

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas



Tesis Doctoral

***Estabilidad térmica y degradación de películas
polipropileno-polietileno modulado por sílice nanométrica***

Presentada por:

Roberto Chapa Rodríguez

Director:

Dr. José Elías Pérez López

Codirectora:

Dra. Gabriela Ávila de la Rosa

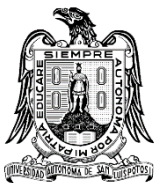
San Luis Potosí, 15 de Julio de 2021

Créditos Institucionales

Mis estudios en el programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí fueron posible gracias a la beca otorgada por la empresa 3M México a través del convenio de vinculación realizado con la Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. Un agradecimiento muy especial a todas las personas de 3M y de la FCQ que en diferentes momentos facilitaron y apoyaron este programa.



Estabilidad térmica y degradación de películas polipropileno-polietileno modulado por sílice nanométrica por Chapa Rodríguez Roberto se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Postgrado



**“Estabilidad térmica y degradación de películas polipropileno-
polietileno modulado por sílice nanométrica”**

Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presentada por:

M.C. Roberto Chapa Rodríguez

Director:

Dr. José Elías Pérez López

Codirectora:

Dra. Gabriela Ávila de la Rosa

Comité Tutorial:

Dr. José Elías Pérez López

Presidente, Instituto de Física / UASLP

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Secretario, FCQ / UASLP

Dr. Miguel Ángel Corona Rivera

Vocal, COARA / UASLP

Dra. Gabriela Ávila de la Rosa

Vocal, FCQ / UASLP

Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza

Vocal, Investigador y Consultor

San Luis Potosí, 15 de Julio de 2021

San Luis Potosí, S. L. P.

2 de Julio de 2021

**Comité Académico del Posgrado
en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas, UASLP**

Presente

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno Roberto Chapa Rodríguez, titulada “Estabilidad térmica y degradación de películas polipropileno-polietileno modulado por sílice nanométrica”, ha sido concluida y aprobada por comité tutorial para dar inicio a los trámites correspondientes para su titulación. El examen de grado tendrá lugar el próximo 15 de julio del presente año a las 16:00 horas en la Sala Audiovisual adjunta a la hemeroteca de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP.

ATENTAMENTE

Dr. José Elías Pérez López
Director de Tesis

Dra. Gabriela Ávila de la Rosa
Co-director de Tesis

Dedicatoria y Agradecimientos

Agradezco antes que todo a Dios por la vida que me ha dado y por todas las bendiciones recibidas. Todo honor y toda gloria a Él.

Esta tesis la dedico con mucho cariño a mis padres Rosa María y Nicolás (†), gracias por su amor, por sus oraciones y apoyo incondicional. Papá, gracias por siempre estar al pendiente de mis avances, sé que estarás muy contento por haber conseguido este logro. Un abrazo enorme hasta el cielo.

A mis hermanos que tanto quiero: Nico, Miriam, Martha, Rol y Eliud. Por supuesto también al resto de mi familia, sobrinos y cuñados, somos muy afortunados de ser parte de esta hermosa familia.

Dedicatoria muy especial a mi amada esposa Laura y a mi hijo Braulio que son mi inspiración en todo lo que hago. Gracias Lau por todo tu amor, apoyo y paciencia a lo largo de este proyecto. Los amo mucho.

Un agradecimiento especial a mis directores de tesis Dr. Elías y Dra. Gaby, sin su apoyo, paciencia y generosidad para asesorar y compartir el conocimiento no habría sido posible concluir este proyecto.

Agradezco también a mis sinodales Dr. Miguel Ángel, Dr. Raúl y Dr. Miguel Waldo, por sus contribuciones y comentarios de mejora.

Gracias a todas las personas de la FCQ, directores, coordinadores de postgrado y personal administrativo, que en diferentes momentos apoyaron este convenio de doctorado.

Estabilidad térmica y degradación de películas polipropileno-polietileno modulado por sílice nanométrica

Roberto Chapa Rodríguez¹, José Elías Pérez López², Gabriela Ávila de la Rosa³

1. Doctorado en Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. 2. Instituto de Física. 3. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de San Luis Potosí. Av. Manuel Nava No. 6. Zona Universitaria. San Luis Potosí. SLP.

Resumen

La presente tesis está relacionada con el estudio de las propiedades térmicas, mecánicas y fotooxidativas de películas *cast* de copolímero polipropileno-polietileno con nanopartículas de sílice. Las películas se fabricaron en una planta piloto, incorporando tres variaciones de nanosílice, una no recubierta y dos recubiertas respectivamente con los agentes de acoplamiento γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano y dimetoxidifenil silano. Se revisó el efecto que tiene la humedad presente en la sílice sobre las propiedades del copolímero, empleando dos métodos de preparación: (1) incorporando las nanopartículas al copolímero tal como se recibieron, (2) sometiénolas previamente a un proceso de secado controlado y manteniendo el resto de las condiciones de procesamiento iguales para ambos métodos. Se demostró que es posible conseguir una buena dispersión de nanosílice en la matriz polimérica siguiendo el método de mezclado sugerido, aunque la humedad inhibe la funcionalidad de los agentes de acoplamiento, reduce la distribución y afecta la estabilidad en el proceso de extrusión. Los beneficios de la nanosílice en el copolímero son una mayor estabilidad térmica y mecánica; aún con humedad, se incrementa la temperatura de cristalización y se retrasa la oxidación térmica, mientras las propiedades mecánicas permanecen estables. Adicionalmente, la película nanocompuesta se degrada 4 veces más rápido bajo fotooxidación. Este comportamiento puede ser una alternativa para mejorar la sostenibilidad ambiental de estos materiales sin afectar su desempeño.

Palabras clave: Dióxido de silicio, nanopartículas, copolímero polipropileno-polietileno.

Thermal stability and aging properties of polypropylene-polyethylene films modulated by nano-silica particles

Roberto Chapa Rodríguez¹, José Elías Pérez López², Gabriela Ávila de la Rosa³

1. Doctorado en Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. 2. Instituto de Física. 3. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de San Luis Potosí. Av. Manuel Nava No. 6. Zona Universitaria. San Luis Potosí. SLP

Abstract

This thesis is related to the study of thermal, photo-oxidative, and mechanical properties of *cast* films with nano-silica. The *cast* films were fabricated using a copolymer polypropylene–polyethylene in a pilot plant using three different types of nano-silica particles incorporated within the copolymer: an uncoated particle and two particles coated with different coupling agents (γ -methacryloxypropyl-trimethoxy silane and dimethoxydiphenil silane). The water effect over nanoparticles surface was elucidated using two processes: (a) the nanomaterial was incorporated as it was received and, (b) drying the nanoparticles before the incorporation. All other process conditions were the same for both methods. The results shown a good dispersion of nanocomposites following the proposed mixing method despite that water inhibits the performance of the coupling agents and restrains the distribution of the nano-silica in the polymeric matrix, furthermore, water affects film extrusion stability. The benefit of nano-silica in the copolymer is that improves thermic and mechanical properties, even moist particles increased the crystallization temperature and delayed thermal oxidation while mechanical properties remain at the same level. Additionally, it was probed that nano-silica compounded material degrades until 4 times faster in presence of UV radiation compared against material without additive. This behavior could be an alternative to improve environmental sustainability for these materials without affect its current performance.

Keywords: Silicone dioxide, nanoparticles, polypropylene-polyethylene copolymer.

Artículo publicado a partir de esta Tesis

R. Chapa-Rodriguez, G. Avila-de la Rosa, E. Pérez, «Thermal stability and ageing properties of PP–PE film modulated by nano-silica particles: comparison between dry and moist particles» *Polymer Bulletin*, 78, pp. 3071–3088, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03258-5>

Contenido

1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 OPORTUNIDADES EN LOS NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS	4
2.2 EL DIÓXIDO DE SILICIO Y SU APLICACIÓN EN LA NANOTECNOLOGÍA	6
2.3 POLIPROPILENO, POLIETILENO: SUS USOS Y LA NANOTECNOLOGÍA	8
2.4 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR DESECHOS PLÁSTICOS	10
2.5 COMPUESTOS POLIMÉRICOS CON NANOSÍLICE.....	12
2.6 MEZCLADO DE POLÍMEROS: EXTRUSIÓN DE DOBLE HUSILLO	15
2.6.1 <i>Tipos de extrusores de doble husillo</i>	<i>16</i>
2.6.2 <i>Funcionamiento del extrusor de doble husillo.....</i>	<i>18</i>
2.6.3 <i>Tornillos para mezclado por extrusión</i>	<i>19</i>
2.7 EXTRUSIÓN DE PELÍCULAS CAST.....	21
3 JUSTIFICACIÓN.....	24
4 HIPÓTESIS	26
5 OBJETIVOS.....	27
5.1 OBJETIVO GENERAL.....	27
5.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	27
6 MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
6.1 MATERIALES.....	28
6.2 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE COPOLÍMERO Y NANOPARTÍCULAS.....	29
6.3 FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS NANOCOMPUESTAS	31
7 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	33
7.1 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	34
7.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTO	34

7.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS.....	35
7.4	PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO SOBRE LAS PELÍCULAS	36
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
8.1	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS	39
8.1.1	<i>Resultados TEM para nanopartículas.....</i>	<i>39</i>
8.1.2	<i>Resultados FTIR de nanopartículas</i>	<i>41</i>
8.1.3	<i>Caracterización TGA sobre nanopartículas</i>	<i>42</i>
8.1.4	<i>Caracterización BET sobre nanopartículas.....</i>	<i>45</i>
8.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO	46
8.2.1	<i>Propiedades viscoelásticas</i>	<i>46</i>
8.3	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	48
8.3.1	<i>Dimensiones de las películas y absorción de agua</i>	<i>48</i>
8.3.2	<i>Resultados SEM y EDX.....</i>	<i>50</i>
8.3.3	<i>Resultados de DSC.....</i>	<i>54</i>
8.3.4	<i>Resultados TGA.....</i>	<i>58</i>
8.3.5	<i>Resultados Ruptura Dieléctrica</i>	<i>62</i>
8.4	RESULTADOS DE PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.....	64
8.4.1	<i>Cámara de luz ultravioleta.....</i>	<i>64</i>
8.4.2	<i>FTIR de las películas antes y después de envejecimiento.....</i>	<i>66</i>
8.4.3	<i>Pruebas mecánicas después de envejecimiento</i>	<i>71</i>
8.4.4	<i>Resultados de AFM.....</i>	<i>73</i>
9	CONCLUSIONES.....	78
10	BIBLIOGRAFÍA.....	81

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Interacción de cadenas poliméricas y cargas eléctricas.</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. TEM y esquema de aditivos “micro” y “nano” en matriz polimérica.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3. Estructura del dióxido de silicio, SiO₂.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4. Representación de grupos silanol en la superficie de la sílice.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5. Ejemplos de usos comunes de las películas de PE y PP.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6. Contaminación de películas plásticas en ríos, lagos y océanos.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7. Frecuencia de micropolímeros encontrados en desechos marinos.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8. Esquemático de extrusor-mezclador de doble husillo.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 9. Ilustración husillos en corrotación (a) y contrarrotación (b).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 10. Dibujo esquemático de un extrusor de doble husillo.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 11. Elementos amasadores ancho y angosto y tipos de lóbulos.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12. Husillos utilizados en la etapa de mezclado del nanocompuesto.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 13. Tornillos usados en el mezclado por extrusión.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 14. Sección transversal de un extrusor mostrando sus componentes.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 15. Husillos para extrusión de películas utilizados.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 16. Dibujo del proceso de extrusión cast.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 17. Extrusor de doble husillo corrotativo utilizado.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 18. Equipo utilizado para extrusión “cast” de películas.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 19. Diagrama de preparación de mezclas y fabricación de películas.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 20. Pruebas de caracterización.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 21. Equipo MFR utilizado.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 22. Equipo para prueba de resistencia dieléctrica.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 23. Cámara para pruebas de radiación UV.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 24. Prueba de tensión con equipo Instron.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 25. Micrografía TEM de nanopartículas NCP.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 26. Micrografía TEM de nanopartículas MTS.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 27. Micrografía TEM de nanopartículas DDS.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 28. Espectrograma FTIR de las muestras de SiO₂.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 29. Ampliación de la región de 4000 a 2700 cm⁻¹.</i>	<i>42</i>

Figura 30. Resultado de TGA y DTGA sobre nanopartículas.....	43
Figura 31. Esquema de agua adsorbida en la superficie de la sílice	44
Figura 32. Liberación de agua de la sílice por deshidratación y deshidroxilación.	44
Figura 33. Resultados de propiedades viscoelásticas. (a) Densidad, (b) Viscosidad, (c) índice de fluidez, (d) Shear rate o esfuerzo de corte.....	47
Figura 34. Muestra de película obtenida.	48
Figura 35. Adsorción de agua en las películas nanocompuestas.	49
Figura 36. Micrografía SEM de copolímero puro, aumento 1000x.....	50
Figura 37. Micrografías SEM de las películas; (a) NCP-M, (b) MTS-M, (c) DDS-M, (d) NCP-D, (e) MTS-D, (f) DDS-D.	51
Figura 38. Resultados EDX de las películas.....	52
Figura 39. Comparativo de rugosidad entre películas.	53
Figura 40. Imágenes AFM para MTS-D; a) alturas, b) fases, c) energía disipada.....	53
Figura 41. Calorimetría DSC de nanocompuestos al primer calentamiento.	54
Figura 42. DSC de enfriamiento de las películas.....	55
Figura 43. DSC al segundo calentamiento.....	56
Figura 44. Formación cristalina con nanopartículas húmedas (a) y secas (b).....	58
Figura 45. Resultados TGA (a) y DTG (b) en atmósfera de nitrógeno.....	59
Figura 46. Resultados TGA (a) y DTG (b) en atmósfera de oxígeno.	60
Figura 47. Resultados de resistencia a la ruptura dieléctrica.	63
Figura 48. Películas después de radiación UV por 100 horas.....	64
Figura 49. FTIR a las 0 horas de prueba UV.	66
Figura 50. FTIR a las 50 horas de prueba UV.	68
Figura 51. FTIR a las 100 horas de prueba UV.	68
Figura 52. FTIR a las 200 horas de prueba UV.	69
Figura 53. Resultados de índice de carbonilo.....	70
Figura 54. Resultados de elongación y módulo de Young.	71
Figura 55. AFM a 0 horas de exposición UV; a) NCP-M, b) NCP-D.	73
Figura 56. AFM a 50 horas de exposición UV; a) NCP-M, b) NCP-D.	74
Figura 57. AFM a 200 horas de exposición UV; a) NCP-M, b) NCP-D.....	74
Figura 58. Densidad de hoyos de las imágenes de AFM.	75
Figura 59. Área superficial de las películas.	76

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Tipos de extrusores y aplicaciones.</i>	17
<i>Tabla 2. Características de las nanopartículas utilizadas.</i>	28
<i>Tabla 3. Métodos de pretratamiento de los materiales</i>	29
<i>Tabla 4. Condiciones de proceso de mezclado</i>	30
<i>Tabla 5. Condiciones de proceso para la extrusión de películas.</i>	31
<i>Tabla 6. Contenido de humedad en las muestras de SiO₂</i>	45
<i>Tabla 7. Resultados de área superficial obtenidos con BET</i>	46
<i>Tabla 8. Resultados de tamaño de poro obtenidos con BET</i>	46
<i>Tabla 9. Dimensiones promedio de las películas extruidas.</i>	49
<i>Tabla 10. Temperaturas de fusión, cristalización y entalpia</i>	57
<i>Tabla 11. Temperaturas de descomposición.</i>	61
<i>Tabla 12. Porcentaje en peso de residuo en TGA.</i>	62
<i>Tabla 13. Comparación de resultados visuales de prueba UV.</i>	65
<i>Tabla 14. Resultados FTIR de películas antes de prueba UV.</i>	67
<i>Tabla 15. Intensidad de bandas carbonilo e hidroxilo.</i>	70

1 Introducción

La comunidad científica que está vinculada con la tecnología de los materiales sigue mostrando gran interés en la incorporación de partículas nanométricas para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros. Se ha comprobado que con un pequeño porcentaje de nanoaditivo, menor a 10% en peso [1], se pueden obtener incrementos en propiedades térmicas, mecánicas, mayor resistencia a la flama o al envejecimiento, diferentes comportamientos en permeabilidad al vapor entre otras [2-7]. La funcionalidad tradicional de los polímeros también ha sido modificada con la incorporación de nanopartículas, como en la obtención de polímeros conductivos o con propiedades magnéticas [8], entre muchas otras líneas de investigación.

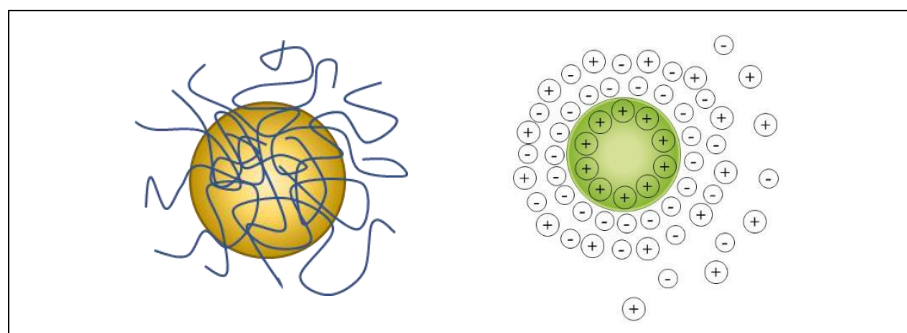


Figura 1. Interacción de cadenas poliméricas y cargas eléctricas [9].

El fenómeno de cambio en las propiedades del polímero tiene una explicación recurrente en la bibliografía la cual plantea que la superficie de las nanopartículas modifica la distribución de las cargas energéticas de las cadenas poliméricas afectando su comportamiento y movilidad, además a medida que se reduce el tamaño de las partículas sus dominios interfaciales aumentan obstruyendo mayor cantidad de espacios intermoleculares [9]. En la Figura 1 se observa un esquema de la interacción de una nanopartícula con las cadenas poliméricas y la presencia las cargas eléctricas en las partículas. El modo de interacción y los resultados finales varían de acuerdo con la especificación del polímero y el tipo de nanoaditivo utilizado.

También se ha evidenciado que la magnitud de estas mejoras depende de otros factores como la concentración del aditivo, morfología inicial de los materiales, efectividad de la dispersión, orientación de las partículas en la matriz polimérica, así como la compatibilidad química del nanoaditivo con las cadenas poliméricas [10], [11]. Otros factores importantes que se deben considerar en el desarrollo de polímeros nanocompuestos es la selección de materiales en base a las propiedades que se buscan mejorar y establecer una metodología de procesamiento considerando posibilidades favorables de escalamiento, incluyendo preferentemente revisiones iniciales de factibilidad técnica y económica.

En esta tesis se investigó sobre la integración de tres tipos de partículas nanométricas de dióxido de silicio (SiO_2) en películas extruidas de copolímero polipropileno-polietileno (PP-PE). Se utilizó un grupo de nanopartículas de SiO_2 sin recubrimiento y dos grupos de nanopartículas funcionalizadas usando dos grupos silano diferentes. Se evaluaron los efectos de la distribución y la morfología de las nanopartículas en las propiedades térmicas, mecánicas y la resistencia al envejecimiento de las películas poliméricas obtenidas.

Se desarrolló también un comparativo entre dos métodos de procesamiento de los nanocompuestos: uno en condiciones secas, en donde las nanopartículas se sometieron a secado antes del mezclado con el polímero y en el segundo la nanosílice se usó como se recibió. La mayoría de los trabajos relacionados con el uso de dióxido de silicio, generalmente lo utilizan seco como primer paso en el proceso de compatibilización y enfatizan la necesidad de cambiar su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica; no obstante, la influencia de agua presente en la superficie de la nanosílice ha sido poco estudiada. Se ha reportado que el agua puede ser un agente de curado en la extrusión reactiva [12], [13], pero el efecto del agua en las propiedades finales de los nanocompuestos con sílice no ha sido analizado a detalle.

2 Antecedentes

El origen de los polímeros reforzados con aditivos sólidos se remonta a la época de 1930, cuando los fabricantes de resinas plásticas comenzaron a añadirles diferentes tipos de cargas minerales con la idea principal de reducir costos de los productos finales, ya que muchos de estos minerales tienen un costo muy inferior por volumen que los termoplásticos. Entre los minerales más usados para este propósito se encontraban: el carbonato de calcio, talco, alúmina, sílice, hidróxido de magnesio. La adición de estos minerales modificaba también algunas propiedades del polímero como rigidez, dureza, temperatura de deflexión y encogimiento [14].

Durante la evolución de la industria de los plásticos se presentaron eventualmente nuevos requerimientos de aplicación como resistencia a la flamabilidad o algunas mejoras en propiedades mecánicas. Entonces se aprovechó que los aditivos minerales tienen participación directa de sobre estos atributos, por lo tanto, su uso para reducción de costos se volvió menos importante y la atención científica se centró en su incorporación para mejorar propiedades específicas [14]. Más adelante, durante los ciclos de mejora continua de los polímeros con cargas minerales, se observó que se requería una gran cantidad de aditivo para obtener un desempeño mejorado relevante, además significaba un incremento no deseado en el peso del producto final y hacía necesario modificar considerablemente las condiciones de procesamiento para lograr una buena dispersión. Esta situación originó la necesidad de utilizar aditivos con tamaño de grano cada vez menor para eficientizar el mezclado y mejorar sustancialmente su aportación en las propiedades resultantes. A partir de estos desarrollos fue como finalmente surgieron los polímeros nanocompuestos, una nueva clase de materiales que son mezclados con cargas minerales con tamaño de partículas en la escala nanométrica (menores a 100 nanómetros) y que generalmente resultan en materiales con propiedades fisicoquímicas extraordinarias [15].

El detonador más importante del nacimiento de los nanocompuestos fue el perfeccionamiento de los métodos de síntesis de diversos minerales con tamaños de partícula en la escala nanométrica. Entre ellos se encuentran los métodos físicos que

consisten en la separación de sólidos en porciones más pequeñas como la molienda o activación mecanoquímica y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados, como la evaporación térmica, la preparación de aglomerados gaseosos, la implantación de iones y el depósito químico en fase vapor. Por otro lado, los métodos químicos de síntesis consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares utilizando una fase gaseosa o en solución. Este método es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Entre las técnicas se encuentran el método coloidal, la reducción fotoquímica y radiolítica, la irradiación con microondas, la utilización de dendrímeros, la síntesis solvotérmica y el método sol-gel [16].

A más de 20 años del nacimiento de la nanotecnología, se han logrado muchos avances importantes en el desarrollo de la técnica y se ha demostrado que la incorporación de nanopartículas provee ventajas importantes comparado con los aditivos tradicionales. La estructura de los materiales nanoestructurados es más homogénea, los aditivos poseen mucho mayor área interfacial y no generan ruptura fibrilar en los polímeros. Todo esto llega a desencadenar una mejora sustancial en las propiedades termo-mecánicas como: dureza, resistencia al impacto, estabilidad térmica, propiedades de barrera de gases, conductividad térmica y eléctrica, sin afectar la procesabilidad que originalmente tiene el polímero puro [14], [15].

2.1 Oportunidades en los nanocompuestos poliméricos

Se han mezclado, a nivel laboratorio, casi todo tipo de polímeros con una gran variedad de nanoaditivos minerales obteniendo generalmente mejoras en las propiedades fisicoquímicas. Muchas de estos trabajos, publicados en las revistas de divulgación científica [1], tienen mucho potencial de convertirse en nuevas aplicaciones o nuevos productos para la industria de los plásticos, sin embargo, en la gran mayoría de los casos, no se han direccionado hacia la búsqueda de un escalamiento porque existen limitantes críticas que se deben resolver previamente, como costos elevados de fabricación y la dificultad de conseguir una calidad consistente en los productos finales cuando se incrementa el volumen de fabricación,

que está directamente relacionado con obtener una dispersión homogénea de las nanopartículas en el polímero [17]. En la práctica real, además de la alta tendencia de las nanopartículas a formar aglomeraciones [18], el proceso de mezclado es más complejo porque la mezcla normalmente es acompañada con otros minerales de mayor tamaño de partícula (microaditivos), los cuales cumplen funciones complementarias en el producto como reducción de costos, pigmentación o apuntalar algunas propiedades como resistencia a la flamabilidad, rigidez, resistencia térmica, entre otras. En la Figura 2 se presenta un ejemplo de aditivos de tamaños de partículas micro y nano mezclados en una matriz polimérica [19].

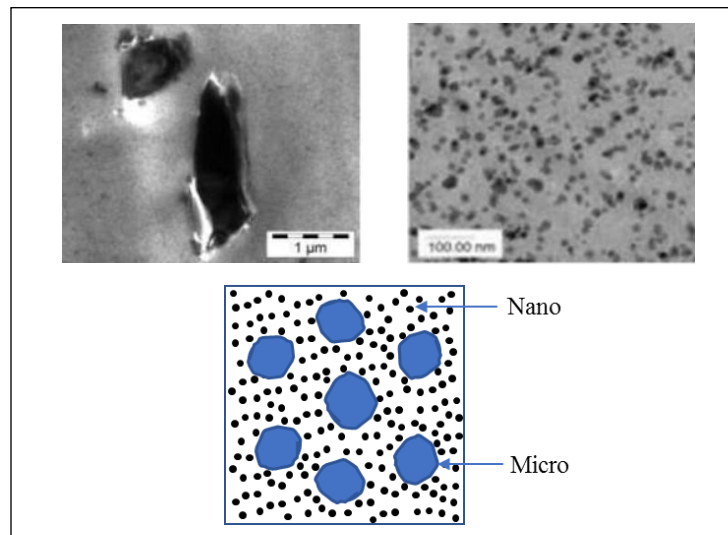


Figura 2. TEM y esquema de aditivos “micro” y “nano” en matriz polimérica [19].

Durante el desarrollo de nanocompuestos es necesario analizar las condiciones en las que se encuentran los materiales, tanto polímeros como aditivos e identificar su influencia en las propiedades finales verificando su capacidad para ser dispersado o para promover la dispersión. Por ejemplo, en el caso de la sílice tiene influencia en el polímero con variables como tamaño y forma de partícula, porosidad, área superficial, condiciones de la superficie, si tiene recubrimiento verificar su compatibilidad con el polímero, contenido de humedad, entre otras. Adicionalmente, es importante estudiar todas las condiciones del proceso de fabricación y la influencia que tiene en la dispersión a fin de desarrollar metodologías de procesamiento

robustas para obtener materiales homogéneos y promover la consolidación industrial de la nanotecnología, que sin duda sigue siendo el futuro del mercado de los polímeros. Igualmente, es fundamental incluir en las etapas tempranas del desarrollo análisis de factibilidad económica para justificar la relevancia de las investigaciones, haciendo también un comparativo del impacto de las propiedades que se buscan mejorar y con esto identificar el propósito del desarrollo a fin de evitar usar en primera instancia materiales complejos o de costos muy elevados que harían inviable cualquier intento de continuar con su desarrollo productivo.

2.2 El dióxido de silicio y su aplicación en la nanotecnología

La sílice o dióxido de silicio, es uno de los minerales más complejos y abundantes en la tierra, se puede encontrar en la arena en forma de cuarzo, aunque la sílice usada en la mayoría de las aplicaciones químicas es de origen sintético. A partir del dióxido de silicio se han desarrollado una alta gama de aplicaciones que van desde materiales de uso básico como el vidrio, la cerámica y el cemento hasta aplicaciones más complejas como microelectrónica, fibra óptica, cosméticos y suplementos para la industria alimenticia y farmacéutica [16], [17].

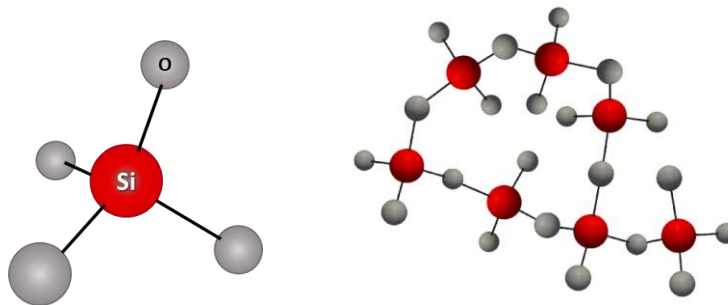


Figura 3. Estructura del dióxido de silicio, SiO₂ [20].

La fórmula química dióxido de silicio es SiO₂, en su estado natural cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos de oxígeno y cada oxígeno tiene dos enlaces de silicio, por tanto, la molécula de sílice se puede describir como una red tridimensional de celdas tetraédricas con cuatro átomos de oxígeno rodeando cada

ion de silicio y formando una red de enlaces covalentes continuos como se muestra en la Figura 3. Esta estructura hace que la sílice sea un material duro, inflamable, buen aislante térmico e insoluble ante cualquier solvente; además, no es tóxico y es químicamente estable [20], [21].

El dióxido de silicio en versión nanométrica es uno de los materiales más importantes del segmento de las nanopartículas con una amplia variedad de aplicaciones. En años recientes su uso ha incrementado 5.6% anualmente, alcanzando como referencia en 2016 una producción de 2.8 millones de toneladas [22]. La nanosílice tiene un área superficial muy grande que la hace atractiva para aplicaciones como reforzante en la industria de los hules, cultivo de plantas para afinar su crecimiento y rendimiento, mejora de propiedades del concreto, como material adsorbente en membranas cerámicas reciclables, preparación de sistemas especiales de vidrio cerámico, también se usa en las industrias alimenticia, farmacéutica, insecticidas, pinturas y recubrimientos [22].

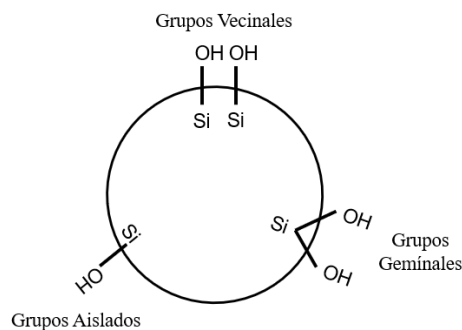


Figura 4. Representación de grupos silanol en la superficie de la sílice.

La nanosílice se obtiene a partir de una solución de silicato de sodio con la adición de ácido clorhídrico o sulfúrico concentrado mediante el proceso de sol-gel. Otro método de obtención es la hidrólisis de clorosilano, que genera tres grupos diferentes de hidroxilo en la superficie de las nanopartículas, estos grupos también conocidos como silanol tienen la facultad de formar puentes de hidrógeno que le dan la característica hidrofílica y la carga negativa en la superficie del SiO_2 [15], [23], [24]. Esto permite que la nanosílice pueda ser usada en solución acuosa como soporte de

proteínas y lisosomas [25]. En contraste, esta naturaleza polar de la sílice provoca incompatibilidad con sustancias no-polares como los polímeros. Los grupos hidroxilo que se llegan a formar en la superficie de la sílice se les clasifica como grupos vecinales, geminales o aislados como se presentan en el esquema de la Figura 4.

2.3 Polipropileno, polietileno: sus usos y la nanotecnología

Las poliolefinas polietileno (PE) y polipropileno (PP) son dos de los polímeros más importantes en la industria de los plásticos, su alto consumo está relacionado a que ofrecen extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas, una excelente resistencia química y bajo costo. Además, tienen la ventaja de ser fácilmente procesados por métodos convencionales como moldeo por inyección y extrusión [26]. También es sabido que el PP y el PE son materiales idóneos para ser reforzados con una amplia gama de aditivos para obtener materiales con características fisicoquímicas superiores y expandir o mejorar su rango de aplicación. Lo anterior sumado con su relación favorable costo-desempeño y su alta procesabilidad, hacen que el uso de estos polímeros sea considerado como una de las opciones con más posibilidades de rentabilidad para la fabricación de nanocompuestos poliméricos. Sin embargo, los nanoaditivos suelen presentar dificultades para conseguir una buena dispersión por el comportamiento hidrofílico de los minerales y la naturaleza hidrofóbica de los polímeros (PP, PE). Se han desarrollado diversos procedimientos para mejorar esta afinidad como la modificación de la superficie del aditivo con agentes de acoplamiento como los silanos y algunas técnicas de mezclado [27].

La combinación de estas dos poliolefinas (PP y PE), mediante copolimerización o mezclado directo, es una práctica común para este tipo de materiales y se hace con el propósito de apuntalar algunas propiedades termo-mecánicas y en ocasiones también como consecuencia se mejora la procesabilidad de la resina, lo cual ayuda a aumentar productividad y estabilizar la calidad del producto [27], [26]. En muchas aplicaciones se requieren polímeros con alta resistencia y rigidez, pero a la vez que sean ligeros y fáciles de procesar. Para incrementar la eficiencia y reducir costos en la búsqueda de cubrir estos requerimientos, se han formulado composiciones

basadas en polipropileno (PP) que tiene módulo alto combinado con una poliolefina de bajo módulo que funciona como modificador como lo es el polietileno (PE). El componente modificador (PE) tiene características elastoméricas que típicamente provee una mejora en la resistencia al impacto y reduce la carga estática, mientras que el PP típicamente aporta la rigidez necesaria en el material final. El polietileno también ayuda a reducir un poco la temperatura de fusión y conserva una fluidez baja para una buena procesabilidad durante la fabricación. Las ventajas que ofrecen los copolímeros (PP-PE) podrían representar una buena oportunidad en el desarrollo de polímeros nanocompuestos.

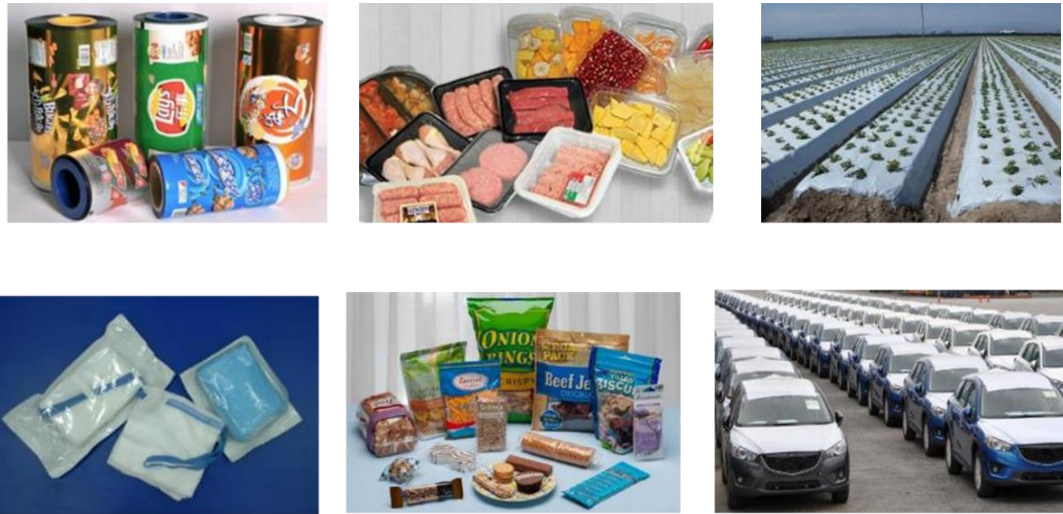


Figura 5. Ejemplos de usos comunes de las películas de PE y PP

Existe una amplia variedad de aplicaciones para el polipropileno, el polietileno y sus copolímeros, algunos ejemplos entre muchas opciones son: la industria textil, la fabricación de juguetes, equipos de laboratorio, de cómputo y componentes automotrices, pero sin duda, uno de los usos más comunes y de mayor demanda es en la industria del empaque, porque además de su bajo costo poseen cualidades útiles para esta aplicación como una gran resistencia a diversos solventes químicos, así como a álcalis y ácidos, además tienen muy buen comportamiento mecánico y térmico. En la Figura 5, se presentan ejemplos de las aplicaciones frecuentes del PP y PE cuando se procesa en forma de película, se usan para empaques de comida o

dispositivos médicos, bolsas de supermercado, película para agricultura protegida y hasta como protector de pintura en los autos nuevos. La característica en común entre todas estas aplicaciones es su uso es temporal, es decir, su ciclo de vida útil es corto [28].

2.4 Contaminación ambiental por desechos plásticos

El principal inconveniente de los materiales que se usan para empaques, como las películas de polipropileno y polietileno, es que, a pesar de ser materiales reciclables, en la práctica real un alto porcentaje de ellos no se recicla. El motivo es que su costo de fabricación es muy bajo y generalmente reciclarlo tiene un costo mayor, además se correría el riesgo de afectar el desempeño y apariencia al usar algún porcentaje de resina reciclada en este tipo de materiales. Por esta razón, después de su corto tiempo de vida útil, el material de empaque se desecha y termina siendo basura. En el peor de los escenarios, existe el riesgo que al desecharlos incorrectamente terminen siendo contaminantes de los mantos acuíferos, causando problemas y muchos daños a la flora y fauna marinas, Figura 6 [29].



Figura 6. Contaminación de películas plásticas en ríos, lagos y océanos.

El uso indiscriminado y muy diversificado del plástico en la vida cotidiana del ser humano es uno de los principales detonantes de la salud oceánica. Según estimaciones de la Organización de las Naciones Unidas, cada año llegan a los mares cerca de 13 millones de toneladas de desechos plásticos. Las repercusiones nocivas de esta creciente contaminación son incalculables ya que estos elementos

contaminantes generan degradación de los hábitats y aumenta la mortalidad de especies marinas. Además, las microfibras plásticas que se forman a partir de los elementos contaminantes llegan a integrarse a los eslabones de la cadena alimenticia de los peces y se transfieren a especies consumidas por el hombre. Esto se ha convertido en tema de atención para la salud mundial dada la gran dependencia de los recursos marinos como fuente vital de alimentos para la creciente población humana [30].

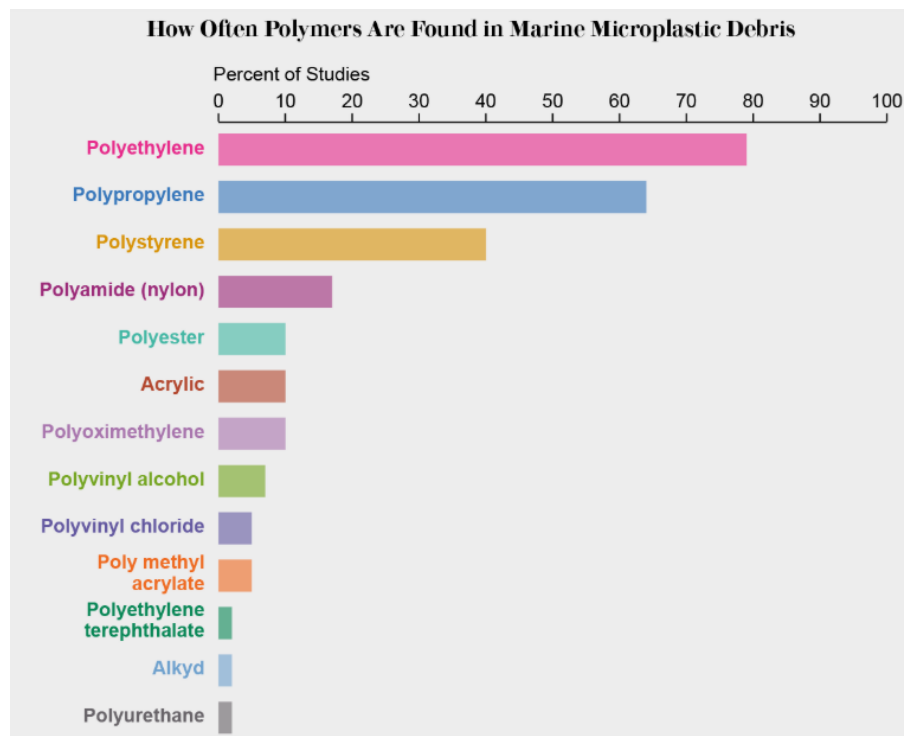


Figura 7. Frecuencia de micropolímeros encontrados en desechos marinos [31].

Las películas polietileno y polipropileno tardan entre 60 y 150 años en degradarse, mientras que su volumen de producción aumenta año con año, elevando el riesgo, cada vez en mayor porcentaje, que estos materiales “desechables” se conviertan en contaminantes. En un estudio realizado para determinar la frecuencia de aparición de diferentes tipos de polímeros en los océanos [31], se ha demostrado que el polietileno y el polipropileno son los dos plásticos con mayor recurrencia a ser encontrados como contaminantes de los océanos. Los resultados mostraron que sobre 42 muestras de

análisis de desechos microplásticos obtenidos en el mar o en sedimentos marinos en diferentes zonas, se detectaron en 33 muestras la presencia de PE y 27 contenían PP. En la Figura 7 se puede observar la frecuencia de aparición de los diferentes polímeros como resultado de este estudio. Por otra parte, la ONU sumado con diversas organizaciones civiles y gobiernos de numerosos países han estado promoviendo políticas y campañas para la reducción del uso de materiales plásticos como bolsas de plástico y diversos materiales desechables, así como para la concientización de la población a hacer una correcta disposición de estos, desafortunadamente los resultados a estos esfuerzos siguen siendo pobres, la solución no es sencilla y el problema parece agravarse a medida que pasa el tiempo.

Un recurso importante para ayudar a mitigar este problema de contaminación debe ser el impulso al desarrollo tecnológico para formular materiales cada vez más sustentables y requieran menor tiempo para degradarse y reducir así su impacto ecológico. El uso de la nanotecnología aplicada en polímeros es una línea de investigación que puede contribuir a desarrollar materiales más amigables con el medio ambiente.

2.5 Compuestos poliméricos con nanosílice

En la literatura científica se pueden encontrar numerosos estudios relacionados con la adición de nanosílice en matrices poliméricas. En muchos de ellos se propone modificar las condiciones de la sílice con diversas técnicas y en otros casos se plantean adicionalmente métodos de mezclado y preparación de los nanocompuestos [32]. A continuación, se presenta un resumen de los trabajos de investigación más relevantes que de alguna forma están relacionados o contrastan con el tema de la presente tesis.

En la investigación de Lu M. y col. [2], se utilizó sílice fumada tratando su superficie con diferentes agentes de acoplamiento como: N-dodecil-trimetoxil silano, aminoetilaminopropil-trimetoxil silano, aminopropil-trimetiloxil silano y metacriloxil-propil-trimetiloxil silano. La sílice se mezcló al 4% en peso con polipropileno fundido. Con la ayuda de una prensa caliente obtuvieron películas pequeñas de 40 μm de

espesor que posteriormente se sometieron a fotooxidación y termo-oxidación. Las partículas modificadas con silano resultaron tener mejor dispersión y mayor efecto en la modificación de las propiedades del compuesto, también observaron un efecto de incremento o reducción de la resistencia al envejecimiento del polipropileno dependiendo del agente de silano utilizado.

Otros autores como Pustak y col. [18] usaron polipropileno isotáctico (iPP) y partículas de SiO₂ en tamaño nano y micro con superficie tratada y sin tratar. Para la modificación de superficies se utilizó metacrililano, hexametil-disilano y carbón químicamente unido al 2%. La preparación de los compuestos se hizo usando una mezcladora calentada en baño de aceite, posteriormente el fundido se transfirió a una prensa caliente para obtener películas por compresión. Se observaron cambios en la morfología del polímero y diferencias en los comportamientos de tamaño de esferulita y cristalización asociado al tamaño de la partícula utilizado y el tipo de recubrimiento.

Algunas propuestas incluyen el uso de compatibilizadores entre nanopartículas y polímero. Por ejemplo, Lin, Ishak y Akil [33] usaron Polipropileno-metilo Polihédrico Oligomérico Silsesquioxano (PP-metilo POSS) para optimizar la compatibilidad entre la matriz polimérica y la sílice. Las partículas se secaron en un horno de vacío, se hizo un premezclado del PP con PP-metilo POSS y se vació a un mezclador de plásticos agregando posteriormente la nanosílice al fundido. Se elaboraron probetas de 1 y 4 mm de espesor con un proceso de moldeo por compresión. Los resultados mostraron una mejora en la dispersión y un incremento en la resistencia a la tensión, pero sin mejoría en esfuerzo a la ruptura por elongación.

Los autores García, M. y col. [34] emplearon sílice en polvo y sílice coloidal en un material base de polipropileno. La mezcla la hicieron con un extrusor de doble husillo para formar el compuesto. Durante este proceso identificaron algunos problemas para alimentar el coloide en condiciones de proceso normal y tuvieron que hacer una adaptación al equipo. Las probetas para las pruebas mecánicas se hicieron por compresión usando platinas calientes. Comprobaron una mejor dispersión con la sílice coloidal incrementando el módulo de Young y la resistencia al impacto.

Zhou y Burkhart [35] funcionalizaron la superficie de la sílice usando alquilos de diferentes longitudes de cadena. Las sílices funcionalizadas se secaron previamente a ser mezcladas con polipropileno isostático (iPP) en un extrusor de doble husillo. El material se hizo pasar dos veces por el extrusor para asegurar mejor dispersión y obtuvieron probetas mediante moldeo por inyección. Se detectaron diferencias en la hidrofobicidad dependiendo del tipo de alquilo utilizado lo cual ocasionó diferentes grados de dispersión. Las propiedades de tensión se modificaban a medida que incrementaba la longitud de cadena de los alquilos; a mayor longitud menor módulo de tensión, pero mayor resistencia a la ruptura en la tensión.

En el caso de Tan y Thomas [36], reportaron que un método eficiente para mejorar la dispersión de la sílice es un tratamiento con ultrasonido en estado fundido, a través de este método observaron una reducción en las aglomeraciones y mejoramiento de las propiedades mecánicas. Otra línea de investigación reportada es la obtención de nanosílice dentro de la matriz polimérica, en el caso de Klueker y col. [12] prepararon compuestos PP/nanosílice a través de una reacción *in-situ* en un proceso continuo. Hicieron variaciones en los parámetros para determinar su influencia sobre la conversión, tamaño y distribución de la sílice. En la revisión de resultados obtuvieron buena distribución sin aglomeraciones y las propiedades mecánicas no fueron afectadas por la integración de la nanosílice.

Los ejemplos de investigación presentados son una muestra de cómo la mayoría de las publicaciones relacionadas con la incorporación de nanoaditivos en plásticos realizan la experimentación a nivel laboratorio, muchas veces con una pequeña muestra obtenida a condiciones y variables totalmente controladas. Se encontraron pocos artículos cuyos estudios experimentan a una escala mayor y que analizan las variables de proceso para obtener la mejor dispersión posible. Entre ellos se encuentra el trabajo de Rytöluoto y col. [37], que fabricaron películas de polipropileno con nanopartículas de SiO₂ con el objetivo de comparar la resistencia a la ruptura dieléctrica de películas obtenidas a nivel laboratorio contra películas obtenidas en una planta piloto a mayor escala y siguiendo un proceso estricto de mezclado. Utilizaron sílice fumada, previamente seca y algunos antioxidantes estabilizadores en el

polipropileno. Para el premezclado probaron varios métodos como un mezclador de alta velocidad, un mezclador rotativo, un mezclador de tambor, así como mezclado manual con una bolsa. El compuesto se mezcló en un extrusor de doble husillo y se formó la película usando una extrusora *cast* con arreglo para orientación bi-axial. En los resultados de analizaron las variables del proceso que afectan directamente en la resistencia dieléctrica de las películas. En otro estudio, Lertwimolnun y Vergnes [38] utilizaron polipropileno mezclándolo con órgano-arcillas nanométricas para examinar los efectos del mezclado y la exfoliación del aditivo al emplear diferentes configuraciones del tornillo de extrusión intercalando sus elementos amasadores. También probaron varios perfiles de extrusión con distintas condiciones de proceso y mezclado a fin de verificar sus efectos sobre la microestructura del nanocompuesto y obtener una propuesta con la mejor dispersión de nanopartículas.

En resumen, en los trabajos anteriores se comprueba que el dióxido de silicio y las poliolefinas como el polipropileno y el polietileno son materiales muy importantes y ampliamente estudiados en el campo de la nanotecnología. Ellos poseen cualidades que se pueden aprovechar para desarrollar nuevas aplicaciones. Los resultados más frecuentemente buscados en las líneas de investigación para estos materiales son el mejoramiento del comportamiento térmico [39], [40], mecánico [41] y la resistencia al envejecimiento [42]. Sin embargo, existen factores que se deben controlar para obtener mejores resultados, como la compatibilidad química entre la nanosílice y el polímero, la humedad y los métodos de mezclado.

2.6 Mezclado de polímeros: extrusión de doble husillo

Para obtener mejores resultados en el proceso de mezclado de nanocompuestos es muy importante la selección del método de procesamiento más adecuado y entender las capacidades del equipo para establecer las condiciones óptimas de operación. Esto se debe complementar con el conocimiento de las características física y química de los materiales a ser mezclados. Existen varias técnicas para el mezclado en estado fundido, pero una de las más empleadas es el mezclado por extrusión de doble husillo, cuyo concepto se muestra en la Figura 8, donde se puede

observar dos tornillos juntos dentro del barril del extrusor. Estos equipos mezcladores dominan hoy en día el mercado del mezclado continuo de compuestos, tiene detalles de configuración y parámetros de proceso que influyen de manera directa en la efectividad de mezclado. En perspectiva, antes se usaba el extrusor tradicional de un husillo para hacer compuestos, en la actualidad este equipo se usa principalmente para procesos que requieren alta presión de bombeo como: extrusión de películas, fibras, perfiles, tubos, entre otros [43].

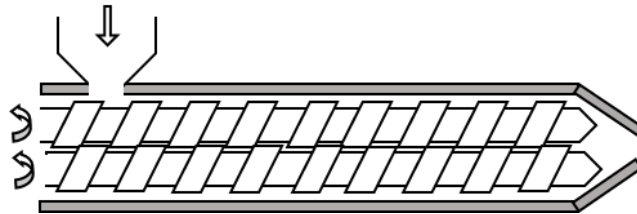


Figura 8. Esquemático de extrusor-mezclador de doble husillo.

El tipo de extrusor y el diseño del tornillo afectan el grado de dispersión del nanoaditivo en la matriz polimérica. En el caso del extrusor de doble husillo tiene la capacidad de obtener mezclas más uniformes con menor tiempo de residencia y empleando temperaturas localizadas, esto quiere decir que los materiales experimentan un menor riesgo de degradación porque su historial de calentamiento y esfuerzo de corte son más moderados. También cuentan con una zona de alto mezclado generada en los espacios intertornillos que hace significativamente más fácil mezclar un compuesto de manera exitosa [43], [44].

2.6.1 Tipos de extrusores de doble husillo

Los extrusores de doble husillo pueden ser: corrotativos, contrarrotativos, con engranaje o sin engranaje, la selección de estos depende de su requerimiento de uso, del tipo de material y mezclado que se necesite. En la Tabla 1 se presenta un resumen de las principales aplicaciones para los tipos de extrusores de doble husillo. Los extrusores corrotativos con engranaje son los más utilizados en la industria del plástico, se emplean para preparación de resinas compuestas con una amplia gama

de aditivos como: colorantes, rellenos, retardantes a la flama, reforzantes, estabilizadores, también son útiles para eliminar componentes volátiles, remoción de solventes y extrusión reactiva. Los contrarrotativos con engranaje son ampliamente utilizados en la industria del PVC ya que este material requiere alto nivel de mezclado, pero a temperaturas bajas controladas. Los extrusores contrarrotativos sin engranaje son empleados para eliminar componentes volátiles y reacciones químicas como: inserción, policondensación, adición, entrecruzamiento controlado y funcionalización. Los elementos más importantes de los husillos corrotativo y contrarrotativo se pueden observar en la Figura 9 [44].

Tabla 1. Tipos de extrusores y aplicaciones.

Tipo de extrusor	Aplicaciones
Corrotativo con engranaje	Más usados en plásticos, resinas compuestas con amplio tipo de aditivos: colorantes, rellenos, retardantes, antioxidantes, estabilizadores.
Contrarrotativo con engranaje	Industria del PVC, perfiles, tubos.
Contrarrotativo sin engranaje	Eliminación de volátiles, reacciones químicas como inserción, policondensación, adición, entrecruzamiento controlado y funcionalización.

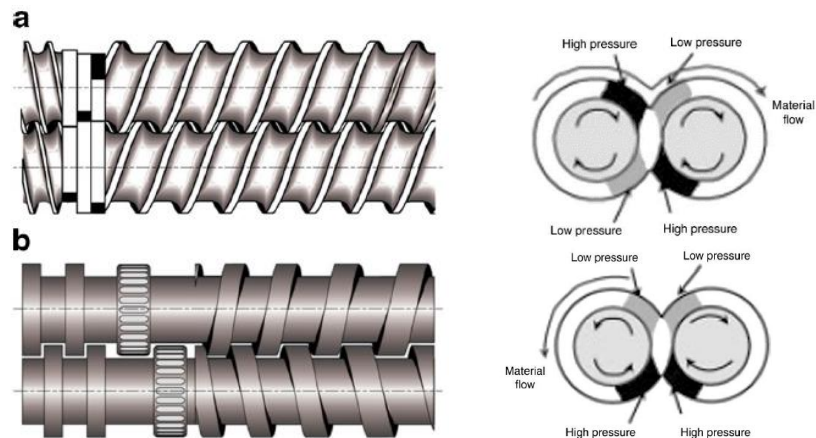


Figura 9. Ilustración husillos en corrotación (a) y contrarrotación (b) [44].

2.6.2 *Funcionamiento del extrusor de doble husillo*

Los componentes principales de un extrusor de doble husillo se muestran en el esquema de la Figura 10. Cada sección del equipo tiene una función específica y permite múltiples operaciones unitarias las cuales son más efectivas cuando se combina con el diseño de husillo adecuado. El barril contiene las resistencias eléctricas para la fundición de la resina y los aditamentos necesarios para alimentación de sólidos y líquidos que serían los aditivos del compuesto. Los alimentadores están ajustados en varias posiciones del barril y tienen dosificadores controlados con respecto al rango de velocidad de extrusión con el objetivo de mantener una formulación exacta. La transmisión ayuda a reducir la velocidad del motor a las revoluciones por minuto (RPM) deseadas, mientras que multiplica el torque manteniendo el tiempo angular del tornillo y aceptando la carga de presión generada por el proceso mismo. El equipo también está provisto de venteos que sirven para eliminar gases o vapores que se pudieran generar durante el fundido y por último un dado de extrusión por donde sale el compuesto final [43].

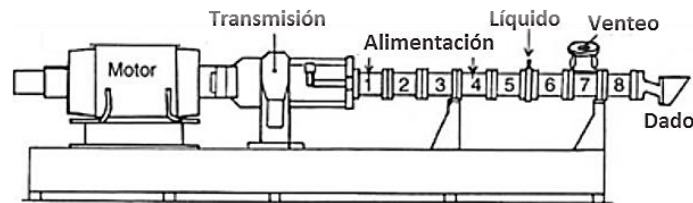


Figura 10. Dibujo esquemático de un extrusor de doble husillo [43].

Durante el proceso de mezclado en el extrusor de doble husillo, el plástico base o resina virgen es introducido al extrusor a través de la tolva de alimentación. La resina pasa por varias regiones completamente llenas y presurizadas en donde se funde por la acción de las resistencias eléctricas y la fricción generada por los husillos. En la zona donde la resina ya se encuentra fundida se encuentran las boquillas por donde se alimentan los aditivos que se van a incorporar al plástico para formar el compuesto. Los materiales son mezclados y transportados a lo largo del extrusor con ayuda de los elementos colocados estratégicamente en los husillos. Finalmente, la

mezcla fundida sale a través del dado de extrusión y se somete a un proceso de enfriamiento usando agua o aire y se corta en pellets al momento de enfriarse. Por lo general, el material obtenido se usa posteriormente en otro proceso de transformación como inyección o extrusión.

2.6.3 Tornillos para mezclado por extrusión

Los tornillos de extrusión o husillos se localizan dentro del barril del extrusor de doble husillo y son los elementos más importantes para este proceso. Existe un número casi infinito de configuraciones en un husillo, aunque solo hay tres tipos básicos de elementos que lo componen: elementos roscados, de mezclado o amasadores y de zonificación, la variación consiste en el orden que se acomodan estos elementos en el husillo. Los elementos roscados transportan el material a los amasadores y también empujan el polímero fundido hacia fuera del extrusor, están disponibles en diferentes ángulos para ajustar las condiciones de transporte dependiendo de su ubicación y la velocidad de bombeo deseada. Los elementos amasadores realizan el mezclado entre la resina y los aditivos, son colocados estratégicamente a lo largo del husillo. Los amasadores anchos ocasionan un mezclado dispersivo mediante elongación con esfuerzos de corte planares extensionales, mientras los amasadores angostos dividen y recombinan el flujo de material fundido facilitando el mezclado distributivo. Otros parámetros de los amasadores son el ángulo en que se colocan (30°, 60°, 90°) y el número de lóbulos, que pueden ser dos o tres, estas características se pueden ver en la Figura 11. Los elementos de zonificación aíslan o hacen la transición de ambas operaciones, también existen algunos elementos pueden ser multifuncionales [43].

Los husillos pueden ser ensamblados estratégicamente para generar esfuerzos de corte intenso, intermedio o pasivo, también se puede tener un balance de mezclados dispersivos y distributivos en base a los elementos que lo configuran. Así mismo, los elementos roscados pueden estar en dirección de avance o retroceso, con comienzos múltiples, con diferentes ángulos y diferentes espesores de rosca. Todo esto forma parte del diseño del husillo cuya configuración va a depender de los

materiales que se requieren mezclar y del grado de dispersión que se necesite. Por lo general, es necesario correr una serie de experimentos con diferentes propuestas de diseño para determinar la mejor opción de husillo combinado con las condiciones de proceso.

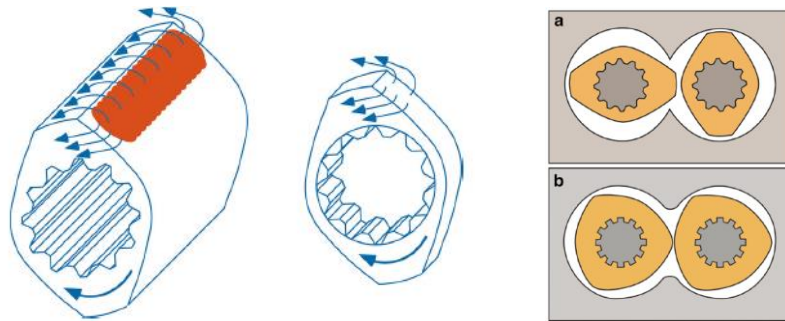


Figura 11. Elementos amasadores ancho y angosto y tipos de lóbulos.

En la Figura 12 se muestran los elementos roscados, amasadores y de zonificación de los husillos que se utilizaron para realizar los procesos de mezclado de esta tesis. Al inicio de la fase experimental se realizó un análisis detallado de la efectividad de mezclado utilizando diferentes configuraciones de husillos y condiciones de proceso. Con la información obtenida se hicieron los ajustes necesarios y se seleccionó la mejor opción de diseño de husillo y condiciones de proceso de acuerdo con el material utilizado. La imagen completa de los husillos finales se muestra en la Figura 13, que se puede clasificar como de grado medio de esfuerzo de corte.

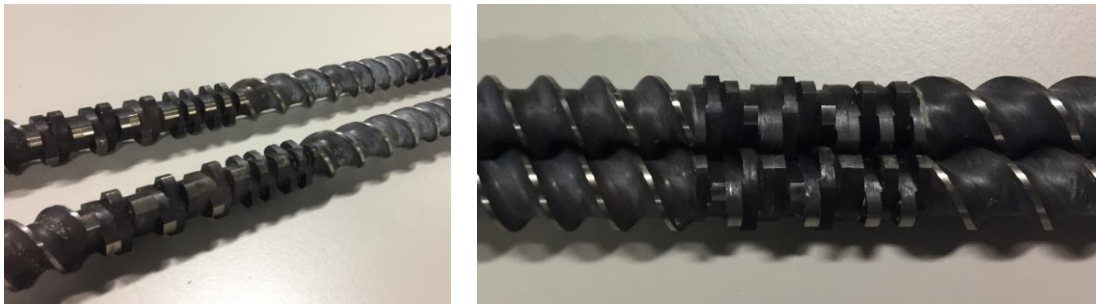


Figura 12. Husillos utilizados en la presente tesis en la etapa de mezclado del nanocompuesto.

La intensidad de mezclado de un tornillo se determina por la cantidad de zonas de amasado, por ejemplo, un tornillo de baja intensidad podría tener solo una zona de mezclado en la parte inicial para fundir la resina y maximizar el tiempo del aditivo en la resina fundida. En la configuración de intensidad media, utilizada en el presente estudio, se incorporaron cuatro zonas cortas de amasado, los elementos de mezclado utilizados presentan diferentes anchos para lograr un mezclado dispersivo y distributivo y están colocados estratégicamente en diferentes ángulos para facilitar que la resina avance en ciertas secciones y retroceda ligeramente en otras, esto permite que la resina aumente su tiempo de residencia en las zonas de amasado haciendo más intenso su mezclado. El incremento del tiempo de residencia generalmente mejora la dispersión, pero una intensidad excesiva de remezclado y de esfuerzos de corte puede provocar baja dispersión o degradar la resina [17].



Figura 13. Tornillos usados en el mezclado por extrusión.

2.7 Extrusión de películas *cast*

En el proceso de extrusión de películas, el polímero sólido es introducido al extrusor a través de la tolva de alimentación y es transportado a lo largo del husillo por su movimiento rotatorio. El material se compacta y posteriormente se funde por la fricción del tornillo y la superficie caliente del barril. El polímero fundido es colectado de las paredes del barril y se bombea a la parte final del extrusor. En esta sección, el polímero completamente fundido continúa su proceso de mezclado por la acción de rotación del husillo, el cual a la vez genera la presión suficiente para empujar el polímero fundido a través del dado de extrusión para formar películas, perfiles o tubos dependiendo del diseño del dado. En la Figura 14 se muestran los elementos principales de un extrusor de un husillo [43].

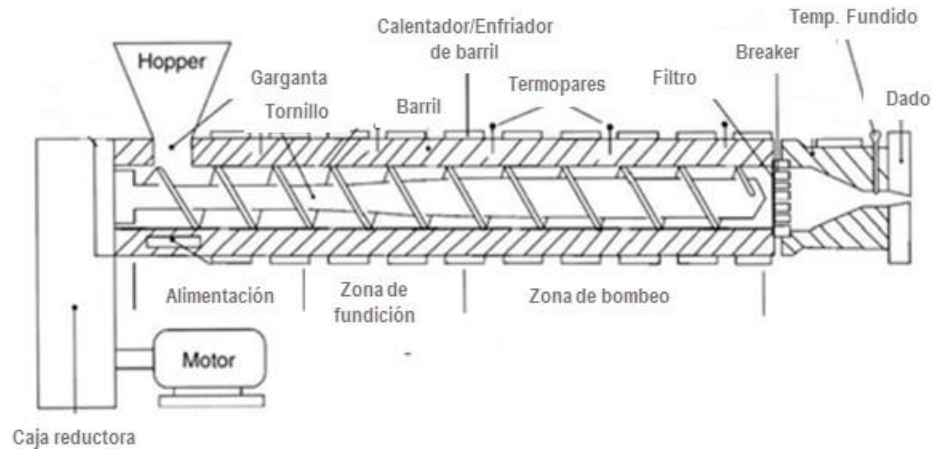


Figura 14. Sección transversal de un extrusor mostrando sus principales componentes [43].

Los husillos que se utilizan para extrusión de películas son fabricados en una sola pieza y tienen un diámetro de espiga creciente para incrementar la presión sobre el material hacia el final del extrusor y facilitar la salida de mayor volumen de extruido. Algunas versiones de husillos cuentan con una zona adicional de mezclado con amasadores fabricados directamente sobre el husillo para incrementar la turbulencia interna y ayudar en la mezcla de los materiales. En la Figura 15 se presentan los tornillos usados en la presente tesis, se pueden observar el diámetro incrementado de la espiga y una sección de amasado adicional.



Figura 15. Husillos para extrusión de películas utilizados en la presente investigación.

Cuando el polímero fundido sale por el dado de extrusión en forma de cortina, se deposita directamente sobre un rodillo frío que ayuda a disminuir rápidamente su temperatura, entonces comienza la formación de la película. Posteriormente, la

película recién formada es jalada por rodillos de tensión para darle propiedades mecánicas y controlar las dimensiones de ancho y espesor. Al final del proceso de rodillos la película se enrolla en un cilindro. Este proceso se ilustra en la Figura 16, se le conoce como “extrusión *cast*” justamente por el enfriamiento súbito del polímero.

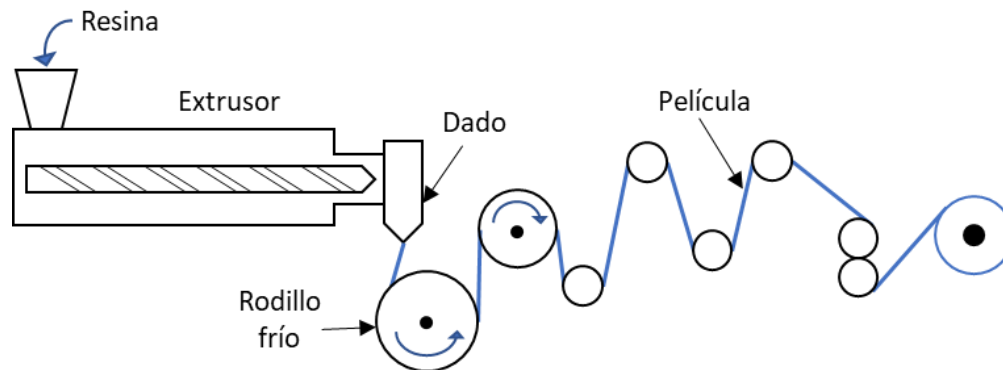


Figura 16. Dibujo del proceso de extrusión *cast*.

En el tensado de la película se obtiene una mayor orientación de las moléculas en la dirección de la fuerza de tensión. Esta orientación incrementa la cristalización y por tanto la resistencia mecánica del material. El grado de cristalización de la película puede ser controlado con el estiramiento y la tasa de enfriamiento. Un proceso de extrusión con parámetros para fabricación controlados ayuda a robustecer la dispersión de las partículas en el polímero y mejorar las propiedades mecánicas del producto.

3 Justificación

El desarrollo de materiales nanoestructurados representa una ruta atractiva para mejorar y diversificar las propiedades físicas y químicas de los polímeros sin afectar la composición del polímero ni su procesamiento. Desde el descubrimiento de los nanocompuestos poliméricos en la década de los 80's se generó una gran expectativa hacia la generación de nuevos productos y aplicaciones que revolucionarían la industria de los plásticos y sus adyacentes, sin embargo, hasta el momento el desarrollo a escala industrial no ha crecido con suficiente relevancia. Uno de los obstáculos de la nanotecnología en polímeros ha sido, en la mayoría de los casos, la dificultad para dispersar los nanoaditivos en las matrices poliméricas, en contraste con las pruebas a nivel laboratorio, cuando un volumen mayor de nanoaditivo-polímero se intenta mezclar es común la formación de aglomeraciones que disminuyen el efecto deseado y generan en consecuencia productos de calidad variable que no serían admisibles en la industria de los plásticos.

Un obstáculo adicional es el elevado costo de producción derivado de la fabricación o adquisición de las nanopartículas, así mismo, el proceso de mezclado por lo general requiere equipos especiales, reprocesos o el desarrollo de algunas técnicas de dispersión que aumentarían su tiempo de ciclo de producción. Por tanto, todos los costos agregados pondrían en duda si la mejora obtenida en las propiedades finales del nanocompuesto y las ventajas que estas ofrecen justifica su incremento en el costo final, comparando contra el polímero puro u otras alternativas de materiales. Para revertir esta situación es conveniente incluir en los objetivos de las investigaciones científicas una proyección experimental con mayor volumen de material de prueba y desarrollar metodologías de procesamiento y mezclado que alcancen dispersiones óptimas usando materiales accesibles.

Ante esta perspectiva, en el presente trabajo se seleccionaron materiales de fácil acceso en el mercado, versátiles, de bajo costo como el copolímero polipropileno-polietileno y el dióxido de silicio; los copolímeros como el PP-PE tienen potencial para desarrollarse como nanocompuestos por las propiedades que ofrecen, pese a que

existen pocas publicaciones relacionadas con este uso. Adicionalmente, este estudio se dirige hacia el desarrollo de una propuesta de mezclado-extrusión, analizando cada una de sus variables, para obtener una buena dispersión del nanoaditivo en la matriz copolimérica. En específico en esta tesis se desarrollan películas plásticas con nanopartículas, extruidas con el apoyo de una planta piloto para simular condiciones similares de un proceso industrial. Se ha documentado que el uso de recubrimientos orgánicos en el aditivo influye en el grado de dispersión, sin embargo, la dispersión es también altamente influenciada por los detalles del proceso de mezclado.

Para desarrollar un método efectivo de preparación de películas con nanopartículas es esencial conocer las características y condiciones de los materiales involucrados y los efectos que éstas tienen en las propiedades finales del nanocompuesto. En el caso particular de la nanosílice es crítico saber, además de sus características físicas, las condiciones de su superficie como la compatibilidad química y funcionalidad de sus recubrimientos, además de su contenido de humedad. En este último punto muchas publicaciones proponen el uso de dióxido de silicio seco como primer paso en el proceso de compatibilización con los polímeros y enfatizan la necesidad de cambiar su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica añadiendo recubrimientos de silano, pero el efecto del agua en las propiedades finales de los nanocompuestos con sílice no ha sido analizado a detalle. Incluso muchos autores que usan nanosílice con recubrimientos de silano incorporan el aditivo sin secar.

4 Hipótesis

La presencia de humedad afecta las propiedades mecánicas y térmicas de las películas de copolímero PP-PE con nanosílice. Esta humedad es influenciada por las propiedades hidrófilas de la sílice. El grado de humedad dentro de las películas, particularmente localizada alrededor de las nanopartículas, dependerá del tipo de recubrimiento y de su dispersión en la matriz polimérica. Los resultados dependerán de las condiciones de proceso y de la naturaleza química de los recubrimientos, por lo tanto, es posible desarrollar una propuesta de parámetros de fabricación y condiciones de materiales para obtener películas de copolímero PP-PE con nanosílice que presenten propiedades mecánicas y térmicas superiores a las del material base. En este trabajo se utilizarán tres tipos de nanosílice con diferentes recubrimientos y dos condiciones de proceso (húmedo y seco).

5 Objetivos

5.1 Objetivo General

Estudiar el comportamiento térmico y mecánico de películas polipropileno-polietileno fabricadas en un proceso continuo de extrusión *cast* en las cuales se incorporaron nanopartículas de sílice, tomando en cuenta la influencia de la humedad presente en las películas promovida por la nanosílice y mediante los métodos de fabricación húmedo y seco.

5.2 Objetivos Particulares

- Fabricación de nanocompuestos de copolímero PP-PE usando un extrusor de doble husillo e incorporando tres tipos de nanosílice con diferentes tipos de recubrimiento superficial, en condiciones húmedas y secas.
- Fabricación de películas por método *cast* en una planta piloto utilizando el nanocompuesto de copolímero con sílice.
- Estudio del efecto de la humedad presente en la sílice sobre las propiedades viscoelásticas del copolímero y el procesamiento de las películas.
- Evaluación de la efectividad alcanzada en la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica con el proceso de mezclado y de extrusión de películas utilizado.
- Análisis de la influencia de los recubrimientos y la presencia de humedad en la nanosílice sobre las propiedades mecánicas, térmicas y resistencia a la fotooxidación de las películas PP-PE obtenidas.
- Obtener una propuesta de parámetros de fabricación que logre una dispersión robusta de los aditivos nanométricos y que contribuya directamente en una mejora en las propiedades fisicoquímicas finales de la película.

6 Materiales y Métodos

6.1 Materiales

Los materiales usados en el presente trabajo para la preparación de los nanocompuestos son copolímero de polipropileno-polietileno (PP-PE) y tres diferentes tipos de nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂). El copolímero corresponde una mezcla de grado industrial adquirida a LyondellBasell Polymers, compuesta en mayor proporción por polipropileno con una densidad reportada de 0.9 g/cm³ y un índice de fluidez de 6.5 g/10 min (230 °C/2.16 kg). Las partículas nanométricas de sílice utilizadas en este trabajo tienen forma de polvo fino, color blanco, sin olor ni sabor. Fueron adquiridas al laboratorio especializado en fabricación de nanopartículas del cual se seleccionaron tres tipos de nanopartículas de nanosílice con diferente tratamiento superficial. En la Tabla 2 se resumen las principales características de nanopartículas utilizadas.

Tabla 2. Características de las nanopartículas utilizadas.

ID	Forma	Tamaño (nm)	Pureza (%)	BET (m ² /g)	Recubrimiento
NCP	Amorfo	20-30	99	137.2	Sin recubrimiento
MTS	Amorfo	20-30	95.9	140.3	γ -metacriloxipropil-trimetoxil silano
DDS	Amorfo	15-20	97.3	127.1	Dimetoxi difenil silano

El material identificado como NCP son partículas de sílice amorfas sin recubrimiento, su tamaño es de 20-30 nm, las partículas MTS son amorfas de tamaño 20 a 30 nm recubiertas con silano tipo KH570 al 3%, este recubrimiento se refiere a Metacriloxipropil Trimetoxil Silano (MTS) y el material identificado como DDS está recubierto con silano al 2% con un tamaño de partícula promedio es de 15 a 20 nm, el recubrimiento es Dimetoxi Difenil Silano (DDS).

6.2 Preparación de la mezcla de copolímero y nanopartículas de SiO₂

En la sección experimental de esta investigación se desarrollaron dos modos de preparación de los nanocompuestos cuya diferencia radica en el tratamiento previo de los materiales. En el primero denominado método húmedo (M_m), el copolímero y las nanopartículas fueron introducidos al proceso tal como se encontraban al ser recibidos de las fuentes de suministro. En el otro proceso identificado como método seco (D_m), los materiales se sometieron a un proceso de secado; en el caso del copolímero se secó a una temperatura de 80 °C mientras que las nanopartículas fueron secadas a 110 °C, seleccionando esta temperatura para evitar degradar los recubrimientos. En este proceso de secado el porcentaje promedio de humedad en las nanopartículas se redujo de 6% a menos de 2%. En la Tabla 3 se resume el pretratamiento de los materiales.

Tabla 3. Métodos de pretratamiento de los materiales

Pretratamiento de materiales	
M _m	Condiciones de proveedor
D _m	Secado de resina a 80 °C
	Secado de nanopartículas a 110 °C

La incorporación de las nanopartículas en el copolímero se llevó a cabo utilizando una extrusora de doble husillo modelo Maris TM20HT de 20 mm de diámetro y relación L/D de 30, como se presenta en la Figura 17. Todas las mezclas se hicieron al 5% en peso de SiO₂, la dosificación fue controlada automáticamente por el equipo. La extrusora cuenta con 14 zonas de calentamiento y el perfil de temperatura se estableció en un rango desde 80 °C en la zona de alimentación hasta 200 °C en el dado extrusor. La rotación de husillos se fijó en un rango medio en giro corrotativo, con un rango de carga del motor de 30 a 35%. En la Tabla 4 se presenta el resumen de las condiciones del proceso de mezclado.



Figura 17. Extrusor de doble husillo corrotativo utilizado.

Las condiciones de procesamiento y el diseño de los tornillos de extrusión fueron las mismas para todas las mezclas. Los husillos se configuraron para generar una turbulencia media-alta en el material fundido pero combinado con condiciones de operación en el rango medio de RPM y perfil de temperatura para no sobrecalentar el polímero y evitar degradación. Los husillos utilizados en el proceso experimental se muestran en la Figura 13. Posterior a la obtención del material mezclado en forma de pellets se continuó con el mismo tratamiento húmedo o seco para los nanocompuestos resultantes; la mezcla seca se mantuvo bajo condiciones de secado mientras que el material húmedo se dejó expuesto al ambiente.

Tabla 4. Condiciones de proceso de mezclado

Condiciones de Extrusión	
Perfil de temperatura:	80 a 200 °C
RPM:	medio a 30-35% carga de motor
Configuración de husillos:	Mismo diseño

6.3 Fabricación de las películas nanocompuestas

Los pellets de copolímero nanocompuesto obtenidos de la extrusora de doble husillo se alimentaron a una extrusora de un husillo para fabricación de películas por el método “cast”. La extrusora utilizada es modelo Davis-Standard KL-100 de 25 mm de diámetro y relación L/D de 30, como se muestra en la Figura 18. El perfil de temperatura se programó en el rango aproximado a 200 °C con 6 zonas de calentamiento. El giro del husillo se mantuvo con una carga de motor menor al 6%. El ancho del dado de extrusión empleado fue de 10 pulgadas y se controló la tensión del tendido para obtener un ancho de película aproximado de 8 pulgadas. Las velocidades de tensado de los rodillos se establecieron alrededor de 9 m/min para los rodillos de enfriamiento y secundario respectivamente. Todas las películas se fabricaron bajo los mismos parámetros de proceso, incluyendo copolímero puro. En la Tabla 5 se presenta el resumen de las condiciones del proceso de extrusión de películas.

Tabla 5. Condiciones de proceso para la extrusión de películas.

Condiciones de Procesamiento <i>Cast</i>	
Perfil de temperatura:	Aproximado a 200 °C
RPM:	Media a 6% carga de motor
Flujo de alimentación:	5 kg por hora
Configuración de husillo:	Mismo diseño
Tensado	9 m/min

En la Figura 19 se presenta un diagrama de flujo simplificado del mezclado de los nanocompósitos y la extrusión de películas nanocompuestas que fueron explicadas en las secciones 6.2 y 6.3. En la etapa inicial de la experimentación (mezclado en extrusor de doble husillo), se buscó obtener nanocompuesto en pellets con una buena dispersión de partículas, para lo cual se hicieron previamente pruebas a diferentes condiciones de proceso para seleccionar la metodología más adecuada para esta

experimentación. En la extrusión de películas, se continuo con el mezclado en el barril y se fabricaron películas en proceso *cast* a condiciones muy similares a las de un proceso estándar para formación de películas poliméricas. El uso de una planta piloto sirve para simular las condiciones de proceso que se presentan a escala productiva y permite obtener información si el proceso es viable técnica y económicamente, así como definir con mayor precisión los parámetros de operación óptimos de dicho proceso, de modo que puedan ser utilizados posteriormente para el diseño y construcción de la planta a escala industrial.



Figura 18. Equipo utilizado para extrusión “cast” de películas.

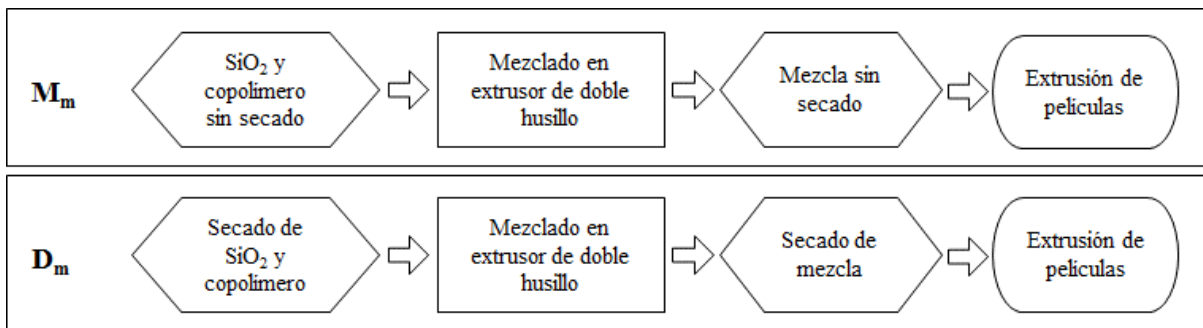


Figura 19. Diagrama de preparación de las mezclas y fabricación de películas.

7 Caracterización de materiales

Las pruebas de caracterización de los materiales se dividieron en cuatro secciones: caracterización de nanopartículas de sílice, caracterización de resinas mezcladas con nanopartículas (nanocompuestos), caracterización de películas fabricadas con nanocompuestos y pruebas de envejecimiento acelerado en las películas. En la Figura 20 se presenta el resumen de las pruebas de caracterización, todas ellas se realizaron sobre muestras de ambos modos de fabricación M_m y D_m .

Nanopartículas: <ul style="list-style-type: none">• TEM• FTIR• TGA• BET	Resinas M_m y D_m: <ul style="list-style-type: none">• Densidad• Viscosidad• Índice de fluidez• Esfuerzo de corte	Películas M_m y D_m: <ul style="list-style-type: none">• SEM• EDX• AFM• Ruptura dieléctrica• TGA• DSC• FTIR	Envejecimiento: <ul style="list-style-type: none">• FTIR• AFM• Tensión mecánica
---	---	--	--

Figura 20. Pruebas de caracterización.

En la caracterización de las nanopartículas se utilizaron las técnicas de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), Espectroscopía Infrarroja de la Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Brunauer–Emmett–Teller (BET) o análisis de área superficial. Posteriormente, las propiedades viscoelásticas de los pellets de copolímero nanocompuesto se evaluaron antes de ser procesados para extruir películas con un Medidor de Índice de Fluidez (MFI). En la caracterización de las películas se emplearon varias técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con su complemento de análisis de componentes (EDX), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), FTIR, pruebas mecánicas y ruptura dieléctrica. Finalmente, se realizaron pruebas de envejecimiento acelerado exponiendo las películas en una cámara de radiación UV, las cuales posteriormente fueron evaluadas bajo las técnicas de FTIR, AFM y tensión mecánica.

7.1 Caracterización de nanopartículas de sílice

El tamaño de las partículas y su morfología fue analizado con un microscopio de transmisión electrónica (TEM) modelo JEOL JEM-1230 con acelerador de voltaje de 60 kV. Se dispersaron las nanopartículas en etanol y se depositó una gota sobre una película de carbón soportada en un porta-muestras de rejilla de cobre, las muestras se distribuyeron en un rango de espesor de 50 a 150 nm para mejorar la visualización.

Las mediciones de área superficial y porosidad de las nanopartículas fueron hechas con experimentos de adsorción-desorción de nitrógeno, usando un equipo BET. El comportamiento térmico y el contenido de agua en las nanopartículas fue evaluado por Análisis Termogravimétrico (TGA), el equipo usado es un TA Instruments Q500 V6 con porta-muestras de platino. La rampa de calentamiento utilizada fue 10 °C/min de 30 a 1000 °C en atmosfera inerte de nitrógeno.

7.2 Caracterización de nanocompuesto

Las propiedades viscoelásticas de las resinas copolímero-nanosílice por ambos métodos húmedo y seco (M_m y D_m), así como del copolímero puro, fueron analizadas usando un equipo para medición de flujo de polímeros en estado fundido MFR (*Melt Flow Rate*) modelo un Tinius Olsen MP1200, Figura 21. Los nanocompuestos se alimentaron al equipo en forma de pellets. En la prueba se utilizó un peso de 2.16 kg y una temperatura de 230 °C, siguiendo el estándar ASTM D 1238. Con esta técnica se evaluó el índice de fluidez, la densidad de fusión aparente, viscosidad y el esfuerzo de corte o *shear rate* para cada una de las muestras de nanocompuesto.



Figura 21. Equipo MFR utilizado.

7.3 Caracterización de las películas

La dispersión de las nanopartículas de sílice en las películas de copolímero fue observada con un microscopio electrónico de barrido SEM, modelo JEOL JSM-6010 LV. Previo a la prueba, las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro mediante pulverización. Esta técnica facilita el flujo de las cargas eléctricas del haz de electrones sobre el material y evita la generación de cargas electrostáticas durante la examinación. Todas las imágenes reportadas se encuentran a una escala de 1000x. Además, se realizó un análisis de los elementos que componen las muestras usando la función EDX libre de nitrógeno (análisis integrado en SEM), el análisis químico se realizó mediante el software Feachure.

Las propiedades térmicas de las películas fueron medidas por medio de calorimetría de barrido diferencial con un DSC modelo Perkin Elmer DSC8500. Para esta prueba las muestras de películas de entre 8 y 10 miligramos fueron cortadas directamente de los rollos obtenidos de la extrusión. El equipo fue calibrado usando In y Zn de acuerdo con el procedimiento definido por el fabricante. Los termogramas del copolímero puro y de los nanocompuestos fueron registrados en modo dinámico a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min en un flujo de nitrógeno (20 ml/min). Todas las muestras fueron calentadas de 30 a 250 °C, en este punto se mantuvo la temperatura constante por 20 minutos para asegurar un mismo historial térmico, posteriormente, las muestras fueron enfriadas hasta 30 °C y finalmente se calentaron otra vez hasta 250 °C.

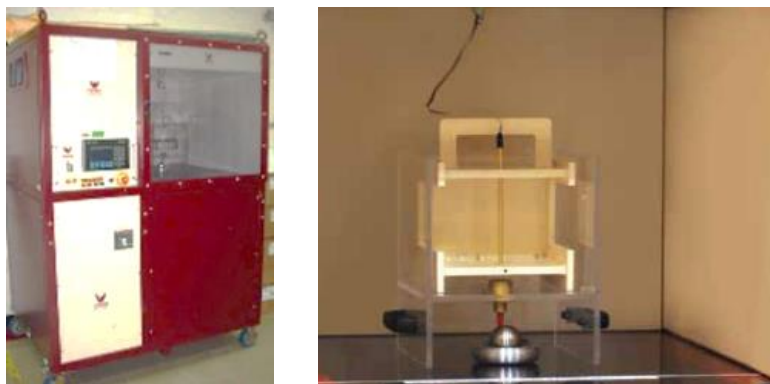


Figura 22. Equipo para prueba de resistencia dieléctrica.

La estabilidad térmica de las películas de ambos métodos (M_m y D_m), fueron evaluadas por TGA (TA Instruments Q500 V6). Se realizaron pruebas en atmósfera de nitrógeno y en presencia de oxígeno. La rampa de calentamiento utilizada fue de 10 °C/min, en un rango de temperaturas de 30 a 1,000 °C en atmosfera inerte de nitrógeno y de 30 a 600°C en atmosfera oxidativa.

La resistencia a la ruptura dieléctrica a las películas nanocompuestas y la muestra de referencia se evaluó utilizando un equipo Phenix modelo 6CC100-5/D149 como se muestra en la Figura 22 y siguiendo el método ASTM D149 [45]. En la prueba se colocaron las muestras de película de 10 x 10 cm ente dos terminales eléctricas y se hace pasar un flujo eléctrico incremental hasta que la corriente perfora la película registrándose el valor de voltaje permitido antes de la falla.

7.4 Pruebas de envejecimiento acelerado sobre las películas

Las películas fueron sometidas a prueba de radiación ultravioleta utilizando una cámara marca QUV de Q-LAB, (Accelerated Weathering Tester), Figura 23 y siguiendo el ciclo 2 de la norma ASTM G154 [46], en la que se utiliza una lampara UVB-313, irradiación de 0.71 W/m²/nm y longitud de onda de 310 nm. La programación del ciclo consiste en 4 horas de radiación UV a una temperatura de 60 °C y 4 horas de condensación a 50 °C. Los tiempos de exposición de las muestras fueron 35, 50, 100 y 200 horas.



Figura 23. Cámara para pruebas de radiación UV.

Después de la prueba UV se analizó el grado de envejecimiento de las películas midiendo el índice de carbonilo con apoyo de la técnica de Espectroscopía Infrarroja de la Transformada de Fourier (FTIR). Se analizaron las muestras de las películas antes y después de la prueba de rayos UV para verificar el avance de la fotooxidación mediante la diferencia relativa de intensidad de la banda del carbonilo. El equipo utilizado es un FTIR-Platinum ATR, marca Bruker, modelo Tensor 27 con un rango espectro de $8,000\text{ cm}^{-1}$ - 10 cm^{-1} . Los espectros de las muestras fueron registrados en la región media de $4,000$ a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} y 70 escaneos. Los datos fueron procesados usando el software Bruker Opus. El índice de carbonilo fue calculado con la proporción entre la absorbancia en la banda de carbonilo de 1700 a 1800 cm^{-1} y la banda de referencia de 2700 a 2750 cm^{-1} [47], [48].



Figura 24. Prueba de tensión con equipo Instron.

La topografía de la superficie de las películas se caracterizó empleando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), con un escaneado en multimodo con un controlador NanoScope IIIa (Veeco Metrology Group, Santa Barbara, USA), el cual fue usado en modo de contacto intermitente no conductivo. La punta empleada es de silicio montada en un cantiléver rectangular (Bruker, OTESPA) con una longitud de

140 μm y una frecuencia nominal 327.87 KHz. Las imágenes fueron procesadas mediante el programa NanoScope Analysis v.1.4 de Bruker Corporation. Se procesaron los datos del canal de altura, fase y amplitud.

Se realizaron también pruebas mecánicas de tensión sobre las películas antes y después de la prueba de envejecimiento acelerado con rayos UV, siguiendo del estándar ASTM D882 [49]. Se utilizó una máquina de Prueba Universal Instron 5564, como se muestra en la Figura 24. La velocidad de la prueba de tensión fue de 30.48 cm/min, la celda de carga utilizada fue de 10 kgf. La separación entre mordazas fue de 2.54 cm. Las probetas fueron tiras rectangulares de 15.24 cm de largo por 1.27 cm de ancho. Los espesores de las películas registraron un promedio de 152 μm . El acondicionamiento de las muestras y la temperatura de la prueba se mantuvo en 23 ± 2 °C con una humedad relativa de $50 \pm 5\%$. El módulo de elasticidad es determinado de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación entre dos valores de deformación utilizando el software del Instron 5564 Bluehill 2. Las pruebas de FTIR, AFM y tensión se realizaron por triplicado.

8 Resultados y discusión

8.1 Resultados de caracterización de las nanopartículas

8.1.1 Resultados TEM para nanopartículas

Las características físicas de las nanopartículas fueron estudiadas con la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM). En las siguientes imágenes se presentan las micrografías de las nanopartículas identificadas como: NCP (sin recubrimiento) en la Figura 25, la Figura 26 pertenece a MTS (γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano) y la Figura 27 corresponde a DDS (dimetoxidifenil silano), aquí se observa la morfología general de las partículas y algunas mediciones.

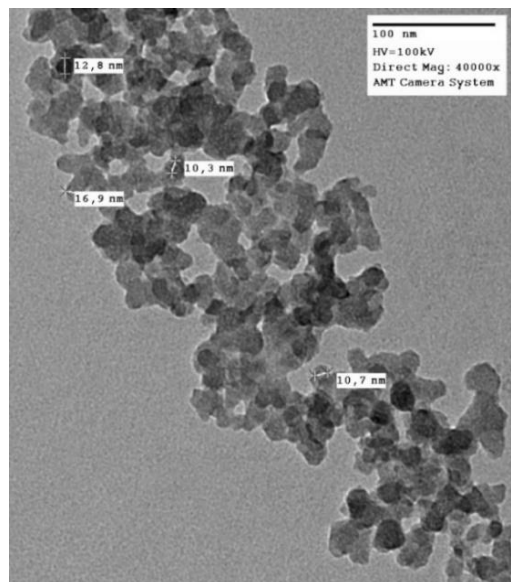


Figura 25. Micrografía TEM de nanopartículas NCP.

A partir de la observación de las micrografías se destacan dos características principales: (1) las tres nanosílices son amorfas y (2) presentan el mismo rango de tamaño, de 15 a 30 nm. Además, todas las partículas son no-porosas y su área superficial BET es similar (127 – 140 m²/g). Esta situación de similitud entre los atributos de forma, tamaño, no-porosidad y área superficial fue seleccionada intencionalmente para no considerarlas como variables críticas en el análisis en la parte experimental. Es decir, que si en los resultados subsecuentes hay una mejora

o decremento en ciertas propiedades fisicoquímicas del nanocompuesto no sería atribuible a las variables anteriores sino al recubrimiento, método de preparación, situación de humedad, eficiencia del mezclado, etcétera. Otra característica en común entre las tres muestras de nanosílice es la fuerte tendencia a formar aglomeraciones, por este motivo, el secado y la verificación de la funcionalidad los agentes de acoplamiento fueron considerados como elementos importantes en esta investigación.

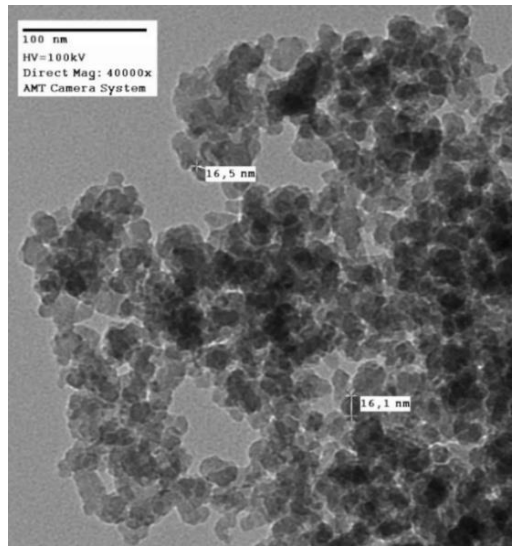


Figura 26. Micrografía TEM de nanopartículas MTS.

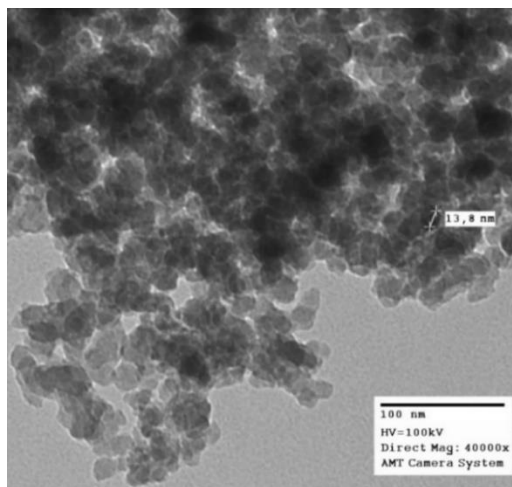


Figura 27. Micrografía TEM de nanopartículas DDS.

8.1.2 Resultados FTIR de nanopartículas

En la Figura 28 se presenta un resumen de los espectrogramas FTIR obtenidos para cada muestra de SiO₂ nanométrico en las dos condiciones, húmedo y seco. Como referencia, las bandas características de absorción del óxido de silicio están en las posiciones 1080, 800 y 450 cm⁻¹. En los resultados todas las muestras analizadas en FTIR presentan estas mismas bandas de vibración con intensidades prácticamente iguales. La posición del pico más intenso se ubica en 1074 cm⁻¹ que corresponde al modo de estiramiento (*stretching*) de los enlaces Si-O. Mientras las posiciones las otras dos bandas de absorción de menor intensidad, una se encuentra en 793 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de doblamiento (*bending*) del enlace Si-O y la otra banda se ubica con un pico en 457 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de balanceo (*rocking*) de los enlaces de Si-O [50].

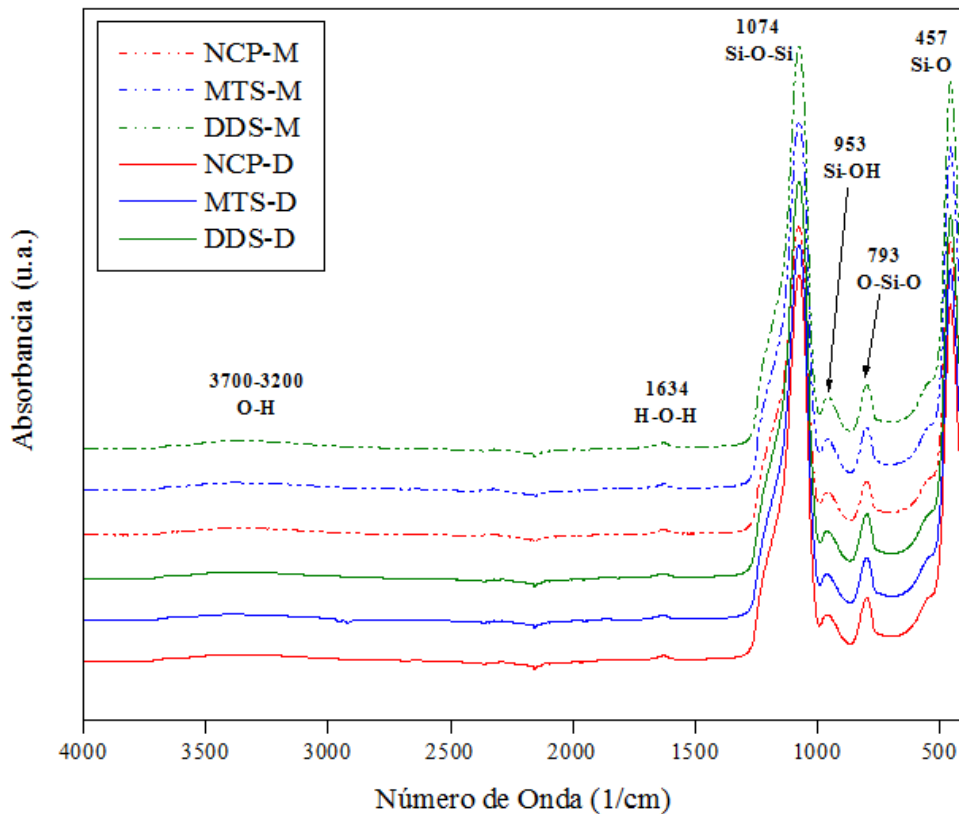


Figura 28. Espectrograma FTIR de las muestras de SiO₂

La presencia de humedad en las muestras se puede detectar en las bandas de estiramiento del O-H que aparecen en la misma región de los alcoholes de 3,700 a 3,200 cm^{-1} . Para los grupos Si-OH las bandas de flexión y estiramiento aparecen en 953 cm^{-1} . La banda de torsión del H_2O aparece en 1,634 cm^{-1} . Al maximizar la zona de las bandas O-H, que se encuentra de 3,700 a 3,200 cm^{-1} , las muestras secas MTS y DDS presentan una serie de señales ligeras entre 3,000 y 2,800 cm^{-1} , las cuales son referidas a la presencia de los recubrimientos de silano en dichas muestras, ver Figura 29. Este detalle no puede ser observado en las nanopartículas con humedad, ya que el agua que se adhiere a la superficie del SiO_2 enmascara o nulifica los efectos del recubrimiento. Este mismo comportamiento se reportó en la referencia [51], en la cual se estudiaron diferentes recubrimientos sobre la sílice.

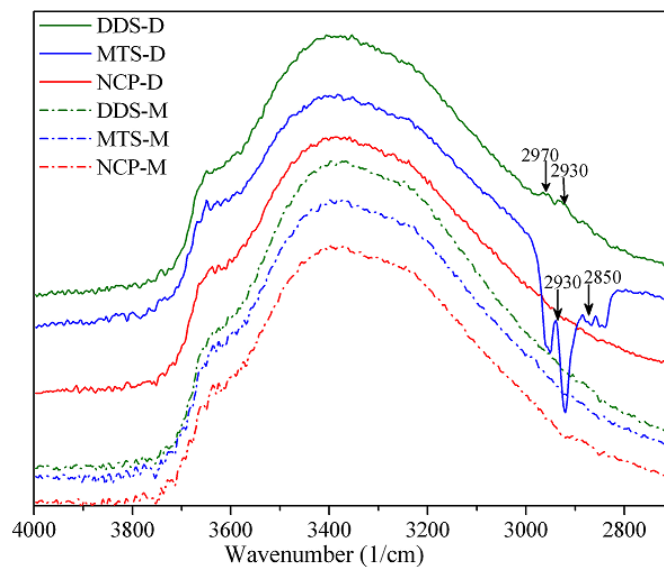


Figura 29. Ampliación de la región de 4000 a 2700 cm^{-1} .

8.1.3 Caracterización TGA sobre nanopartículas

Los resultados de TGA y su derivada (DTGA) para las nanopartículas de sílice se presentan en la Figura 30. Las tres muestras de nanosílice exhiben patrones de pérdidas de peso muy similares en la parte inicial, entre 50 y 180 $^{\circ}\text{C}$, por la eliminación de agua de hidratación y el agua fisisorbida en la superficie de la nanosílice por los puentes de hidrógeno. Cerca de los 160 $^{\circ}\text{C}$ se observa una diferencia más marcada

entre la muestra NCP (sin recubrimiento) cuyo peso decrece suavemente hasta presentar un comportamiento tipo asintótico, relacionado a la pérdida continua de agua por deshidroxilación, que es la condensación de grupos hidroxilo para formar enlaces siloxano, mientras las otras dos curvas de las partículas recubiertas (MTS, DDS) presentan mayor pérdida en peso debido a la descomposición de los agentes de acoplamiento. Entre 200 y 600 °C se asocia a la pérdida de agua quimiadsorbida, y finalmente después de los 700 °C se presenta la pérdida en peso correspondiente a reacciones de deshidroxilación. Pasando este punto la sílice se afecta generando un reacomodo de su estructura cristalina conocido como sinterización.

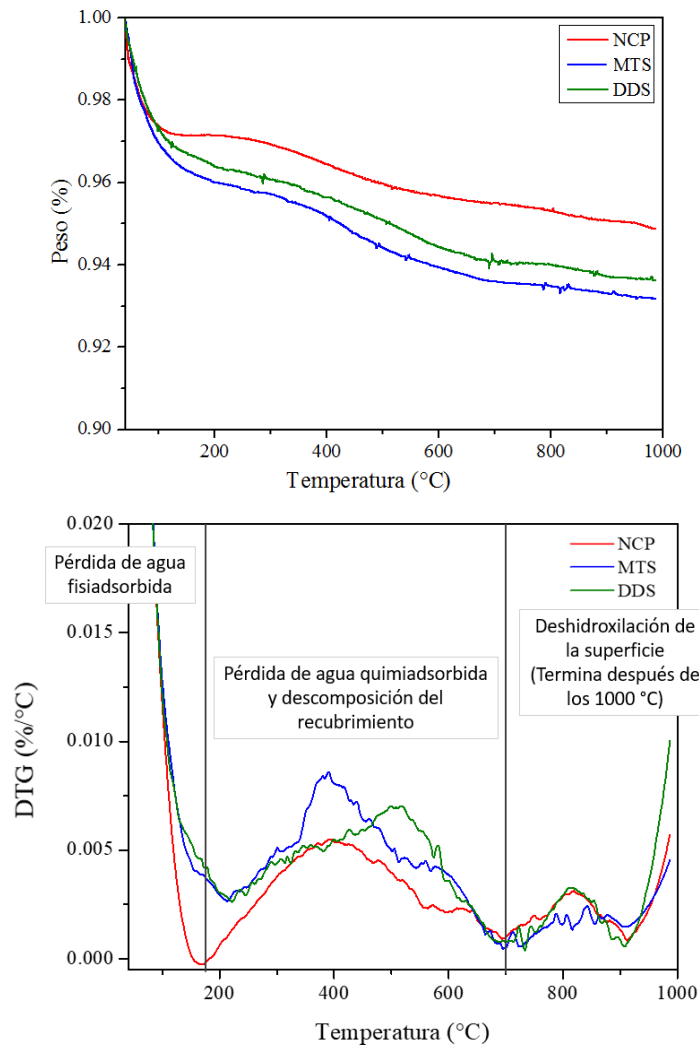


Figura 30. Resultado de TGA y DTGA sobre nanopartículas.

A partir de los resultados del TGA se puede calcular la eficiencia de inserción de los recubrimientos en la superficie de la sílice, este dato se obtiene de la diferencia entre la de masa perdida de la sílice sin recubrimiento y la masa perdida de la sílice con recubrimiento [51]. El resultado obtenido de eficiencia de inserción del recubrimiento MTS (γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano) fue 1.85%, que coincide con lo reportado en la literatura por Li y col. para el mismo material MTS de 1.87% [51] y para DDS (dimetoxidifenil silano) fue de 1.47%.

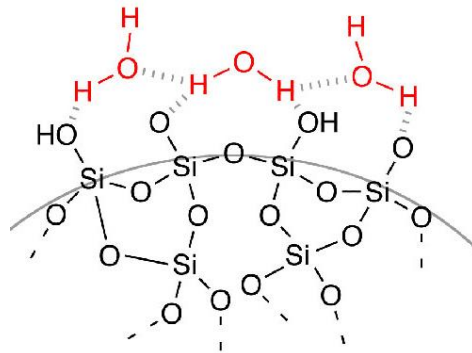


Figura 31. Esquema de agua adsorbida en la superficie de la sílice

En la Figura 31 se presenta un esquema de la forma que el agua es adsorbida en la superficie de la sílice, básicamente las terminales hidroxilo y las moléculas de oxígeno forman puentes de hidrógeno con el agua. La eliminación de esta humedad se realiza primero por deshidratación y cuando la temperatura incrementa se produce la reacción de deshidroxilación, en la Figura 32 se muestran las reacciones de eliminación del agua por deshidratación y deshidroxilación.

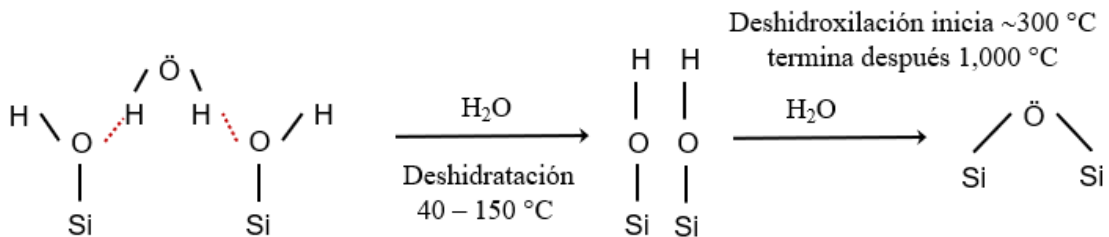


Figura 32. Liberación de agua de la sílice por deshidratación y deshidroxilación.

El porcentaje promedio del agua total fisiadsorbida y quimiadsorbida en las nanopartículas fue 5.14%, fue calculado con los resultados de TGA a partir de la diferencia de pesos eliminando el peso de los agentes de acoplamiento. En relación con la caracterización de la humedad en la sílice E. Vasant y col. [52] establecieron que toda el agua fisiadsorbida sobre la sílice no-porosa se puede eliminar calentando el mineral a 100 °C por un periodo de tiempo prolongado. En el presente estudio se realizó un proceso de secado por 6 horas a 110 °C, a estas condiciones las muestras quedaron con un porcentaje de humedad aproximado entre 1.1 y 2.3%, en la Tabla 6 se presenta el resumen del contenido de humedad.

Tabla 6. Contenido de humedad en las muestras de SiO₂

ID	Contenido total de humedad	Humedad remanente al uso
NCP	5.14%	2.3%
MTS	5.13%	1.1%
DDS	5.13%	1.5%

8.1.4 Caracterización BET sobre nanopartículas

Los tres tipos nanopartículas de óxido de silicio se sometieron a la prueba BET para medir y comparar su área superficial y su porosidad mediante adsorción-desorción de nitrógeno, los resultados de área superficial se presentan en la Tabla 7 y en la Tabla 8 el tamaño de poro. Aquí se puede comprobar que las tres versiones de nanosílice presentan prácticamente los mismos valores de área superficial. La representación gráfica de sus resultados corresponde a un isoterma tipo II, el cual está referenciado para sólidos no porosos. Por lo tanto, se confirma que no existen diferencias significativas en el estado físico de las muestras, todas son no-porosas y su área superficial es prácticamente igual.

Tabla 7. Resultados de área superficial obtenidos con BET

Área superficial	Unidad	NCP	MTS	DDS
Área superficial en un punto $P/P_0 = 0.301309977$:	m ² /g	134.64	136.85	124.09
Área superficial BET	m ² /g	137.23	140.28	127.06
Área superficial (Hoja técnica)	m ² /g	130-600	130-600	130-600

Tabla 8. Resultados de tamaño de poro obtenidos con BET

Tamaño de Poro	Unidad	NCP	MTS	DDS
Ancho promedio del poro por adsorción (4V/A por BET)	Å	206.22	214.59	195.57
Adsorción BJH diámetro promedio del poro (4V/A)	Å	211.13	219.21	194.19
Desorción BJH diámetro promedio del poro (4V/A)	Å	197.15	211.55	195.61
Tamaño de poro (Ficha Técnica)	Å	200-300	200-300	150-200

8.2 Resultados de la caracterización del nanocompuesto

8.2.1 Propiedades viscoelásticas

En los resultados de las propiedades viscoelásticas de los nanocompuestos las muestras obtenidas por el método seco (D_m) observaron un desempeño más homogéneo entre sí, comprado con las muestras del método húmedo (M_m), esto debido a la mejor integración y distribución de la nanosílice seca en el copolímero. En contraste, las muestras del método húmedo presentan mediciones inestables ocasionadas por cierta cantidad de vapor de agua que se desprende del polímero al ser calentado, el equipo de medición registra lecturas variables por las microburbujas que se generan durante la prueba.

En la Figura 33 se presentan los resultados gráficos de las pruebas viscoelásticas de todos los nanocompuestos, los círculos rojos corresponden a las muestras del método seco (D_m) y los cuadrados negros son las muestras del método húmedo (M_m).

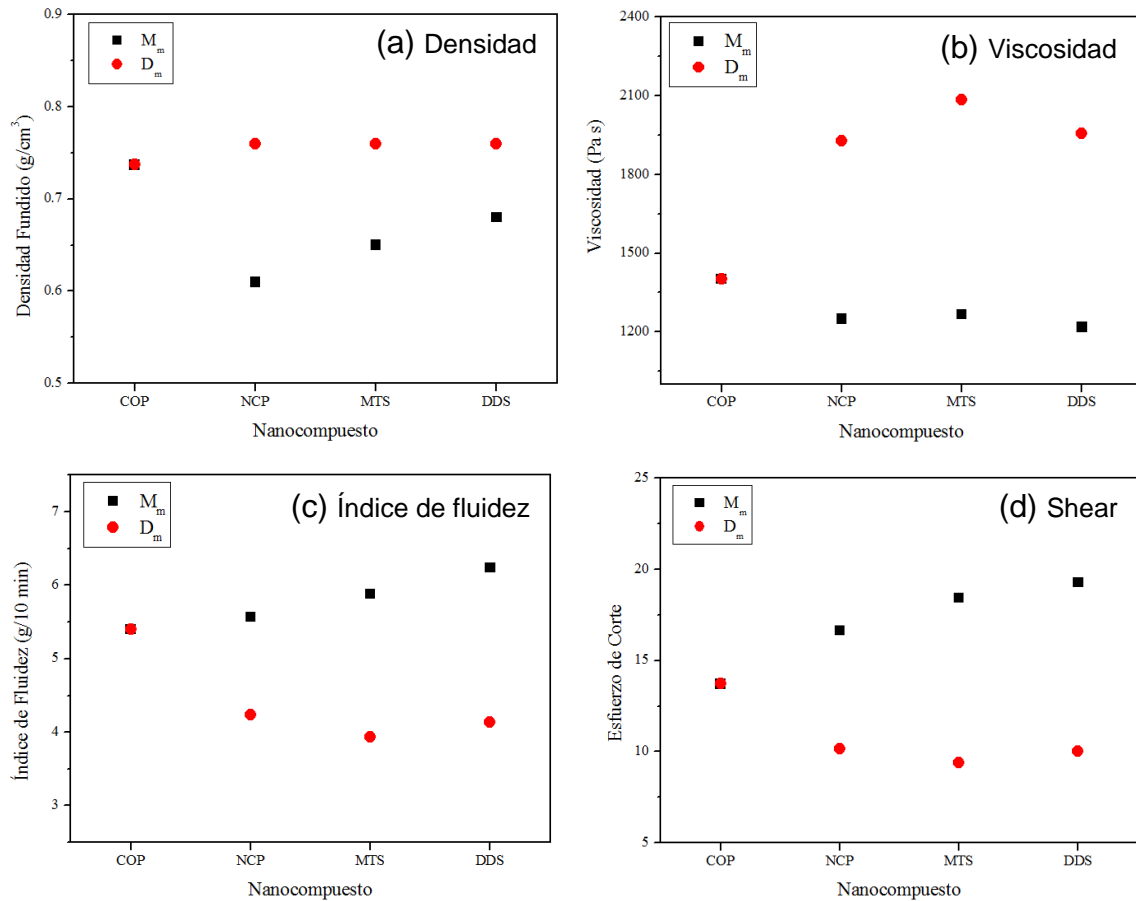


Figura 33. Resultados de propiedades viscoelásticas de los nanocompuestos. (a) Densidad, (b) Viscosidad, (c) índice de fluidez, (d) Shear rate o esfuerzo de corte.

En los resultados de densidad en la Figura 33a, los nanocompuestos del método seco (D_m) presentan resultados similares entre sí, con valores ligeramente superiores al copolímero puro (COP). En cuanto a la viscosidad, Figura 33b, los resultados son claramente mayores para las muestras secas comparadas con el polímero puro. Las muestras húmedas mostraron densidades y viscosidades con mucha variación y valores inferiores al copolímero puro por la generación de vapor en la prueba y no refleja la realidad de la interacción de las nanopartículas con el copolímero, sin embargo, esta situación si representa un indeseable problema de procesabilidad en una línea de producción. Otra observación en las muestras húmedas es que la de nanosílice sin recubrimiento (NCP) presentó la densidad más baja porque absorbe más agua y genera mayor cantidad de vapor, también los nanocompuestos con

recubrimiento MTS y DDS presentaron densidades bajas comprobando que la presencia de recubrimiento no evita que la nanosílice capte agua [53].

En la Figura 33 c y d, el material seco presenta menor índice de fluidez y menor esfuerzo de corte que el copolímero puro. Este comportamiento está relacionado con la presencia de zonas cristalinas en las muestras secas; las nanopartículas actúan como puntos de nucleación y promueven estas formaciones, así las capas de desplazamiento requieren menos esfuerzo para fluir. Esto beneficia el procesamiento del copolímero, ya que se podría programar un perfil de proceso más suave que genere menor estrés al material. En las muestras húmedas, las mediciones de fluidez y esfuerzo de corte igualmente se ven afectadas por la generación de vapor.

En general, la presencia de humedad afecta de forma crítica el comportamiento viscoelástico de los nanocompuestos y nulifica la funcionalidad de los recubrimientos silano con las cadenas poliméricas. Las alteraciones que genera la humedad en este tipo de nanocompuestos afectarían la calidad del producto final en un proceso productivo como inyección o extrusión, sería necesario buscar condiciones especiales de proceso para contrarrestar cualquier efecto negativo.

8.3 Resultados de caracterización de las películas

8.3.1 Dimensiones de las películas y absorción de agua

El volumen de este proceso experimental fue aproximadamente de 20 kg por cada muestra de copolímero con SiO_2 por ambos métodos húmedo y seco (M_m , D_m), obteniendo 7 rollos de película, como el que se muestra en la Figura 34, de más de 40 metros de longitud cada uno.



Figura 34. Muestra de película obtenida.

Como se esperaba, durante la extrusión de las películas se observó que la resina con nanosílice húmeda generaba un hinchamiento mucho mayor a la salida del dado extrusor. El vapor de agua generó microburbujas o pequeños espacios a lo largo de la película extruida al tratar de migrar hacia la superficie. Esto ocasionó mayor dificultad para mantener la fluidez de resina fundida y para controlar dimensiones y espesores de las películas. Las dimensiones crecieron en espesor y en el ancho, comparando contra las películas del material seco. Las dimensiones se presentan en la siguiente Tabla 9.

Tabla 9. Dimensiones promedio de las películas extruidas.

	Método Húmedo (M _m)		Método Seco (D _m)	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
Ancho (mm)	204	7.4	165	3.4
Espesor (μm)	178	11.4	119	4.6

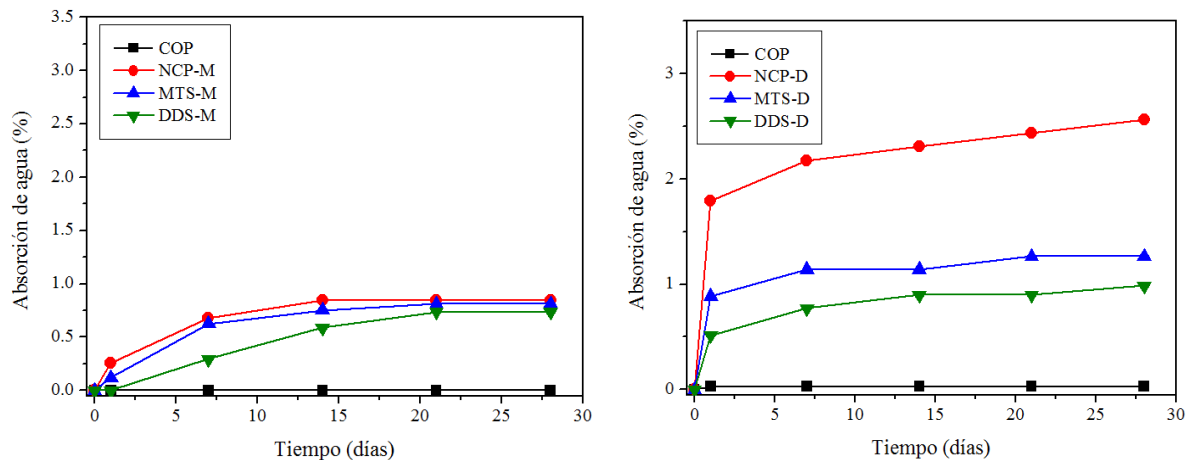


Figura 35. Adsorción de agua en las películas nanocompuestas.

Se realizó una prueba de inmersión en agua para identificar diferencias en la capacidad de captación de agua de las películas nanocompuestas, dejando las muestras de cada nanocompuesto sumergidas en agua destilada durante 28 días. En

los resultados se presentan en la Figura 35, se puede observar que las películas producidas por el método húmedo presentan menor absorción de agua debido a la saturación existente, en cambio las muestras secas tienen una captación mayor de agua con un efecto más marcado en la película con nanosílice sin recubrimiento NCP.

8.3.2 Resultados SEM y EDX

Las películas nanocompuestas fueron analizadas bajo la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el objetivo de observar la dispersión de la nanosílice en la matriz polimérica y comparar los detalles superficiales de la película. Como referencia inicial la Figura 36 corresponde a la película fabricada con copolímero puro.

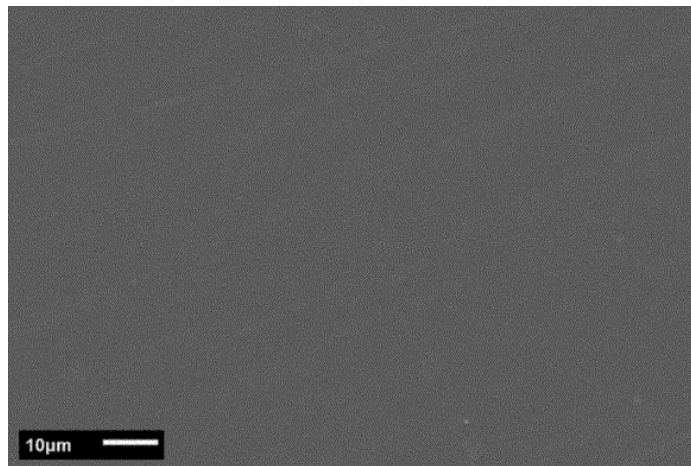


Figura 36. Micrografía SEM de copolímero puro, aumento 1000x.

Para facilitar un análisis comparativo de las muestras estudiadas, la Figura 37 presenta micrografías de cada una de las películas, del lado izquierdo se localizan las micrografías de las películas con nanosílice húmedo y del lado derecho las películas con nanopartículas secas, todas las imágenes tienen el mismo acercamiento y resolución. Los agregados de sílice se presentan como puntos blancos dentro de la matriz polimérica. En las imágenes se observa que las películas con nanopartículas húmedas presentan una textura más rugosa comparando con las películas con nanopartículas secas. Las superficies rugosas presentan surcos y

formaciones similares a escamas, las cuales se generan al momento de la extrusión de la película cuando el copolímero es fundido arriba de 150 °C y la humedad absorbida en la superficie de la sílice se libera dejando a su paso algunas marcas en el extruído.

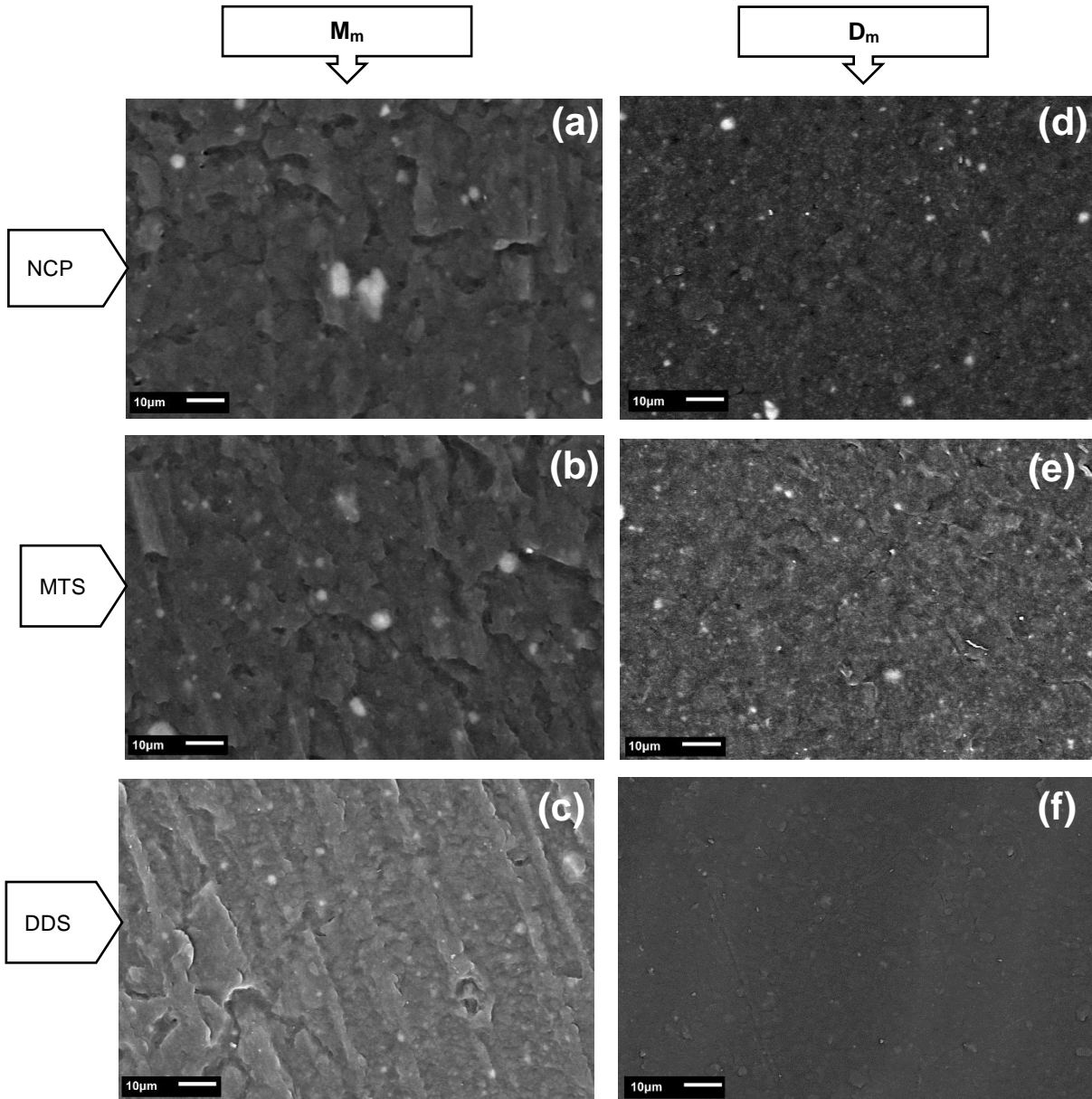


Figura 37. Micrografías SEM de la superficie de las películas con nanosílice; **(a)** NCP-M, **(b)** MTS-M, **(c)** DDS-M, **(d)** NCP-D, **(e)** MTS-D, **(f)** DDS-D.

En las micrografías también se observa que el tamaño de los agregados de dióxido de silicio es mayor en las películas con nanopartículas húmedas que en las secas. Esto reafirma que la presencia de agua promueve aglomeraciones de sílice. También se confirma que el uso de recubrimientos de silano sobre la nanosílice no es una solución suficiente para evitar los efectos del agua absorbida en el sistema, esto se observa en las películas MTS y DDS del método húmedo (ver Figura 37 b, c) que igual presentan mayores aglomeraciones que sus contrapartes del método seco.

En cambio, se puede observar una dispersión más uniforme y con menores aglomeraciones en las muestras del método seco D_m , comprobando que la ausencia de humedad contribuye en una mejor dispersión de las nanopartículas. En las imágenes se observa más dispersión de los nanoaditivos con recubrimiento MTS, DDS (Figura 37 e, f). Las terminaciones del recubrimiento DDS tienen mayor compatibilidad con las cadenas polimérica al observarse una mejor integración.

En general, el agua interfiere en la interacción de nanosílice hidrofílica y polimérico hidrofóbico, generando barreras repulsivas y aglomeraciones. La humedad puede afectar el desempeño del nanoaditivo en las propiedades finales de la película y nulifica el propósito de compatibilización de los recubrimientos de silano. Adicionalmente, la presencia de agua en el sistema dificulta el control de calidad del proceso de extrusión *cast* ocasionando variaciones en la fluidez, hinchamiento del extruido y generando asperezas e irregularidades en la superficie de producto final.

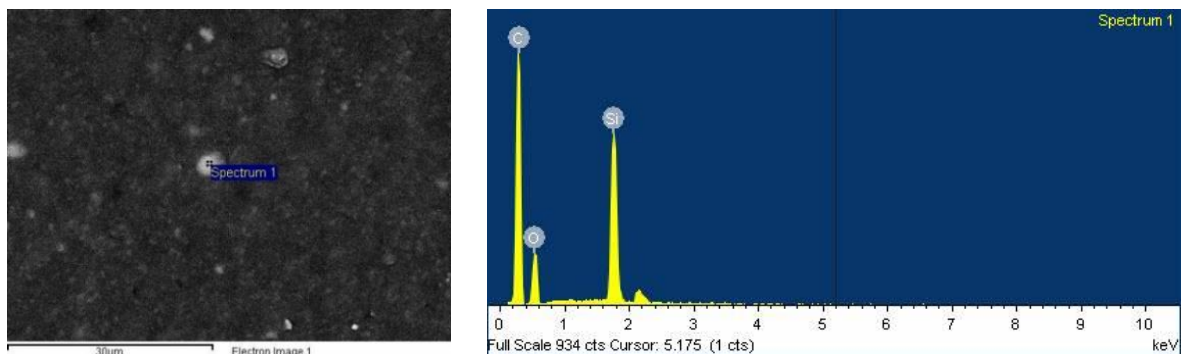


Figura 38. Resultados EDX de las películas.

El estudio de SEM se complementó con un análisis EDX para verificar la composición de los puntos blancos y grises en las micrografías. Los resultados se muestran en la Figura 38, confirmando que efectivamente estos puntos están compuestos por oxígeno y silicio, la señal de carbono es por el polímero circundante.

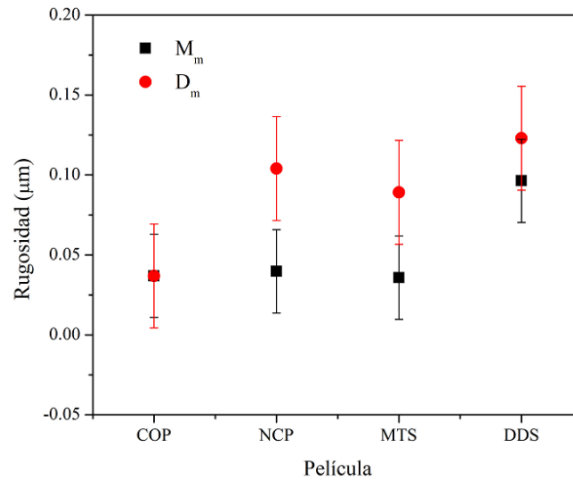


Figura 39. Comparativo de rugosidad entre películas.

Se utilizó AFM para analizar las diferencias de rugosidad superficial de las películas fabricadas con el método seco y el método húmedo. Sin embargo, esta técnica no permitió tener resultados concluyentes sobre las diferencias señaladas previamente en SEM en donde las películas del método húmedo presentan un patrón de rugosidad heterogéneo. Según los resultados de AFM, estadísticamente la rugosidad de las películas húmedas y secas son similares, ver Figura 39.

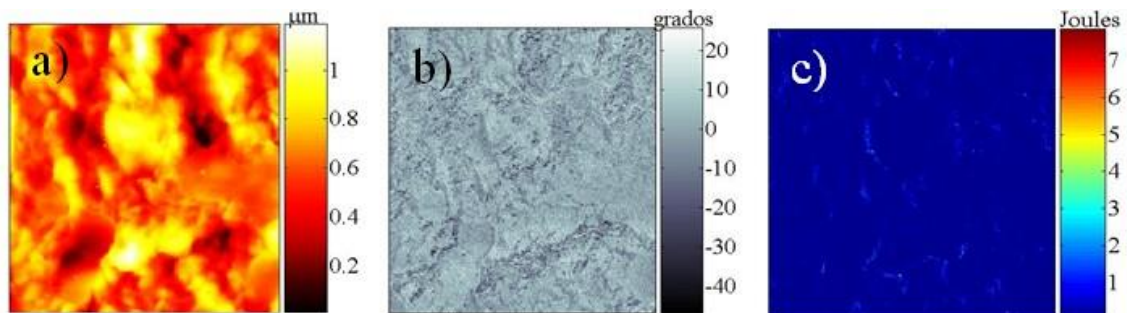


Figura 40. Imágenes AFM para MTS-D; a) alturas, b) fases, c) energía disipada.

En la Figura 40 se presenta un ejemplo de las imágenes obtenidas con AFM para la película nanocompuesta MTS del método seco. Las imágenes representan: (a) altura, (b) fase y (c) energía de disipación. Se observa que la energía disipada se mantiene casi constante, esto permite afirmar que la superficie está compuesta únicamente por polímero y que las nanopartículas se encuentran embebidas en la película, es decir las nanopartículas no migraron a la superficie, confirmando que se obtuvo una buena dispersión con el método de mezclado utilizado.

8.3.3 Resultados de DSC

Los resultados de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizadas sobre las muestras de películas nanocompuestas, incluyendo como referencia la película con copolímero puro, se presentan en las imágenes a continuación. El gráfico de la Figura 41 corresponde a las endotermas del primer calentamiento de las películas, se observa un comportamiento de fusión muy similar entre todas las muestras de ambos métodos D_m , M_m , con endotermas prácticamente iguales, incluyendo el copolímero puro. Este comportamiento nos indica que todas las películas tienen el mismo historial térmico, es decir, provienen del mismo proceso de extrusión con un tratamiento térmico y mecánico igual entre ellas.

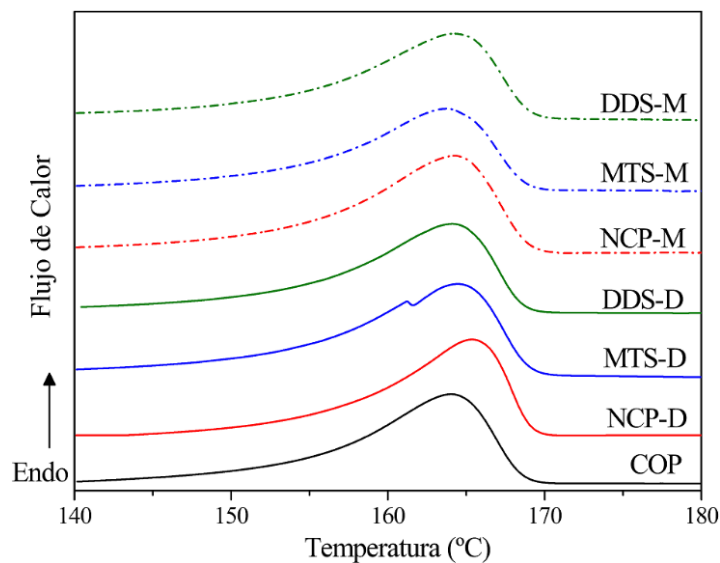


Figura 41. Calorimetría DSC de nanocompuestos al primer calentamiento.

En las curvas de cristalización que se presentan en la Figura 42 se observa un pico exotérmico en todas las películas. Aquí los nanocompuestos exhiben un desplazamiento de las temperaturas de cristalización (T_c) comparado con el copolímero puro cuya cristalización ocurre a 115 °C, mientras que para todos los materiales nanocompuestos sucede previamente en el rango de 121 a 124 °C. Esto es indicativo que la presencia de nanopartículas en la mezcla promueve la formación anticipada de zonas cristalinas en el copolímero.

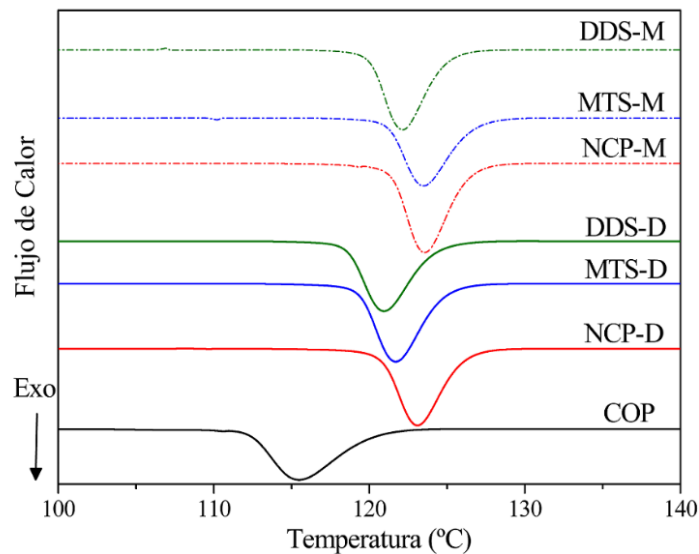


Figura 42. DSC de enfriamiento de las películas.

En la Figura 43, que corresponde a las endotermas del segundo calentamiento, se observan algunas diferencias entre los endotermas de fusión de las películas. Como referencia inicial, la curva del copolímero puro presenta dos picos de fusión contiguos que se localizan a 159 °C y 166 °C, que indican la formación de dos dominios estructurales durante el proceso de fusión-cristalización a causa del relajamiento de las cadenas poliméricas y por la presencia de las fases polipropileno y polietileno en el copolímero. En cuanto a las películas nanocompuestas, las endotermas de las muestras del método húmedo (M_m) son prácticamente iguales entre sí, todas presentan solo un pico de fusión entre 164 y 165 °C. En cambio, las muestras secas (D_m) presentan dos picos de fusión, el primero se encuentra a los

150 °C y el segundo pico de mayor intensidad se localiza entre 164 y 165 °C. El primer pico es apenas perceptible para la muestra seca sin recubrimiento (NCP) y aparece con mayor claridad en las muestras con partículas recubiertas (MTS-D y DDS-D), este comportamiento es causado por la formación de una fase cristalina tipo β , el cual también ha sido reportado en la literatura [54], [55], indicando que esta formación es menos estable que la fase- α que es la estructura más común para el polipropileno y que corresponde precisamente al segundo pico de fusión en estas endotermas. La presencia de la fase β confirma mayor compatibilidad de los agentes de acoplamiento de la nanosílice seca con las cadenas poliméricas También comprueba que la presencia de humedad nulifica el efecto de los recubrimientos de silano en la sílice.

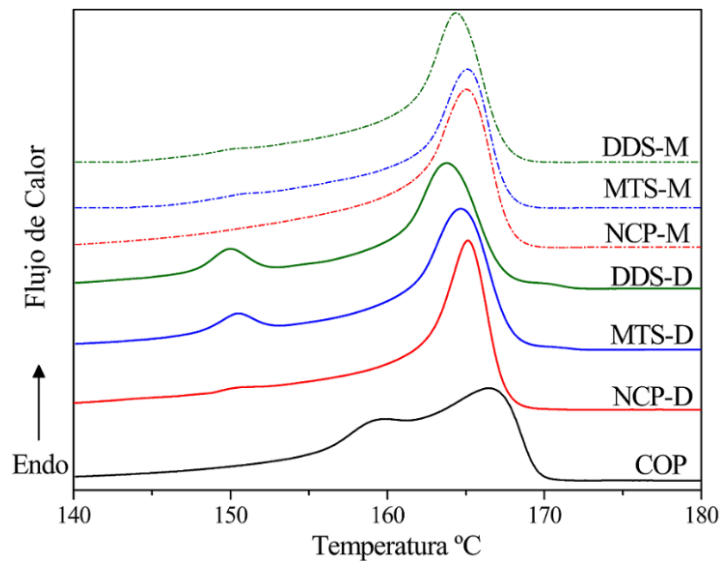


Figura 43. DSC al segundo calentamiento.

En la Tabla 10 se presenta el resumen numérico de los resultados de calorimetría diferencial de barrido para las muestras de ambos métodos húmedo y seco. Los datos muestran que las temperaturas de fusión (T_m) se anticipan de 2.4 a 1 °C con respecto al material puro y las temperaturas de cristalización (T_c) incrementaron de 5.6 a 7.8 °C durante el enfriamiento. Zou y col. [56] y Grala y col. [54] han publicado un comportamiento similar para polipropilenos mezclados con nanosílice. En la tabla también se reportan los resultados de entalpías de fusión que proveen información

sobre el grado de cristalización de los polímeros. A partir de estos datos se corrobora que la cristalinidad es menor en las películas con partículas húmedas ya que su entalpia es menor.

Tabla 10. Temperaturas de fusión, cristalización y entalpia

Película	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)
COP	115.5	166.2	40.0
NCP-D	123.1	165.2	41.2
MTS-D	121.6	164.8	50.9
DDS-D	121.1	163.8	40.5
NCP-M	123.3	165.2	29.8
MTS-M	123.3	164.9	27.0
DDS-M	123.3	164.4	32.2

En resumen, los resultados de DSC reafirman que la nanosílice tanto húmeda como seca modifica el comportamiento térmico de cristalización y de fusión del copolímero PP-PE. Cuando se usan nanopartículas de sílice secas, éstas actúan como agentes de nucleación a partir de los cuales se forman microdominios cristalinos, la formación es más eficiente cuando la nanosílice tiene recubrimiento de silano, porque aumenta la compatibilidad química con las cadenas poliméricas y se incrementa la capacidad de ordenamiento molecular, aquí toma lugar la formación de la fase-β [35]. Cuando se usa nanosílice húmeda en el copolímero PP-PE, también existe un ordenamiento molecular y la formación de zonas cristalinas, pero en este caso el fenómeno es debido a las fuerzas de repulsión por hidrofobicidad, es decir, las moléculas de agua actúan como barrera física que restringe la movilidad de las cadenas poliméricas forzándolas a formar zonas cristalinas. Estas interacciones son más débiles y se refleja en un menor grado de cristalización, aunque se forman ligeramente antes que en las películas secas. Esto se confirma con las bajas entalpías de fusión para estos nanocompuestos.

En la Figura 44 se presenta un esquema de la formación de las zonas cristalinas en el copolímero PP-PE con nanoaditivos de sílice. De lado izquierdo (a) se presentan unas aglomeraciones de nanosílice rodeadas con agua y aquí las cadenas poliméricas se acomodan en las interfases por las fuerzas de repulsión. En la imagen de la derecha (b) se observan nanopartículas de sílice secas con algunos agentes de acoplamiento a partir de los cuales se ordenan las cadenas poliméricas formando microdominios cristalinos.

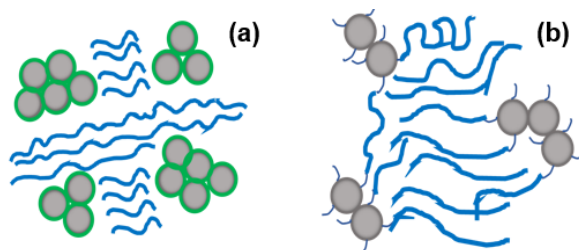


Figura 44. Formación cristalina con nanopartículas húmedas (a) y secas (b)

8.3.4 Resultados TGA

La estabilidad térmica y térmica-oxidativa de las películas con nanosílice fueron estudiadas con análisis termogravimétrico, TGA. La Figura 45 presenta los resultados en atmósfera inerte de nitrógeno y la Figura 46 muestra las mediciones en presencia de oxígeno. En ambos casos todas las muestras de las películas nanocompuestas mostraron mayor estabilidad térmica que el copolímero puro.

En los resultados de TGA en atmósfera de nitrógeno de la Figura 45a, todas las películas con nanosílice presentan mayor resistencia térmica comparado con la referencia y todas las muestras se descomponen en una sola etapa demostrando una misma naturaleza química. En el caso de las películas con nanopartículas secas se observan diferentes desplazamientos de la resistencia térmica entre los tres tipos de nanosílice; la película NCP sin recubrimiento presenta la menor resistencia mientras la muestra con recubrimiento DDS manifiesta la mayor resistencia térmica. Esto comprueba que la influencia de los recubrimientos en la nanosílice y que su mejor incorporación en la matriz polimérica influye en el comportamiento térmico de las

películas. En contraste, las muestras del método húmedo presentan prácticamente el mismo termograma, no se detectan diferencias en el desempeño térmico de la sílice con recubrimiento y sin recubrimiento, confirmando que la presencia de agua inhibe la funcionalidad de los recubrimientos de silano.

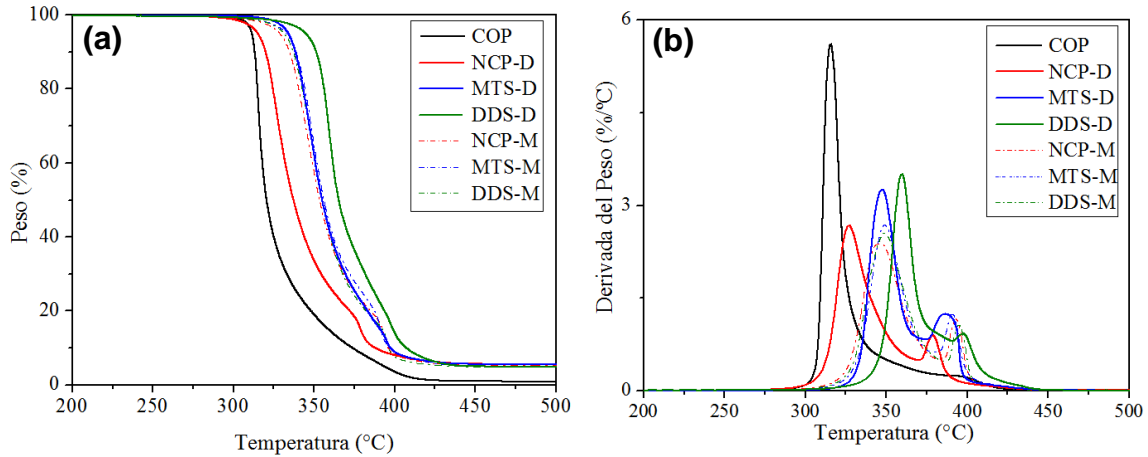


Figura 45. Resultados TGA (a) y DTG (b) en atmósfera de nitrógeno.

La Figura 45b presenta las derivadas de la pérdida en peso de la prueba TGA. Las curvas de todas las películas nanocompuestas presentan dos máximos, aquí también se puede observar el desplazamiento del pico máximo principal entre las tres muestras de nanocompuestos con sílice seca, evidenciando las diferencias que cada tipo de nanosílice ofrece en la resistencia térmica, mientras las películas con nanosílice húmeda presentan prácticamente la misma curva. Respecto a la segunda curva máxima se ha reportado que se genera porque al inicio del proceso de degradación se forma una capa que actúa como aislante térmico y como barrera difusiva para los productos de la descomposición [56]. Los impedimentos en la difusión pueden ser sobre los elementos volátiles que escapan más lentamente a causa de la barrera, mientras otros compuestos de descomposición pueden ser absorbidos en la superficie de las nanopartículas. Ambos mecanismos ocasionan que la velocidad de pérdida en peso disminuya. Durante el incremento de temperatura, estos compuestos absorbidos reaccionan y continúa la descomposición [57], [58].

Los resultados de TGA en presencia de oxígeno se presentan en la Figura 46, se observa de igual modo que la estabilidad mejoró con la incorporación de las nanopartículas, aunque las películas con nanosílice seca comienzan su proceso de pérdida de peso antes que la referencia (COP). En general, la presencia de oxígeno acelera el proceso de descomposición de las muestras anticipándose casi 70 °C en comparación con la atmosfera de nitrógeno, esto se debe a que la reacción de peroxidación degrada más rápidamente el polímero [54].

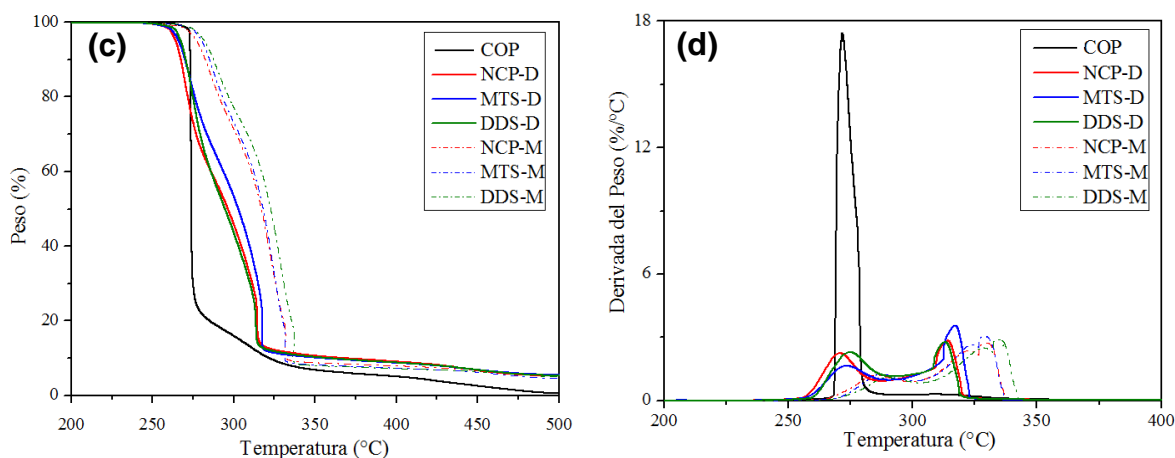


Figura 46. Resultados TGA (a) y DTG (b) en atmósfera de oxígeno.

En la Figura 46a se observa que las películas con nanosílice seca comienzan a descomponerse aproximadamente 14 °C antes que las películas con nanopartículas húmedas y que el copolímero puro. Esta descomposición anticipada se debe por el mayor ordenamiento molecular y a la presencia de la fase cristalina β que se forma en la superficie de las nanopartículas secas, que tiene una estructura cristalina menos estables y su proceso de degradación es más rápido. También se alcanza a observar un ligero desplazamiento entre las muestras de partículas secas, en esta ocasión la película MTS presenta mayor resistencia. En cuanto a las muestras de nanosílice húmeda, al igual que en la prueba de atmósfera de nitrógeno, presentan un comportamiento térmico prácticamente igual entre ellas, sin embargo, en este caso su resistencia térmica es mayor que las películas con sílice seca. Las derivadas de

las curvas de la Figura 46b muestran también dos máximos, pero en este caso el comportamiento es más suave que en la atmosfera de nitrógeno.

Tabla 11. Temperaturas de descomposición.

Película	Nitrógeno			Oxígeno		
	T _{5%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{5%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{50%} (°C)
COP	311.4	314.9	320.6	273.1	273.6	273.9
NCP-D	315.0	324.5	337.2	264.3	271.8	296.4
MTS-D	338.3	348.9	358.7	266.2	276.1	302.8
DDS-D	344.7	356.2	365.3	267.4	274.9	294.6
NCP-M	328.6	340.3	353.2	277.1	290.8	316.8
MTS-M	332.7	344.2	355.9	280.2	293.0	317.9
DDS-M	331.2	342.5	354.7	281.9	296.8	322.5

En la Tabla 11, se presenta un análisis comparativo de las temperaturas a las que cada muestra pierde 5, 20 y 50% de peso, con datos obtenidos de los resultados de TGA en atmosfera de nitrógeno y en oxígeno. De las observaciones que se pueden obtener de esta tabla, la película de copolímero puro tiene una pérdida en peso de 5 a 50% en un lapso de 9.2 °C (de 311.4 a 320.6 °C), mientras que las películas con nanosílice seca con recubrimiento DDS-D y NCP-D pierden el mismo peso en un lapso de temperatura más prolongado 20.6 y 22.2 °C respectivamente. También se identifica mayor resistencia a la temperatura de las películas con nanosílice seca en atmósfera de nitrógeno, ya que su proceso de degradación comienza después que los materiales húmedos, por ejemplo, el 5% de perdida en peso de DDS-M sucede 13.5 °C antes que en DDS-D. En ambiente oxidativo el intervalo de descomposición térmica del copolímero puro es de 0.8 °C, mientras que para las películas con aditivos secos requiere un lapso promedio de 32 °C y 39.4 °C para las películas con nanosílice

húmeda, esto comprueba que la nanosílice aumenta la resistencia térmica del copolímero PP-PE.

A partir de los resultados de TGA también se comprobó que todas las muestras con nanoaditivo presentaron un residuo al final de la prueba muy cercano a 5%, ver Tabla 12. Esto coincide con el 5% de carga de nanosílice que se utilizó en la fase experimental, demostrando que el método de mezclado utilizado ha sido eficiente en la dispersión de nanopartículas de sílice en el copolímero PP-PE.

Tabla 12. Porcentaje en peso de residuo en TGA.

	M _m	D _m
COP	0.0%	0.0%
NCP	4.8%	4.7%
MTS	5.5%	4.6%
DDS	4.6%	5.1%

8.3.5 Resultados Ruptura Dieléctrica

El comportamiento dieléctrico de los polímeros nanocompuestos es influenciado por varios factores como la compatibilidad dieléctrica entre la matriz polimérica y el aditivo, la funcionalización de la nanopartícula, la cantidad de aditivo, morfología, orientación del aditivo, grado de dispersión y procesamiento del material [37].

En la Figura 47 se presentan los resultados de ruptura dieléctrica para las películas nanocompuestas y la muestra de referencia. Las películas con nanosílice seca (D_m) presentan mayor estabilidad entre sí, con valores muy cercanos al copolímero puro. Las películas con nanopartículas húmedas (M_m), presentaron resultados menores a la referencia y con un comportamiento variable. La diferencia de resistencia dieléctrica entre muestras húmedas y secas está relacionada por la presencia de agua en las nanopartículas, la eficiencia en la distribución de partículas y posibles variaciones en la superficie de las películas del método húmedo que pueden presentar surcos o irregularidades que podrían ofrecer menor resistencia

física al paso de la corriente. En el caso de las muestras con humedad, el paso del flujo eléctrico es facilitado por la formación de una red de percolación de agua, que son rutas que forman las moléculas de agua cuando son estresadas por un campo electromagnético [59]. Esto se comprueba con el resultado más bajo de resistencia dieléctrica que presenta la película con nanosílice húmeda sin recubrimiento (NCP-M), la cual retiene más humedad y presenta mayor aglomeración.

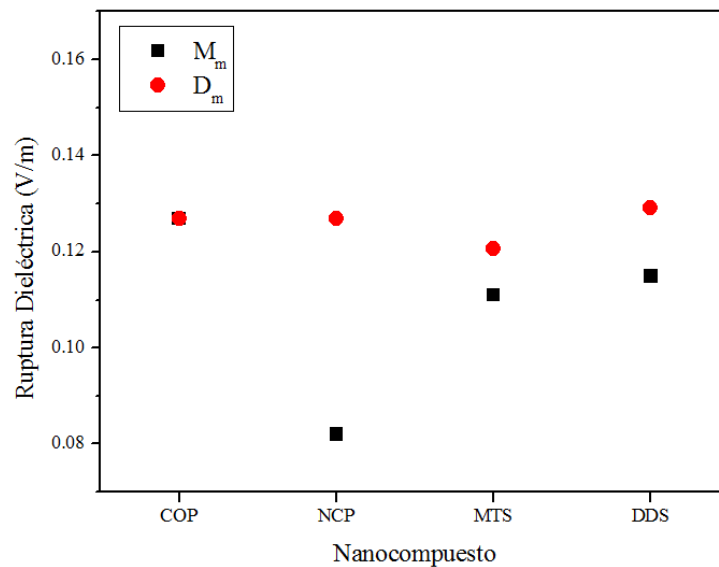


Figura 47. Resultados de resistencia a la ruptura dieléctrica.

En general, no se observó una buena compatibilidad dieléctrica entre los tres tipos nanosílice y el copolímero PP-PE, bajo los métodos de preparación propuestos. La resistencia dieléctrica es altamente sensible a la humedad y cuando se usan partículas secas no hay una influencia notable en la mejora a la resistencia dieléctrica, ante la dificultad de usar sílice 100% libre de agua. Para tener información más completa sería necesario hacer pruebas variando los porcentajes de carga, usando otros recubrimientos y corriendo pruebas eléctricas complementarias.

8.4 Resultados de pruebas de envejecimiento acelerado

8.4.1 Cámara de luz ultravioleta

Las películas de prueba fueron sometidas a envejecimiento acelerado usando una cámara de luz ultravioleta a condiciones de humedad y temperatura según la norma ASTM G154 [46]. Después del tiempo de exposición se verificó el avance en la degradación de las películas mediante inspección visual, FTIR, pruebas mecánicas y microscopía de fuerza atómica (AFM).



Figura 48. Películas después de radiación UV por 100 horas.

En la primera prueba las películas fueron expuestas por 200 horas en la cámara UV, sin embargo, a este tiempo todas las películas resultaron altamente degradadas a excepción de la de copolímero puro que presentó menor degradación. La siguiente prueba fue a 100 horas de radiación UV, en la Figura 48 se puede observar el resultado de estas muestras. Las películas con nanopartículas húmedas (MTS-M y DDS-M) y la de nanosílice seca sin recubrimiento (NCP-D) mostraron un alto nivel de degradación, en la imagen se observa todas estas películas con quebraduras. Pero en las muestras secas con recubrimiento (MTS-D y DDS-D) se presentó una situación especial, en la Figura 48 no se observan daños aparentes ni quebraduras, pero al momento de desmontar las películas del portamuestras se comprobó que también

estaban altamente degradadas y se desmoronaban al tacto. En esta misma acción de desmontaje de muestras se comprobó que las películas de referencia (COP) no presentaban degradación a 100 horas de exposición UV.

Posteriormente se corrieron pruebas de envejecimiento a tiempos de exposición más cortos buscando obtener un avance parcial de la degradación para realizar evaluaciones de resistencia mecánica de las películas. Primero se realizó la prueba a 50 horas, pero las muestras aún presentaron un grado de degradación avanzado y finalmente se estableció el tiempo de prueba a 35 horas donde visualmente no se percibían daños ni degradación en las películas de prueba. En la Tabla 13 se hace un resumen de los resultados de la inspección visual de la prueba de cámara UV.

Tabla 13. Comparación de resultados visuales de prueba UV.

Película	Nivel de degradación por horas de exposición a luz UV			
	200 h	100 h	50 h	35 h
COP	bajo	no	no	no
NCP-D	alto	alto	alto	medio
MTS-D	alto	alto	alto	medio
DDS-D	alto	alto	medio	bajo
NCP-M	alto	alto	medio	bajo
MTS-M	alto	alto	medio	bajo
DDS-M	alto	alto	medio	bajo

Los resultados visuales de la prueba de envejecimiento acelerado mostraron una diferencia importante: las películas con nanopartículas exhiben una degradación mayor en todos los tiempos de exposición comparado con las películas de copolímero puro y se degradan en promedio 4 veces más rápido. También se observaron diferencias entre películas fabricadas con nanosílice húmeda contra las del método seco con recubrimiento, siendo éstas últimas las que presentaron un patrón de

degradación más uniforme. En ellas la fotooxidación inicia su proceso en las secciones desordenadas entre un dominio cristalino y uno amorfo, mientras que en las películas con nanosílice húmeda sucede en las interfaces entre nanopartículas y cadenas poliméricas. El orden en la degradación concuerda con la mejor distribución de las nanopartículas secas que permiten que los recubrimientos funcionen como agentes de nucleación para generar zonas cristalinas.

8.4.2 FTIR de las películas antes y después de envejecimiento

Las películas nanocompuestas incluyendo el copolímero puro fueron analizadas por FTIR para obtener la referencia inicial de las muestras antes de ser sometidas a la prueba de luz UV. Los resultados de FTIR de todas las películas se muestra en la Figura 49. El resumen de los picos encontrados en estos espectrogramas está en la Tabla 14, confirmando que son las mismas bandas que se presentan normalmente en el polipropileno y polietileno. Además, los espectrogramas de las películas nanocompuestas presentan las tres principales bandas de absorción características del óxido de silicio localizadas en las posiciones 1080, 800 y 450 cm^{-1} .

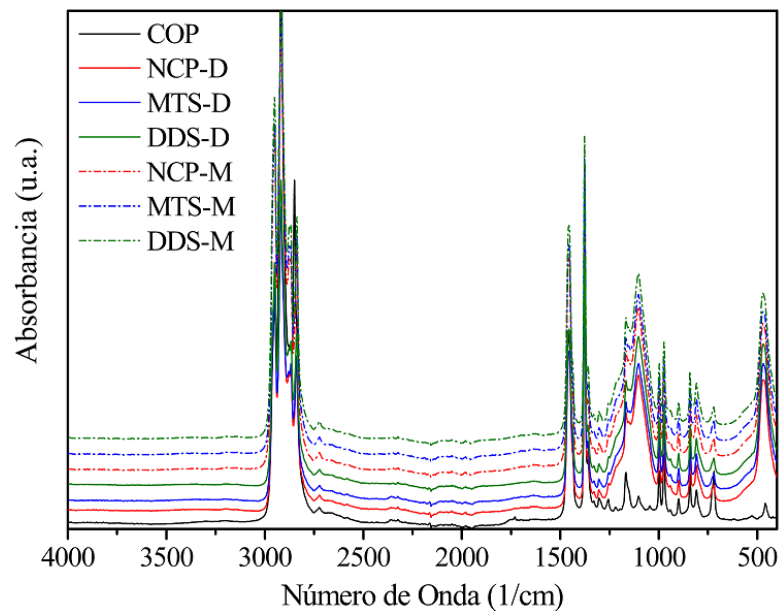


Figura 49. FTIR a las 0 horas de prueba UV.

Todas las películas que fueron sometidas a la prueba de envejecimiento por radiación UV se analizaron posteriormente con la técnica FTIR con el objetivo de determinar el avance de su degradación con respecto al tiempo de exposición. En esta técnica se examina la presencia e intensidad de las bandas de los compuestos carbonilos e hidroxilos en los espectrogramas de las muestras, que corresponden a los productos de la fotoxidación y la degradación térmica del polipropileno - polietileno y se localizan en las regiones $1900-1500\text{ cm}^{-1}$ y $3800-3100\text{ cm}^{-1}$ respectivamente [50].

Tabla 14. Resultados FTIR de películas antes de prueba UV.

Polipropileno		Polietileno	
No. onda (cm^{-1})	Asignación	No. onda (cm^{-1})	Asignación
2950	Estiramiento asimétrico de metilo		
2918	Estiramiento asimétrico de metileno	2918	Estiramiento asimétrico de metileno
2868	Estiramiento, metilo		
2839	Estiramiento, metilo	2845	Estiramiento metileno
1456	Doblamiento simétrico de metilo	1467	Doblamiento de metileno
1377	Doblamiento simétrico de metileno	1377	Doblamiento simétrico de metileno
1169	Aleteo metileno, Balanceo de metilo		
999	Balanceo metilo		
974	Estiramiento C-C, Balanceo metilo		
843	Balanceo metilo y metileno		
812	Estiramiento C-C	717	Metileno, balanceo

En los espectrogramas de la Figura 50, se observa que después de 50 horas de exposición UV surge de un pico en la banda 1720 cm^{-1} que es indicativo del grupo carbonilo. También se observa una loma muy pequeña en la zona del número de onda 3400 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroperóxido e hidroxilo. Continuando con el proceso de envejecimiento por radiación UV, en la Figura 51 y en la Figura 52, se presentan los espectrogramas resultantes de las muestras después de 100 y 200 horas de exposición respectivamente. Aquí se distingue claramente un aumento de la intensidad de ambos picos carbonilo e hidroxilo a medida que aumenta el tiempo

de exposición de las películas, no obstante, el efecto es más claro en la banda de carbonilos cuyo incremento confirma el avance de la fotooxidación.

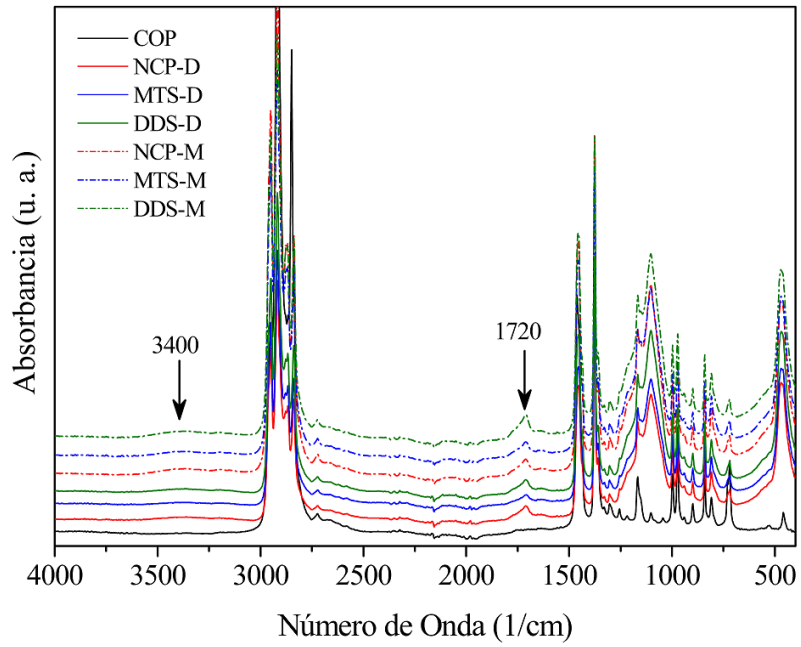


Figura 50. FTIR a las 50 horas de prueba UV.

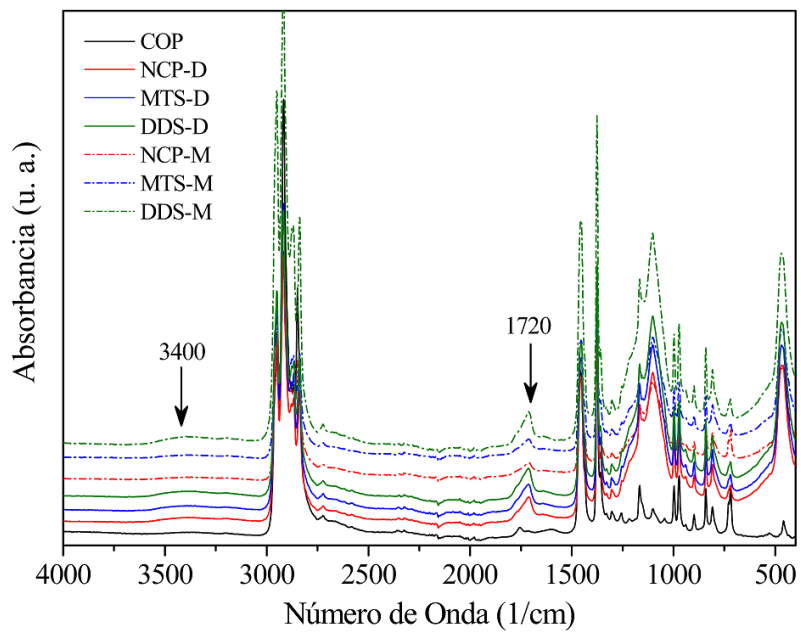


Figura 51. FTIR a las 100 horas de prueba UV.

Para comparar los niveles de degradación máxima entre las diferentes películas de prueba, se colectaron los valores de intensidad de los picos carbonilo e hidroxilo (3400 cm^{-1} y 1720 cm^{-1}) de los espectros FTIR antes y al final de la prueba de envejecimiento, es decir a 0 y 200 horas de exposición UV. En la Tabla 15 se presenta el resumen numérico de las intensidades, así como su porcentaje de incremento. A primera instancia se observa que las películas con nanopartículas húmedas presentan mayor degradación que las películas del método seco.

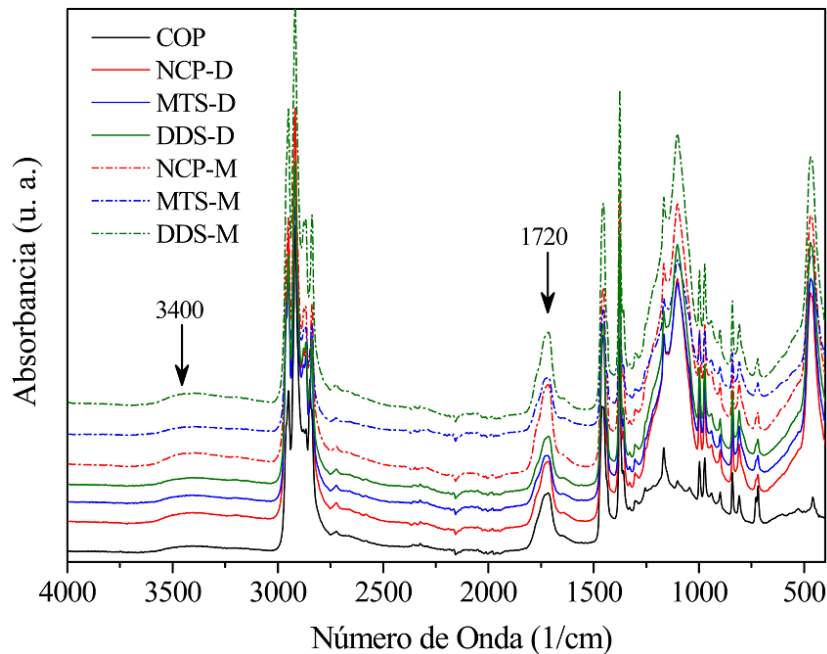


Figura 52. FTIR a las 200 horas de prueba UV.

Para ver con más detalle el patrón de avance de la degradación se calculó el índice de carbonilos para todos los tiempos de exposición: 0, 35, 50, 100 y 200 horas. Los resultados se presentan en la Figura 53. El índice de carbonilo aumentó con el tiempo de exposición más rápidamente en las películas con nanosílice que en el copolímero puro. Este resultado está en línea con el trabajo realizado por Li y col. [60] y Lu y col. [2]. Los autores mencionan que la nanosílice fumada con y sin recubrimiento de metacriloxipropil-trimetoxi silano (MTS) acelera la degradación del polipropileno isotáctico. No se encontró en la literatura información relacionada con

el efecto del dimetoxi-difenil silano (DDS) en la velocidad de fotooxidación del polipropileno, sin embargo, este trabajo demuestra que este agente de recubrimiento también promueve la degradación del copolímero PP-PE bajo radiación UV.

Tabla 15. Intensidad de carbonilo e hidroxilo antes y después de prueba UV.

Película	Intensidad de banda a 3400 cm ⁻¹			Intensidad de banda a 1720 cm ⁻¹		
	0 h	200 h	Incremento (%)	0 h	200 h	Incremento (%)
COP	0.0041	0.015	266.0	0.0046	0.036	658.8
NCP-D	0.0093	0.014	46.2	0.0100	0.034	237.0
MTS-D	0.0089	0.013	41.5	0.0100	0.028	181.1
DDS-D	0.0087	0.013	54.4	0.0095	0.030	216.5
NCP-M	0.0046	0.017	276.4	0.0051	0.044	766.3
MTS-M	0.0042	0.012	193.4	0.0050	0.032	542.3
DDS-M	0.0043	0.019	333.3	0.0050	0.042	749.1

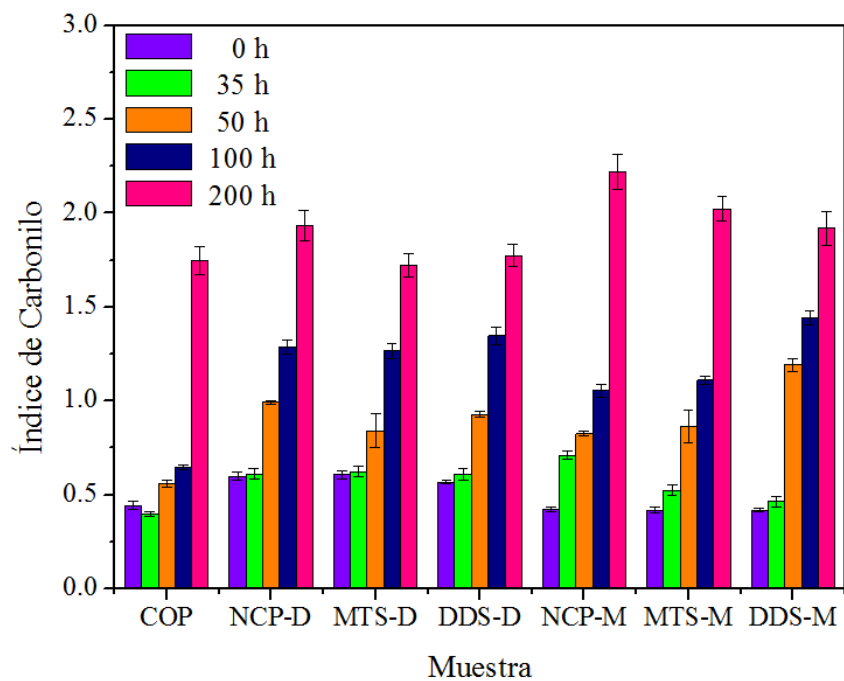


Figura 53. Resultados de índice de carbonilo.

Las diferencias entre la fotooxidación de películas secas y húmedas no son fáciles de encontrar mediante los resultados de índice de carbonilo, ya que no hay una evidencia clara que demuestre que película realmente se degrada más. Rouillon y col. [61] mencionaron que aún y cuando el índice de carbonilo es un indicador ampliamente usado para determinar el grado de oxidación del polipropileno, muchas veces es impreciso en las primeras etapas de la degradación. Por esta razón se deben utilizar otras técnicas para recolectar más información que ayude a corroborar el nivel de degradación.

8.4.3 Pruebas mecánicas después de envejecimiento

Se realizaron pruebas mecánicas de tensión sobre las películas con 35 horas de exposición en cámara de radiación UV, así como sobre películas sin envejecimiento. Los resultados de esfuerzo a la ruptura y módulo de Young para los dos grupos de muestras se presentan en la Figura 54. En general, con la adición de nanosílice las películas se hicieron más rígidas, las pruebas mecánicas antes de envejecimiento muestran que la elongación en todas las muestras es inferior al copolímero puro, siendo ligeramente más baja para las muestras secas sin recubrimiento (NCP-D) y con una reducción más considerable en la película con nanosílice seca con recubrimiento (MTS-D).

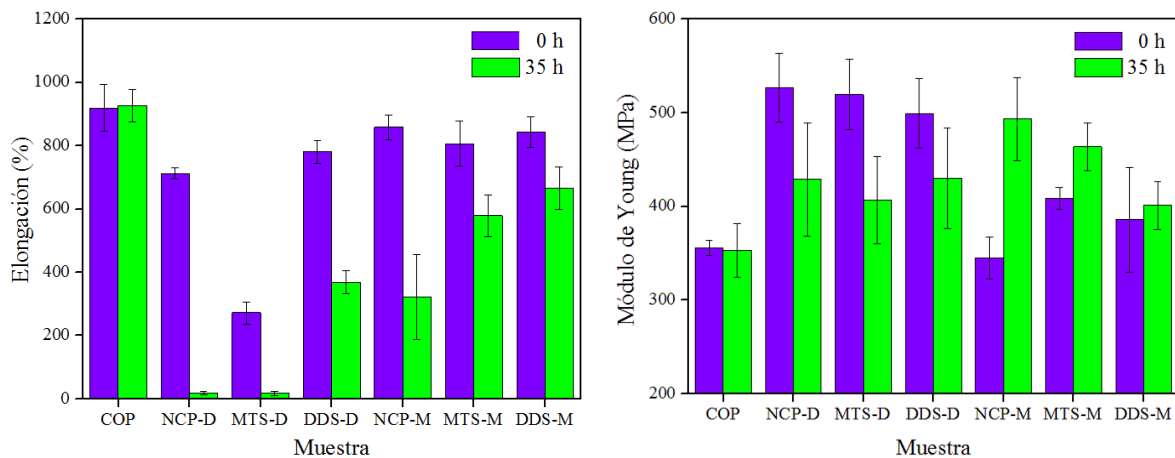


Figura 54. Resultados de elongación y módulo de Young.

En el módulo de Young las películas secas tienen un incremento cercano a 40% por la incorporación de nanoaditivos, mientras en las películas con humedad solo incrementa ligeramente alrededor de 6%. Este comportamiento está relacionado con la cristalinidad que generan las nanopartículas secas, que incrementa la rigidez del copolímero, en consecuencia, decrece la elongación y aumenta el módulo de Young, es decir la película se vuelve más resistente pero menos flexible. En cambio, en las películas con nanosílice húmeda, que tienen menor cristalinidad, la presencia de agua produce un efecto plastificante en el copolímero que ayuda a mantener las propiedades mecánicas a un nivel mayor o similar al copolímero puro.

En los resultados de las pruebas mecánicas después de 35 horas de exposición a radiación UV, las muestras con nanosílice seca NCP-D y MTS-D perdieron por completo de su capacidad de elongación en comparación con la película de referencia (COP) cuyo comportamiento mecánico permanece sin afectación. Las películas con nanosílice seca con recubrimiento DDS-D y NCP-M disminuyeron más del 50% de su capacidad de elongación, mientras las muestras del método húmedo MTS-M y DDS-M solo presentan aproximadamente 20% de pérdida. En los resultados del módulo de Young después de la prueba UV, las películas con nanopartículas secas decrecieron su módulo alrededor de 20%, mientras que las muestras de nanosílice húmeda han incrementado su módulo en todos los casos con respecto a sus referencias sin envejecimiento. Los resultados indican que a este tiempo de exposición a luz UV, las películas del método seco ya se encuentran degradadas al presentar una caída superior al 50% en sus propiedades mecánicas, entre estas muestras la nanosílice con recubrimiento DDS-D exhibe un poco más de resistencia. En cambio, las películas húmedas presentan mayor sostenimiento de sus propiedades mecánicas en este tiempo de exposición UV, esto está relacionado con la mencionada formación de un efecto plastificantes en el copolímero a partir de la humedad presente en la nanosílice. Las nanopartículas de sílice secas distribuidas en las películas producen los puntos de ruptura en la prueba de radiación UV y posteriormente se convierten en los puntos de falla durante las pruebas mecánicas.

8.4.4 Resultados de AFM

Las películas sometidas a la prueba de radiación UV también se caracterizaron posteriormente con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para analizar la topografía de sus superficies y verificar el modo de desgaste. Se escanearon áreas de 50 x 50 μm de cada una de las películas con diferentes tiempos de exposición de 0, 50 y 200 horas. Las imágenes que se presentan a continuación pertenecen a las películas con nanosílice sin recubrimiento; de lado izquierdo las muestras del proceso húmedo (NCP-M) y de lado derecho las de proceso seco (NCP-D).

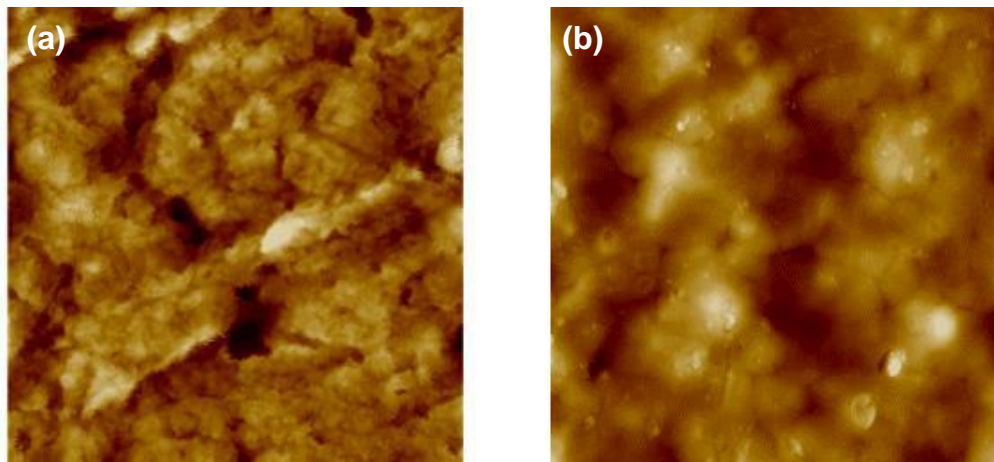


Figura 55. Imágenes AFM a 0 horas de exposición UV; a) NCP-M, b) NCP-D.

En la Figura 55 se presentan las imágenes de AFM de las películas antes de la prueba UV, se puede observar que las películas fabricadas por el método húmedo presentan una superficie con mayor rugosidad con formaciones de surcos y huecos, mientras la película seca la superficie es más uniforme y se alcanza a observar una formación de regiones en forma de papas, las cuales están compuestas por dominios cristalinos y mesomorfos [62].

Cuando aumenta el tiempo de exposición en luz UV, se presentan diferentes patrones de degradación del copolímero entre las muestras de nanosílice seca y húmeda. En la Figura 56 se muestra la imagen de AFM a 50 horas de exposición UV y en la Figura 57 con 200 horas. Se observa que en las películas con nanosílice

húmeda se incrementa la cantidad y profundidad de los surcos y huecos, mientras en las películas secas se presenta un patrón de desgaste o exfoliación de la superficie que posteriormente resulta en la generación de agujeros en las películas.

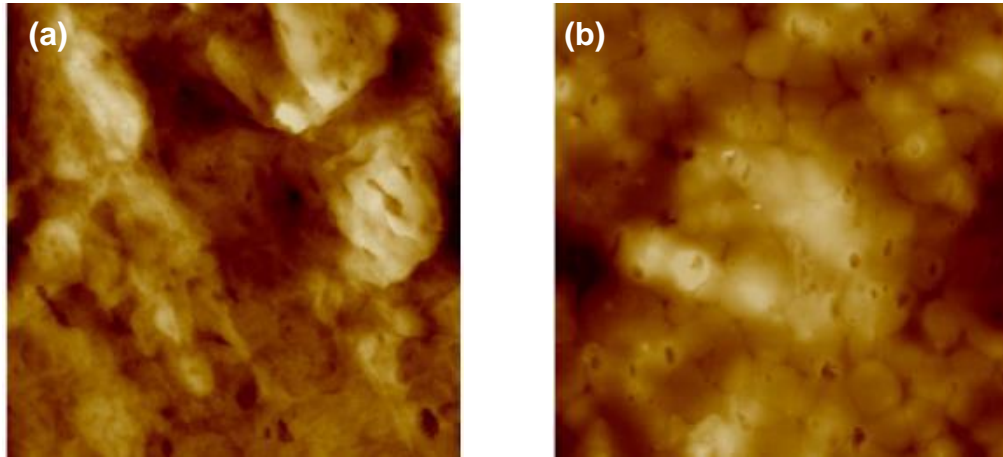


Figura 56. Imágenes AFM a 50 horas de exposición UV; a) NCP-M, b) NCP-D.

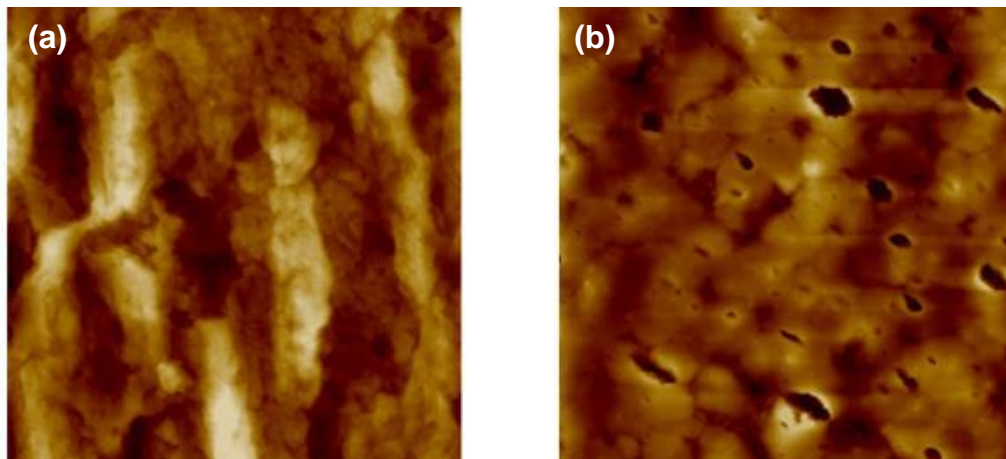


Figura 57. Imágenes AFM a 200 horas de exposición UV; a) NCP-M, b) NCP-D.

Con los resultados de la prueba AFM es complicado determinar de cual tipo de película presenta mayor degradación, pero si se pueden distinguir diferencias en el modo de degradación y relacionarlos con la funcionalidad de los diferentes tipos de nanosílice en el copolímero. En este caso, se confirma que la degradación es más ordenada en las películas fabricadas con nanoaditivos secos que en las películas

húmedas, esto se debe a que las reacciones de fotooxidación se llevaran a cabo preferentemente en las zonas con mayor desorden, es decir en las zonas amorfas. En las películas húmedas hay mayor cantidad de zonas amorfas con una distribución heterogénea generada por las fuerzas de repulsión de las moléculas de agua y por la misma superficie rugosa que se obtiene desde su extrusión, en tanto que, en las películas secas, las zonas amorfas se encuentran mejor distribuidas alrededor de las microrregiones cristalinas que se forman en toda la película entre las nanopartículas y cadenas poliméricas, la degradación se focaliza justamente en las interfases de un dominio cristalino y uno amorfo; son los poros que se observan en las imágenes [63].

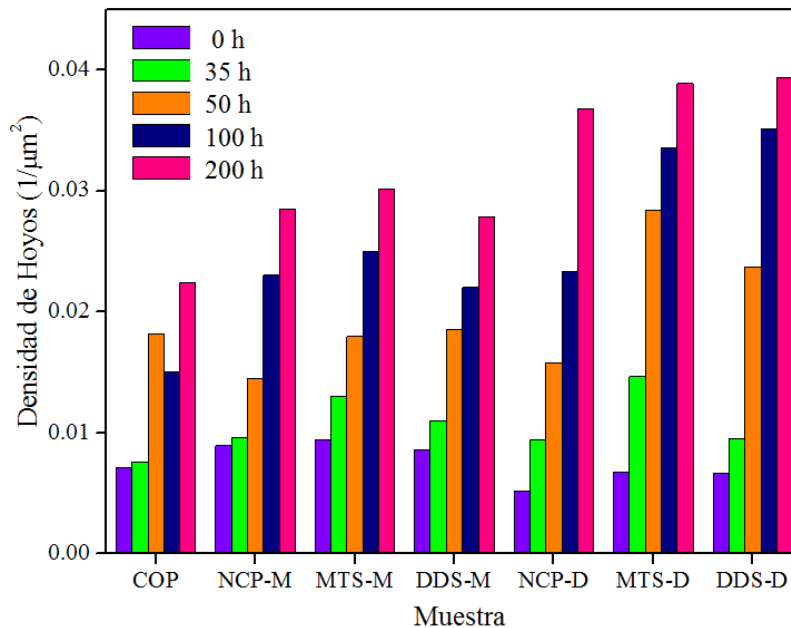


Figura 58. Densidad de hoyos de las imágenes de AFM.

La Figura 58 se presenta un resumen de los cálculos de la densidad de los hoyos cuyos valores fueron determinados contando el número de hoyos por área escaneada ($2500 \mu\text{m}^2$) de las imágenes de AFM de cada una de las muestras de prueba. Es evidente el incremento de densidad de hoyos para todas las muestras durante el avance del envejecimiento por radiación UV. Las muestras con nanopartículas secas (NCP-D, MTS-D y DDS-D) presentan mayor densidad de hoyos al final de la prueba

(100 y 200 horas), sin embargo, las muestras con nanosílice húmeda al principio de la prueba presentan mayor densidad de hoyos que las películas del método seco, esto se debe a que la presencia de los surcos presentes en las muestras húmedas hace difícil de distinguir entre pequeños surcos u hoyos grandes.

En la Figura 59 se presentan los resultados de área superficial de todas las muestras, esta información se obtuvo de la suma de las áreas de todas las asperezas que cubren la superficie analizada de las imágenes de AFM. A partir de esta definición, la gráfica de barras de la Figura 59, tiene como origen un área de $2500 \mu\text{m}^2$, que correspondería a una superficie totalmente plana. Las muestras con la menor área superficial fueron las películas con nanopartículas secas. Ellas presentaron las superficies más regulares (2550 a $2600 \mu\text{m}^2$), con el envejecimiento, sus áreas superficiales incrementaron como resultado de la generación de hoyos. En contraste, el polímero puro (COP) presentó inicialmente una superficie irregular que se hizo más plana con el envejecimiento (2800 a $2670 \mu\text{m}^2$). En las películas con nanosílice húmeda no se observa una tendencia clara de desgaste durante el envejecimiento por la alta variación y rugosidad de sus áreas superficiales.

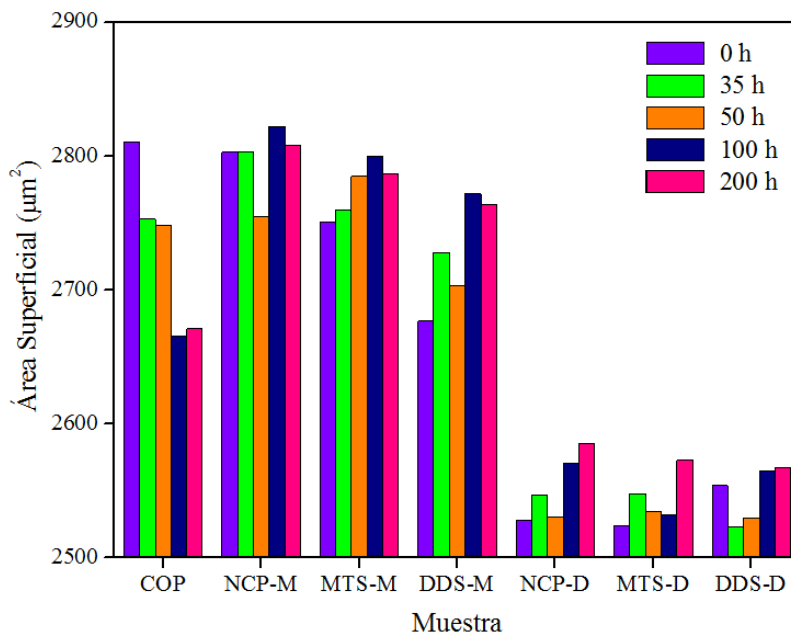


Figura 59. Área superficial de las películas.

A partir de la observación de los resultados de densidad de hoyos y área superficial se confirma la presencia de dos patrones diferentes de degradación. El polímero puro presenta el primer patrón con una degradación en forma de capas. En las películas nanocompuestas se pierde masa, que sería el segundo patrón de degradación, en el cual la fotooxidación sucede en puntos específicos generando hoyos o poros por el efecto de nucleación de los nanoaditivos y la generación de zonas cristalinas y amorfas que esto implica. Este segundo patrón es más ordenado y evidente en las muestras con nanopartículas secas porque tienen mejor incorporación y distribución lo que genera superficies más suaves.

Otros trabajos relacionados con el envejecimiento de polímeros polipropileno y polietileno han mostrado la existencia de diferentes patrones de foto-degradación. En el caso de Castillo y col. [64] encontraron que el PE con nanopartículas de dióxido de titanio se degrada por erosión. Por otro lado, Zapata-Tello y col. [65] reportaron que el PE con nanopartículas de TiO_2 presenta cuarteaduras durante el envejecimiento por radiación UV. Juliene y col. [66] indicaron que el PE y PP pueden presentar diferentes patrones de degradación que dependen de la cristalinidad del material. Todos estos resultados están en línea con lo que se ha observado en el presente trabajo, donde las combinaciones entre copolímero y nanosílice con diferentes condiciones superficiales generan varios mecanismos de degradación debido a la diferencia en su cristalinidad y por la influencia del agua absorbida en la superficie de las nanopartículas.

9 Conclusiones

El desarrollo de polímeros nanocompuestos es un medio atractivo para mejorar sus propiedades fisicoquímicas, por tal razón se han realizado hasta la fecha un número importante de investigaciones incorporando múltiples aditivos en diferentes tipos de polímeros con resultados exitosos en muchos de los casos. No obstante, es fundamental fomentar el desarrollo tecnológico de estos compuestos a través de experimentaciones a mayor escala y transferir el conocimiento conseguido a nivel laboratorio. El verdadero proceso de innovación se alcanza cuando se conjuga el conocimiento científico y tecnológico para desarrollar nuevos productos para beneficio del ser humano.

En este estudio, se trabajó en la incorporación de sílice nanométrica en películas *cast* de copolímero polipropileno-polietileno, los cuales son materiales de uso común con amplio conocimiento técnico y se plantea una aplicación real para explorar alternativas de factibilidad. Se utilizó nanosílice seca y húmeda con tres variantes: dos con agentes de acoplamiento silano y una sin recubrimiento, fabricando en total siete películas diferentes incluyendo la referencia de copolímero puro. Con la ayuda de una planta piloto se diseñó una técnica de mezclado y fabricación de películas que demostró ser efectiva en la dispersión de nanosílice. En este documento se describen los parámetros de fabricación y las variables más importantes que influyen en el proceso; desde la selección del extrusor, perfil de extrusión y diseño de husillos, así como las condiciones de procesamiento de película *cast* para obtener las propiedades físicas y mecánicas adecuadas. Esta información pretende ser una propuesta base para usar volúmenes mayores e incrementar las posibilidades de éxito en la fabricación de películas nanocompuestas con características químicas y físicas superiores.

Al utilizar dióxido de silicio como aditivo de poliolefinas surge la limitación de incompatibilidad por su naturaleza higroscópica y la hidrofobicidad de los polímeros. Como sabemos, el agua es absorbida naturalmente en su superficie y se ha considerado un contaminante cuando la sílice se usa como aditivo de los polímeros.

En este trabajo se demuestra que el agua influye en la modificación de algunas propiedades del copolímero y que podría favorecer ciertas aplicaciones.

Con las micrografías de SEM se comprobó una menor dispersión y la formación de aglomeraciones cuando la nanosílice está húmeda. Los resultados de las pruebas de caracterización confirmaron que el agua inhibe la funcionalidad de los recubrimientos en las nanopartículas de sílice. La humedad también altera las propiedades viscoelásticas del polímero y afecta en el control del proceso de extrusión por la generación de vapor de agua al momento de la fusión de la resina. Este fenómeno produjo películas con superficie rugosa. En contraste, cuando se usó nanosílice seca, la distribución de partículas fue más homogénea y durante la extrusión la fluidez fue mejor que el copolímero puro favoreciendo la formación de películas con superficie más suave y uniforme.

La estabilidad térmica y térmica-oxidativa del copolímero polipropileno-polietileno mejora con la incorporación de nanosílice; la temperatura de cristalización incrementó en 7 °C, mientras la estabilidad térmica presentó una mejora de hasta 27 °C. Sorpresivamente una mayor estabilidad termo-oxidativa fue observada en películas con nanosílice húmeda degradándose hasta 41°C arriba del copolímero puro y hasta 20 °C más que la película con nanoaditivo seco. Durante la descomposición térmica se observó un efecto de barrera de difusión generado por la sílice que absorbe momentáneamente los elementos volátiles.

En las propiedades mecánicas, las películas preparadas por el método seco presentaron mayor rigidez y resistencia a la tensión debido a la mejor dispersión y compatibilidad química de los recubrimientos que generaron zonas cristalinas, mientras que las películas del método húmedo presentaron mayor elasticidad y esfuerzo a la ruptura ocasionado por el efecto plastificante por la presencia de agua al momento de la fundición del polímero.

Las películas nanocompuestas presentaron baja resistencia a la fotooxidación, la incorporación de nanosílice promueve el rompimiento de enlaces covalentes de las cadenas poliméricas en presencia de radiación UV y genera un material con una capacidad de degradación hasta 4 veces más rápido que el copolímero puro. Este

modo de degradación acelerada, que solo se activa en presencia de luz UV, podría ser una alternativa para la producción de películas poliméricas con menor impacto ecológico. Una propuesta de aplicación es en la industria de películas plásticas para empaque y embalaje de alimentos.

Como trabajo futuro, a partir de la información divulgada en esta tesis, se puede profundizar en aplicaciones específicas de las películas y canalizar las variables de proceso y las condiciones de los materiales hacia el cumplimiento de los requerimientos de dicha aplicación. Se pueden analizar otros aspectos importantes como los efectos de la variación de la concentración o de tamaño de partícula del nanoaditivo para optimizar desempeño final o evaluar otras propiedades de utilidad como permeabilidad, conductividad eléctrica y estática, pruebas de envejecimiento o tiempo de vida útil. También se puede experimentar con películas de otros polímeros como PET, PS, PVC, EVA, PA o hacer combinaciones de nanosílice con otros aditivos que ayuden a cubrir funciones complementarias del producto deseado.

A lo largo de este documento se demostró que es posible el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del copolímero polipropileno-polietileno con nanosílice. Los materiales y los métodos propuestos son opciones viables para buscar un desarrollo a nivel industrial con mayores posibilidades de éxito. El conocimiento de los efectos de las características de los materiales y las variables del proceso ofrecen ventajas importantes para seleccionar la estrategia óptima de fabricación, que va a depender de los requerimientos de uso del producto final. Las posibilidades de aplicación de los nanocompuestos PP-PE con nanosílice son muy amplias, indudablemente la nanotecnología es el segmento de la ciencia que ofrece mayores posibilidades de innovación.

10 Bibliografía

- [1] F. Hussain, M. Hojjati y M. Okamoto, «Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview,» *Journal of Composite Materials*, vol. 40, p. 1511, 2006.
- [2] M. Lu, X. Gao, P. Liu, H. Tang, F. Wang, Z. Ding y M. Yang, «Photo and thermo-oxidative aging of polypropylene filled with surface modified fumed nanosilica,» *Composites Communications*, vol. 3, pp. 51-58, 2017.
- [3] S. Jipa, T. Zaharescu y P. Supaphol, «Thermal stability of isotactic polypropylene modified with calcium carbonate nanoparticles,» *Polymer Bulletin*, vol. 64, nº 8, pp. 783-790, 2010.
- [4] T. Pharm, C. Vu y H. Choi, «Enhanced fracture toughness and mechanical properties of epoxy resin with rice husk-based nano-silica,» *Polymer Science Series A*, vol. 53, nº 3, pp. 437-444, 2017.
- [5] D. Li, J. Zhang, W. Xu y Y. Fu, «Effect of SiO₂/EVA on the mechanical properties, permeability, and residual solvent of polypropylene packaging films,» *Polymer Composites*, vol. 37, nº 1, pp. 101-107, 2016.
- [6] N. Erdem, A. Cireli y U. Erdogan, «Flame retardant behaviors and structural properties of polypropylene/nano-SiO₂ composite textile filaments,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, nº 4, pp. 2085-2091, 2009.
- [7] K. Hu, D. Kulkarni, I. Choi y V. Tsukruk, «Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications,» *Progress in Polymer Science*, vol. 39, nº 11, pp. 1934-1972, 2014.
- [8] L. García-Cerda, R. Chapa-Rodríguez y J. Bonilla-Ríos, «In situ synthesis of iron oxide nanoparticles in a styrene-divinylbenzene copolymer,» *Polymer Bulletin*, vol. 58, nº 5-6, pp. 989-994, 2006.

- [9] T. Tanaka, G. Montanari y R. Mulhaupt, «Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11, nº 5, pp. 763-784, 2004.
- [10] B. Akbari y R. Bagheri, «Influence of compatibilizer and processing conditions on morphology, mechanical properties, and deformation mechanism of PP/clay nanocomposite,» *Journal of Nanomaterials*, nº 810623, pp. 1-8, 2012.
- [11] A. Bouaziz, M. Jaziri, F. Dalmas y V. Massardier, «Nanocomposites of silica reinforced polypropylene: correlation between morphology and properties,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 54, pp. 2187-2196, 2013.
- [12] E. Klueker, J. Faymonville, K. Peter, M. Moeller y C. Hopmann, «Reactive extrusion processing of polypropylene/SiO₂ nanocomposites by in situ synthesis of the nanofillers: experiments and properties,» *Polymer*, vol. 55, nº 21, pp. 5370-5380, 2014.
- [13] F. Zoukrami, N. Haddaoui, C. Vanzeveren, M. Sclavons y J. Devaux, «Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in a polypropylene matrix,» *Polymer International*, vol. 57, nº 5, pp. 756-763, 2008.
- [14] B. Bikiaris, G. Papageorgiou, E. Pavlidou, N. Vouroutzis, P. Palatzoglou y G. Karayannidis, «Preparation by Melt Mixing and Characterization of Isotactic Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites Containing Untreated and Surface-Treated Nanoparticles,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, pp. 2684-2696, 2006.

- [15] K. Chrissafis y D. Bikiaris, «Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers,» *Termochimica Acta*, vol. 523, nº 1-2, pp. 1-24, 2011.
- [16] R. Zanella, «Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño,» *Mindo Nano, UNAM*, vol. 5, nº 1, pp. 69-81, 2012.
- [17] H. Dennis, D. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. White, J. Cho y D. Paul, «Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites,» *Polymer*, vol. 42, pp. 9513-9522, 2001.
- [18] A. Pustak, I. Pucic, M. Denac, I. Svab, J. Pohleven, V. Musil y I. Smit, «Morphology of Polypropylene/Silica Nano- and Microcomposites,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, nº 5, pp. 3099-3106, 2013.
- [19] M. Zhang, M. Rong y W. Ruan, «Chapter 3, Nanoparticles/Polymer Composites: Fabrication and Mechanical Properties,» de *Nano- and micro mechanics of polymer blends and composites*, Munich, Hanser, 2009, pp. 93-140.
- [20] L. Filipovic, «Silicon Dioxide Properties, Filipovic dissertation,» TUWIEN, Vienna University of Technology, Diciembre 2012. [En línea]. Available: <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node26.html>.
- [21] M. Nasser y M. Sadeghzadeh, «Multi-component reaction on free-SiO₂ catalyst: excellent reactivity combined with facile catalyst recovery and recyclability,» *Journal of Chemical Sciences*, vol. 125, nº 3, pp. 537-544, 2013.
- [22] H. El-Didamony, E. El-Faddaly, A. Amer y I. Abazeed, «Original Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes,» *Boletín de la Sociedad Española de Vidrio y Cerámica*, vol. 161, nº XXX, pp. 1-13, 2019.

- [23] T. Pham, T. Bui, T. Truong, T. Hoang, T. Le, V. Duong y Y. Adachi, «Adsorption characteristics of beta-lactam cefixime onto nanosilica fabricated from rice HUSK with surface modification by polyelectrolyte,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 111981, 2020.
- [24] T. Pham, T. Bui, V. Nguyen, T. Bui, T. Tran, Q. Phan and T. Hoang, "Adsorption of polyelectrolyte onto nanosilica synthesized from rice husk: characteristics, mechanisms, and application for antibiotic removal," *Polymers*, vol. 10, no. 2, p. 220, 2018.
- [25] Y. Huang, A. Yamaguchi, T. Phan y M. Kobayashi, «Charging and aggregation behavior of silica particles in the presence of lysozymes,» *Colloid and Polymer Science*, vol. 296, nº 1, pp. 145-155, 2018.
- [26] H. Maddah, «Polypropylene as a promising plastic: a review,» *American Journal of Polymer Science*, vol. 6, nº 1, pp. 1-11, 2016.
- [27] T. Furukawa, H. Sato, Y. Kita, K. Matsukawa, H. Yamaguchi, S. Ochiai, H. Siesler y Y. Ozaki, «Molecular structure crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry,» *Polymer Journal*, vol. 38, nº 11, pp. 1127-1136, 2006.
- [28] R. Geyer, J. Jambeck y K. Lavender Law, «Production, use, and fate of all plastics ever made,» *Science Advances*, vol. 3, nº 7, p. 1700782, 2017.
- [29] INCYTU, «Plástico en los océanos,» Foro Consultivo, Noviembre 2019. [En línea]. Available: https://foroconsultivo.org.mx/INCYTU/documentos/Completa/INCYTU_19-034.pdf.
- [30] INFOBAE, «Cada año ingresan a los océanos más de 13 millones de toneladas de desechos plásticos,» Infobae, 09 Junio 2019. [En línea]. Available: <https://www.infobae.com/america/mexico/2019/06/09/cada-ano->

ingresan-a-los-oceanos-mas-de-13-millones-de-toneladas-de-desechos-plasticos/.

- [31] GESAMP, «Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment,» International Maritime Organization, London, UK, 2015.
- [32] L. Zu, R. Li, L. Jin, H. Lian, Y. Liu y X. Cui, «Preparation and characterization of polypropylene/silica composite particle with interpenetrating network via hot emulsion sol-gel approach,» *Materials International*, vol. 24, nº 1, pp. 42-49, 2014.
- [33] O. Lin, Z. Ishak y H. Akil, «Preparation and properties of nanosilica-filled polypropylene composites with PP-methyl POSS as compatibiliser,» *Materials & Design*, vol. 30, nº 3, pp. 748-751, 2009.
- [34] M. Garcia, G. van Vliet, S. Jain, B. Schrauwen, A. Sarkissov, W. van Zyl y B. Boukamp, «Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties,» *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 6, pp. 169-175, 2004.
- [35] R. Zhou y T. Burkhart, «Polypropylene/SiO₂ nanocomposites filled with different nanosilicas: thermal and mechanical properties, morphology and interphase characterization,» *Journal of Material Science*, vol. 46, nº 5, pp. 1228-1238, 2011.
- [36] B. Tan y N. Thomas, «A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites,» *Journal of Membrane Science*, vol. 514, pp. 595-612, 2016.
- [37] I. Rytöluoto, K. Lahti, M. Karttunen, M. Koponen, S. Virtanen y M. Pettersson, «Large-area dielectric breakdown performance of polymer films– Part II: Interdependence of filler content, processing and breakdown performance in polypropylene-silica nanocomposites,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, nº 4, pp. 2196-2206, 2015.

- [38] W. Lertwimolnun y B. Vergnes, «Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites,» *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, nº 12, pp. 2100-2109, 2007.
- [39] W. Waldman y M. De Paoli, «Thermomechanical degradation of polypropylene, low density polyethylene and their 1:1 blends,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, pp. 301-308, 1998.
- [40] M. Zanetti, G. Camino, P. Reicher y R. Mülhaupt, «Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites,» *Molecular Rapid Communications*, vol. 22, pp. 176-180, 2001.
- [41] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon y S. Besco, «Thermal behavior of compatibilized polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 672-680, 2006.
- [42] J. Chen, M. Yang y S. Zhang, «Immobilization of antioxidant on nanosilica and the aging resistance behavior,» *Composites: Part A*, vol. 42, pp. 471-477, 2011.
- [43] E. Mount, «Chapter 12, Extrusion processes,» de *Applied plastics Engineering Handbook*, Canandaigua, NY, Elsevier, 2017, pp. 217-264.
- [44] C. Martin, «Twin Screw Extruders as Continuous Mixers for Thermal Processing: A Technical and Historical Perspective,» *AAPS PharmSciTech*, vol. 17, pp. 3-19, 2016.
- [45] ASTM, «ASTM D149: Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies,» de *American Society for Testing and Materials*, Westshohocken, 2020.
- [46] ASTM, «G154-12a: Standard practice for operating fluorescent ultraviolet (UV) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials,» de *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 2012.

- [47] M. Rabello y J. White, «The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 56, nº 1, pp. 55-73, 1997.
- [48] M. Obadal, R. Cermak, M. Raab, V. Verney, S. Commereuc y F. Fraisse, «Structure evolution of α -and β -polypropylenes upon UV irradiation: a multiscale comparison,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, nº 3, pp. 532-539, 2005.
- [49] ASTM, «ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting,» de *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 2018.
- [50] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [51] H. Li, C. Wang, Z. Guo, H. Wang, Y. Zhang, R. Hong y Z. Peng, «Effects of Silane Coupling Agents on the Electrical Properties of Silica/Epoxy Nanocomposites,» *In: 2016 IEEE international conference on dielectrics (ICD)*, Vols. %1 de %22, IEEE, pp. 1036-1039, 2016.
- [52] E. Vasant, P. Van Der Voort y K. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [53] K. Lau, A. Vaughan, G. Chen, I. Hosier y A. Holt, «On the dielectric response of silica-based polyethylene nanocomposites,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, nº 9, p. 095303, 2013.
- [54] M. Grala, Z. Bartczak y A. Róžański, «Morphology, thermal and mechanical properties of polypropylene/SiO₂ nanocomposites obtained by reactive blending,» *Journal of Polymer Research*, vol. 23, nº 2, p. 25, 2016.
- [55] K. Iyer y J. Torkelson, «Importance of superior dispersion versus filler surface modification in producing robust polymer nanocomposites: the example of polypropylene/nanosilica hybrids,» *Polymer*, vol. 68, pp. 147-157, 2015.

- [56] H. Zou, S. Wu y J. Shen, «Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications,» *Chemical Reviews*, vol. 108, nº 9, pp. 3893-3957, 2008.
- [57] A. Dorigato, M. D'Amato y A. Pegoretti, «Thermo-mechanical properties of high density polypolyethylene-fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment,» *Journal of Polymer Research*, vol. 19, nº 6, p. 9889, 2012.
- [58] M. Gómez, D. Bracho, I. Palza y R. Quijada, «Effect of morphology on the permeability, mechanical and thermal properties of polypropylene/SiO₂ nanocomposites,» *Polymer International*, vol. 93, nº 1, pp. 1245-1251, 2015.
- [59] I. Hosier, M. Praeger, A. Vaughan y S. Swingler, «The effects of water on the dielectric properties of silicon based composites,» *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 16, nº 2, pp. 169-179, 2016.
- [60] J. Li, R. Yang, J. Yu y Y. Liu, «Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, nº 1, pp. 84-89, 2008.
- [61] C. Rouillon, P. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias y J. Gardette, «Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 128, pp. 200-208, 2016.
- [62] D. Mileva, M. Gahleitner, D. Gloger y D. Tranchida, «Crystal structure: a way to control properties in cast films of polypropylene,» *Polymer Bulletin*, vol. 75, pp. 5587-5598, 2018.
- [63] X. Colom, J. Canavate, J. Sunol, P. Pages, J. Saurina y F. Carrasco, «Natural and artificial aging of polypropylene–polyethylene copolymers,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, nº 10, pp. 1685-1692, 2003.
- [64] B. Castillo-Reyes, Z. Quiñones-Jurado, R. Catarino-Centeno, J. López-Jiménez y E. Pérez, «Relationship between the passivation of TiO₂ particles

and LLDPE photodegradation: a comparison between bulk and surface impacts,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, nº 5, p. 47026, 2019.

- [65] D. Zapata-Tello, V. Escobar-Barrios, J. Gonzalez-Calderon y E. Perez, «Chemical modification of titanium dioxide nanoparticles with dicarboxylic acids to mediate the UV degradation in polyethylene films,» *Polymer Bulletin*, 2019, <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03066-6>.
- [66] F. Julienne, F. Lagrade y N. Delorme, «Influence of the crystalline structure on the fragmentation of weathered polyolefines,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 170, p. 109012, 2019.