A. Uribe Calderón, *Clay Modification for the Production of Polystyrene Nanocomposites by Melt Processing*. PhD Thesis, Mc Gill. University, Montreal, Quebec, Canada, 2007.
104. T. S. Meiron; A. Marmur; I. S. Saguy, Contact angle measurement on rough surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 274, 637-644, 2004.
105. K. Rogers; E. Takacs; M. Thompson, Contact Angle Measurement of Selected Compatibilizers for Polymer-Silicate Layer Nanocomposites, *Polym. Test.* 24, 423-427, 2005.
106. K. J. Kubiaka; M. T. C. Wilsona; T. G. Mathiab; Ph. Carval, Wettability versus roughness of engineering surfaces, *Wear*, 271, 52371, 2011.
107. D. Pappas; A. Bujanda; J. D. Demaree; J. K. Hirvonen; W. Kosik; R. Jensen; S. McKnight, Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas, *Surf. Coat. Technol.* 201, 4384–4388, 2006.
108. S. Mahendrakar, Maleic anhydride grafted polypropylene coatings on steel: adhesion and wear, Master Thesis, Texas, University, United States, 2010.
109. M. Zenkiewicz, New method of analysis of the surface free energy of polymeric materials calculated with Owens-Wendt and Neumann methods, *Polymer*, 51, 584-587, 2006.

110. D. Y. Kwok; A. W. Neumann, Contact angle interpretation in terms of solid surface Tensión, *Colloids Surf., A*, 16, 31-48, 2000.
111. <http://www.accudynetest.com/>
112. G. Cantero; A. Arbelaz; R. Llano-Ponte; I. Mondragon, Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites, *Compos. Sci. Technol.* 63,1247–1254, 2003.
113. B. Riedl; L. M. Matuana, Inverse Gas Chromatography of Fibers and Polymers, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 318-331, 2006.
114. M. Zenkiewicz, Methods for the calculation of Surface free energy of solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24, 137-145, 2007.
115. S. Ahadian; S. Moradian; Mohsen. Mohseni; M. Amani; F. Sharif, Determination of Surface Tension and Viscosity of Liquids by the Aid of the Capillary Rise Procedure Using Artificial Neural Network (ANN), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 27, 7-15, 2008.
116. J. Rubio, M. J. Sánchez, M. R. Elvira, F. Rubio; J. L. Otero, Superface energy of several construction materials, *Mater. Construcc.* 283, 37-47, 2006.
117. F. C. Liu; E. H. Han; W. Ke; N. Tang; J. Wan; G. Yin; K. Zhao, Polar influence of the organic modifiers on the structure of montmorillonite in epoxy nanocomposites, *J. Mater. Sci. Technol.* 29, 1040-1046, 2013.
118. L. A. Savas, S. Savas, Interrelation Between Contact Angle and Interlayer Spacing of Montmorillonite Clay Used in Polymer Nanocomposites, *Polymers & Polymer Composites*, 21, 129, 2013.

119. Z. Zhang; J. Zhang; L. Liao; Z. Xia, Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite, *Mater. Res. Bull.* 48, 1811-1816, 2013.
120. Y. H. Hu; X. W. Liu; Z. Xu, Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite, *Miner. Eng.* 16, 219-227, 2003.
121. J. Ballah; M. Chamerois; S. Durand-Vidal; N. Malikova; P. Levitz; L. J. Michot, Effect of chemical and geometrical parameters influencing the wettability of smectite clay films, *Colloids Surf. A*, 511, 255-263, 2016,
122. L. Liu; Z. Qi; X. Zhu, Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1133-1138, 1999.
123. T. Liu; I. Y. Phang; L. Shen; S. Y. Chow; W. Zhang, Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites, *Macromolecules*, 37, 7214-7222, 2004.
124. D. García; J. F. Fernández; J. C. Merino; J. M. Pastor, Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites, *Composites Part B*, 45, 459-465, 2013.
125. N. Dayma; B. K. Satapathy, Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites, *Mater. Des.*, 33, 510-522, 2012.
126. E. Bilotti; R. Zhang; H. Deng; F. Quero; H. R. Fischer, T. Peijs, Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates?, *Compos. Sci. Technol.* 69, 2587-2595, 2009.

127. T. D. Fornes; D. R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer* 44, 4993–5013, 2003.
128. N. Sheng; M. C. Boycea; D. M. Parks; G. C. Rutledgeb; J. I. Abes; R. E. Cohenb, Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle, *Polymer* 45, 487–506, 2004.
129. T. D. Fornes; D. L. Hunter; D. L. Paul, Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 45, 2321–31, 2004.
130. H. Zhou; S. Zhang; M. Yang, The Thermal Conductivity of Nylon 6/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 108, 3822-3827, 2008.
131. Y. Liu; S. Liu; C. Yin, Synthesis and Structure–Property of Polyamide 6/Macrogol/Attapulgite Nanocomposites, *Polym. Compos.* 35, 1852-1857, 2014.
132. L. Shen; Y. Lin; Q. Du; W. Zhong, Studies on structure–property relationship of polyamide-6/attapulgite nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66, 2242-2248, 2006.
133. Y. Zhang; C. Yu; P. Hu; W. Tong; F. Lv; P. K. Chu; H. Wang, Mechanical and thermal properties of palygorskite poly (butylene succinate) nanocomposite, *Appl. Clay Sci.* 119, 96-102, 2016.
134. W. Liaw; P. Huang; C. Chen; C. Lo; J. Chang, PPgMA/APTS Compound Coupling Compatibilizer in PP/Clay Hybrid Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 1871–1880, 2008.

135. F. Stan; L. I. Sandu; C. Fetecau, Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites, *Composites Part B*. 59, 109-122, 2014.
136. Y. Dong; D. Bhattacharyya; P. J. Hunter, Experimental characterisation and object-oriented finite element modelling of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 68, 2864-2875, 2008.
137. Y. Zare; H. Garmabi, Thickness, modulus and strength of interphase in clay/polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 105, 66-70, 2015.
138. J. Gao; Q. Zhang; K. Wang; Q. Fu; Y. Chen; H. Chen; J. M. Rego, Effect of shearing on the orientation, crystallization and mechanical properties of HDPE/attapulgitic nanocomposites, *Composites Part A* 43, 562-569, 2012.
139. J. Shi; X. Yang; X. Wang; L. Lu, Non-isothermal crystallization kinetics of nylon 6/attapulgitic nanocomposites, *Polym. Test.* 29, 596-602, 2010.
140. K. Hu; K. Zheng; X. Tian; L. Chen; L. Sun; X. Shui, Synthesis of polypropylene/attapulgitic nanocomposites and their crystallization behavior studied by step-scan DSC, *J. Macromol. Sci., Part B*. 50, 846-859, 2011.
141. Q. Tang; F. Wang; H. Guo; Y. Yang; Y. Du; J. Liang; F. Zhang, Effect of coupling agent on surface free energy of organicmodified attapulgitic (OAT) powders and tensile strength of OAT/ethylene-propylene-diene monomer rubber nanocomposites, *Powder Technol.* 270, 92-97, 2015.
142. J. Kathi; K. Rhee; J. Lee, Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites, *Composites Part A* 40, 800-809, 2009.

143. H. Jia-Chong; W. Kung-Hwa, Induced $\gamma \rightarrow \alpha$ Crystal Transformation in Blends of Polyamide 6 and Liquid Crystalline Copolyester, *Macromolecules*, *33*, 5181-6, 2000.
144. Q. Zhang; F. Fang; X. Zhao; Y. Li; M. Zhu; D. Chen, Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites, *J. Phys. Chem.* *112*, 12606-12611, 2008.
145. R. Krishnamoorti; E. P. Giannelis, Rheology of end-tethered polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules* *30*, 4097-4102, 1997.
146. B. Hoffmann; C. Dietrich; R. Thomann; C. Friedrich; R. Mülhaupt, Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay, *Macromol. Rapid Commun.* *21*, 57-61, 2000.
147. E. P. Giannelis; R. Krishnamoorti; E. Manias, *Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. In Polymers in confined environments*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1999, 107-147.
148. M. J. Solomon; A. S. Almusallam; K. F. Seefeldt; A. Somwangthanaroj; P Varadan, Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, *Macromolecules*, *34*, 1864-1872, 2001.
149. G. Galgali; C. Ramesh; A. Lele, A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, *Macromolecules*, *34*, 852-858, 2001.
150. J. W. Cho; D. R. Paul, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, *42*, 1083-1094, 2001.

151. C. M. Koo; M. J. Kim; M. H. Choi; S. O. Kim; I. J. Chung, Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 1526-1535, 2003.
152. S. Y. Gu; J. Ren; Q. F. Wang, Rheology of poly (propylene)/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 2427-2434, 2004.
153. R. M. Ho; A. C. Su; C. H. Wu; S. I. Chen, Functionalization of polypropylene via melt mixing, *Polymer* 34, 3264-3269, 1993.
154. H. M. Yang; Q. Zheng, The dynamic viscoelasticity of polyethylene based montmorillonite intercalated nanocomposites, *Chin. Chem. Lett.* 15, 74-76, 2004.