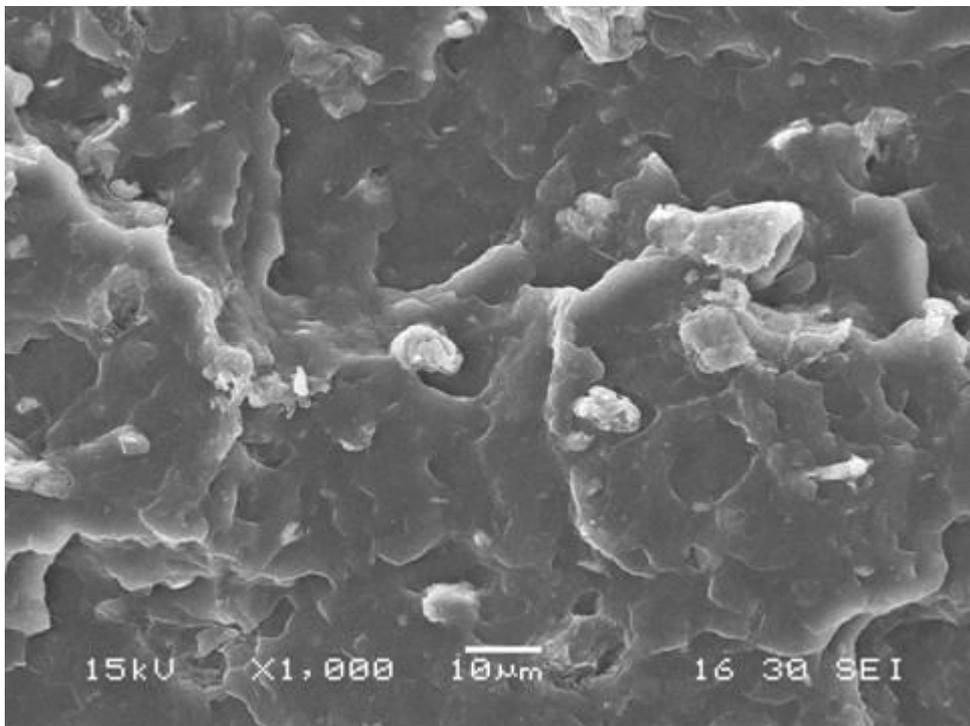


Proyecto Final – Ingeniería en Materiales

Anatol Juan Angel Tarapow – Matrícula 8745

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON ARCILLAS”



DIRECTORA: Dra. Vera Alvarez

Co-DIRECTORA: Dra. Celina Bernal

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ingeniería – Noviembre 2006



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen.....	4
1 Introducción.....	5
2 Objetivos	9
3 Estado del arte	10
3.1 Polipropileno	10
3.2 Arcilla	13
3.2.1 Estructura de los filosilicatos	14
3.2.2 Propiedades de las arcillas.....	16
3.2.3 Arcillas industriales.....	18
3.3 Nanocompuestos basados en arcillas.....	19
4 Selección y descripción de materiales de partida.....	21
4.1 Polipropileno (Matriz)	21
4.2 Arcilla (refuerzo).....	21
4.3 Obtención-Preparación de nanocompuestos	22
4.3.1 Variación de los materiales de partida.....	25
4.3.2 Variables de procesamiento	26
4.4 Obtención de las probetas de ensayo (propiedades mecánicas).....	26
4.5 Métodos de ensayo	26
4.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	26
4.5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	27
4.5.3 Tracción uniaxial.....	27
4.5.4 Impacto (Izod).....	28
4.5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	28
4.5.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	29
5 Resultados y Discusión	30
5.1 Efecto del contenido de arcilla	30

5.2	Efecto de las variables de procesamientos sobre las propiedades del nanocompuesto	33
5.2.1	Velocidad de rotación de los tornillos	33
5.2.2	Tiempo de residencia en el mezclador intensivo	36
5.2.3	Modificación de los materiales de partida.....	40
5.3	Discusión.....	42
5.3.1	Cristalinidad de la matriz (DSC)	42
5.3.2	Grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz (DRX).....	43
5.3.3	Análisis de las superficies de fractura. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	45
5.3.4	Degradación del material. Análisis Termogravimétrico (TGA)	55
6	Modelado de las propiedades mecánicas	63
6.1	Modelos utilizados para la predicción de las propiedades en tracción	63
6.1.1	Modelos serie y paralelo.....	63
6.1.2	Modelo de Hirsch.....	65
6.1.3	Teoría de Halpin-Tsai	67
6.1.4	Parámetros estructurales efectivos	68
6.2	Compuestos de polipropileno con diferentes refuerzos.....	71
7	Conclusiones.....	74
8	Trabajos a futuro	75
	Anexo	76
	Resultados de ensayos.....	76
	Referencias	80

Resumen

En este trabajo se prepararon nanocompuestos de polipropileno con arcilla. Los mismos se obtuvieron por mezclado intensivo, seguido de moldeo por compresión. En primer lugar se estudió la influencia del contenido de nanopartículas sobre las propiedades mecánicas (tracción e impacto).

Durante la etapa de mezclado, se variaron: la velocidad de rotación de los tornillos y el tiempo de residencia en el mezclador intensivo. Se analizó también la compatibilidad de los materiales de partida. Para ello, se utilizaron diferentes materiales de partida. Por una parte se usó un polipropileno con anhídrido maleico injertado y por otra se utilizaron dos arcillas modificadas químicamente.

A partir de este análisis, se estudió la fracción de refuerzo que condujo a las mejores propiedades del nanocompuesto necesarias para su aplicación.

Se realizaron espectros de Rayos X (DRX) que permitieron determinar si las láminas de arcilla estaban dispersas dentro de la matriz y calcular el espaciado entre las láminas de arcilla dentro del nanocompuesto.

A fin de determinar la dispersión y distribución de los nanorefuerzos, se observaron las superficies de fractura mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se analizó el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos obtenidos, a fin de determinar el efecto que la arcilla tuvo sobre la matriz (si hubo cambios al agregar los nanorefuerzos).

Para estudiar la estabilidad térmica de los nanocompuestos obtenidos, se utilizó un analizador termogravimétrico (TGA).

Finalmente, utilizando modelos micromecánicos conocidos, realizando las modificaciones apropiadas para los nanorefuerzos, se modelaron las propiedades mecánicas de estos materiales teniendo en cuenta las propiedades de los componentes puros, así como también la fracción volumétrica, la relación de aspecto y la orientación del refuerzo. Este modelado permitió confirmar el grado de dispersión de las arcillas dentro de la matriz.

1 Introducción

Con el paso del tiempo, los materiales poliméricos se han reforzado con el objetivo de aumentar varias propiedades, entre estas está la resistencia térmica, mecánica y al impacto, como así también disminuir propiedades como la conductividad eléctrica y la permeabilidad a gases como el oxígeno y vapor de agua. En dichos materiales reforzados, en general, la interacción superficial entre ambos componentes no es alta. Por otra parte, los elementos de refuerzo macroscópicos habitualmente contienen imperfecciones. La perfección estructural aumenta a medida que estos elementos se vuelven de menor tamaño. Cuando el tamaño de los elementos de refuerzo es del orden molecular o atómico es esperable que estos alcancen sus propiedades últimas. Por ejemplo, los estratos de arcilla de 1 nm de espesor (constituidos a partir de sólo tres capas de óxido metálico), poseen una estructura cristalina perfecta. Por otra parte se podría decir que cuanto menor es el tamaño del refuerzo, mayor es la superficie interna, y esto conduce a una mayor tendencia a la aglomeración [1]. Teniendo en cuenta estos puntos es que surgen los nanocompuestos.

Los nanocompuestos resultantes de la mezcla polímero/refuerzo, son una nueva clase de materiales híbridos: una matriz orgánica y un refuerzo inorgánico; en los cuales el refuerzo está embebido en escala nanométrica entre las cadenas de polímero. Como en el caso de los compuestos tradicionales, sus propiedades dependen principalmente del tipo de constituyentes, la fracción volumétrica de los mismos, la dispersión de estos refuerzos en la matriz, la adhesión, el tamaño y la forma de las fases. Debido a la escala nanométrica del refuerzo, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros mejoran notablemente utilizando una baja cantidad del refuerzo. Algunas de las propiedades más importantes de estos materiales señaladas por diferentes autores son: alta temperatura de deflexión térmica, mejoras en la resistencia a la llama, aumento del módulo elástico, mejores propiedades de barrera y mayor estabilidad térmica [2-9].

En la actualidad los materiales plásticos representan un extenso grupo. Indudablemente el polipropileno es uno de los polímeros con mayores aplicaciones, mayor utilización y mayor opción a futuro. Esto se puede comprobar analizando el consumo del mismo, aún en los tiempos más difíciles de crisis. Este material es considerado sumamente atractivo debido a sus propiedades y a su alta competencia

económica. Existe una gran cantidad de sectores en los que cada día es utilizado en nuevas aplicaciones. El polipropileno es un miembro del grupo de los termoplásticos de gran consumo.

El empleo de este material está creciendo, en gran parte debido al desarrollo de nuevos y mejores productos. Su amplia gama de propiedades hace que el mismo, sea adecuado para una gran variedad de aplicaciones en diferentes sectores, y marca la línea a seguir frente a los materiales que puedan surgir en un futuro. [10].

Se puede preparar una innumerable cantidad de productos de polipropileno diferentes a partir de los procesos industriales. Sus propiedades varían según diversos parámetros, tales como la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular) y de los comonomeros eventualmente incorporados. Comercialmente se habla de diversos tipos o grados de polipropileno. Las propiedades mecánicas del material y sus aplicaciones están relacionadas con los parámetros mencionados. Es debido a esto que existe una gran variedad de productos producidos a partir del polipropileno que se utilizan en aplicaciones muy diversas, tales como: auto-partes, baldes, recipientes, botellas, muebles, juguetes, películas para envases de alimentos, fibras y filamentos, bolsas y bolsones, fondo de alfombras, pañales, toallas higiénicas, ropa. Para cada una de ellas los requerimientos son diferentes.

La fabricación de envases de pared delgada (piezas de espesores de pared menores a 0,8mm) es considerada una aplicación importante del polipropileno. Es así que, en la actualidad una de las tendencias más consolidadas en la industria del moldeo por inyección es el diseño de este tipo de piezas. El trabajar en esos espesores aumenta la rentabilidad del proceso en dos aspectos: por un lado disminuye el peso por pieza y por el otro, los tiempos de ciclo, aumentando así la productividad. Las principales aplicaciones de polipropileno en este campo se encuentran en artículos tales como copas de postre, potes de margarina, baldes de helado, entre otros.

En una industria que evoluciona rápidamente como lo es la industria automotriz, el polipropileno es utilizado en grandes cantidades. Una de las metas de las grandes empresas internacionales es la búsqueda de materiales que reúnan el mayor número de requerimientos específicos. Dentro de los materiales plásticos, el polipropileno es el que cumple con muchos de esos requisitos. Esa búsqueda ha encontrado en el polipropileno uno de los aliados fundamentales dentro de los materiales plásticos. En un sector tan exigente, el polipropileno y sus compuestos

han encontrado nuevos campos de aplicación aportando confort visual y al tacto en los interiores de los habitáculos, estabilidad dimensional en los compartimentos del motor, óptima performance frente a los agentes climáticos en la periferia, y buena aptitud para recibir tratamientos decorativos de superficie (pinturas). Que un solo material cumpla con tantos requerimientos es lo que ha transformado al polipropileno en el plástico más importante de la ingeniería del automóvil en la actualidad [11]. Sin embargo, muchas de las propiedades pueden mejorarse con el agregado de nanopartículas.

Desde el punto de vista industrial, la preparación de nanocompuestos a partir de polímeros termoplásticos utilizando técnicas de procesamiento en fundido convencionales es una herramienta muy importante, especialmente con materiales commodities como el polipropileno [12].

Debido a que el polipropileno (PP) no posee grupos polares, es difícil obtener una exfoliación de las láminas de silicato. Generalmente hay dos formas de aumentar la compatibilidad entre el polímero y la arcilla: (1) utilizar compatibilizantes para el PP, tales como el anhídrido maleico (PP-g-MA) y/o (2) modificar químicamente la arcilla con grupos no polares [12].

La empresa Polykemi, una firma sueca especializada en compuestos, ofrece un plástico, el "Scancomp", basado en poliamida (PA) o en polipropileno (PP) con nanoarcillas como carga, que ya se está comercializando en el mercado alemán. Los aditivos permiten alcanzar módulos de elasticidad de hasta 3.000 MPa, en función del material de base. Según la empresa escandinava, el perfil de propiedades de estos nanocompuestos (mezclas de materias primas con adición de nanoarcillas) se ve notablemente ampliado mediante una cierta proporción del aditivo en cuestión. El sector del automóvil alemán ya cuenta con materiales especiales para los habitáculos a los que les falta muy poco para ser fabricados en serie [13]. Otra de las características de estos aditivos, es la baja cantidad en que deben utilizarse para aumentar notablemente las propiedades del material base.

Los beneficios en cuanto a propiedades de nanocompuestos surgen como respuesta al gran aumento en propiedades debido a las interacciones polímero/partícula. Para poder obtener estas interacciones, la arcilla debe estar exfoliada. La exfoliación de la arcilla puede alcanzarse por diversas rutas. En el caso de las poliolefinas, la exfoliación se alcanza utilizando aditivos durante el

procesamiento del fundido. Los aditivos tradicionales incluyen copolímeros al azar o injertados tal como poliolefinas con anhídrido maleico injertado y son principalmente utilizados con modificadores orgánicos de arcillas. La principal desventaja de utilizar estos copolímeros al azar en nanocompuestos es la participación ineficaz en el proceso de exfoliación, que exige un nivel bastante alto de agente exfoliante de la arcilla. Los copolímeros en bloques, por otra parte, han mostrado una mucha mayor eficiencia y pueden ser diseñados para aumentar sus propiedades físicas tales como resistencia al impacto y estiramiento (elongación).

Existen diferentes formas para obtener nanocompuestos, entre ellas las más conocidas son: exfoliación- adsorción, polimerización in-situ e intercalación en fundido. En la intercalación por fundido, las láminas de silicato se mezclan con la matriz polimérica en estado fundido. Bajo estas condiciones, si las superficies de los estratos son lo suficientemente compatibles con el polímero elegido, el polímero puede ingresar en el espacio entre estratos y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado. Aunque la eficiencia de la intercalación es menor que en el caso de la *polimerización in-situ*, este método posee una importante ventaja: puede realizarse a nivel industrial mediante técnicas tradicionales de procesamiento de polímeros tales como extrusión y moldeo por inyección y es amigable con el ambiente a la ausencia de solventes orgánicos y porque es compatible con los procesos industriales actuales tales como la extrusión y la inyección [14]. Como es conocido para el caso de extrusión las variables tales como tiempo, temperatura y velocidad de rotación son muy importantes para la morfología y las propiedades finales de los materiales poliméricos. Especialmente en el caso de nanocompuestos, estas variables de procesamiento pueden afectar el grado de dispersión del nanorefuerzo y de esta forma, su comportamiento final [9, 14].

Mediante esta técnica se han obtenido nanocompuestos de poliestireno con diferentes arcillas, polipropileno con arcillas modificadas, etc. [15-17].

En este trabajo se modificarán las variables de procesamiento, el tipo de polipropileno y el tipo de arcilla para obtener un material compuesto con altas propiedades mecánicas sin afectar notablemente al costo de la matriz.

2 Objetivos

El objetivo general de este proyecto es obtener nanocompuestos de bajo costo y alta performance a partir de un polímero termoplástico de uso masivo (Polipropileno) y nanorefuerzos (arcillas). Se supone que el agregado de nanopartículas, en pequeñas cantidades mejorará las propiedades mecánicas de la matriz, sin afectar notablemente al costo de la misma.

Se diseñará el ciclo de procesamiento más adecuado para que los materiales obtenidos exhiban propiedades mecánicas óptimas. Para ello se variarán las cantidades de nanorefuerzo, las condiciones de procesamiento en un mezclador intensivo: tiempo de mezclado, velocidad de rotación de los tornillos y las características de los materiales de partida: tipo de nanorefuerzo (arcilla sin modificar, arcillas modificadas) y polipropileno modificado (maleinizado) para mejorar la compatibilidad de ambos.

Para alcanzar el objetivo general se buscará lograr un alto grado de dispersión de los nanorefuerzos en la matriz de polipropileno.

Finalmente se modelará matemáticamente el comportamiento mecánico de los materiales y se lo relacionará con su estructura y morfología.

3 Estado del arte

3.1 Polipropileno

El polipropileno, puede presentarse como homopolímero, o como copolímero. El homopolímero tiene una dureza y una resistencia térmica superiores a las del polietileno de alta densidad, pero una resistencia al impacto inferior y se fragiliza por debajo de 0°C. Se utilizan en envolturas de aparatos eléctricos, embalajes, estuches de cintas, fibras y monofilamentos. Como copolímero, posee otro monómero oleofino, generalmente etileno, para mejorar la resistencia al impacto u otras propiedades. Los copolímeros se utilizan en tubos, cascos de barcos, asientos y piezas para automóviles, como por ejemplo, carcasas de baterías y paragolpes; aunque estos últimos suelen ser fabricados con polipropilenos modificados con elastómeros.

Al pasar del polietileno al polipropileno, la sustitución de un grupo de metilo cada dos átomos de carbono de la cadena polimérica principal, restringe la rotación de las otras cadenas, produciendo así un material mas duro y menos flexible con mayor temperatura de fusión y resistencia a la deformación por calor.

Puede obtenerse por la polimerización de propeno en presencia de catalizadores y en determinadas condiciones de presión y temperatura.

El polipropileno es el tercer plástico más importante desde el punto de vista de las ventas y es uno de los de menor costo puesto que puede sinterizarse a partir de materiales petroquímicos. Es un material parcialmente cristalino, con una cristalinidad del 65% aproximadamente.

Dentro de las propiedades de este material las de mayor importancia son:

Tabla 1. Propiedades del polipropileno

Propiedades Físicas	Propiedades Mecánicas	Propiedades Eléctricas	Propiedades Químicas
Varía entre 0.88 y 0.93 gr/cm ³ . Por ser tan baja, permite la fabricación de productos ligeros.	Puede utilizarse en calidad de material para elementos deslizantes no lubricados.	Resistencia transversal superior a 1016 Ohm cm	Naturaleza no polar, y por esto posee gran resistencia a agentes químicos.
Material más rígido que la mayoría de los termoplásticos. Una carga de 25.5 kg/cm ² , aplicada durante 24 horas no produce deformación apreciable a temperatura ambiente y resiste hasta los 70°C.	Buena resistencia química a la humedad y al calor sin deformarse.	<i>Bajo factor de pérdidas (buena polaridad)</i>	Buena resistencia química pero una resistencia débil a los rayos UV (salvo estabilización o protección previa).
Gran capacidad de recuperación elástica	Buena dureza superficial y estabilidad dimensional	Buena rigidez dieléctrica	Gran resistencia a soluciones de detergentes comerciales
Alta resistencia al impacto	Buena resistencia superficial	-	Presenta poca absorción de agua, por lo tanto no presenta mucha humedad.

El polipropileno puede procesarse fundamentalmente por inyección, extrusión, moldeo por soplado y calandrado. Es apto para el termoconformado y conformado en frío.

Dentro de las ventajas del polipropileno, se encuentra por ejemplo el hecho de no requerir mano de obra especializada, el tener menor tiempo de montaje y fácil manipuleo, es totalmente anticorrosivo, tiene vida útil ilimitada, se adapta a sistemas tradicionales, no forma sarro y no requiere protección especial.

Se utiliza para la conducción de todo tipo de fluidos. En el transporte, el polipropileno, ha sustituido los cauchos duros en las carcasas de las baterías, y cuando posee relleno, tiene aplicaciones en tapicería de automóviles y en conductos de calefacción, por su alta resistencia a la deformación, por calor, además es utilizado como material de protección y refuerzo en el transporte de mercancías. También en la fabricación de sacos y se emplea como bolsas y envolturas debido al lustre satinado, y como se dijo anteriormente, a su buena tenacidad.

Otro segmento importante del mercado es el sector de envasado de productos alimenticios y de artículos de lujo con películas transparentes y opacas. Con estas últimas se envuelven y envasan sobre todo, tabletas de chocolate y galletitas, para todo esto, se utilizan películas del mismo material, y el crecimiento de estas en el mercado, se estima de un 8 a un 10% a escala mundial, a causa de las numerosas posibilidades de aplicación, el elevado potencial de sustitución y amigable con el medio ambiente.

Es utilizado en la industria automotriz, ya que sus ventajas, como lo es su peso reducido, precio, facilidad de conformación y muchas otras mencionadas anteriormente, es seguramente lo que más ha influido en la notable presencia del polipropileno en los automóviles actuales.

Otras aplicaciones están relacionadas con tratamientos térmicos aislantes, por ejemplo, el Polipropileno Expandido, es anticorrosivo, y aplicado por extrusión lateral en altos espesores. Sirve para la protección anticorrosiva externa de tuberías de acero sumergidas para el transporte de fluidos. De baja conductividad térmica, alta resistencia mecánica e impermeabilidad, es ideal para su utilización en aguas poco profundas. Es empleado en la aislación térmica y protección anticorrosiva externa de tuberías de acero sumergidas para el transporte de fluidos.

También el Polipropileno Compacto, se utiliza como revestimiento anticorrosivo, y aislante aplicado a altos espesores. Es utilizado al igual que el anterior en la protección anticorrosiva externa y aislación térmica de tuberías de acero sumergidas para el transporte de fluidos, pero en este caso es ideal para utilizarlo en aguas muy profundas.

Como conclusión, se puede decir que el polipropileno es uno de los materiales con una demanda creciente en el mercado con la capacidad de competir muy efectivamente con el poliestireno, y el poliéster, en un futuro cercano.

Sus usos, sus ventajas y la aplicabilidad que ofrece, lo muestran como uno de los más competitivos debido a sus altas propiedades, bajo costo y densidad [18].

3.2 Arcilla

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados. Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 mm).

Se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 mm. Según esto, todos los minerales, incluso los no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2 mm.

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan [19]. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Para describir la estructura entre estratos de las arcillas modificadas, hay que tener en cuenta que la carga negativa originada en el estrato de silicato hace que el grupo catiónico de la molécula de alquilamonio resida preferentemente en la superficie del estrato quedando la cola orgánica en diferentes arreglos. En un dado rango de temperatura son dos los parámetros que definen la distancia entre estratos: la capacidad de intercambio catiónico del silicato estratificado, manejando el empaquetamiento de las cadenas, y el largo de cadena de las colas orgánicas. De acuerdo a datos de difracción de rayos X se dedujo que dependiendo del largo de las cadenas orgánicas se pueden encontrar diferentes arreglos: cadenas paralelas al estrato de silicato, formando mono o biestratos o, dependiendo de la densidad de empaquetamiento y del largo de las cadenas para acomodarse en dirección contraria a la superficie, se pueden formar arreglos mono o bimoleculares llamados parafínicos [20].

3.2.1 Estructura de los filosilicatos

Las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno y oxhidrilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros [19] (Figura 1).

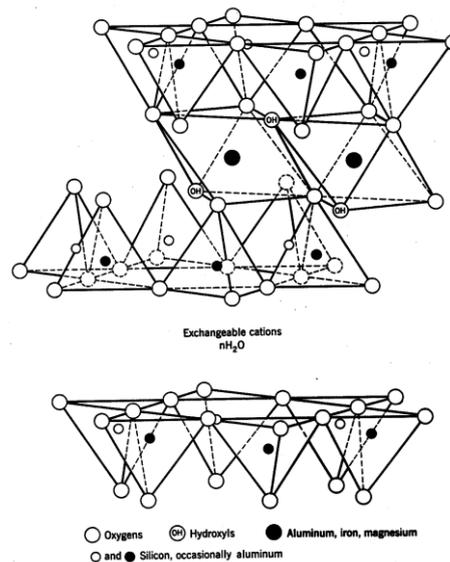


Figura 1. Estructura tridimensional de una arcilla 2:1

Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina o estrato.

En algunos filosilicatos, tales como las esmectitas, las vermiculitas o las micas, las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia de cationes (en micas), cationes hidratados (en vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}).

Las esmectitas son un conjunto de minerales que se dividen en dos grupos, distinguiéndose:

Las esmectitas dioctaédricas (alumínicas), tales como la:

- montmorillonita $((\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$,
- beidellita $((\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ o
- nontronita $(\text{Na}_{0.3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$.

Las esmectitas trioctaédricas (magnésicas), tales como la:

- saponita $((\text{Ca}/_2, \text{Na})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ o
- hectorita $(\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2)$.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

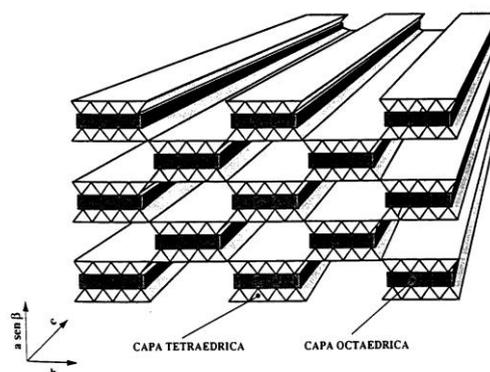


Figura 2. Estructura fibrosa de la arcilla

3.2.2 Propiedades de las arcillas

Las aplicaciones industriales más importantes de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de: Su tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a 2 mm), su morfología laminar (filosilicatos), las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales [19].

La capacidad de intercambio catiónico es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes: sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, y disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

La capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita es de 80-200.

La capacidad de absorción de las arcillas está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de

dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate [19].

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. El grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la disociación completa de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida [19].

Las arcillas son eminentemente plásticas. El agua produce un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material [19].

3.2.3 Arcillas industriales

Se dividen en dos grupos: arcillas cerámicas (para la construcción o comunes) que están compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos. Se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y agregados.

El segundo tipo son las arcillas especiales, constituidas fundamentalmente por un solo tipo de mineral de la arcilla; sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional.

Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, y bentonitas, sepiolita y paligorskita [19].

En ocasiones se procede a someter a las arcillas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial, tienen gran importancia los procesos destinados a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de polarización) o bien a modificar la química del espacio interlamilar. El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva un considerable incremento de la superficie específica. Así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. Las variaciones en el tipo de arcilla (granulometría y mineralogía) y en el tipo y grado de acidulación (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla, etc.) darán lugar a diferentes productos con diversas propiedades.

Si los cationes de cambio inorgánicos de una esmectita son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga tipo compuestos tetraamonio o alquilamina, a esta arcilla se la denomina arcilla organofílica. Las arcillas naturales son organofóbicas; sin embargo, cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por las moléculas orgánicas. Además son hidrofóbicas, adecuadas para su empleo en la fabricación de pinturas, como gelificantes de líquidos orgánicos, en lubricantes [19].

3.3 Nanocompuestos basados en arcillas

Dependiendo de la naturaleza de los componentes usados (arcilla, catión orgánico y matriz polimérica) y el método de preparación (exfoliación, adsorción, intercalación en fundido polimérico in-situ), se pueden obtener tres tipos de compuestos cuando se mezcla la arcilla estratificada con un polímero. Estos tipos de compuestos se muestran en la **Figura 3** y se describen a continuación [21]:

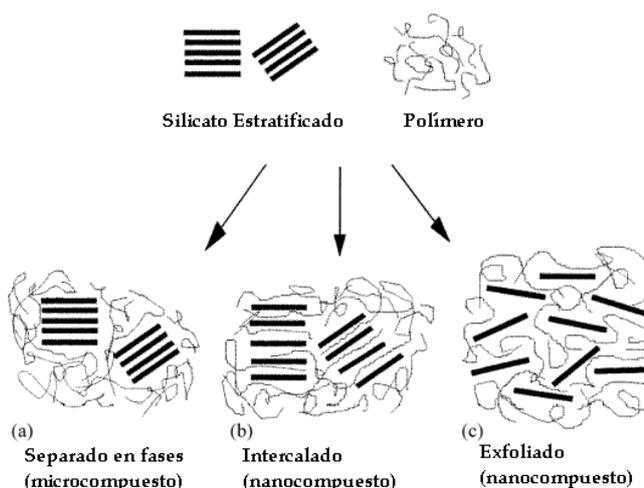


Figura 3. Esquema de diferentes tipos de compuestos resultantes de la mezcla de silicatos estratificados y polímero

- Microcompuesto separado en fases: El polímero es incapaz de introducirse entre las capas de silicato. Las propiedades se mantienen en el rango de los microcompuestos tradicionales.
- Nanocompuesto intercalado: Se caracteriza por una estructura en la cuál una cadena polimérica extendida o más, se intercala entre los estratos de silicato resultando en una morfología mixta, constituida por estratos inorgánicos y cadenas poliméricas en forma alternada.
- Nanocompuestos exfoliados o delaminados: Los estratos de silicato están completa y uniformemente dispersos en una matriz polimérica continua.

Los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con arcillas, han mostrado notables mejoras en un amplio rango de propiedades, entre ellos, un aumento de las propiedades de barrera, un aumento en el módulo y la resistencia tanto en tracción como en flexión, un aumento en la temperatura de distorsión y un

retardo en el inicio de flamabilidad. Un aumento notable en las propiedades solo puede alcanzarse cuando las arcillas están exfoliadas y dispersas dentro del polímero. Es sabido que las arcillas se exfoliarán fácilmente en algunas resinas poliméricas, por ejemplo en Nylon 6. En el caso de resinas hidrofóbicas, tales como las poliolefinas, alcanzar un alto grado de dispersión es mucho más complicado. [\[22\]](#)

4 Selección y descripción de materiales de partida

4.1 Polipropileno (Matriz)

El polímero utilizado como matriz en el presente trabajo fue un polipropileno conocido bajo el nombre comercial de Cuyolén 1102, provisto por Petroquímica Cuyo, Mendoza, Argentina. Este material presenta muy buena procesabilidad, baja absorción de agua, buenas propiedades ópticas y fácil orientación.

Sus principales propiedades físico-mecánicas se describen en la [Tabla 2](#).

Tabla 2. Propiedades físico-mecánicas del polipropileno

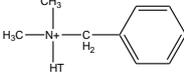
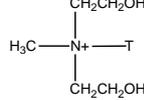
Índice de fluencia (230°C/2.16Kg)	3.4 g/10min
Módulo elástico (tracción) (GPa)	1.45
Temperatura de fusión (°C)	166
Densidad (g/cm³)	0.88 – 0.92

Para el estudio de la compatibilidad polímero/arcilla se utilizó un polipropileno con anhídrido maleico injertado PP-g-MA bajo el nombre comercial de Epolene E-43 wax, Eastman Chemical Company, Estados Unidos. Esta poliolefina es recomendada como agente de acoplamiento para compuestos de polipropileno. Debido a la polaridad y la funcionalidad del grupo anhídrido, el Epolene E-43 funciona como compatibilizador en mezclas con polipropileno, mejorando la resistencia de los compuestos que utilizan como refuerzo vidrio, carbonato de calcio y metales [23]. (no encuentre las propiedades del pp-g-ma) Trataré de buscarla.

4.2 Arcilla (refuerzo)

Inicialmente se utilizó una arcilla comercial Cloisite® Na⁺, la cual es una montmorillonita natural. Para el estudio de la compatibilidad polímero/arcilla se utilizaron otras dos arcillas químicamente modificadas: Cloisite® 10A y Cloisite® 30B. Todas las arcillas utilizadas fueron provistas por Southern Clay Products Inc., USA. Las propiedades de cada una se detallan en la [Tabla 3](#).

Tabla 3. Características de las arcillas utilizadas en el presente trabajo

		Cloisite® Na+ (MMT)	Cloisite® 10 ^a (C10A)	Cloisite® 30B (C30B)
Modificador Orgánico		Ninguno	2MBHT 	MT2EtOT 
Capacidad de intercambio de Cation: CEC (meq/100g arcilla)		92.6	125	90
% Humedad		< 2%	< 2%	< 2%
% Pérdida de peso en la ignición		7%	39%	30%
Tamaños típicos de partículas secas (μ por volumen)	10% menor que:	2 μ	2 μ	2 μ
	50% menor que:	6 μ	6 μ	6 μ
	90% menor que:	13 μ	13 μ	13 μ
Densidad	Bulk suelto, lbs/ft ³	12.45	10.21	14.25
	Bulk compacto, lbs/ft ³	20.95	16.52	22.71
	Densidad (g/cm ³)	2.86	1.90	1.98
Espaciado interatómico (DRX), d₀₀₁		11.7 Å	19.2 Å	18.5 Å

4.3 Obtención-Preparación de nanocompuestos

Los nanocompuestos se prepararon en dos etapas: mezclado en mezclador intensivo (tipo Haake) seguido por moldeo por compresión en una prensa hidráulica.

Previamente a la preparación de los nanocompuestos, la arcilla se secó en estufa durante 24 horas a 105°C. La arcilla y el polipropileno se pesaron en una balanza electrónica. Para este estudio se eligieron ciertas relaciones arcilla/polímero en base a resultados de publicaciones anteriores en relación a este tipo de nanocompuestos.

En la [Figura 4](#) se muestra el diagrama de flujo para la obtención de nanocompuestos PP/Arcilla.

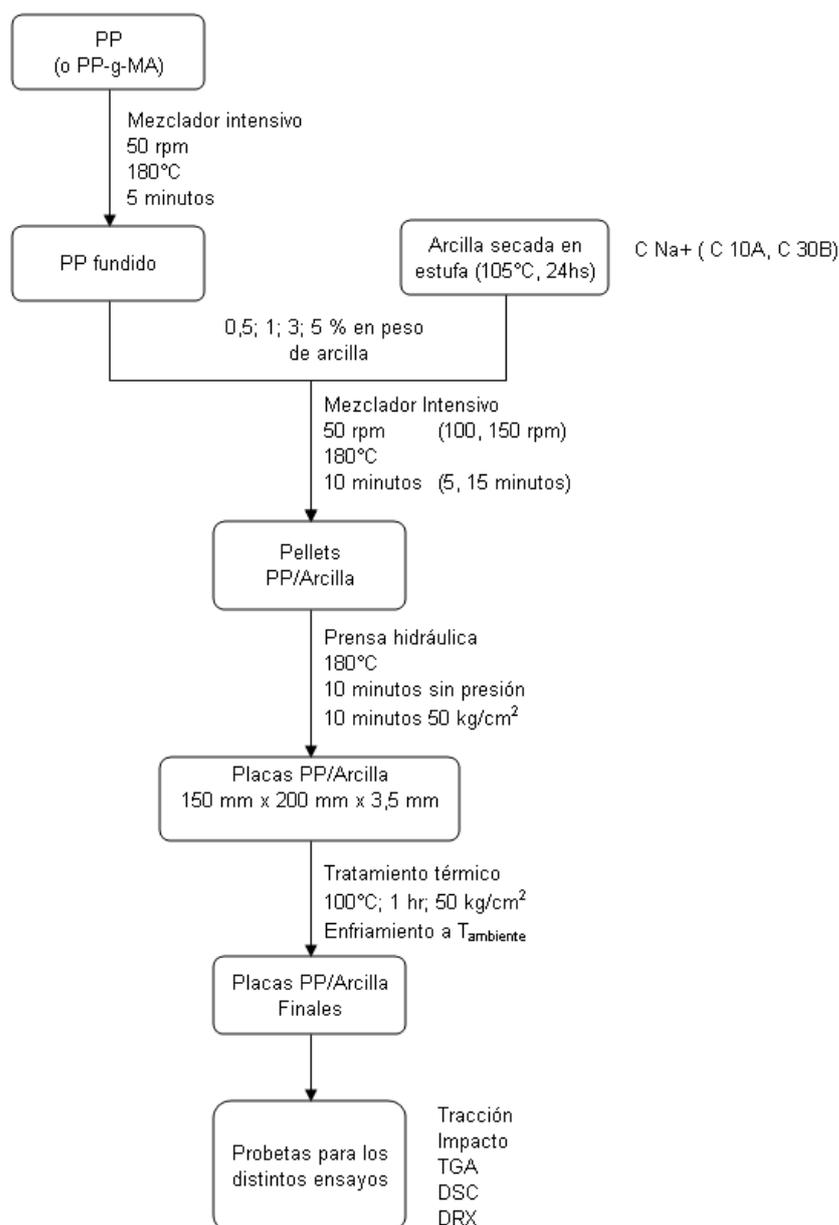


Figura 4. Esquema para la obtención de los nanocompuestos PP/Arcilla

Los nanocompuestos se prepararon con 0.5, 1, 3 y 5 % en peso de arcilla sin modificar (Cloisite® Na⁺). A fin de estudiar el efecto de la arcilla sobre las propiedades de la matriz, se prepararon muestras de la matriz de polipropileno puro en idénticas condiciones (mezclado y moldeo por compresión).

Todas las mezclas, e incluso el polipropileno sin el agregado de refuerzos, fueron procesados en un mezclador intensivo tipo Brabender (Figura 5). En el mismo se fijó (inicialmente) una velocidad de rotación de los tornillos de 50 revoluciones por minuto y un tiempo de mezclado (t) de 10 minutos a una temperatura (T) de 180°C para evitar la degradación térmica de la matriz.

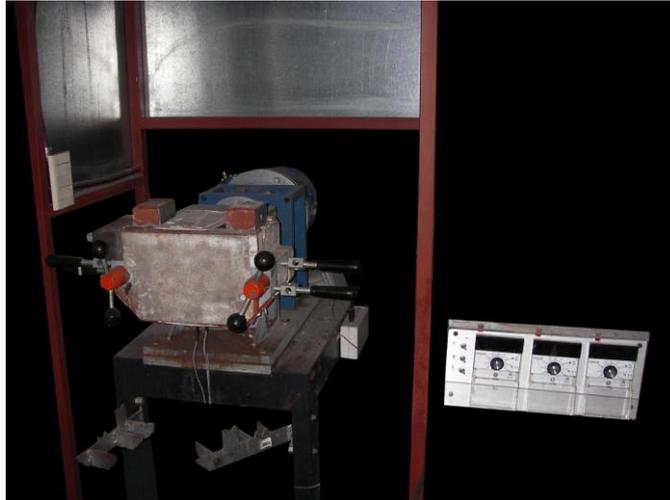


Figura 5. Mezclador intensivo tipo Brabender

Con el material obtenido luego del mezclado, se prepararon placas de 150mm x 200mm x 3.5mm en una prensa hidráulica con control de temperatura, modelo AMS 180, fabricada por Samioto S.R.L., provista de un circuito de enfriamiento por circulación de agua (Figura 6).



Figura 6. Prensa AMS 180

Las placas fueron fabricadas según las siguientes condiciones de procesamiento:

Temperatura de la prensa: 180°C; Calentamiento de la mezcla obtenida con el mezclador intensivo durante 10 minutos en el molde de la prensa sin ejercer presión. Aplicación de presión: 50 kg/cm² durante 10 minutos. Enfriamiento por circulación de

agua manteniendo la presión en 50 kg/cm². Extracción de la placa a temperatura inferior a 40°C.

El ciclo de presión y temperatura aplicado puede apreciarse en el diagrama siguiente (Figura 7).

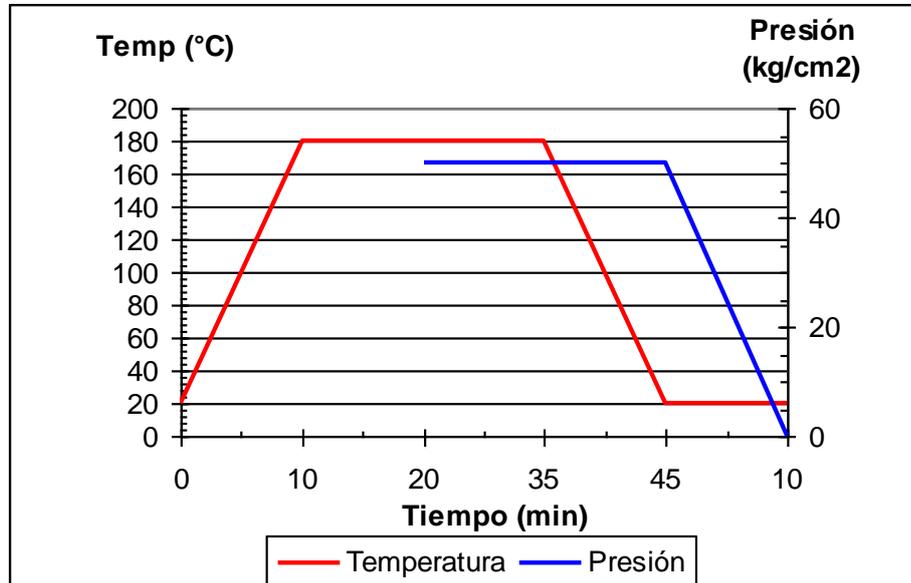


Figura 7. Ciclo de presión y temperatura para la obtención de las placas de PP/Arcilla

Luego del moldeo por compresión se realizó un tratamiento térmico de alivio de tensiones en la misma prensa a una temperatura de 100 °C y una presión de 50 kg/cm² durante 1 hora. El enfriamiento de la placa dentro de la prensa se realizó sin circulación de agua hasta temperatura ambiente.

Las etapas de moldeo por compresión y alivio de tensiones fueron idénticas para todos los materiales independientemente de las condiciones de mezclado empleadas.

4.3.1 Variación de los materiales de partida

Una vez encontrada la relación óptima arcilla/polímero mediante el estudio de sus propiedades, la misma se mantuvo constante y se cambiaron los materiales de partida. Por un lado se utilizaron las otras dos arcillas seleccionadas (Cloisite® 10A y Cloisite® 30B) con el PP original las cuales poseen modificadores orgánicos y por otro se utilizó un polipropileno maleinizado con la arcilla original. Todas las muestras

fueron preparadas a una velocidad de rotación de 50 r.p.m. y con un tiempo de mezclado de 10 minutos (de la misma forma que las muestras originales).

4.3.2 Variables de procesamiento

En esta etapa, considerando la relación arcilla/polímero óptima, se prepararon mezclas de polipropileno y montmorillonita sin modificar a dos velocidades de rotación mayores (100 y 150 r.p.m.) con el objeto de obtener una ventana de procesamiento y determinar si con esta variación en las condiciones de procesamiento se lograba una mayor exfoliación de la arcilla en la matriz.

Por otra parte, manteniendo las condiciones de procesamiento iniciales se utilizaron diferentes tiempos de mezclado.

4.4 Obtención de las probetas de ensayo (propiedades mecánicas)

Todas las probetas necesarias para la realización de los ensayos mecánicos fueron obtenidas por maquinado manual. Las superficies laterales de cada probeta de tracción fueron suavizadas con una lija fina aplicando poca presión con el objeto de eliminar cualquier concentrador de tensiones que pudiera generar un resultado espúreo durante el ensayo de tracción. Las probetas correspondientes a los ensayos de impacto fueron freteadas empleando una fresa, logrando así precisión dimensional y buena terminación superficial.

4.5 Métodos de ensayo

4.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los ensayos de difracción de Rayos X se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro PW1710 equipado con un generador de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La tensión en el generador es de 45 kV y la corriente de 30 mA. La distancia interlamina se calculó a partir de la posición del pico (001) utilizando la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

Donde:

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

4.5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron ensayos termogravimétricos (TGA) de las muestras desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se trabajó en atmósfera de nitrógeno (20 ml/min) para evitar la oxidación termo-oxidativa. Estos ensayos fueron realizados en un equipo Shimadzu TGA-50. El contenido de arcilla de cada compuesto fue determinado del residuo dejado por encima de la temperatura de degradación de la matriz (410°C).

4.5.3 Tracción uniaxial

Los ensayos de tracción uniaxial se realizaron en una máquina de ensayos universales INSTRON modelo 4467 bajo la norma ASTM D 638M - 93. Estos ensayos fueron realizados tanto para la matriz de polipropileno como para los nanocompuestos obtenidos en las condiciones de procesamiento estudiadas.

La velocidad de desplazamiento de la travesa se mantuvo constante e igual a 5 mm/min. Se ensayaron al menos cinco probetas correspondientes de cada material. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente. A partir de estos ensayos se obtuvieron tanto el módulo de Young (E), como la resistencia a la tracción de los materiales (σ_{max}).

4.5.4 Impacto (Izod)

Los ensayos de impacto (Izod) se realizaron en una máquina de impacto instrumentada tipo “Falling Weight” Fractovis de Ceast, siguiendo la norma ASTM D 256. Se introdujeron entallas en V en las probetas para ensayos Izod utilizando una herramienta.

La velocidad de impacto fue de 1 m/s. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente. Se ensayaron cinco probetas de cada material.

La resistencia al impacto de un material puede expresarse en términos de la energía absorbida durante el impacto, dividida por el área resistente.

$$U = \frac{Area}{b(w-a)} \quad (2)$$

Donde:

U es la energía absorbida en impacto

b es el espesor de la probeta

w es el ancho de la probeta

a es la profundidad de la entalla

$Area$ es el área bajo la curva carga desplazamiento obtenida en el ensayo de impacto

4.5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de *SEM* se tomaron con un microscopio *JSM-6460* en la Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ciencias Exactas. Mediante esta técnica se observó la morfología en el espesor y en algunos casos también en la superficie. Para ello, se prepararon las probetas mediante una deposición de oro sobre la superficie a analizar. Las probetas analizadas fueron tomadas de las probetas ensayadas en tracción. Todas las probetas se analizaron en atmósfera controlada y fueron observadas con distinta amplificación.

4.5.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para evaluar la cristalinidad de los materiales estudiados, se realizaron ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Utilizando esta técnica es posible estimar la variación de la cristalinidad a partir de los valores correspondientes al calor de fusión por unidad de masa. Como el calor de fusión depende exclusivamente de la fase cristalina, cualquier variación significativa en el mismo, se deberá a una proporción diferente de dicha fase en el material.

El calor de fusión del polipropileno y los nanocompuestos con arcilla se obtuvo en ensayos dinámicos utilizando un DSC Shimadzu-50 desde temperatura ambiente hasta 250°C en atmósfera de nitrógeno utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

El porcentaje de cristalinidad (x) de la matriz fue determinado, a partir del calor de fusión obtenido, aplicando la siguiente ecuación:

$$x = \frac{\Delta H_m}{f_p - \Delta H_f^o} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde ΔH_m (J/g) es la entalpía de fusión del material, f_p es la fracción en peso del polímero y ΔH_f^o es la entalpía de fusión del polipropileno 100% cristalino (207.1 J/g) [24]

5 Resultados y Discusión

5.1 Efecto del contenido de arcilla

En la **Figura 8** se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos de tracción para el PP y sus compuestos con diferentes contenidos de montmorillonita para las condiciones de procesamiento iniciales ($T = 180^{\circ}\text{C}$; $t = 10$ minutos; velocidad = 50 r.p.m.).

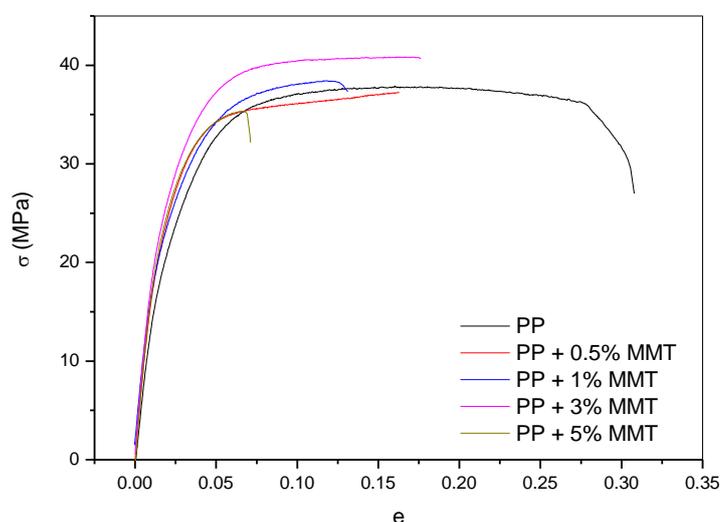


Figura 8. Curvas tensión-deformación obtenidos en tracción para el PP y los nanocompuestos con distintos porcentajes de Arcilla

El PP puro muestra un valor de módulo alto (1.45 ± 0.07 GPa) que podría estar relacionado con el porcentaje de cristalinidad del material, tema que se analizará más adelante en este trabajo.

Se puede ver que con el agregado arcilla, el material se vuelve menos dúctil y tiende a fracturarse a menores deformaciones, este es un efecto esperado debido al agregado de una fase rígida como la arcilla. Así para el PP (polipropileno) sin arcilla, tenemos la mayor deformación a la rotura y para el sistema con 5% de MMT la menor.

En las Figuras 9 y 10 se resumen las propiedades (módulo y resistencia) obtenidos en tracción para la matriz pura y los compuestos con arcilla sin modificar.

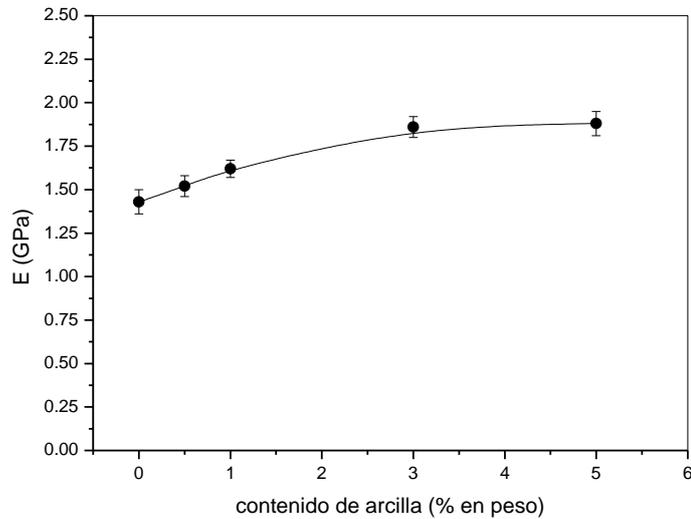


Figura 9. Módulo elástico (tracción) en función del contenido de arcilla

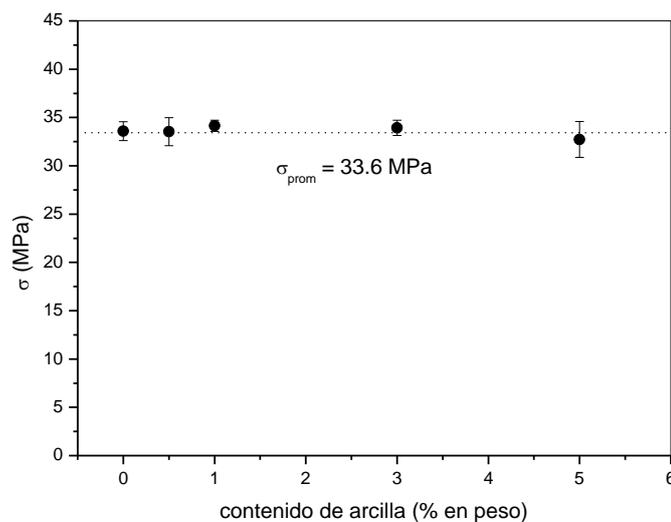


Figura 10. Resistencia a la tracción en función del contenido de arcilla

En la Figura 9 puede observarse que el módulo de Young muestra un pequeño aumento (7%) al agregar la arcilla. A medida que aumenta el porcentaje de arcilla utilizado, aumenta también el módulo llegando a un 35% para un 5% en peso de arcilla. Puede verse que para porcentajes bajos de arcilla (hasta un 1.5% de arcilla) existe una relación lineal entre el porcentaje de arcilla y el módulo de Young, que se ajusta a la siguiente ecuación:

$$E = 1.45 + 0.19 * \text{Contenido.de.Arcilla} \quad (4)$$

Por otro lado, para porcentajes más altos (3% y 5%) en la formulación del nanocompuesto, puede verse un aumento en el módulo hasta llegar a un valor de módulo constante, alrededor de 1.87 GPa (1.86 ± 0.06 GPa para 3% MMT y 1.88 ± 0.16 GPa para 5% MMT), lo que indicaría que un aumento aún mayor en el porcentaje de arcilla no conduciría un aumento significativo de las propiedades mecánicas finales del nanocompuesto, con lo cual un agregado de arcilla mayor al 5% no es recomendable en estas condiciones. Esto puede estar relacionado con la aglomeración de las partículas de arcilla para altos contenidos de arcilla.

Un resultado importante es que, independientemente del porcentaje de arcilla utilizado, el nanocompuesto resultante posee mayor módulo que el PP sin reforzar, lo cual indicaría que las nanopartículas actúan como refuerzo.

Por otro lado, a pesar del aumento en el módulo de Young del nanocompuesto con respecto a la matriz pura para todos los porcentajes de arcilla utilizados, la resistencia a la tracción no mostró el mismo comportamiento. En la [Figura 10](#) puede apreciarse como la resistencia se mantuvo entre 32.5 MPa y 34.5 MPa en promedio para todos los contenidos de arcilla analizados en este trabajo.

En la [Figura 11](#) se muestran los resultados obtenidos para la energía absorbida en impacto por unidad de área resistente y su variación con el contenido de arcilla en el nanocompuesto.

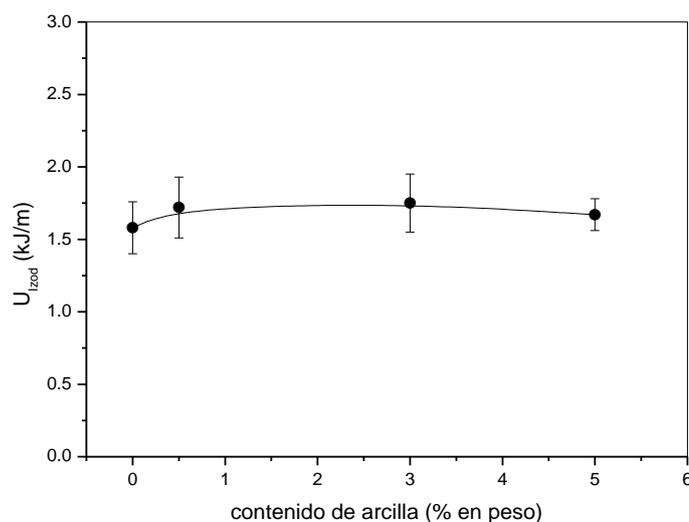


Figura 11. Energía absorbida en impacto (kJ/m^2) en función del contenido de arcilla.

La alta dispersión es inherente a las condiciones de ensayo, la cual se ve afectada también por la calidad de mezclado que presenta el material. Se puede ver cómo el agregado del refuerzo mejora su resistencia al impacto para la mayoría de las muestras analizadas con excepción de las muestras con 1% de arcilla, las cuales mostraron un comportamiento diferente a la tendencia general del agregado de las partículas de refuerzo (presentaron una energía absorbida menor a la del polipropileno puro) por lo que fueron descartados.

Todos los valores promedio de resistencia obtenidos para los distintos contenidos de arcilla caen dentro de la dispersión del valor PP sin refuerzo. Luego, puede decirse que los nanocompuestos presentan un leve aumento de la tenacidad al impacto con respecto al polipropileno para el rango de contenidos de arcilla estudiados. Por otra parte, siendo los valores promedio similares para los distintos contenidos de arcilla, el compuesto con 5% en peso de refuerzo es el que exhibe la menor dispersión, que es también un efecto deseado en la fabricación de materiales.

De los resultados anteriores (tracción e impacto) se puede concluir que el agregado de un 5% en peso de arcilla conduce a un aumento significativo del módulo (35%) sin una disminución apreciable de la resistencia a la tracción y con un aumento del 10% en la energía de impacto junto con la menor dispersión en sus valores. Por lo tanto, el resto de las variables se analizarán para el 5% de refuerzo.

5.2 Efecto de las variables de procesamientos sobre las propiedades del nanocompuesto

5.2.1 Velocidad de rotación de los tornillos

En la [Figura 12](#) se muestra el efecto de la velocidad de rotación de los tornillos en el mezclador intensivo sobre las curvas tensión-deformación obtenidas en tracción para probetas con 5% de MMT.

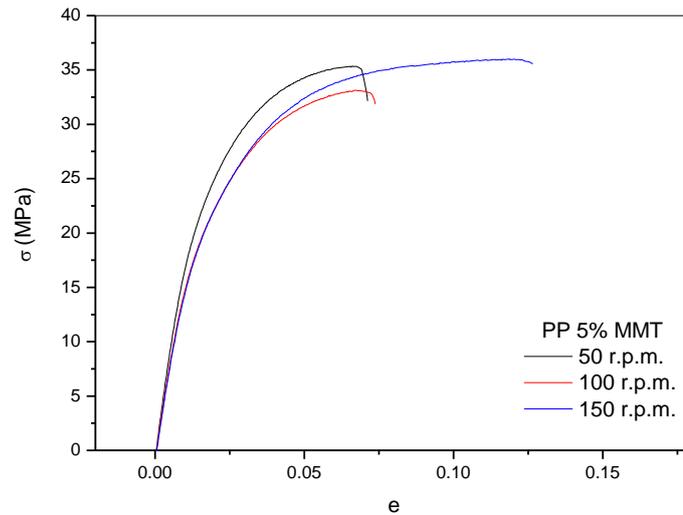
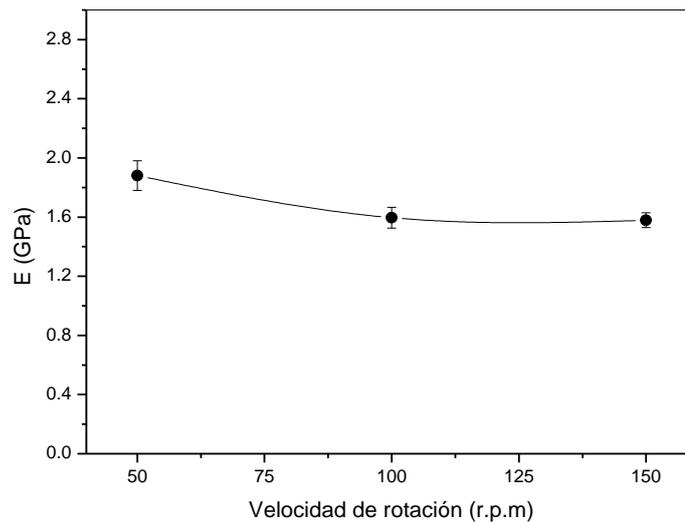


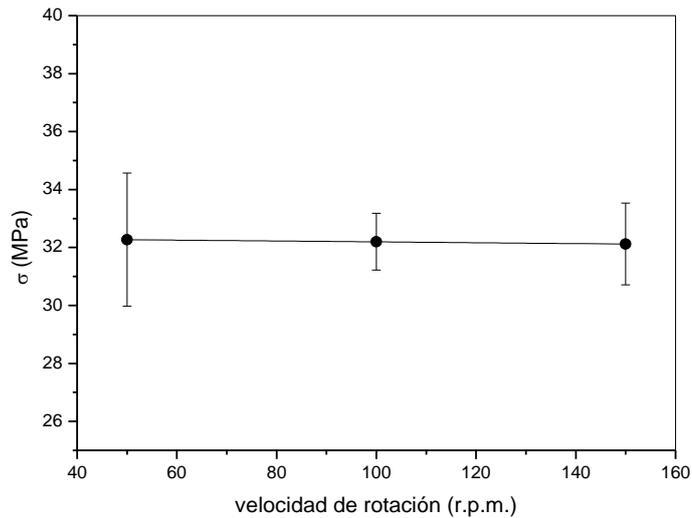
Figura 12. Curvas Tensión-Deformación en función de la velocidad de mezclado.

En este caso se ve que al aumentar la velocidad de mezclado, el módulo elástico disminuye, pero la plasticidad aumenta, debido a una mejor distribución de la partículas en la matriz.

En la **Figura 13** se muestra el efecto de la velocidad de rotación sobre el módulo elástico y la resistencia a la tracción de los nanocompuestos con 5% en peso de arcilla.



(a)



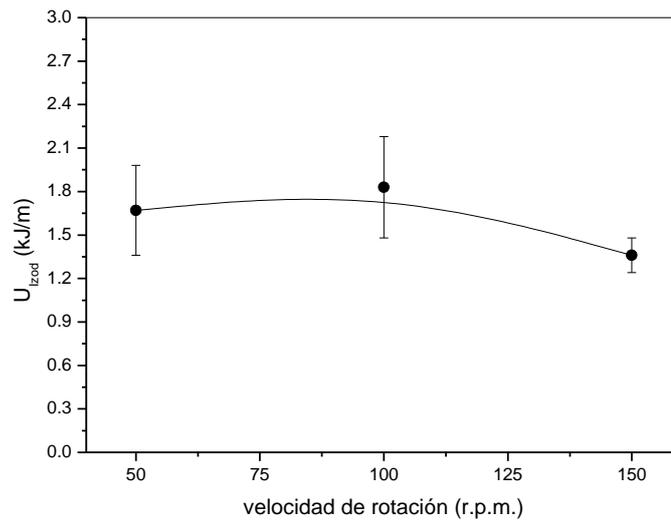
(b)

Figura 13. a) Módulo elástico (tracción); **b)** Resistencia a la tracción, en función de la velocidad de rotación de los tornillos del mezclador (r.p.m.)

Se puede observar cómo al aumentar la velocidad de rotación de los tornillos del mezclador intensivo, la rigidez del nanocompuesto disminuye. Este efecto es el contrario al esperado, ya que el efecto de aumentar la velocidad de rotación estaría ligado a un mejor mezclado, y en consecuencia, a mejores propiedades mecánicas debido a una distribución más uniforme de las nanopartículas.

Por otra parte, en lo que respecta a la resistencia en tracción (**Figura 13.a**) en función de la velocidad de rotación de los tornillos, la misma se mantiene aproximadamente constante para las tres velocidades analizadas (50, 100 y 150 r.p.m.). Este comportamiento podría explicarse a partir de que una mejor distribución de las nanopartículas, en el compuesto, no llevaría a una mayor resistencia en tracción, ya que la resistencia a la tracción está gobernada por la matriz y no por las nanopartículas. Haciendo el mismo análisis para la rigidez, en este último caso son las nanopartículas las que brindan una mayor rigidez y al estar distribuidas de manera más uniforme podría disminuir el efecto rigidizador.

En la **Figura 14** se muestra la energía absorbida en impacto en función de la velocidad de rotación de los tornillos.



Figuras 14. Energía absorbida en impacto (kJ/m) en función de la velocidad de rotación de los tornillos (r.p.m.)

En esta figura se puede observar como el aumento en la velocidad de rotación de los tornillos lleva a una disminución de la energía absorbida en impacto, efecto que se ve enmascarado por la dispersión de los valores experimentales obtenidos. En este caso, para 100 r.p.m. la energía absorbida promedio resulta ligeramente mayor que para 50 r.p.m., y estas dos presentan una absorción de energía aun mas alta que para 150 r.p.m..

5.2.2 Tiempo de residencia en el mezclador intensivo

La **Figura 15** muestra las curvas de tracción de los sistemas con 5% MMT mezclados durante 5, 10 y 15 minutos.

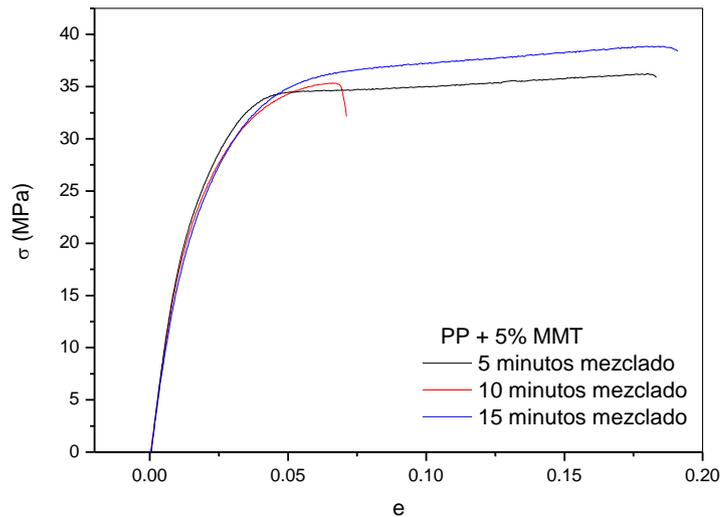


Figura 15. Curvas tensión-deformación en función del tiempo de mezclado.

A partir de este gráfico se puede inferir que para tiempos de mezclado altos (15 minutos), la distribución de tamaño de las partículas se hace más homogénea y la dispersión más uniforme, en consecuencia la resistencia y la ductilidad aumentan. Por otra parte, es necesario analizar otros factores tales como la degradación que puede traer aparejada el aumento del tiempo de residencia, especialmente al trabajar con nanocompuestos de arcilla para los cuales se generan grandes esfuerzos de corte en el mezclador. Para tiempos muy bajos de mezclado (5 minutos), si bien la dispersión de partículas resulta baja, es esperable que la ruptura de cadenas moleculares en la matriz debida a esfuerzos de corte también lo sea. Esto conduciría a un menor aumento en la resistencia. Para la arcilla mezclada durante 10 minutos se obtiene un resultado intermedio entre los dos analizados anteriormente, debido a los efectos competitivos de ruptura de cadenas (que se analizará luego), y dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz.

Los resultados del módulo en tracción se muestran en la **Figura 16**.

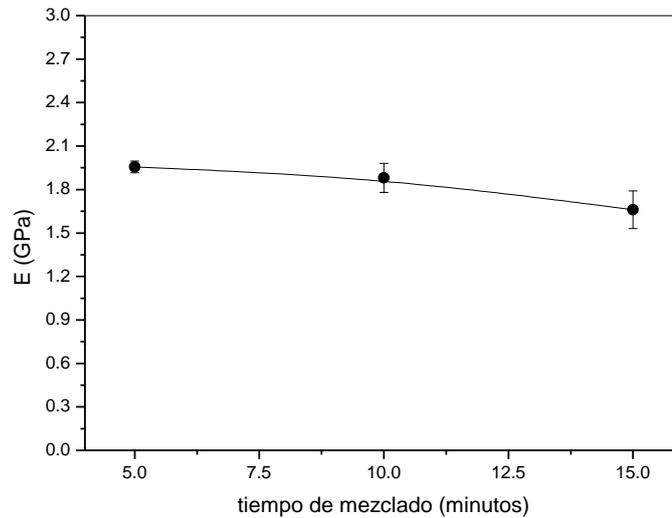


Figura 15. Módulo elástico (tracción) en función del tiempo de mezclado para los nanocompuestos de PP con 5% en peso de MMT

Se puede ver cómo al aumentar el tiempo de mezclado, el módulo elástico disminuye, mientras que la dispersión en los valores obtenidos aumenta. Esto último puede deberse a que a bajos tiempos de mezclado, la dispersión de las nanopartículas en la matriz fue demasiado baja y en consecuencia durante el ensayo de las probetas, la zona elástica resultó muy pequeña y la falla se presentó debido al alto contenido de aglomerados, mientras que a tiempos largos de mezclado, las partículas estuvieron mejor distribuidas y la variación en la rigidez fue mucho mayor debido a la baja cantidad de aglomerados.

Los resultados de la resistencia a la tracción se resumen en la **Figura 17**.

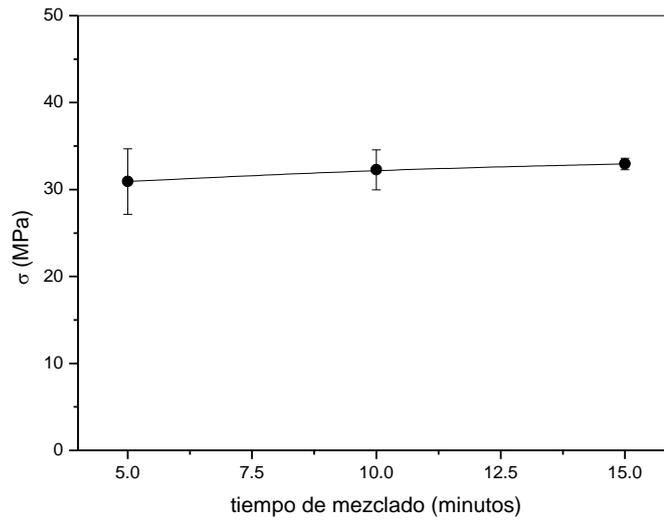


Figura 17. Resistencia a la tracción en función del tiempo de mezclado

Es claro que al aumentar el tiempo de mezclado la resistencia a la tracción aumenta. Este comportamiento se debe a que al estar más tiempo en el mezclador intensivo, los aglomerados de arcilla son menores, la misma se distribuye de manera más uniforme y en consecuencia se obtiene una resistencia a la tracción mayor a medida que el tiempo de residencia en el mezclador es mayor.

En la **Figura 18** se muestran los resultados obtenidos en impacto para los mismos materiales.

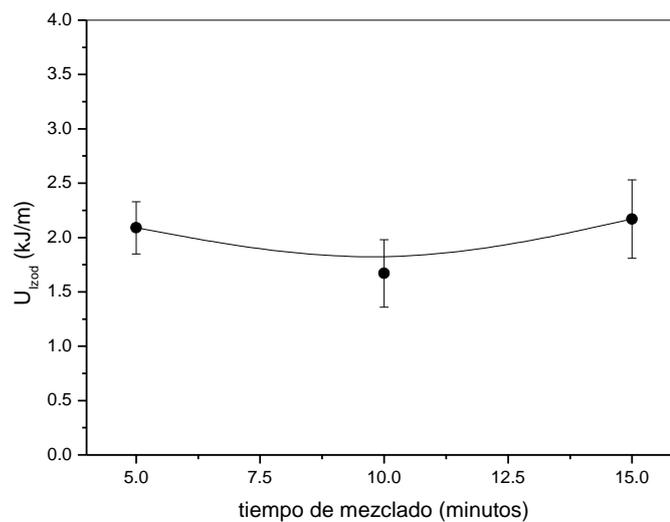


Figura 18. Energía absorbida en impacto en función del tiempo de mezclado

Para poder explicar el comportamiento en impacto graficado en la figura anterior, se deben considerar dos efectos competitivos como son la degradación del polímero por corte de cadenas debido a esfuerzos de corte durante el mezclado y la distribución e intercalación de la arcilla debido al mayor tiempo de mezclado. Es decir, al aumentar el tiempo de mezclado, los esfuerzos de corte sobre el polímero duran más, por lo que la degradación de la matriz se podría ver más acentuada. Sin embargo, la distribución de las nanopartículas aumenta así como también la posibilidad de intercalar el polímero con la arcilla. Para 5 minutos de mezclado ninguno de los efectos es importante. En el caso de 10 minutos de mezclado, el deterioro por corte de cadenas (degradación), comienza a ser importante y el tiempo no es suficiente para una buena distribución de la arcilla, por lo que baja la energía absorbida en impacto. Para 15 minutos la ruptura de cadenas es apreciable, pero la buena distribución de partículas compensa este efecto

5.2.3 Modificación de los materiales de partida

En la **Figura 19** se muestra el efecto que tiene la modificación de la matriz sobre las propiedades del nanocompuesto.

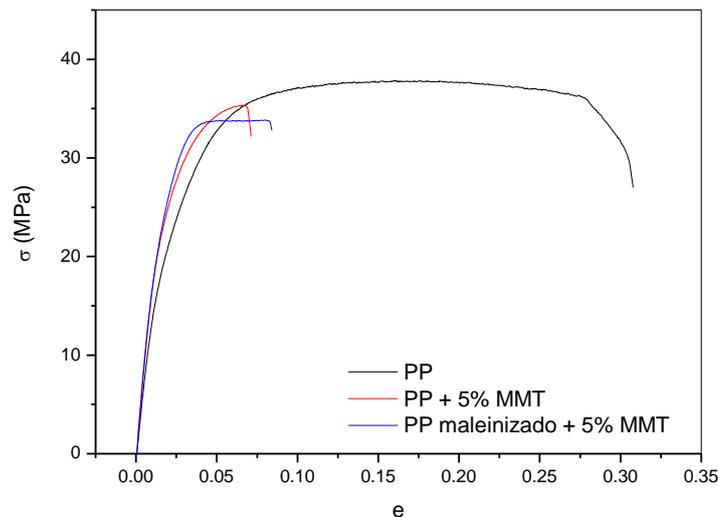


Figura 19. Curvas tensión-deformación para el PP y los nanocompuestos con PP puro y PP maleinizado (10% en peso)

Puede observarse que el agregado de un 10% (en peso) de PP maleinizado resulta en un aumento de la ductilidad así como también en un aumento del módulo elástico en comparación con el sistema de PP con 5% de MMT.

En la **Figura 20** se muestra el efecto de la variación del tipo de arcilla sobre la resistencia a la tracción.

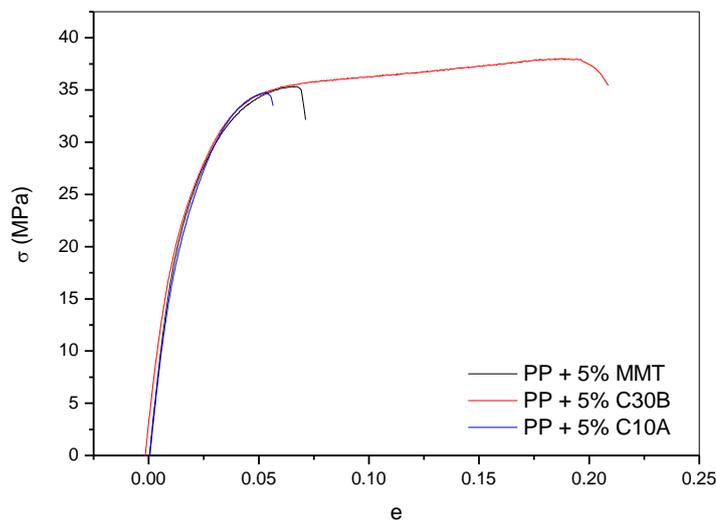


Figura 20. Curvas tensión-deformación para los nanocompuestos con distintas arcillas.

En este caso se ve que para el nanocompuesto con arcilla Cloisite 30B se obtiene mayor ductilidad que para los nanocompuestos Cloisite Na+ y Cloisite 10A. Sin embargo, en promedio, la arcilla que resulta con un mayor rendimiento en las propiedades mecánicas es la Cloisite 10A. Este comportamiento se debe a que las MMT 10A y 30B presentan una mayor compatibilidad con la matriz debido a la modificación superficial con agentes orgánicos (la C10A es la más hidrofóbica y organofílica) (**Figura 21**; esta Figura fue obtenida del fabricante de las arcillas).

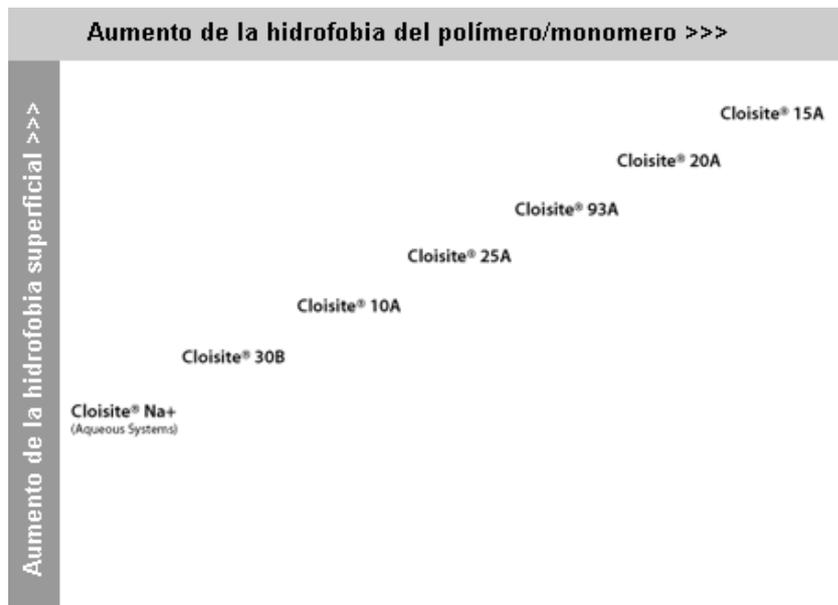


Figura 21. Compatibilidades de las arcillas con distintos polímeros [25].

5.3 *Discusión*

En el caso de materiales compuestos, el aumento en las propiedades mecánicas está relacionado con diversos factores, entre los cuales se encuentran las propiedades de los componentes individuales, el grado del refuerzo dentro de la matriz, dispersión y la compatibilidad matriz/refuerzo.

A continuación se analizarán los factores que pueden intervenir en dichas propiedades para los materiales obtenidos en este trabajo.

5.3.1 **Cristalinidad de la matriz (DSC)**

El polipropileno es un polímero termoplástico semicristalino, por lo que el mismo puede ser considerado como un material compuesto en sí mismo, constituido por una fase dura (cristales) dispersa en una fase amorfa. En el caso de materiales semicristalinos, las propiedades mecánicas: módulo y resistencia dependen fuertemente de la cristalinidad. Luego, es muy importante analizar el porcentaje de cristalinidad de la matriz, ya que un aumento de la misma puede conducir a una

mejora de las propiedades mecánicas independientemente del agregado de un refuerzo.

En la **Figura 22** se muestran los valores de cristalinidad del PP puro y en los nanocompuestos con 0.5%, 1%, 3% y 5% de arcilla (calculados a partir del calor de fusión obtenido por DSC (**Ecuación 3**))

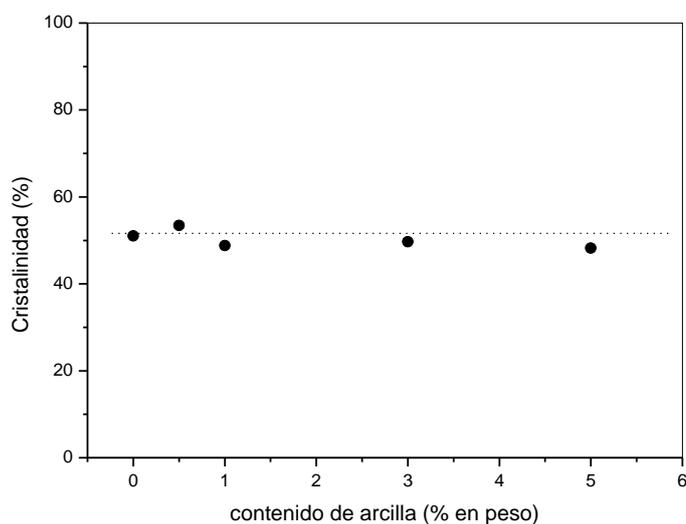


Figura 22. Porcentaje de cristalinidad en función del contenido de arcilla

En esta figura puede ver que la cristalinidad se mantuvo aproximadamente constante con un valor de alrededor de 49 % en promedio para todas las muestras analizadas. En consecuencia de los resultados obtenidos, se puede decir que la variación de las propiedades mecánicas no se debe a este efecto (es decir a un cambio en la cristalinidad de la matriz).

5.3.2 Grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz (DRX)

Las técnicas de caracterización más utilizadas para la determinación de los diferentes estados de las partículas en un nanocompuesto son: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de estabilidad térmica (TGA), y propiedades mecánicas.

La Difracción de Rayos X (DRX) es útil para identificar estructuras intercaladas o exfoliadas. En los nanocompuestos intercalados la estructura de multiestrato

repetitiva está bien definida, permitiendo la determinación del espaciado entre estratos a partir del pico d_{001} en el patrón de DRX utilizando la ecuación de Bragg. Es decir, cuando el pico del plano d_{001} presenta un corrimiento hacia ángulos menores (2θ), significa que el polímero aumenta el espaciado entre los estratos en comparación con el espaciado original de la arcilla. Por otra parte, cuando la arcilla está exfoliada, el pico de difracción d_{001} desaparece por completo debido a que el espaciado entre interestratos resulta demasiado grande (y no es detectable en el patrón de DRX) o porque no existe más orden en el nanocompuesto. Cabe aclarar que estas estructuras no se presentan de manera excluyente una de la otra sino que se puede obtener una estructura intermedia o mixta, presentando intercalación y exfoliación al mismo tiempo.

La **Figura 23** muestra los patrones de difracción de rayos X de las arcillas modificadas (Cloisite 10A y Cloisite 30B) y sin modificar (Cloisite Na⁺).

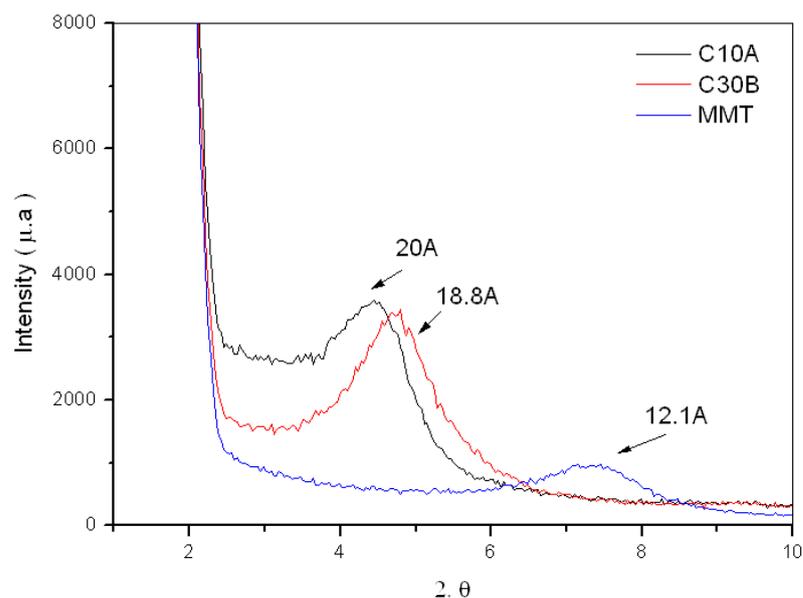


Figura 23. Efecto de la modificación de la arcilla en el patrón de DRX

Se puede observar que el pico d_{001} presenta un corrimiento hacia ángulos menores, correspondiendo a un aumento en el espaciado del plano basal de la arcilla debido al intercambio de los cationes interlaminares. Este aumento en el interespaciado, se corresponde con un aumento en las propiedades mecánicas en los nanocompuestos, ya que con el aumento del espaciado del plano basal, la intercalación de la matriz y la arcilla se hace más pronunciada.

En la **Figura 24** se presentan los patrones de difracción de rayos X de la matriz pura (polipropileno sin arcilla ni agentes compatibilizantes), de la arcilla (sin modificar) y de dos nanocompuestos con diferentes porcentajes de arcilla (0,5%wt de arcilla y 5% en peso de arcilla).

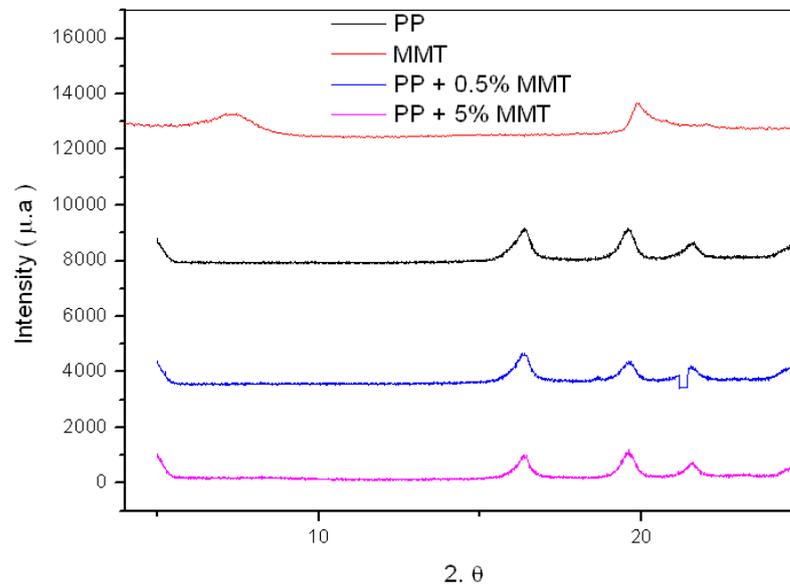


Figura 24. Efecto del contenido de arcilla sobre el patrón de DRX.

A partir de estas, se deduce un aumento del en el espaciado entre las capas de la arcilla, ya que el pico d_{001} de la arcilla se corre hacia ángulos menores cuando se la combina con el polipropileno, y este aumento en el espaciado se debe a la intercalación del polipropileno entre las plateletas de arcilla (que es lo propio de la interacción entre el polímero y la arcilla).

5.3.3 Analisis de las superficies de fractura. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la **Figura 25** se muestra la superficie de fractura de una probeta de tracción de polipropileno puro, sin el agregado de arcilla.

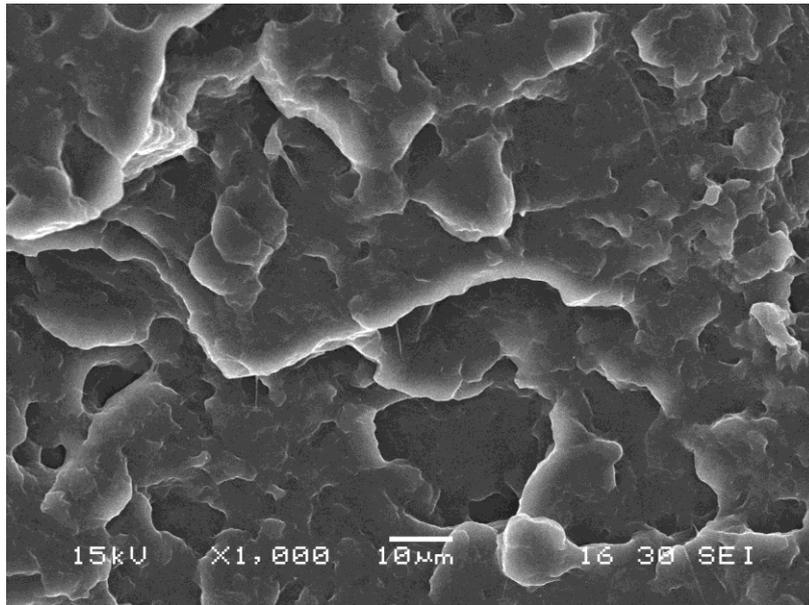


Figura 25 – Micrografía de la superficie de fractura del PP puro tomada con un aumento de 1000x

La micrografía de la superficie de fractura muestra una morfología típica de materiales frágiles. A pesar de que el polipropileno se comporta generalmente de manera dúctil, este comportamiento frágil se corresponde con la alta cristalinidad (50%) que se observó en el ensayo de DSC.

Las **Figuras 26 y 27** muestran las superficies de fractura de los nanocompuestos de PP con 0,5% y 1% de arcilla respectivamente.

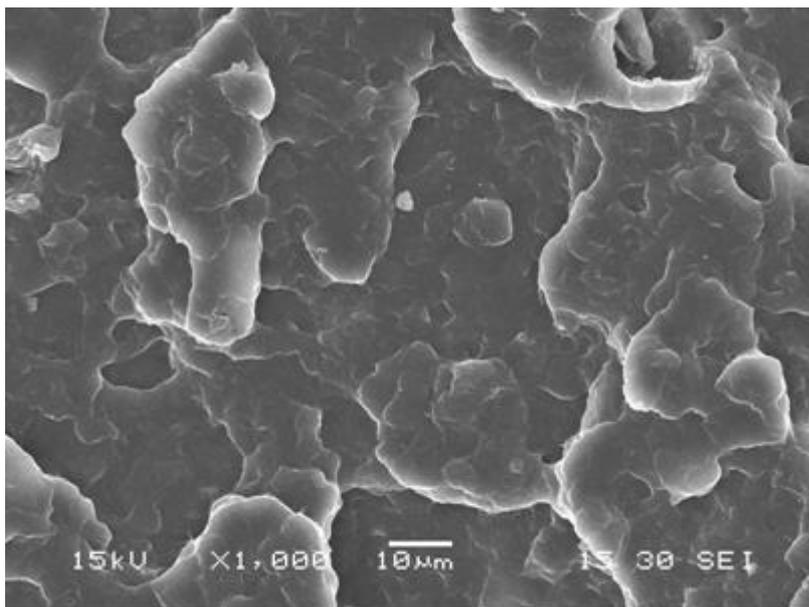


Figura 26. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 0,5% MMT tomada con un aumento de 1000x

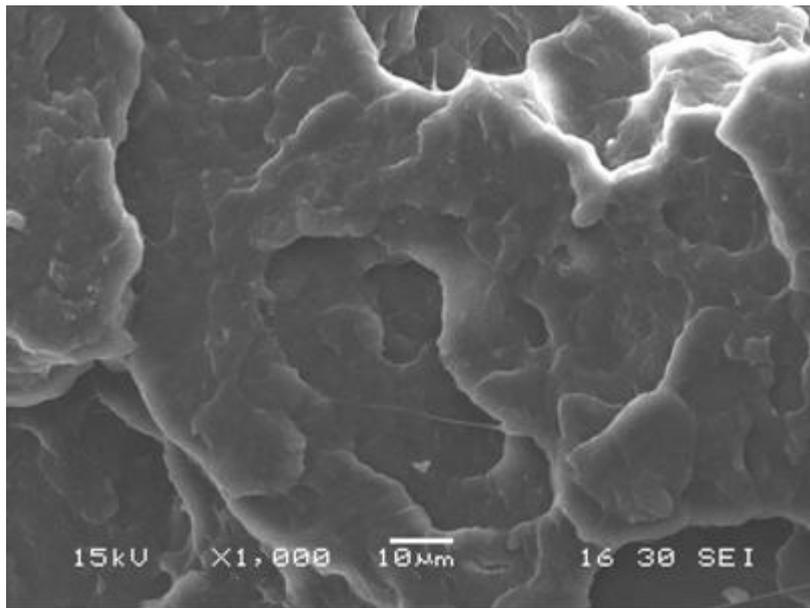


Figura 27. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 1% MMT tomada con un aumento de 1000x

Para todos los materiales se observó una microestructura relacionada con un comportamiento frágil, que se ve altamente influenciada por la alta cristalinidad del polímero como se mencionó antes. Para estos porcentajes de arcilla (0,5% y 1%) no se observan agregados de arcilla en la superficie, por lo que se supone que las nanopartículas de arcilla se encuentran bien dispersas, pudiéndose corroborar esto mediante el aumento del módulo elástico para ambos porcentajes de arcilla con respecto al polipropileno puro.

Las Figuras 28 y 29 muestran las superficies de fractura del nanocompuesto de PP con 3% de arcilla.

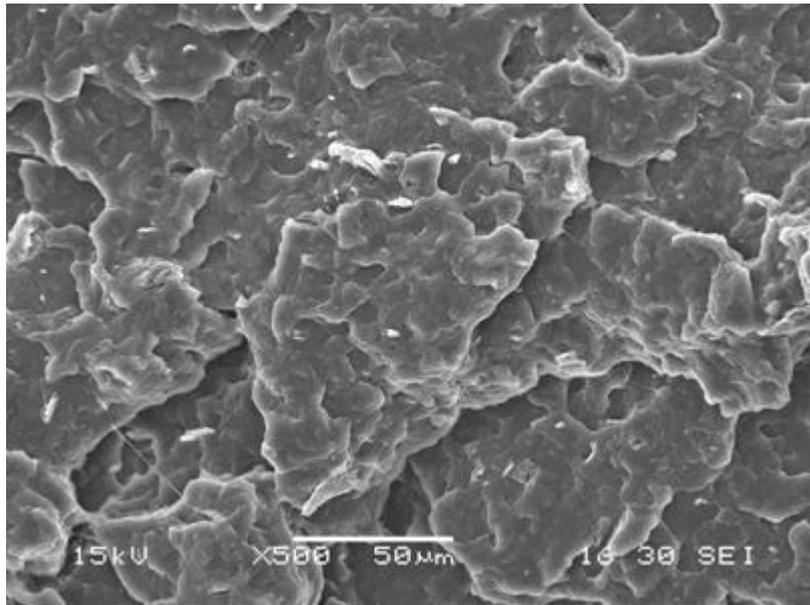


Figura 28. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 3% MMT tomada con un aumento de 500x

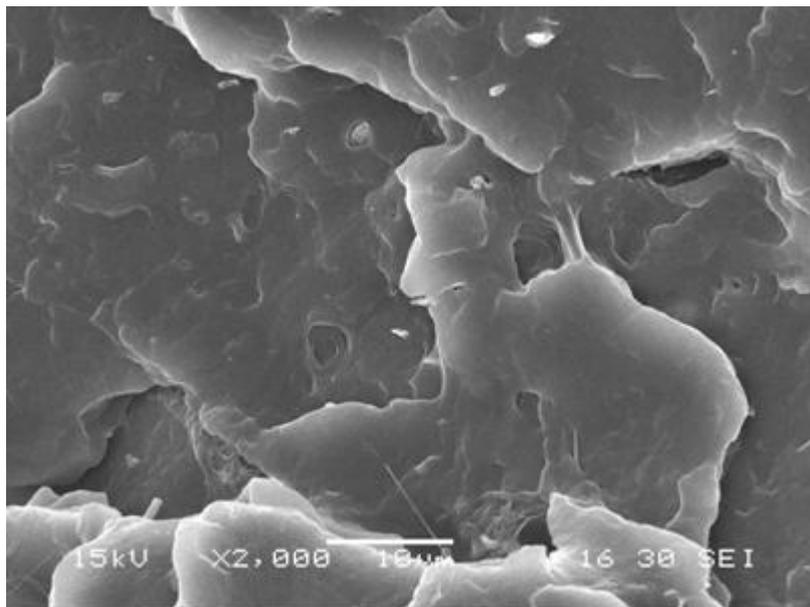


Figura 29. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 3% MMT tomada con un aumento de 2000x

A diferencia de los sistemas con 0,5% y 1%, para este sistema, en la micrografía se pueden observar agregados de arcilla, que en promedio no superan los 2 micrones de longitud (se midieron con el software del microscopio). La dispersión de estos agregados en la matriz es relativamente uniforme (ver [Figura](#)

28). Sin embargo, el módulo elástico comienza a separarse de la tendencia lineal que puede observarse en los sistemas con bajos contenidos de MMT disminuyendo (el incremento en el módulo con respecto al contenido de arcilla) en cierto grado.

La **Figura 29** muestra la superficie de fractura para el sistema con 5% de arcilla, mostrando nuevamente una morfología de fractura frágil.

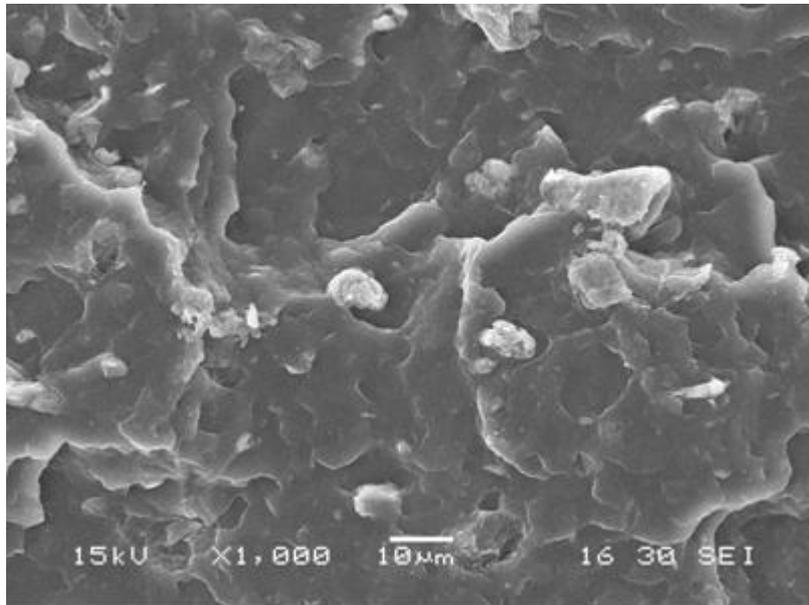


Figura 29. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% MMT tomada con un aumento de 1000x.

En este caso, los agregados de arcilla hallados en la superficie presentan un tamaño mucho mayor a los encontrados para los casos anteriores, con una longitud promedio cercana a los 9 micrones. El hecho de encontrar agregados de gran tamaño indica que la dispersión de la arcilla no fue adecuada, viéndose esto reflejado en las propiedades mecánicas.

Las **Figuras 30 y 31** muestran las micrografías de los nanocompuestos de PP con 5% de arcilla preparados a diferentes velocidades de rotación de los tornillos en la etapa de mezclado.

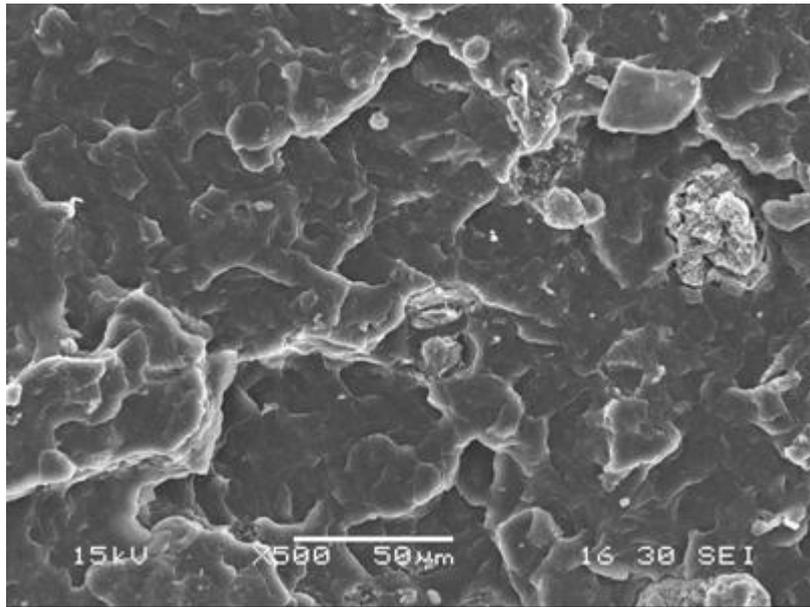


Figura 30. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% MMT mezclado a 100rpm, tomada con un aumento de 500x.

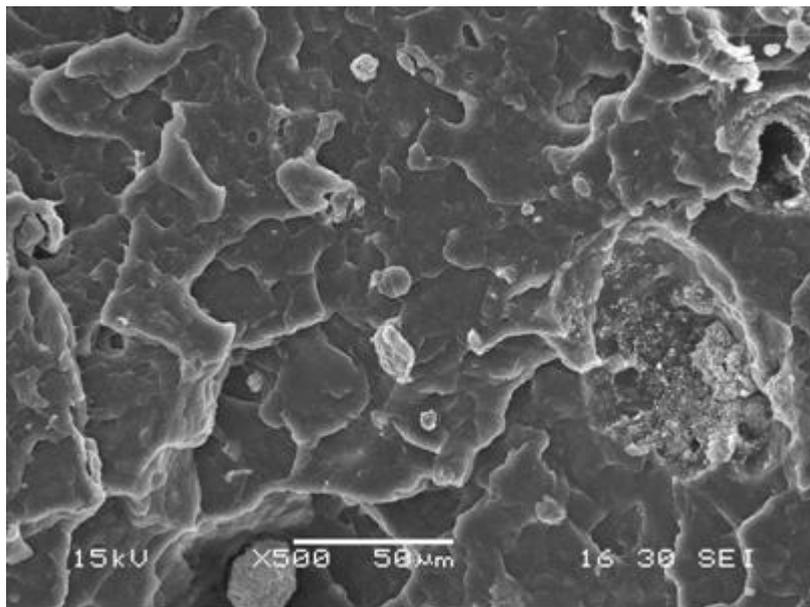


Figura 31. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% MMT mezclado a 150rpm, tomada con un aumento de 500x.

Aún para velocidades de mezclado altas, se siguieron observando grandes agregados (con un tamaño promedio de agregados de 32 micrones) de arcilla en las superficies de fractura, siendo este un comportamiento opuesto a lo esperable, ya

que a mayores velocidades de mezclado se esperaría una mayor dispersión y un menor tamaño de agregados.

Las Figuras 32 y 33 muestran las micrografías de los nanocompuestos de PP con 5% de arcilla preparados con diferentes tipos de arcilla.

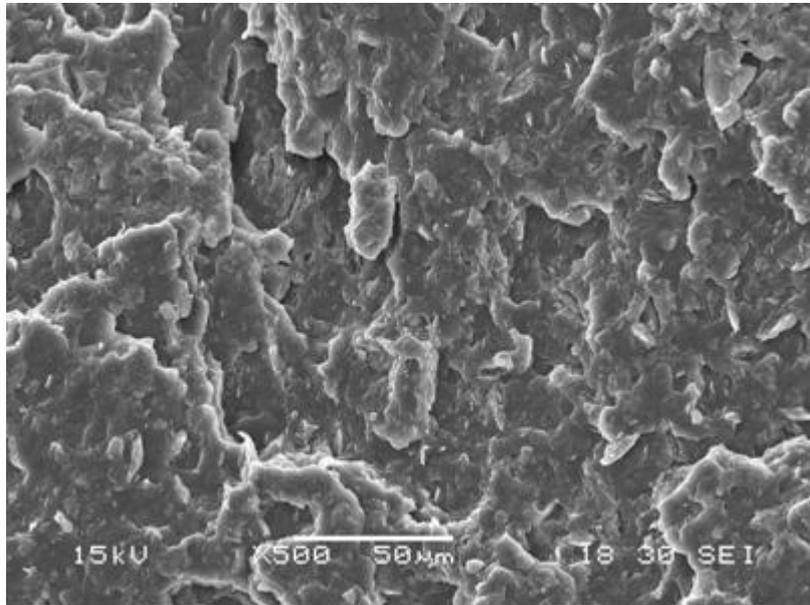


Figura 32. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% C.10A, tomada con un aumento de 500x

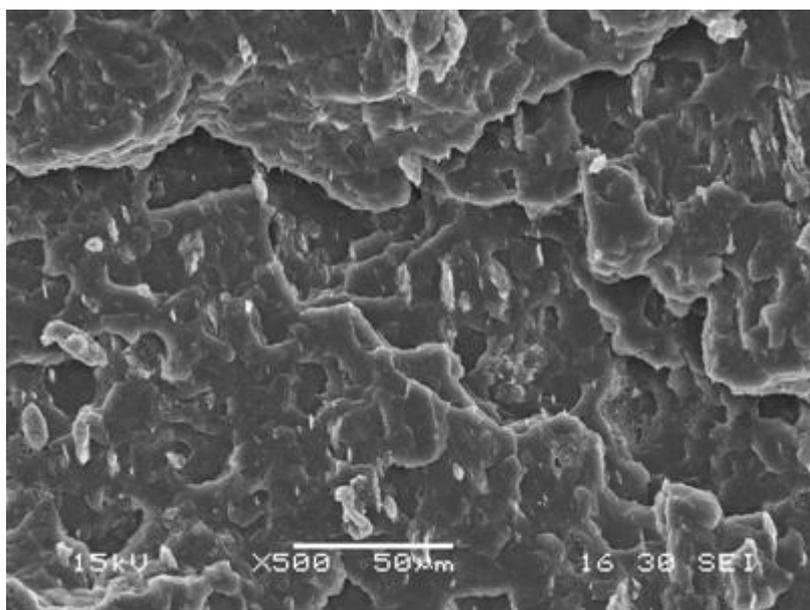


Figura 33. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% C.30B, tomada con un aumento de 500x

En lo referente al tipo de arcilla utilizada, para los sistemas con arcilla Cloisite 10A y Cloisite 30B se puede observar en las micrografías SEM, que la dispersión de las partículas de arcilla aumenta y el tamaño de los agregados se ve notablemente reducido en comparación con el caso de la Cloisite Na⁺ (arcilla sin modificar). Como se vio en el análisis de DRX, el interespaciado de la arcilla aumenta con el uso de modificadores, favoreciendo la mayor intercalación del polímero en las nanopartículas de arcilla, resultando esto en una mejora de las propiedades mecánicas. La energía absorbida en impacto para el nanocompuesto con C 10A fue aproximadamente un 113% mayor al sistema con MMT Na⁺. En el caso de la arcilla C 30B el aumento no fue tan elevado, siendo este aproximadamente del 51% en relación a la MMT Na⁺.

Las Figuras 34 y 35 muestran las micrografías de los nanocompuestos con 5% de MMT para los que se reemplazó parte del polipropileno original (10%) con PP maleinizado.

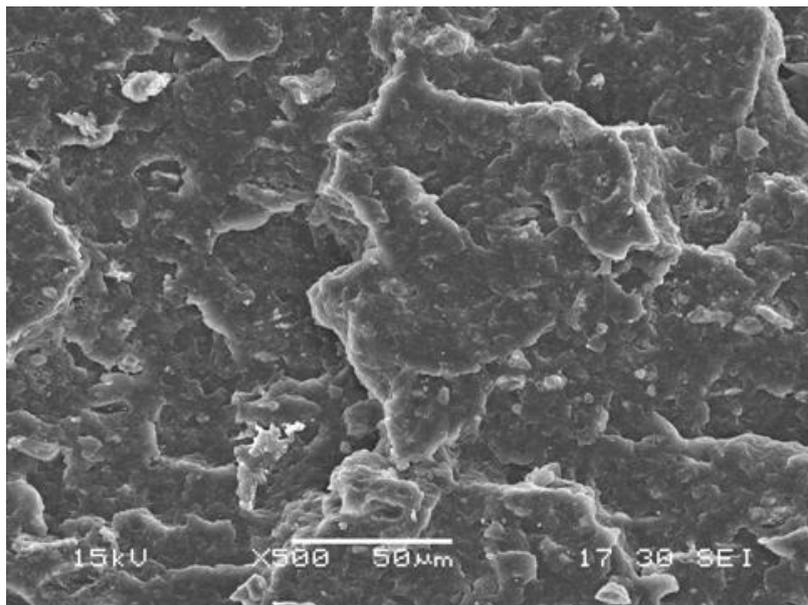


Figura 34. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% MMT + 10% PP-g-MA
500x

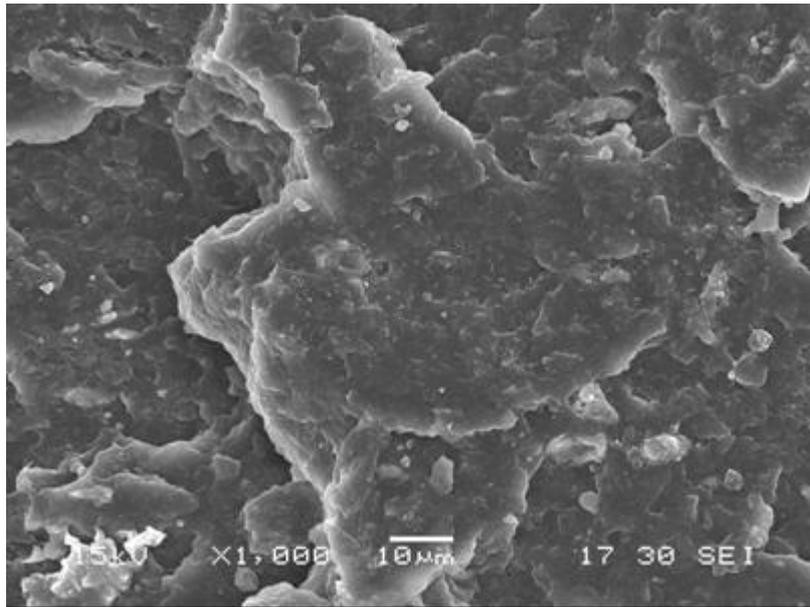
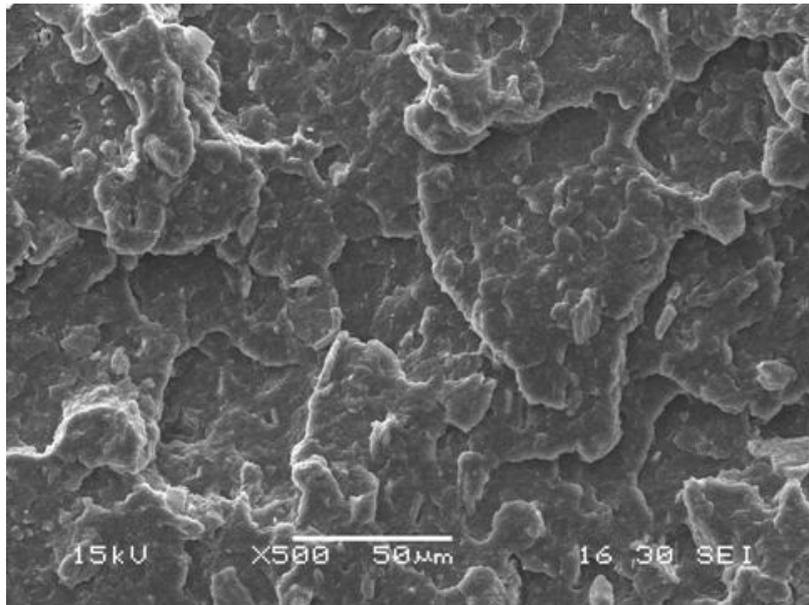


Figura 35. Micrografía de la superficie de fractura del nanocompuesto con 5% MMT + 10% PP-g-MA
1000x

Se puede observar una disminución en el tamaño de los agregados de arcilla en la matriz, lo cual indicaría una mayor compatibilidad entre la matriz y el refuerzo que lleva a un mayor grado de dispersión. Por otra parte, las propiedades mecánicas mejoraron notablemente. La energía absorbida en impacto aumento un 60% aproximadamente en comparación con el sistema con 95% de PP original y 5% MMT. La resistencia a la tracción aumentó pero en menor porcentaje que la energía absorbida en impacto, mientras que el módulo elástico se mantuvo casi constate, (presentando una leve disminución).

En las **Figuras 36 y 37** se presentan las micrografías para los sistemas con 5% de MMT preparadas con tiempos de residencia en el mezclador intensivo de 5 y 15 minutos respectivamente.



Figuras 36. 500x, Polipropileno + 5% Arcilla con 5 minutos de mezclado

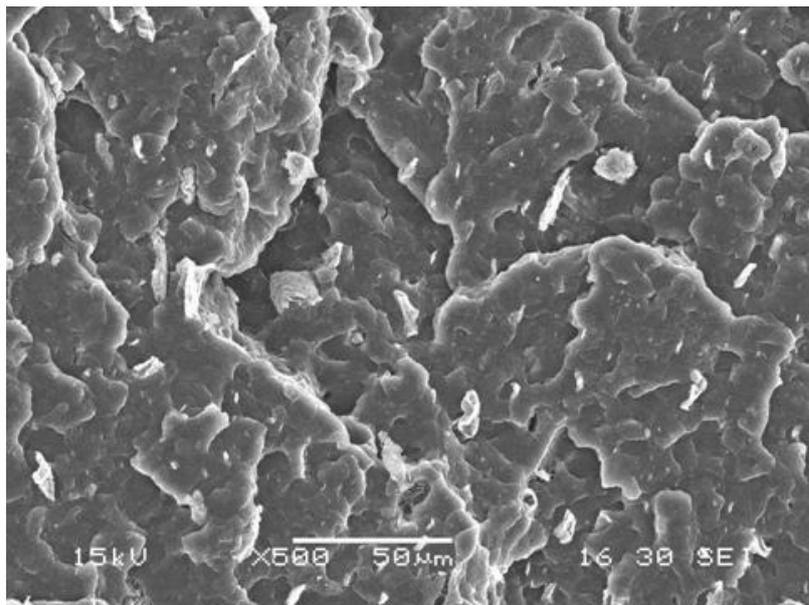


Figura 37. 500x, Polipropileno + 5% Arcilla con 15 minutos de mezclado

Para el caso del sistema mezclado durante 15 minutos, se puede ver que la distribución de partículas presenta un patrón bastante uniforme. En cuanto a las propiedades mecánicas, la resistencia se vio incrementada para el sistema mezclado durante 15 minutos. Para el sistema mezclado durante 5 minutos, la dispersión en los valores de la resistencia a la tracción fue muy elevada, lo cual podría estar relacionado con una distribución no homogénea del refuerzo con zonas de alta

concentración de arcilla y otras con alta concentración de polipropileno, pero su valor promedio se ubicó por debajo del sistema mezclado durante 10 minutos, y ambos por debajo del de 15 minutos de mezclado.

5.3.4 Degradación del material. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite medir la variación de masa de un material en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí están acompañados de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

En la [Figura 38](#), se muestran las curvas de TGA y DTGA para la matriz y los nanocompuestos con distintos porcentajes de arcilla.

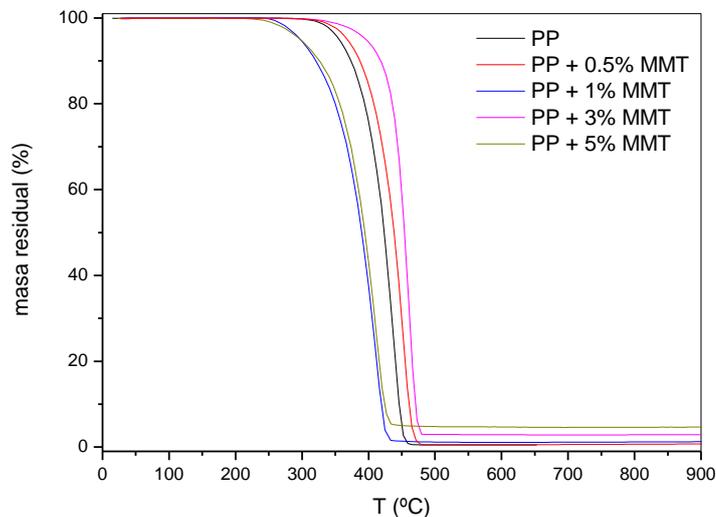


Fig. 38 (a)

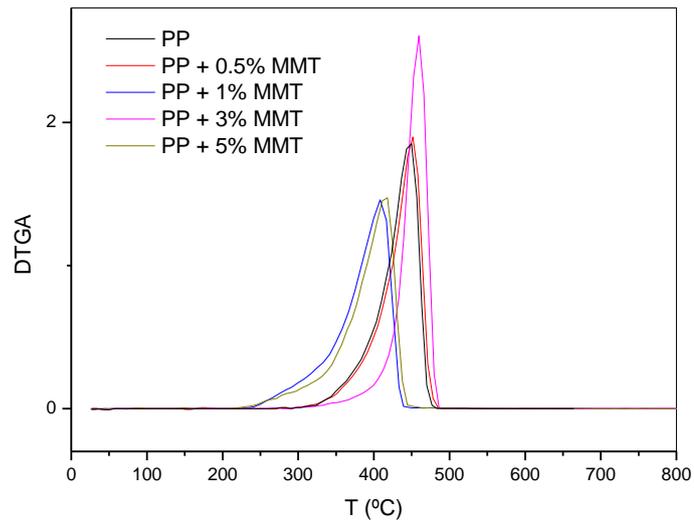


Fig. 38 (b)

Figura 38. Masa residual en función de T para PP y los nanocompuestos con distintos contenidos de arcilla. **a)** TGA en función del %MMT; **b)** DTGA en función del %MMT

Las curvas de TGA muestran un solo escalón de degradación, en el rango de temperaturas entre 0 y 800°C para todas las muestras analizadas.

La **Tabla 4** presenta las temperaturas de degradación obtenidas a partir de las curvas DTGA para los distintos sistemas. En la misma se divide el rango de temperaturas de degradación en tres puntos principales, es decir: inicio, pico y fin.

Tabla 4. Temperaturas de DTGA (inicio, pico y final del pico) en función del %MMT

Sistema	Temperatura de degradación -inicio- (°C)	Temperatura de degradación -pico- (°C)	Temperatura de degradación -fin- (°C)
PP	274	449	483
PP + 0,5% MMT	265	453	487
PP + 1% MMT	223	408	456
PP + 3% MMT	260	460	487
PP + 5% MMT	205	418	451

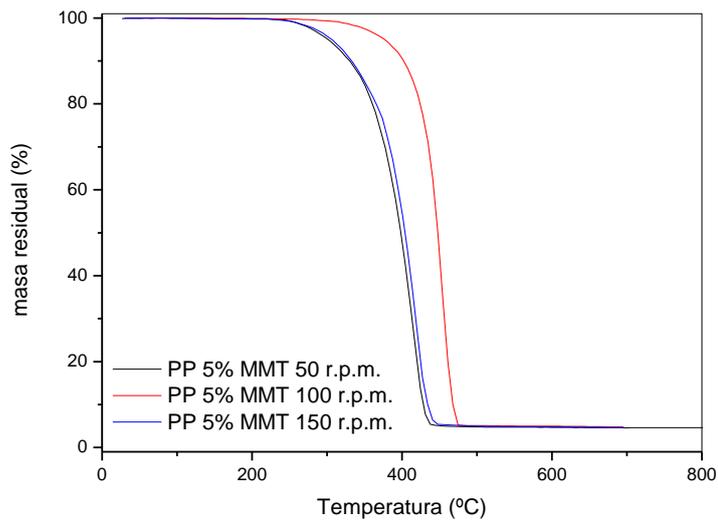
Según estudios previos de ciertos investigadores, el aumento de estabilidad térmica del nanocompuesto, estaría directamente ligada con el aumento del porcentaje de arcilla del mismo, hasta un agregado de un 6% de arcilla. Sin embargo, para los estudios realizados para este trabajo, este comportamiento no se presenta de manera definida. [26]

En este caso, se puede ver como el material que se degradó a mayor temperatura fue el PP con 3% arcilla, presentando un pico en DTGA a aproximadamente 460°C. Ahora, para las muestras analizadas, el pico (DTGA) del nanocompuesto que se degradó a menor temperatura se ubicó a alrededor de 408°C para el PP con 1% arcilla. El resto de las muestras, presentaron un pico dentro de este rango de temperaturas (408°C-460°C).

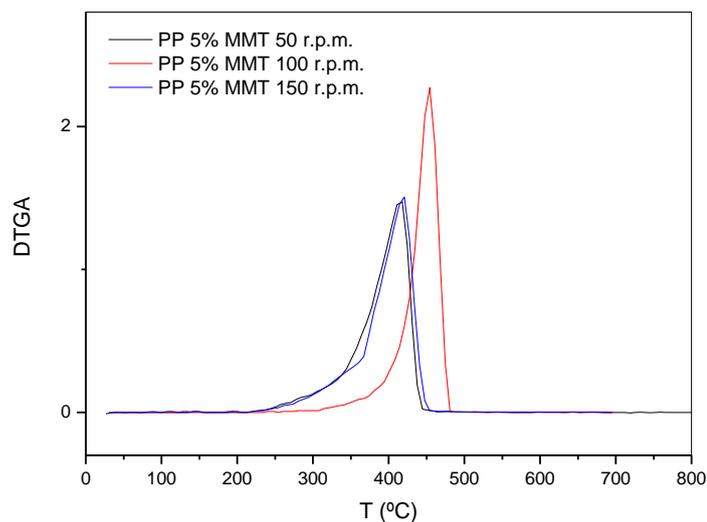
En base a los resultados obtenidos, no se puede establecer una tendencia clara para la estabilidad térmica de los nanocompuestos analizados, y se debe considerar que la variación en la temperatura de degradación cae dentro del error experimental y en este caso, el agregado de arcilla no generó un cambio abrupto en la estabilidad térmica del polipropileno puro.

Este comportamiento se debe a que existen dos efectos competitivos: el aumento de la estabilidad térmica debido a la mayor temperatura de degradación de la arcilla y la disminución de la estabilidad térmica debido al aumento de las fuerzas de corte en el mezclador intensivo (que conducen al corte de cadenas de la matriz) al aumentar el contenido de arcilla. Cuando el contenido de arcilla es bajo (0.5%) el primer efecto sería el predominante, ya que para este contenido de arcilla los esfuerzos de corte generados en el mezclador intensivo no son demasiados altos. Como consecuencia, y como se puede ver en la figura, se obtiene que, para bajos contenidos de arcilla, la estabilidad térmica del sistema aumenta. Por otra parte, si el contenido de arcilla aumenta, los esfuerzos de corte se vuelven cada vez más intensos y este factor predomina sobre el aumento de estabilidad térmica conduciendo a una temperatura de degradación menor como sucedió para el sistema con 5% de MMT.

En la **Figura 39** se muestran los resultados del análisis de los nanocompuestos con 5% de arcilla, mezclados a diferentes velocidades (50, 100 y 150 rpm) en el mezclador intensivo.



(a)



(b)

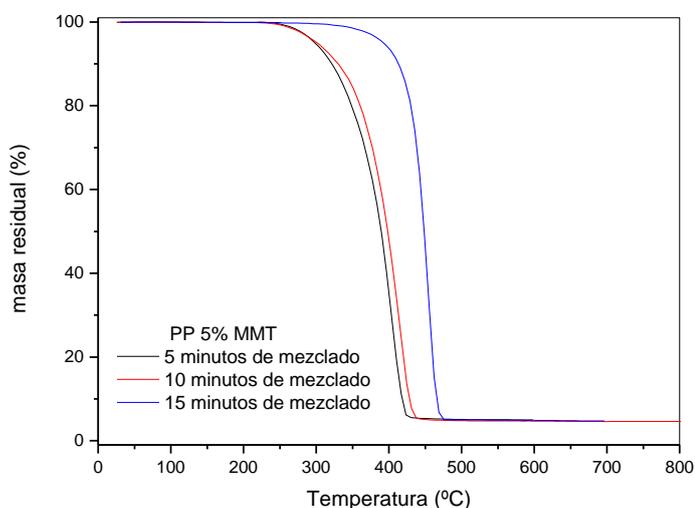
Figura 39. a) TGA en función de las rpm; **b)** DTGA en función de las rpm

En un estudio realizado por L. Incarnato et. al., se obtuvo como conclusión que al aumentar la velocidad de mezclado, se favorecía la intercalación y exfoliación de la arcilla en el polímero, y la temperatura de degradación térmica se veía desplazada hacia mayores temperaturas. [27]

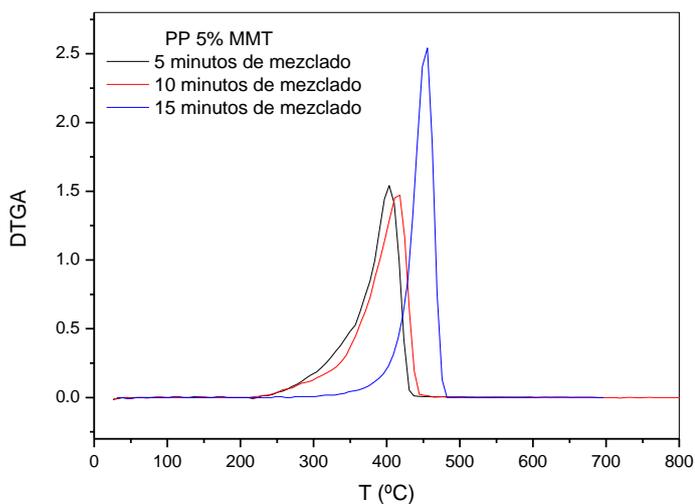
Los resultados muestran que al aumentar la velocidad de rotación de los tornillos en el mezclador intensivo un cierto grado, la estabilidad térmica del sistema mejora, como en el caso analizado para 100rpm. Por otra parte, si la velocidad de rotación de los tornillos es demasiado alta, se podría inducir un efecto contrario

debido a la ruptura de las cadenas del polímero. Nuevamente se encuentra un efecto competitivo; al aumentar la velocidad se mejora el mezclado, favoreciendo la intercalación y exfoliación de la arcilla, pero pasado un límite de velocidad, el efecto de mezclado pierde importancia y comienza a predominar el de ruptura de cadenas y degradación del polímero por los esfuerzos de corte generados. Las propiedades de la matriz no son las mismas si el peso molecular del polímero disminuye por corte de cadenas. La fase de arcilla bien dispersa en el polímero debería conducir a un aumento en la estabilidad térmica.

En la **Figura 40** se muestra el efecto del tiempo de mezclado.



(a)



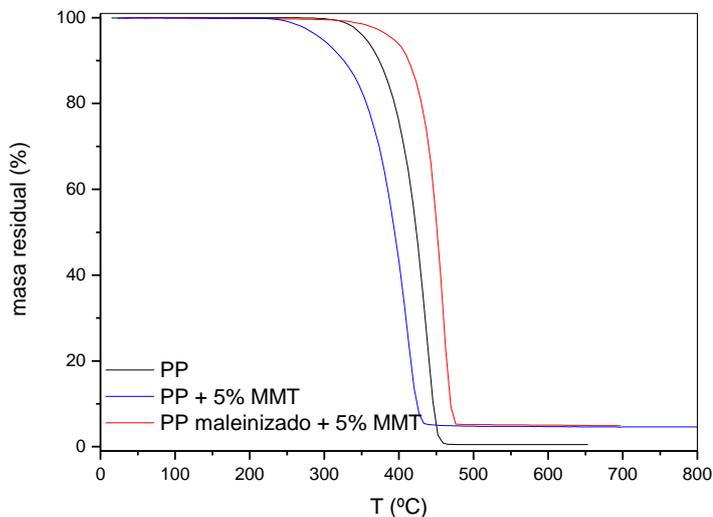
(b)

Figura 40. a) TGA en función del tiempo de mezclado; b) DTGA en función del tiempo de mezclado

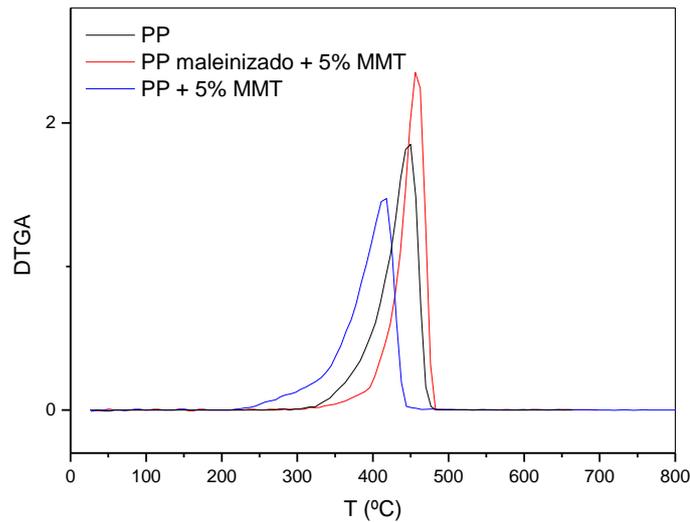
Como resultado de este análisis, se obtuvo que, a mayor tiempo de mezclado, la estabilidad térmica aumenta. Este comportamiento puede justificarse por una dispersión más homogénea de las nano partículas, mayor grado de exfoliación y por ende mayor estabilidad térmica.

Este comportamiento fue demostrado por H.R. Dennis et al., en un estudio en el cual se obtuvo que para un mayor tiempo de residencia medio en la extrusora, se obtuvo una mayor delaminación y dispersión de la arcilla. [28]

En la **Figura 41** se muestra el efecto en la estabilidad térmica que se produce al modificar la matriz con un cierto porcentaje de PP maleinizado. El desplazamiento hacia temperaturas más altas, se puede atribuir a la formación de un silicato carbonoso de alta performance, formado sobre la superficie de la arcilla, que aísla el material que está por debajo, retrasando el escape de productos volátiles generados durante la descomposición. Esta capa compacta de carbono formada sobre la superficie que es responsable del corrimiento de la temperatura de degradación hacia temperaturas más altas, se degrada a mayor temperatura. [29]



(a)



(b)

Figura 41. a) TGA en función de la matriz utilizada; **b)** DTGA en función de la matriz utilizada

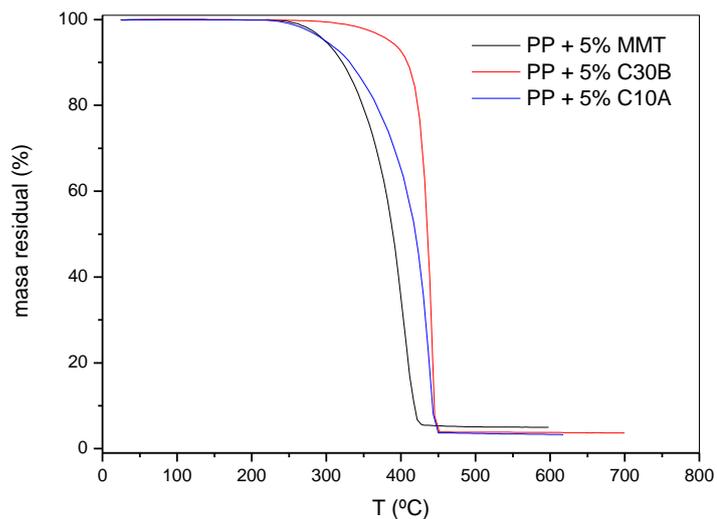
Como se ve en la figura, la utilización de la arcilla con modificadores orgánicos, tales como la Cloisite 10A y Cloisite 30B, mejora la estabilidad térmica, quedando demostrado con el desplazamiento de los picos hacia temperaturas mayores con respecto al de la arcilla sin modificadores orgánicos (Cloisite Na+).

En la **Tabla 5** se muestran las temperaturas de degradación para los sistemas con 5% de MMT mezclados durante diferentes tiempos.

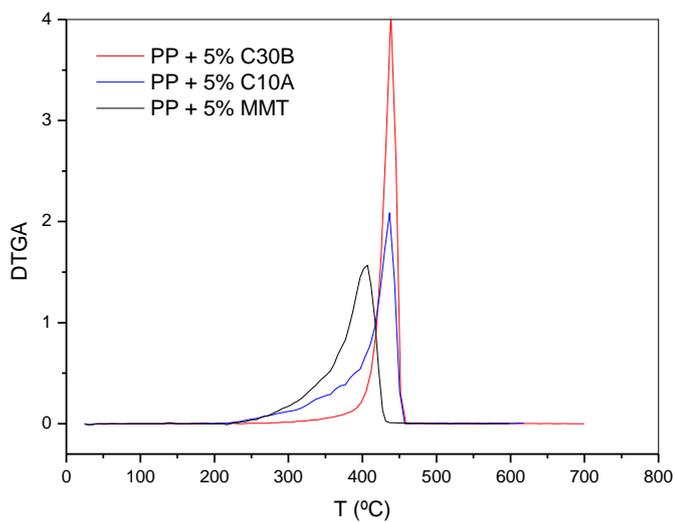
Tabla 5. Temperatura de degradación para nanocompuestos con diferentes tiempos de mezclado

Tiempo de mezclado	Temperatura de degradación (°C)
5 minutos	401
10 minutos	418
15 minutos	458

En la **Figura 42** se presentan los resultados del estudio del efecto del tipo de arcilla sobre la estabilidad térmica del polipropileno.



(a)



(b)

Figura 42. a) TGA en función de la arcilla utilizada; **b)** DTGA en función de la arcilla utilizada

Florencio G. Ramos Filho et.al. demostró como compuestos de polipropileno basados en bentonita orgánicamente modificada tenían mayor estabilidad térmica que aquellos preparados con arcilla natural. [30]

6 Modelado de las propiedades mecánicas

6.1 Modelos utilizados para la predicción de las propiedades en tracción

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos dependen de la matriz y del refuerzo utilizado, del porcentaje utilizado de cada uno para la formulación del sistema y del modo de procesamiento entre otras variables. La importancia que tienen los materiales compuestos desde el punto de vista de la ingeniería, es que, se combinan dos o más materiales distintos para formar un material compuesto con propiedades superiores que las de sus componentes considerados individualmente.

La distribución al azar de las fases constituyentes en sistemas compuestos hace necesaria la utilización de métodos estadísticos, pero requiere también del conocimiento de la distribución de las fases individuales. Este problema se ha simplificado utilizando un modelo de dos fases en el cual las tensiones y deformaciones promedio se consideran en cada fase. El comportamiento promedio del modelo se define en términos de elementos de volumen representativos.

A continuación se describen algunos modelos comúnmente utilizados para la predicción de las propiedades mecánicas de materiales compuestos.

6.1.1 Modelos serie y paralelo

En el caso más simple posible para un material de dos fases, las fases están dispuestas como se muestra en la [Figura 43](#).

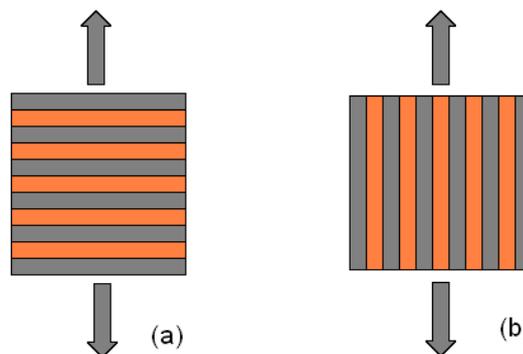


Figura 43. Modelos de materiales compuestos: matriz-relleno. **a)** Modelo serie (tensión constante); **b)** Modelo paralelo (deformación constante).

Para el caso de un arreglo en serie (a), la tensión es uniforme en las dos fases y es el límite inferior para las propiedades del compuesto:

$$E_{serie} = \frac{E_m \cdot E_r}{V_r \cdot E_m + (1 - V_r) \cdot E_r} \quad (5)$$

Mientras que para el caso del arreglo en paralelo (b), la deformación es uniforme en ambas fases y representa al límite superior para el módulo del compuesto:

$$E_{paralelo} = V_r \cdot E_r + (1 - V_r) \cdot E_m \quad (6)$$

Donde E_r y E_m son los módulos del refuerzo y la matriz respectivamente y V_r es la fracción volumétrica del refuerzo.

A partir de las ecuaciones (5) y (6) se calcularon los límites inferior y superior de E para el sistema polipropileno/montmorillonita. Para ello se calcularon las fracciones volumétricas de refuerzo teniendo en cuenta que:

$$V_r = \frac{\frac{m_r}{\rho_r}}{\frac{m_r}{\rho_r} + \frac{m_m}{\rho_m}} \quad (7)$$

siendo m y r matriz y refuerzo respectivamente.

Los valores predichos por los modelos, y los valores experimentales obtenidos se muestran gráficamente en la siguiente **Figura 44**.

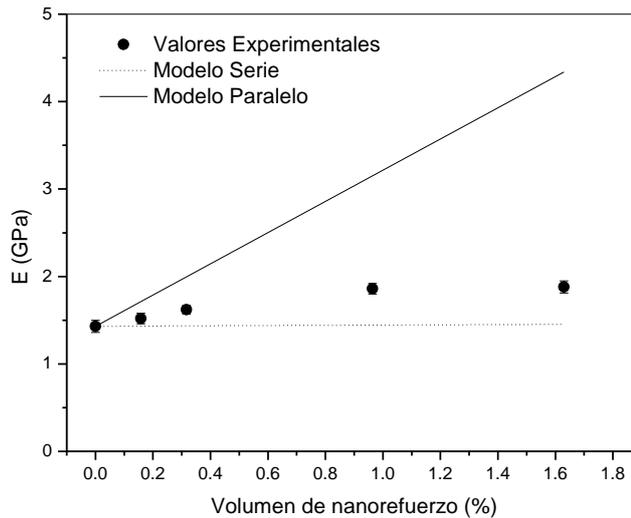


Figura 44. Módulo en tracción en función del contenido de arcilla: Valores experimentales y predichos por los modelos.

De la figura anterior se puede ver que el modelo que más se aproxima a los resultados experimentales obtenidos es el de tensión constante. Sin embargo, ambas aproximaciones resultan poco precisas, por lo que se hace necesario considerar otros modelos.

6.1.2 Modelo de Hirsch

Hirsch propuso una relación para el módulo del compuesto que se basa en la combinación de las ecuaciones (5) y (6) y supone un arreglo como el que se muestra en la [Figura 45 \[31\]](#):

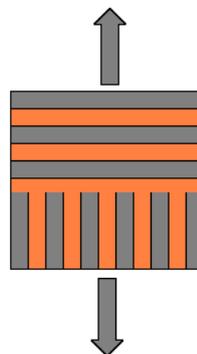


Figura 45. Modelo de Hirsch para compuestos de dos fases: matriz-relleno

Las ecuaciones que utiliza este modelo son la ecuación (5), la (6) y la (8):

$$E_c = x.E_{paralelo} + (1-x).E_{serie} \quad (8)$$

Donde los parámetros x y $(1-x)$ son las proporciones relativas de material que corresponden a las soluciones de los límites superior e inferior del valor del módulo del compuesto.

Para el sistema analizado en este trabajo, se obtuvo la fracción x de la proporción relativa de material que esta en paralelo y $1-x$ que está en serie. x puede obtenerse como:

$$x = \frac{E_c - E_{serie}}{E_{paralelo} - E_{serie}} \quad (9)$$

La **Tabla 6** contiene los valores calculados para los sistemas analizados.

Tabla 6. Valores calculados para los sistemas estudiados

Porcentaje en peso de MMT	Porcentaje en volumen de refuerzo	x
0	0	0
0,5	0,158	0,31
1	0,317	0,33
3	0,964	0,25
5	1,629	0,15

En la **Tabla 6** se puede observar que al aumentar el contenido de arcilla, el valor de x disminuye. Esto se debe a que las partículas de arcilla se van aglomerando y la parte que está en serie (E_{serie}) resulta menor.

6.1.3 Teoría de Halpin-Tsai

La teoría de Halpin-Tsai ofrece predicciones razonables para el módulo de compuestos. [32]

El módulo longitudinal ingenieril de Halpin Tsai se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + 2\left(\frac{l}{t_p}\right)\eta \cdot V_r}{1 - \eta \cdot V_r} \quad (10)$$

donde;

$$\eta = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + 2\left(\frac{l}{t_p}\right)} \quad (11)$$

donde E_m es el módulo de la matriz, V_r la fracción volumétrica de refuerzo, l la longitud del refuerzo y t_p el espesor del refuerzo. l/t_p es la relación de aspecto.

El valor de η varía con l/t_p . Se utilizaron diferentes valores de l/t_p , y para cada uno de ellos se obtuvo una curva teórica de E_c/E_m en función de la fracción volumétrica de refuerzo (Tabla 9 - Figura 46).

Tabla 7. Valores de η y l/t_p utilizados para la estimación del E del compuesto con 5% de montmorillonita

l/t_p	η
1	0.976
5	0.919
10	0.856
15	0.811
30	0.672
50	0.553
75	0.453
100	0.383

La Figura 46 muestra los valores de E_c/E_m experimentales.

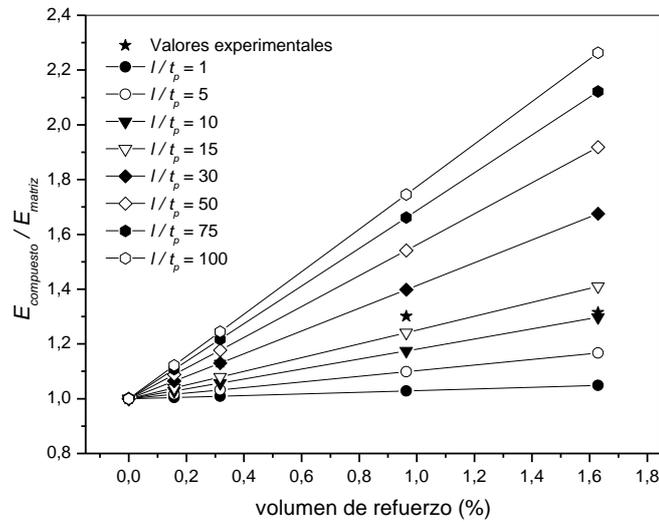


Figura 46. Curva teórica de E_c/E_m en función de la fracción volumétrica de refuerzo

Se puede observar que los valores experimentales estarían prediciendo un posible l/t_p cercano a 20, que baja para el 5%, donde posiblemente las arcillas están más aglomeradas.

Los valores del módulo para las fracciones volumétricas mayores son inferiores al módulo de Hirsch, o lo que es equivalente, el x que representa la fracción en paralelo es menor, significa que para esas fracciones, disminuye la eficiencia del refuerzo. Esto se corresponde con la disminución de la relación de aspecto predicha por Halpin-Tsai y con la peor dispersión a mayor contenido de arcilla observada en los ensayos de SEM.

6.1.4 Parámetros estructurales efectivos

Los modelos micromecánicos más comunes no consideran las características estructurales de la arcilla en la predicción del módulo de nanocompuestos. Estas características incluyen el grado de exfoliación, donde los estratos aislados de arcilla están uniformemente dispersos en la matriz polimérica, y sistemas intercalados donde cadenas poliméricas penetran en la distancia entre estratos que luego se apilan con una distancia entre estratos de 1-4 nm.

J. I. Weon y H. J. Sue. definieron parámetros estructurales típicos del refuerzo por medio del número de plateletas por partícula de arcilla (n) y la distancia entre estratos (d_{001}). Estos parámetros se pueden usar para el modelado de nanocompuestos intercalados y exfoliados. El modelo mecánico para la estructura efectiva se establece mediante la relación de los parámetros estructurales efectivos (n, d_{001}) con los parámetros estructurales convencionales ($l/t_p, V_r$ y E_r). [33]

El espesor efectivo del refuerzo se puede expresar en términos de n y d_{001} mediante la **Ecuación 12**:

$$t_{eff} = (n-1)d_{001} + t_p \quad (12)$$

La relación de aspecto (l/t_{eff}), la fracción volumétrica de refuerzo ($V_{r,eff}$) y el módulo (E_{eff}) efectivos del refuerzo se pueden describir según las **Ecuaciones 13, 14 y 15**:

$$l/t_{eff} = \frac{l}{t_{eff}} = \frac{l}{(n-1)d_{001} + t_p} \quad (13)$$

$$V_{r,eff} = \frac{\psi [(n-1)d_{001} + t_p] \rho_m}{nt_p \rho_r} \quad (14)$$

$$E_r^{eff} = \frac{nt_p E_r}{[(n-1)d_{001} + t_p]} \quad (15)$$

donde ψ_{eff} es la fracción en peso efectiva y ρ_r y ρ_m son las densidades del refuerzo y la matriz respectivamente.

Para los sistemas estudiados:

$t_p = 1$ nm; $E_r = 180$ GPa; $d_{001} = 117$ nm (valor obtenido a partir del análisis de difracción de rayos X), luego:

$$E_r^{eff} (GPa) = \frac{180.n}{117.n - 116} \quad (16)$$

y luego:

$$l/t_{eff} = \frac{l}{t_{eff}} = \frac{l}{117.n - 116} \quad (17)$$

y:

$$V_{r,eff} = \frac{0.3147.\psi [117.n - 116]}{n} \quad (18)$$

Combinando lo anterior con la ecuación de Halpin-Tsai obtenemos:

$$\eta = \frac{\frac{125.874.n}{117.n - 116} - 1}{\frac{125.874.n}{117.n - 116} + 2 \frac{l}{t_p}} \quad (19)$$

Con lo cual:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + 2 \cdot \frac{l}{t_p} \cdot \left[\frac{\left(\frac{125.874.n}{117.n - 116} \right) - 1}{\left(\frac{125.874.n}{117.n - 116} \right) + 2 \cdot \frac{l}{t_p}} \right] \cdot \frac{0.3147.\psi.(117.n - 116)}{n}}{1 - \left[\frac{\left(\frac{125.874.n}{117.n - 116} \right) - 1}{\left(\frac{125.874.n}{117.n - 116} \right) + 2 \cdot \frac{l}{t_p}} \right] \cdot \frac{0.3147.\psi.(117.n - 116)}{n}} \quad (20)$$

considerando $l = 100$ nm resulta en:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + 62.94 \cdot \left[\frac{\left(\frac{125.874 \cdot n}{117 \cdot n - 116} \right)^{-1}}{\left(\frac{125.874 \cdot n}{117 \cdot n - 116} \right) + 200} \right] \cdot \frac{\psi \cdot (117 \cdot n - 116)}{n}}{1 - \left[\frac{\left(\frac{125.874 \cdot n}{117 \cdot n - 116} \right)^{-1}}{\left(\frac{125.874 \cdot n}{117 \cdot n - 116} \right) + 200} \right] \cdot \frac{0.3147 \cdot \psi \cdot (117 \cdot n - 116)}{n}} \quad (21)$$

De esta manera, con los valores experimentales de módulo, se puede estimar n , es decir, el número de plateletas apiladas por partícula de arcilla.

Tabla 8. Determinación del número de plateletas apiladas por partícula de arcilla (n)

Porcentaje en peso de arcilla (%wt)	Fracción volumétrica de arcilla (ψ)	E_{11}/E_m	Número de plateletas apiladas por partícula de arcilla (n)
0	0	1	N/A
0.5	0.158	1.06	
1	0.317	1.13	
3	0.964	1.30	
5	1.629	1.32	

En la tabla se puede ver como al ir aumentando el porcentaje de arcilla, el nro de plateletas por partícula de arcilla va aumentando.

6.2 Compuestos de polipropileno con diferentes refuerzos

Para lograr entender el efecto que imparte la arcilla al nanocompuesto sobre el módulo elástico, se hizo una comparación gráfica con otros compuestos. En la **Figura 47** se presentan el aumento porcentual del módulo elástico para distintos compuestos con matriz de polipropileno pero diferentes tipos de refuerzos, tales como: madera, piña, lino y arcilla. [34-36]

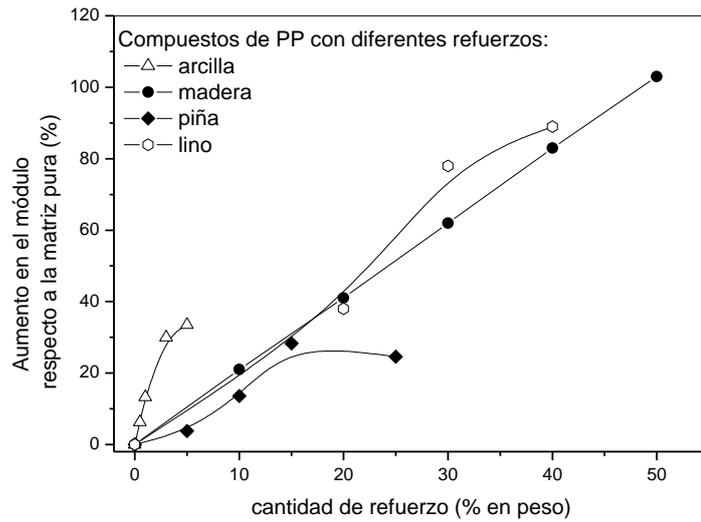


Figura 47. Curva teórica de E_c/E_m en función de la fracción volumétrica de refuerzo

En la figura se puede ver que para alcanzar un módulo un 30% más alto que el de la matriz pura (100% polipropileno), se necesita un alto porcentaje en peso de refuerzo en comparación con la arcilla. Para alcanzar el mismo incremento que imparte a la matriz de polipropileno un 3% de arcilla, se necesita alrededor de un 17% de fibras de lino o madera.

Tabla 9. Variación porcentual del módulo elástico en función del porcentaje de refuerzo utilizado.

Material (% wt)	Cambio en el modulo (%)
PP + 20% curauá	↓ 11
PP + 30% curauá	↓ 14
PP + 30% jute	↑ 19
PP + 50% jute	↑ 44
PP + 20% sisal	↓ 32
PP + 60% sisal	↑ 8
PP + 3% MMT Na+	↑ 28
PP + 5% MMT Na+	↑ 30

La **Tabla 9** muestra la variación porcentual del módulo elástico en función del porcentaje de refuerzo (fibras naturales) utilizado para materiales utilizados para la fabricación por termoformado de diferentes piezas en la industria automotriz. [37]

7 Conclusiones

A partir de los ensayos realizados y el estudio de las distintas variables de procesamiento aplicadas para la realización de este trabajo, se desprenden varias conclusiones.

El módulo elástico del nanocompuesto con 5% de arcilla aumenta un 30% en relación con el polipropileno sin arcilla. Sin embargo, el costo del nanocompuesto es un 70% más elevado que el del polipropileno sin arcilla, por lo que este material resulta útil para el tipo de aplicaciones para el cual se necesite ese aumento en la rigidez. Por otra parte para este porcentaje de arcilla y las condiciones de procesamiento principalmente estudiadas (10 minutos de residencia en el mezclador intensivo a 180°C a 50 r.p.m), la energía absorbida en impacto disminuye lo que limita su uso en aplicaciones donde se requiera una energía de impacto mayor que la del polipropileno puro.

Gracias a la comparación de tres tipos de arcilla Cloisite (C Na+, C 30B y C 10A) para las mismas condiciones de procesamiento y porcentaje de arcilla, se encontró que las propiedades mecánicas aumentaron notablemente en paralelo con la compatibilidad arcilla/polipropileno. Esto es: para la C 30B el módulo elástico aumentó un 15% en relación con el PP puro y la energía absorbida en impacto se incrementó en un 27%. Por otra parte, para la C 10A, el módulo elástico aumentó en un 21%, pero en este caso se alcanzó un aumento del 80% en la energía absorbida en impacto. Para los compuestos formulados a partir de las distintas arcillas, la resistencia a la tracción no presentó un aumento o disminución significativa. Luego, se puede concluir que para la arcilla modificada se alcanzan un gran aumento en las propiedades mecánicas.

A pesar de haber enfocado el estudio principalmente a nanocompuestos basados en 5% de arcilla y 95% de polipropileno, con diferentes condiciones de procesamiento, se pudo detectar que para el nanocompuesto formulado con 3% de arcilla y 97% de polipropileno, las propiedades mecánicas mejoraban notablemente, sobretodo al comparar la relación costo/beneficio, ya que se obtienen propiedades superiores (aumento del 28% del módulo elástico; aumento del 10% de la energía absorbida en impacto).

En relación a la temperatura de degradación de los nanocompuestos, no se obtuvieron resultados que conlleven a una conclusión firme, ya que en la mayoría de los casos la temperatura de degradación no aumento en relación con el polipropileno puro. Solo en el caso del nanocompuesto con 3% de arcilla se alcanzo un aumento razonable en la temperatura de degradación, siendo esta 10°C mayor que la del polipropileno puro.

8 Trabajos a futuro

Para poder obtener un panorama más amplio del comportamiento del nanocompuesto con arcilla, se proponen los siguientes trabajos a futuro:

- Variar condiciones para la mejor combinación polipropileno/arcilla: trabajar con las variables de procesamiento tales como temperatura de mezclado, velocidad de rotación de los tornillos del mezclador intensivo, tiempo de mezclado, para obtener las propiedades deseadas.
- Variar porcentajes para la mejor combinación polipropileno/arcilla: trabajar con distintos porcentajes de arcilla con un contenido preferentemente alrededor de un 3%.
- Combinar PP-g-MA con distinta arcilla: estudiar el comportamiento de nanocompuestos con distintos tipos de arcilla, para obtener la mejor compatibilidad con PP-g-MA
- Microscopía electrónica de transmisión: análisis de distintas formulaciones para comprobar si se alcanzó dispersión de la arcilla en la matriz y en que grado.
- Análisis del torque durante el mezclado y el peso molecular del polímero luego del mezclado: verificar si existe corte de cadenas por efecto de los esfuerzos de corte durante el mezclado y el aumento de la temperatura debido a los esfuerzos de corte generados.

Anexo

Resultados de ensayos

En las Figuras 48, 49 y 50 se muestran, en gráficos de barras, los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción, i.e. σ_{max} y E , y de impacto (U –energía absorbida-), los cuales serán analizados detalladamente en las siguientes secciones.

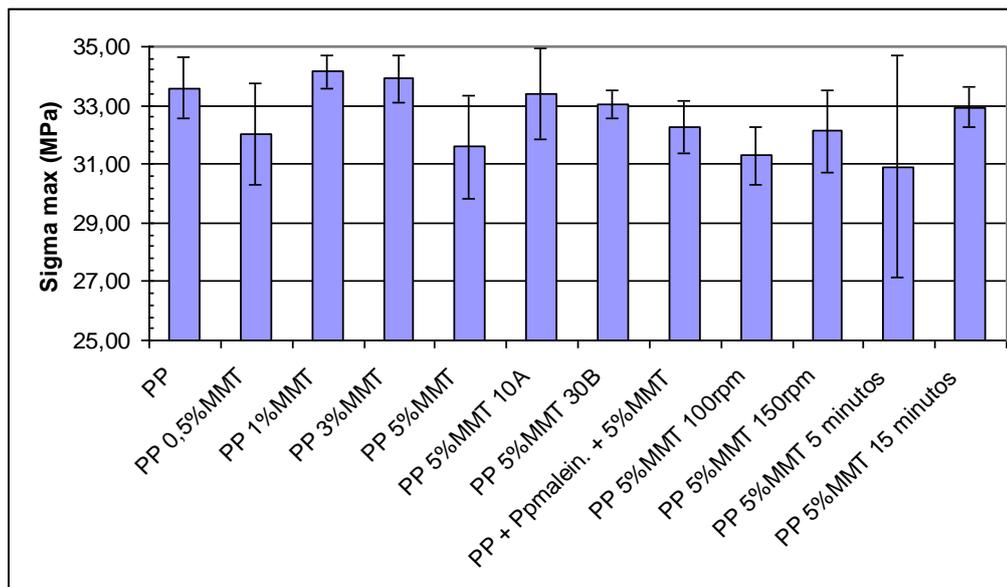


Figura 48. Resistencia a la tracción máxima vs material.

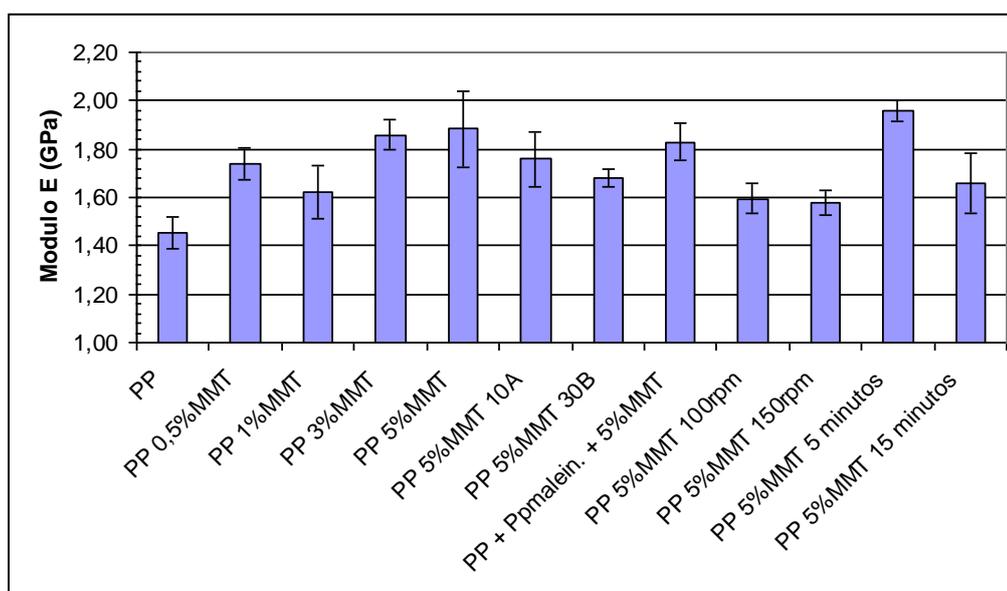


Figura 49. Módulo elástico vs material.

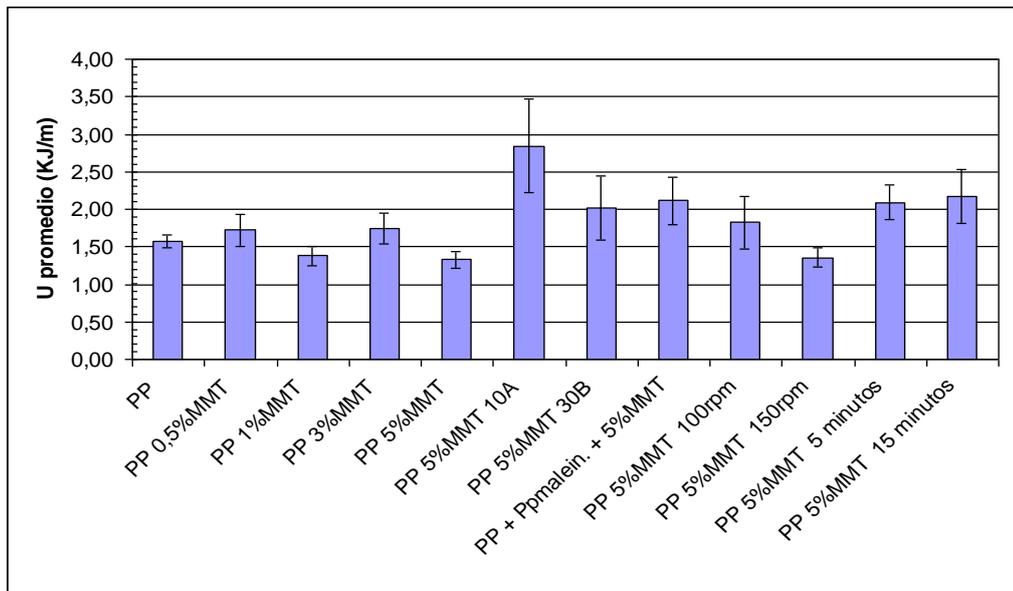


Figura 50. Energía absorbida promedio vs material.

En la **Figura 51** se muestran, en gráfico de barras, los porcentajes de cristalinidad calculados a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de calorimetría diferencial de barrido.

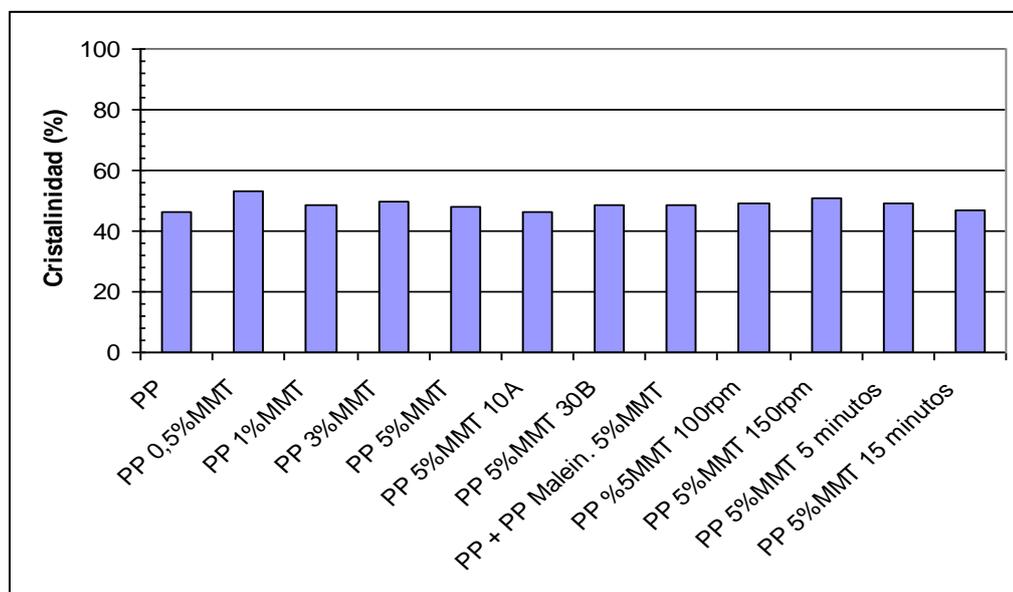


Figura 51. Porcentaje de cristalinidad en función del material

En la **Figura 52** se muestran, en gráfico de barras, las temperaturas de degradación en función de los distintos materiales. Como temperatura de degradación se tomó el pico de las curvas de DTGA (obtenidas a partir de los ensayos de TGA).

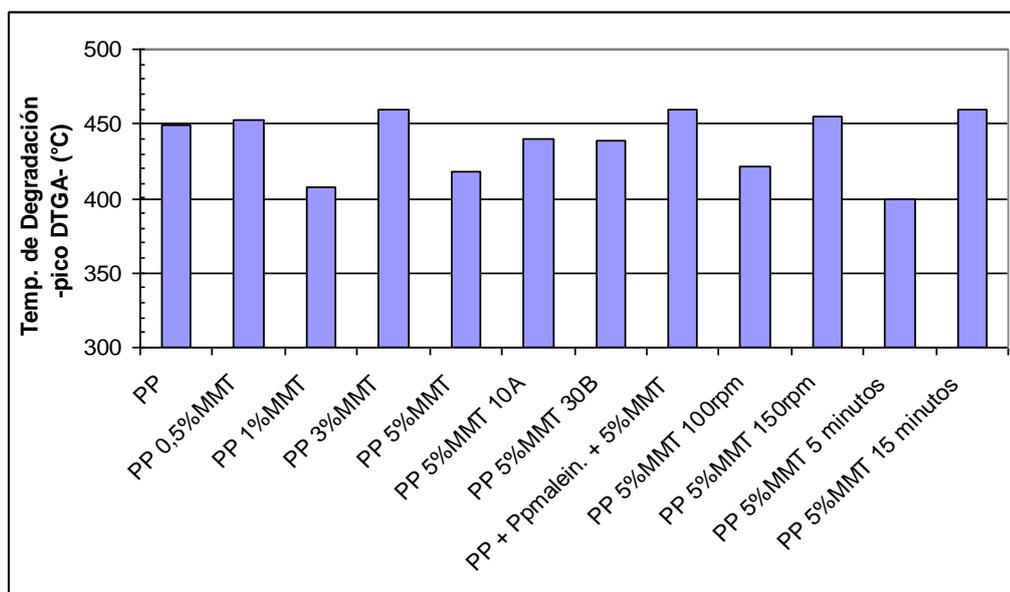


Figura 52. Temperatura de degradación (pico de la curva de DTGA) en función del material

Análisis económico

Para hacer el cálculo del costo de 1 kilogramo de nanocompuesto, se utilizaron los precios actuales del mercado para cada una de las materias primas. Cabe destacar que para determinar el costo del material no se tuvo en cuenta el costo de procesamiento (energía utilizada por el mezclador).

Los costos de las materias primas se detallan a continuación:

- Polipropileno Cuyolen = 1 u\$/Kg.
- Cloisite Na+ = 15 u\$/Kg.

Luego, a partir de estos valores, se puede estimar el costo del nanocompuesto en función del porcentaje de arcilla utilizado. Los valores para los diferentes sistemas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 10. Cálculo del precio del nanocompuesto por Kg y aumento porcentual del precio respecto de la matriz pura.

Material (% wt.)	Nanocompuesto (u\$s)	Incremento del costo sobre el costo del PP puro (%)
99.5% wt. PP + 0.5% wt. MMT	1,07	7
99% wt. PP + 1% wt. MMT	1,14	14
97% wt. PP + 3% wt. MMT	1,42	42
95% wt. PP + 5% wt. MMT	1,70	70

Referencias

- [1] "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications" Hartmut, F. *Materials Science and Engineering C* 23: 763–772. (2003)
- [2] "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone) – layered silicate nanocomposites." Messersmith P, Giannelis E. *J. Polym. Sci. Part A* 33: 1047, (1995).
- [3] "Synthesis of nylon 6-clay hibris." Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T. *J. Mater. Res* 8 (5): 1179; (1993).
- [4] "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid." Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T. *J. Mater. Res* 8 (5): 1185; (1993).
- [5] "Synthesis and properties of polyimide clay hybrid." Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J. Polym. Sci. Part A* 31: 2493, (1993).
- [6] "Kinetics of polymer melt intercalation." Varia R, Jandt K, Kramer E, Giannelis E. *Macromolecules* 28: 8080, (1995).
- [7] "Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cation." Biasci L, Aglietto M, Ruggeri G, Giardelli F. *Polymer* 35(15): 3295, (1994).
- [8] "Polymer layered silicate nanocomposites." Giannelis E. *Adv. Mater.* 8 (1): 29, (1996).
- [9] "Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane." Wang Z, Pimaia T. *Chem. Mater.* 10: 3769, (1998).
- [10] "Escuela de Ingeniería de Antioquia". www.eia.edu.co
- [11] "TextosCientíficos.com" www.textoscientificos.com
- [12] "Micro- and nano- structure in polypropylene/clay nanocomposites." Perin-Sarazin F, Ton-That M, Bureau M, Denault J. *Polymer* 2005 in press.
- [13] "Plástico" www.plastico.com
- [14] "Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites." Modesti M, Lorenzetti A, Bon D, Bosco S. *Polymer* 2005 in press.
- [15] "Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment." Vaia, R.; Giannelis, E.P. *Macromolecules* 30: 8000±8009 (1997).

- [16] "How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene" Chao Ding, Demin Jia, Hui He, Baochun Guo, Haoqun Hong. (2004).
- [17] "Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt" Yu-Qing Zhang , Joong-Hee Lee, John M. Rhee, Kyung Y. Rhee. (2003).
- [18] "El Polipropileno. En Iniciación a la química de plásticos". Gnauck , Frundt, Bernhard, Peter. Hanser editorial. España 1989. P 62-70.
- [19] "Las arcillas propiedades y usos".
www.uclm.es/users/higuera/yymm/arcillas.htm
- [20] "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds." Lagaly, G. Solid State Ionics 22 43±51 (1986).
- [21] "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials." Alexandre, M.; Dubois, P. Materials Science and Engineering 28: 1±63 (2000).
- [22] "Polymeric Nanocomposites Enabled by Controlled Architecture Materials" A. Shefelbine, Ryan E. Marx, James M. Nelson, John W. Longabach; Myles L. Brostrom, Mary I. Bucket
- [23] "Eastman"
http://www.eastman.com/product_information/producthome.asp?product=843
- [24] "Wunderlich B Makromol Chem Rapad Commun" Bu HS, Cheng SZD 1988, 9:75
- [25] "Rockwood additives" www.nanoclay.com/selection_chart.asp
- [26] "Thermal stability and flammability properties of heterophasic PPeEP/EVA/organoclay nanocomposites." M. Valera-Zaragoza a, E. Ramírez-Vargas a, F.J. Medellín-Rodríguez, B.M. Huerta-Martínez.
- [27] "Preparation and characterization of new melt compounded copolyamide nanocomposites." L. Incarnatoa, P. Scarfatao, G.M. Russoa, L. Di Maioa, P. Iannellia, D. Acierno.
- [28] "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites." H.R Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L White, J.W. Cho, D.R. Paul.

- [29] "Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions." M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco.
- [30] "Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite." Florencio G. Ramos Filho, Tomas Jeferson A. Mélo, Marcelo S. Rabello, Suedina M.L. Silva.
- [31] "Interface modification in jute/polypropylene composites" Hirsch, T (2004)
- [32] "Modified Halpin-Tsai Equation for Clay-Reinforced Polymer Nanofiber" S. Ramakrishna, T. C. Lim , R. Inai, K. Fujihara
- [33] "Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite" J. I. Weon y H. J. Sue. .
- [34] "Mechanical properties of Word-fiber reinforced polypropylene composites. Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group." A Karmarkar, S. Chauhan, J. Modak; M. Chanda. Composites A, 2006, en prensa.
- [35] "Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites". R. Arib, S. Sapuan; M. Ahmad, M. Paridah; h: Zaman. Materials and Design 27 (2006) 391-396.
- [36] "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix modification, fibre content, water uptake and recycling." A. Arbelaiz; B. Fernández; J. Ramos; A. Retegi, R. Llano-Ponte, I. Mondragón. Composites Science and Technology 65 (2005) 1582-1592.
- [37] "Applications of natural fibres in automotive industry in Brazil-thermoforming process". A. Leao; R. Rowell and N. Tavares. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials. Edited by P.N. Prasad et.al. Plenum Press; New York 1998. pág 755-760.