



Institución Universitaria

Evaluación de propiedades térmicas de nanocompuestos de matriz poliolefinica con sílices mesoporosas

Lina Marcela Marín Muñoz

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ingeniería

Medellín, Colombia

2016

Evaluación de propiedades térmicas de nanocompuestos de matriz poliolefínica con sílices mesoporosas

Lina Marcela Marín Muñoz

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Gestión Energética Industrial

Director (a):

Inga. Leyla Yamile Jaramillo Zapata, M.Eng

Línea de Investigación:

Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Materiales avanzados y energía

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ingeniería

Medellín, Colombia

2016

(Dedicatoria o lema)

A Dios

Por haberme dado la vida y permitido

Llegar al final de este camino.

A mis padres Gilma y Gabriel

Por su amor y por incentivar me en todos mis emprendimientos,

A mis hermanos Bibiana y Gabriel

Por confiar en mi dándome fuerza y ánimos para continuar,

A Javier por acompañarme a lo largo de este camino,

Por soportarme y apoyarme todo este tiempo

Y a un angelito que está en camino para iluminar la vida de mi familia, la de

Javier y la mía.

Agradecimientos

A la profesora Leyla Jaramillo, director de esta tesis, por su guía a lo largo de estos años, también al profesor Juan Felipe Santa por su asesoría y ánimos en los momentos que necesite, y por haberme dado la oportunidad de integrarme en su grupo de trabajo y poder disponer de los equipos e instalaciones del laboratorio de Polímeros del ITM. Asimismo, agradecer a los profesores Robison Buitrago y Juan Posada por su apoyo.

También me gustaría agradecer a mi gran amiga y compañera de estudio Jenny Ordoñez que siempre estuvo apoyándome desde que emprendimos este camino juntas, por su imprescindible colaboración no sólo en el aspecto personal sino en gran parte del trabajo experimental de esta tesis.

También quiero agradecer al compañero Gabriel Monsalve por su ayuda en el laboratorio de Máquinas y Herramientas del ITM, a Lina Acevedo por colaborarme cuando más lo necesite en el laboratorio.

A mis familiares y amigos que siempre se preocuparon y me apoyaron durante esta larga Jornada sobre todo en la última etapa.

Resumen

Los nanocompuestos poliméricos han mostrado creciente atracción tanto en la academia como en la industria, debido principalmente a que la dispersión de partículas de tamaño nanométrico en el polímero permite modificar propiedades mecánicas y físicas importantes, que permite expandir su gama de usos.

Como aporte en esta área, se desarrolló este proyecto con el propósito de desarrollar nanocompuestos poliolefínicos y nanopartículas sintéticas basadas en sílice, esperando obtener mejores propiedades en el nuevo material polimérico conformado.

Los materiales de sílice mesoporosas han sido de gran importancia debido a sus propiedades térmicas y de bajo costo, propiedades químicas, alta área superficial, buena estabilidad térmica y mesoporos ordenados. En este trabajo, se utilizó sílice mesoporosa (SBA 15) como nanorelleno en polipropileno para obtener nanocompuestos. Las partículas de sílice se sintetizaron mediante los métodos sol-gel e hidrotermal. Las partículas se obtuvieron a partir de un medio ácido utilizando un copolímero de bloque (Pluronic P123) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. La temperatura de reacción para el método de sol-gel y la temperatura de envejecimiento para el método hidrotérmal se modificaron a fin de obtener diferentes morfologías y para identificar el efecto de diferentes nano-materiales estructurados.

Materiales nanoestructurados de sílice sintetizados y matriz de polipropileno (PP) se prepararon por mezclado en fundido usando un reómetro de torque y el porcentaje de la carga de fusión se modificó hasta 5% en peso.

El análisis morfológico de partículas mesoporosas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un espectrómetro de energía dispersiva acoplada (EDS) para llevar a cabo el análisis químico. La estructura fue estudiada por difracción de rayos X (DRX) y la distribución de tamaño de poro, volumen de poro y el área superficial se midió utilizando nitrógeno con isoterma de adsorción-desorción a 77K. Una máquina de ensayo

de tracción se utilizó para medir las propiedades mecánicas y un análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizaron para caracterizar las propiedades térmicas de los materiales compuestos de polímero.

Los resultados mostraron que la morfología de partículas de sílice mesoporosas depende de la síntesis realizada. Partículas SBA-15 obtenidos por el método hidrotermal tienen una mayor área de superficie, volumen de poro y diámetro promedio que las partículas obtenidas por el método sol-gel. El tamaño del diámetro del poro de sílices fue de alrededor de 50 a 70 ° A, y el área de superficie varió entre 285 a 659 m² / g. Las diferencias han mejorado en la mayoría de los casos la estabilidad térmica y el aumento de la temperatura de degradación, al igual que el Modulo de Young.

Estos resultados encontrados, abren la posibilidad de posteriores evaluaciones para el diseño de productos en industrias como la automotriz, de envases para alimentos y productos farmacéuticos, construcción y recubrimientos, etc.

Palabras clave: Sílices mesoporosas, nanocompuestos, sol gel, nanopartículas, Propiedades mecánicas, Propiedades térmicas.

Abstract

Polymeric nanocomposites have shown growing attraction in both academia and industry, mainly because the addition of nanosized materials in a polymer matrix used to modify important mechanical and physical properties, which allows expand its range of uses. As a contribution in this area, this project was developed to obtain a nanocomposite based on synthesized silica nanomaterials and polyolefins, hoping to get better properties in the new polymeric material formed.

Mesoporous silica materials have been of great importance because of their thermal properties, low cost, chemical properties, high surface area, good thermal stability and ordered mesopores. In this work, mesoporous silica (SBA 15) was used as nanofiller in

polypropylene to obtain nanocomposites. The silica particles were synthesized by the sol-gel and hydrothermal methods. The particles were obtained from an acid medium using a block copolymer (Pluronic P123) as structure-directing agent and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source.

The reaction temperature for the sol-gel method and the aging temperature for the hydrothermal method were modified in order to obtain different morphologies and to identify the effect of different structured nano-materials.

Silica nanoparticles synthesized and polypropylene matrix (PP) were prepared by melt mixing using a torque rheometer and the percentage of the filler was modified up to 5% wt. The morphological analysis of mesoporous particles was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a coupled Energy dispersive spectrometer (EDS) to perform chemical analysis.

The structure was studied by X-ray diffraction (XRD) and pore size distribution, pore volume and surface area were measured using nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K. A tensile testing machine was used to measure the mechanical properties and thermogravimetric analysis (TGA) and differential Scanning Calorimetry (DSC) were used to characterize the thermal properties of the polymer composites.

Results showed that the morphology of mesoporous silica particles depends on the synthesis performed. SBA-15 particles obtained by hydrothermal method have a greater surface area, pore volume and average diameter than the particles obtained by the sol-gel method. The diameter pore size of silica was around 50-70 nm, and the surface area varied between 285 and 659 m²/g. The differences improved in most of the cases thermal stability and increased degradation temperature. Young's modulus was also enhanced.

These results open up the possibility for further evaluation to design products in industries such as automotive, food packaging and pharmaceuticals, construction and coatings, etc.

Keywords: Mesoporous silica, nanocomposites, sol gel, nanoparticles, mechanical properties, thermal propertie

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	¡Error! Marcador no definido.
Lista de Símbolos y abreviaturas	¡Error! Marcador no definido.
Introducción	16
1. Estado del arte	20
1.1 Nanocompuestos	20
1.1.1 Matriz de polipropileno	21
1.1.2 Nanocargas	23
1.1.3 Preparación de nanocompuestos	26
1.1.4 Dispersión de las nanopartículas en la matriz	29
1.2 Síntesis de sílices mesoporosas	30
1.2.1 Método sol – gel	30
1.2.2 Método hidrotermal	31
1.3 Caracterización de los nanocompuestos	32
1.4 Efectos de las nanocargas en las propiedades térmicas	36
1.4.1 Efecto en el coeficiente de expansión térmica	37
1.4.2 Efecto en la conductividad térmica	38
1.4.3 Otros efectos en las propiedades	39
2. Planteamiento del problema	40
3. Objetivos	42
3.1 Objetivo General	42
3.2 Objetivos específicos	42
4. Metodología	43
4.1 Materiales	43
4.2 Síntesis de sílices mesoporosas SBA-15	44
4.2.1 Método sol gel	44
4.2.2 Método hidrotermal	45
4.3 Preparación de nanocompuestos	46
4.4 Caracterización de cargas y nanocompuestos	49
4.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	50
4.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	51

4.4.3	Análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	51
4.4.4	Adsorción física de gases (N ₂)	52
4.4.5	Análisis termogravimétrico (TGA).....	52
4.4.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	53
4.4.7	Ensayos mecánicos de tensión	55
5.	Resultados y Discusión	57
5.1	Síntesis y caracterización de sílices mesoporosas	57
5.1.1	Morfología y tamaño de partícula	58
5.1.2	Composición química y estructural.....	66
5.1.3	Estructura del sistema de poros	72
5.1.4	Análisis térmico.....	76
5.2	Evaluación de materiales compuestos.....	78
5.2.1	Propiedades térmicas.....	78
5.2.2	Propiedades mecánicas	86
6.	Conclusiones y recomendaciones.....	92
A.	Anexos	94
	Bibliografía	99

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Unidad monomérica repetitiva del polipropileno (Mu, 2014).	22
Figura 2. Ilustración tipos de materiales a nanoescala (Chrissafis & Bikiaris, 2011).	24
Figura 3. Preparación in situ para preparación de nanocompuestos poliméricos (Para, Qu, Velasco, & Profesor, 2007).	27
Figura 4. Mezclado en disolución para preparación de nanocompuestos poliméricos (Para et al., 2007).	28
Figura 5. Mezclado en fundido para preparación de nanocompuestos poliméricos (Para et al., 2007).	28
Figura 6. Ilustración estados de dispersión en arcillas (Paul & Robeson, 2008).	30
Figura 7. Síntesis SBA-15 por el método Sol gel, a) peso de reactivos, b) calentamiento para hidrólisis y reacción, c) gel final de síntesis, d) filtrado al vacío, e) muestra filtrada y seca.	45
Figura 8. Síntesis SBA-15 por el método hidrotermal, a) preparación de reactivos, b) calentamiento para hidrólisis y reacción, c) autoclave de teflón, d) gel final de síntesis, d) filtrado al vacío, e) muestra filtrada y seca.	46
Figura 9. Reómetro de torque Thermo Scientific.	47
Figura 10. Molino de cuchillas.	48
Figura 11. Espectrómetro infrarrojo Advantage FTIR 8400 SHIMADZU.	52
Figura 12. Analizar térmico TGA SDT Q600 acoplado con detector DSC.	53
Figura 13. Moldeo por compresión de mezclas, a) prensa hidráulica y b) probetas cortadas tipo IV.	55
Figura 14. Probetas de tensión elaboradas según norma ASTM D 638.	56
Figura 15. Máquina universal de ensayos.	56
Figura 16. Apariencia física de la sílice mesoporosa SBA-15 calcinada a) Método Sol gel. b) Método hidrotermal.	57
Figura 17. Imágenes de SEM de morfología de nanopartícula variando temperatura de reacción método sol gel. a) Sílice comercial, b, c) SBA-15 40°C, d,e) SBA-15 50°C.	59
Figura 18. Imágenes de SEM de morfología de nanopartículas variando temperatura de envejecimiento método hidrotermal. a) SBA-15 80°C, b) SBA-15 120°C.	60
Figura 19. Histogramas de distribución de tamaño de partícula sílice SBA-15 por método sol gel a) diámetro SBA-15 40°C, b) Longitud SBA-15 40°C c) diámetro SBA-15 50°C, d) Longitud SBA-15 50°C.	64

Figura 20. Histogramas de distribución de tamaño de partícula sílice SBA-15 por método hidrotermal a) diámetro SBA-15 80°C, b) largo SBA-15 80°C, c) diámetro SBA-15 120°C, d) largo SBA-15 120°C.....	65
Figura 21. Histogramas de distribución de tamaño de partícula sílice comercial Cabosil.....	65
Figura 22. Espectro de FTIR de sílices mesoporosas sintetizada por método sol gel a 40°C y 50°C.	67
Figura 23. Espectros de sílices meso porosas sintetizada por método hidrotermal a 80°C y 120°C.	67
Figura 24. Espectro sílice comercial cabosil.	68
Figura 25. Comparación de patrones de difracción de rayos X de sílices mesoporosas SBA-15. a) Método sol gel, con temperatura de reacción de 40°C y 50°C, b) Método hidrotermal con temperatura de envejecimiento de 80 °C y 120°C.....	69
Figura 26. Espectro DRX para sílice comercial cabosil.....	71
Figura 27. Características del sistema de poros de sílice comercial. a) Isotermas de adsorción y desorción b) Distribución de tamaños de poro.....	73
Figura 28. Características del sistema de poros de SBA-15 por método sol gel. a) Isotermas de adsorción y desorción SBA-15 40°C b) distribución de tamaño de poroSBA-15 40°C.....	73
Figura 29. Características del sistema de poros de SBA-15 por método hidrotermal. a) Isotermas de adsorción y desorción SBA-15 80°C b) distribución de tamaño de poroSBA-15 80°C, c) Isotermas de adsorción y desorción SBA-15 120°C d) distribución de tamaño de poroSBA-15 120°C.....	74
Figura 30. Análisis termogravimétrico para cargas inorgánicas a) SBA-15 sol gel, b) SBA-15 hidrotermal.	77
Figura 31. Comparación termogramas SBA 15 sol gel a) %peso Vs Temperatura, b) Flujo de calor Vs Temperatura.	80
Figura 32. Comparación termogramas TGA de polipropileno, SBA 15 3% sol gel e hidrotermal a) %peso Vs Temperatura, b) Flujo de calor Vs Temperatura.....	80
Figura 33. Parámetros térmicos del polipropileno cargado a) Cristalización y fusión Sílice comercial Cabosil, b) Cristalización y fusión SBA-15.....	82
Figura 34. Porcentaje de cristalinidad de nanocompuestos.....	84
Figura 35. Variación de entalpías y temperaturas de fusión y cristalización con respecto al porcentaje de carga.....	85
Figura 36. Resistencia a la tensión de nanocompuestos.....	87
Figura 37. Módulo de elasticidad del polipropileno cargado con diferentes porcentajes de sílices comercial Cabosil y SBA-15.	88
Figura 38. Deformación de ruptura de nanocompuestos.	90

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Ejemplos nanocompuestos.....	21
Tabla 2. Propiedades térmicas y mecánicas representativas del polipropileno (Mu, 2014); (Shubhra, Alam, & Quaiyyum, 2011).	23
Tabla 3. Clasificación de tamaños de poro y materiales orgánicos porosos representativos.....	25
Tabla 4. Métodos de caracterización de nanocompuestos.	33
Tabla 5. Técnicas de ensayo usadas para la caracterización de materiales.....	50
Tabla 6. Propiedades estructurales de la sílice comercial y las sílices sintetizadas.	65
Tabla 7. Propiedades estructurales de la sílices sintetizadas.	76
Tabla 8. Pérdida de peso sílices sintetizadas.	77
Tabla 9. Parámetros térmicos obtenidos por DSC de nanocompuestos.	83
Tabla 10. Propiedades mecánicas de PP y los nanocompuestos.....	86

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
D_a	Diámetro de poro	nm	
V_p	Volumen total de poros	cm^3g^{-1}	
S_{BET}	Área superficial	m^2g^{-1}	
ΔH_c	Entalpía de cristalización		
ΔH_m	Entalpía de fusión	J	$U + PV$
T_m	Temperatura de fusión		
T_c	Temperatura de cristalización		
X_f	Fracción de peso		
ΔE_c	energía del material totalmente cristalino		
W_t	Densidad del agua a la temperatura de prueba		

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α_{BET}	Factor de superficie	$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$(W_{F,waf})(A_{BET})$

Subíndices

Subíndice	Término
-----------	---------

Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

Abreviaturas

Abreviatura	Término
PP	Polipropileno
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Transformada de Fourier por Infrarrojo
MEB	Microscopía electrónica de Barrido
BET	Análisis de área superficial y volumen de poro por adsorción de nitrógeno
TGA	Análisis termo gravimétrico

Introducción

La nanotecnología permite modificar materiales con mejores propiedades, para satisfacer las necesidades tecnológicas, por lo tanto, ha generado un alto interés en su desarrollo y aplicación propiciando la investigación tanto a nivel académico como industrial.

En los últimos años, una de las áreas de mayor interés ha sido los nanocompuestos, donde la adición de nanoestructuras como refuerzos en bajas concentraciones a la matriz poliolefínica tiene como objetivo principal mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas del polímero logrando una alta eficiencia. El trabajo pionero en este campo, fue realizado por investigadores de Toyota en 1988, donde desarrollaron los primeros nanocompuestos de polímero con arcillas. Se publica la primera patente con la síntesis de nanocompuestos de nylon-6/ montmorillonita donde con pequeñas cantidades del compuesto se obtenía una mejora en las propiedades. Luego la utilización de refuerzo arcilla exfoliada de poliolefina termoplástica llegó a ser utilizada por General Motors (Para, Qu, Velasco, & Profesor, 2007), (Paul & Robeson, 2008). Para el caso de las propiedades térmicas, la posible resistencia al fuego de nanocompuestos poliméricos, fue presentada por primera vez por Unitika Ltd., Japón, en 1976, pero fue la investigación detallada de las propiedades retardantes de llama de nanocompuestos PA6/clay reportados por Gilman et al en 1997, que motivaron nuevos estudios en este campo, (Kiliaris & Papaspyrides, 2010). Algunas matrices como poliamida, nylon, polibutadieno, epoxy, polietileno, TPO (poliolefina termoplástica), entre otras, se han investigado con nanocargas como arcilla, nanotubos de carbono, negro de carbón, plata y sílices amorfas, entre otras (Paul & Robeson, 2008).

La expansión térmica de los nanocompuestos durante el tratamiento térmico es causada principalmente por el polímero situado fuera de los mesoporos, por lo tanto, optimizando el tamaño del poro de las partículas de sílice mesoporosa y aumentando la cantidad adicionada se espera una reducción de la expansión térmica para estos materiales (Suzuki, Kiba, & Yamauchi, 2011), (Chieruzzi, Miliozzi, & Kenny, 2013).

Por otro lado, las sílices mesoporosas son materiales que poseen características importantes como gran área superficial, buena estabilidad térmica y mesoporos ordenados, que facilitan su utilización en matrices poliméricas con el fin de mejorar las propiedades térmicas de polímeros. El tamaño de poro de estos materiales se encuentra entre 20 y 500 Å, por tanto, se pueden dispersar con mayor facilidad en la matriz polimérica. Dentro de estas sílices encontramos la SBA-15 con estructuras hexagonales de una sola dimensión (Lee, Ma, Zhang, Park, & Dai, 2009),(Fujiwara, Shiokawa, & Zhu, 2007).

El material que se va a sintetizar para esta investigación es SBA-15, al cual se le va a modificar el tamaño de poro para reforzar matrices de polipropileno.

Las poliolefinas como matrices se han investigado ampliamente en nanocompuestos debido a su importancia académica e industrial. Del amplio grupo de poliolefinas, el polipropileno (PP) presenta un polímero muy atractivo gracias a su bajo costo, bajo peso y una extraordinaria versatilidad en propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y resistencia a la llama, por lo tanto, la utilización es muy alta. El PP se ha estudiado con diferentes nanocargas y se ha determinado el efecto de las mismas en las propiedades térmicas del nanocompuesto obtenido. Resultados muestran que la incorporación de arcillas en PP mejora la estabilidad térmica. Por ejemplo, la degradación se lleva a una temperatura más alta lo cual se puede explicar por la presencia de un efecto de difusión. Este limita la emisión de los productos de degradación gaseosos, actuando como barrera de transporte de masa para el producto volátil generado en la descomposición, resultando en un aumento de la estabilidad térmica (Krump, Luyt, & Hudec, 2006). También al incorporar nanotubos de carbono en PP la conductividad térmica aumenta con el contenido de la carga al igual que la conductividad eléctrica (Kashiwagi et al., 2004).

La investigación en el desarrollo de nanocompuestos en el país ha sido poca a pesar de la importancia que puede generar para su economía, sin embargo, estas investigaciones en innovación y tecnología se encuentran enmarcadas dentro del plan estratégico nacional en cuanto a los lineamientos para promover competitividad y crecimiento de la productividad en el país (Todos, 2014). Con el plan de desarrollo 2012-2015 para Medellín, se vincula con la línea 3: competitividad para el desarrollo económico con equidad, componente desarrollo empresarial, contribuyendo con el objetivo de fortalecer la

estructura productiva de la ciudad a través de la innovación (Alcaldía de Medellín, 2013). Este trabajo busca contribuir al avance de conocimiento en nanocompuestos con el propósito de desarrollar nanocompuestos con nuevas propiedades y aplicaciones industriales en el campo automotriz, de envases para alimentos, construcción y recubrimientos.

En este trabajo de investigación se evaluó como afectan las propiedades térmicas y mecánicas, la adición de nanocargas de sílices mesoporosas SBA-15 a la matriz de polipropileno. Las sílices se sintetizaron por el método sol gel e hidrotérmico y se caracterizaron utilizando difracción de Rayos X (DRX), Transformada de Fourier por Infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de Barrido (MEB), análisis de área superficial y volumen de poro por adsorción de nitrógeno. El nanocompuesto se preparó por mezclado en fundido utilizando un compatibilizante con una carga de nanopartícula de 1, 3 y 5% en el reómetro de torque

Se evaluaron propiedades térmicas y mecánicas de acuerdo con la norma ASTM D638 donde se halló el Módulo de Young, resistencia a la tensión y deformación, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los resultados obtenidos indicaron que la relación L/D de la sílice comercial fue de 1, mientras para las sílices sintetizadas por el método sol gel fue en el rango de 0,6 a 0,8 y para el método hidrotérmico de 1,9 a 2,8. En el análisis por Difracción de Rayos X se observan los índices de los planos de difracción, indexados como (100), (110) y (200), que son típicos de la estructura de panal de SBA-15 de simetría hexagonal 2D con estructura de $p6mm$, lo que indica una mesoestructura altamente ordenada. El análisis FTIR indicó la presencia de los grupos funcionales característicos de la sílice. El análisis de superficie (BET) mostró que para las sílices sintetizadas por el método sol gel e hidrotérmico, todas las isothermas son de tipo IV, que se asocia con la presencia de mesoporos, y exhiben tipo de histéresis H1 típica de los sólidos mesoporosos uniformes con poros cilíndricos hexagonales, lo cual indica que las condiciones de síntesis llevaron a la formación de sílice mesoporosa SBA-15.

Las formas de las isothermas indican una distribución de tamaño de poro estrecha indicando que las muestras obtenidas tienen mesoporos muy uniformes.

En cuanto a las propiedades térmicas, se observa un incremento en la temperatura de degradación con respecto al polímero puro, con un aumento del 3% de carga. Al determinar los porcentajes de cristalinidad a partir de todos los datos obtenidos de DSC, resultaron similar para todos los materiales, donde la cristalinidad es ligeramente superior para el polipropileno cargado al 3% por el método hidrotermal que fue de 31,13% con respecto al polipropileno puro que fue de 27,89 %.

En términos generales, para el polipropileno cargado con sílice comercial se encontró que las propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción, se mejoraron y se vieron afectados principalmente por el contenido de nanopartículas de sílice, se observa que todos los materiales nanoestructurados presentan una mejora significativa que va desde 0,4% hasta 22,8% en el Modulo de Young con respecto al polipropileno puro, además se presenta una fractura frágil y el alargamiento a la rotura disminuye con el aumento de la carga, haciendo que aumenten las pérdidas de viscoelasticidad del material puro.

1. Estado del arte

1.1 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son materiales compuestos por dos o más componentes, donde el que se encuentra en mayor porcentaje se le llama matriz y al de menor se le llama carga y éste último se encuentra en el rango nanométrico (Chrissafis & Bikiaris, 2011),(Pavlidou & Papaspyrides, 2008). Las investigaciones sobre la intercalación entre polímero y arcilla se remontan antes de la década de 1980, pero realmente la evolución y el desarrollo de los nanocompuestos utilizando arcillas, se inició a finales de 1980 y comienzos de 1990 cuando los investigadores de Toyota de Investigación y Desarrollo, desarrollaron un trabajo con la exfoliación de arcillas en una matriz de nylon-6 a muy baja carga < 5% en peso con propiedades superiores en comparación con el polímero puro sin sacrificar la procesabilidad (Acevedo, n.d.), (Pavlidou & Papaspyrides, 2008),(Rault et al., 2009).

Actualmente el desarrollo de los nanocompuestos se ha generalizado a casi todos los polímeros, y el crecimiento industrial ha sido consecuencia de la incorporación de cargas de tamaño nanométrico a la matriz poliolefínica ya que su adición en bajos porcentajes, mejora las propiedades de barrera, térmicas, mecánicas, químicas y eléctricas de los polímeros manteniendo su transparencia y obteniéndose nanocompuestos que presentan una alta eficacia y reducen el costo de producción ya que las propiedades mejoradas se obtienen con una mínima cantidad de carga (Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

Ejemplos de nanocompuestos basados en polímeros se muestran en la Tabla 1 (Paul & Robeson, 2008).

Tabla 1. Ejemplos nanocompuestos.

Matriz de polímero	Nanocargas	Propiedad que mejora	Aplicación
Poliamida 6	Arcilla dilatada	Rigidez	Cubierta de la correa dentada: automoción
Epoxi	Nanotubos de carbono	Fuerza/ Rigidez	Raquetas de tenis Palos de hockey
Poli isobuteno	Arcilla dilatada	Barrera de permeabilidad	Pelotas de tenis, neumáticos, pelotas de fútbol.
Caucho SBR, Caucho natural, poli butadieno	Negro de carbón (20-100 nm partículas primarias)	Fuerza, el desgaste y la abrasión	Llantas
Vario	Nanotubos de pared múltiple (MWCNT)	Conductividad eléctrica	Disipación electrostática
Nylon MXD6, PP.	Arcilla dilatada	Barrera	Envases de bebidas, película
Caucho SBR	No divulgado	Mejora el rendimiento de neumático en invierno	Neumáticos de invierno
Caucho natural	Nanopartículas de plata	antimicrobial	Guantes de látex
Poliamidas nylon 6,66,12	Arcilla dilatada	Barrera	Sistemas de combustibles de automóviles.

Fuente: Polymer nanotechnology: Nanocomposites. (Paul & Robeson, 2008)

1.1.1 Matriz de polipropileno

El Polipropileno (PP) es un termoplástico con muchas propiedades, el cual cumple una doble tarea, como plástico y como fibra, estructuralmente es un polímero vinílico, similar al

polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo y se comercializa con distintos pesos moleculares según su finalidad (ver figura 1). El Polipropileno (PP) es un material ampliamente utilizado en aplicaciones al aire libre, por lo que su tiempo de vida está determinado por diversos factores ambientales como la radiación solar, la temperatura, ciclos térmicos, la humedad, el clima, los contaminantes, y la radiación ultravioleta (UV).

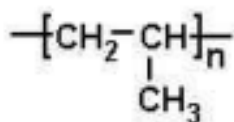


Figura 1. Unidad monomérica repetitiva del polipropileno (Mu, 2014).

Dentro del polipropileno, el isotáctico es uno de los termoplásticos más importantes que representan cerca del 20% de la producción total de poliolefinas en el mundo. Su alta isotacticidad, propiedades mecánicas, estabilidad térmica, baja densidad y su reciclaje permite que sea utilizado en muchas aplicaciones como películas para el envasado de alimentos, producción de botellas y tubos, aplicaciones en automóviles, embalajes y la industria textil, pero a pesar de su resistencia si hay una grieta la matriz se rompe con facilidad y su temperatura máxima de servicio es de 82 °C, además tiene una alta inflamabilidad y oxidación térmica, por lo tanto se buscan nuevos materiales con propiedades mejoradas (Chrissafis & Bikiaris, 2011),(Vargas et al., 2010).

La mayoría de polipropileno comercial tiene un nivel intermedio de cristalinidad que oscila entre 40 y 60%. El polipropileno isotáctico tiene un punto de fusión que oscila entre 160 a 166°C dependiendo de su cristalinidad. Otras características del PP se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades térmicas y mecánicas representativas del polipropileno (Mu, 2014), (Shubhra, Alam, & Quaiyyum, 2011).

Propiedad	Valor
Temperatura de fusión (°C)	160-166
Resistencia a la tracción (lb in⁻²)	500-4400
Alargamiento a la rotura %	115-350
Módulo de flexión (lb in⁻²)	160000-190000
Dureza	90-95
Resistencia al impacto (ft lb)	10-34
Temperatura de fragilidad (°C)	0-15

1.1.2 Nanocargas

Las nanocargas son partículas con un tamaño que varía entre 1 y 100 nanómetros. Las nanocargas permiten modificar diversas propiedades del polímero tales como modulo y limite elástico, incremento de la resistencia al calor, decrecimiento de la permeabilidad a los gases, flamabilidad, incremento de la biodegradabilidad, entre otras.

En las nanocargas dependiendo de las dimensiones de las partículas dispersas, se dividen en tres categorías, nanopartículas o nanopartículas isodimensionales cuando las tres dimensiones son del orden de nanómetros; nanotubos cuando dos dimensiones están en la escala del nanómetro y la tercera es más grande, formando así una estructura alargada, donde se encuentran los nanotubos de carbono, de sílice y titanio, filamento de celulosa entre otros y, finalmente, están las nanocapas, cristales o arcillas en capas, las cuales presentan una sola dimensión a escala manométrica, están presentes en la forma de hojas de uno a unos pocos nanómetros de espesor y cientos a miles de nanómetros de largo entre los cuales están las arcillas (Alexandre & Dubois, 2000), (Chrissafis & Bikiaris, 2011).

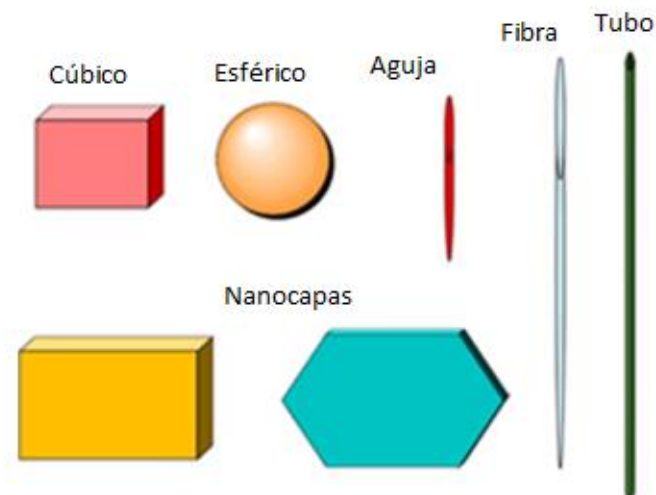


Figura 2. Ilustración tipos de materiales a nanoescala (Chrissafis & Bikiaris, 2011).

Las arcillas son las nanocargas que hasta el momento han sido más utilizadas para la mejora de las propiedades de los polímeros termoestables, termoplásticos y elastómeros, ya que han mostrado que tienen efecto tanto en la degradación como en la estabilidad de los nanocompuestos.

Nanocargas porosas

Son materiales porosos clasificados de acuerdo con el tamaño del poro establecido por la Unión Internacional de Química pura y aplicada (IUPAC), que se presenta en la Tabla 3. Esta porosidad es una parte importante de un sistema nanoestructurado, ya que el espacio vacío puede satisfacer la electroquímica y propiedades catalíticas (Y. M. Wang, Zhuang, Cao, Jiang, & Zhu, 2005), (Materials, Ying, Mehnert, & Wong, n.d.).

Tabla 3. Clasificación de tamaños de poro y materiales orgánicos porosos representativos.

Tamaño de poro	Definición	Ejemplo	Rango de tamaño real
Macroporos	>500°A	Vidrios Aerogeles	>500°A >100°A
Mesoporoso	20-500 °A	Arcillas apiladas en capas M41S	10°A, 100°A 16-100°A
Microporos	<20 °A	Zeolitas, zeotipos carbon activado	<14.2°A 6°A

Fuente: Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. 1999

Según la porosidad dentro de las nanocargas porosas encontramos la familia de las sílices macroporosas, microporosas y mesoporosas. Dentro de las sílices microporosas se destacan las zeolitas, compuestos microporosos típicos con un tamaño de poro entre 0,3-1,2 nm, con propiedades únicas que dependen de sus estructuras cristalinas y del tipo de cavidades internas, tales como los poros, tamaño y forma (Prokešová-Fojtíková, Mintova, Čejka, Žilková, & Zuka, 2006). Las zeolitas minerales son aluminosilicatos cristalinos que contienen poros y canales con matrices porosas regularmente alineados las cuales se utilizan ampliamente en la industria principalmente como resinas de intercambio iónico, tamices moleculares, adsorbentes y catálisis heterogénea.

Generalmente las zeolitas contienen aluminio, silicio agua y otras moléculas en sus poros. Aproximadamente 40 zeolitas naturales y 150 sintetizadas han sido identificadas durante los últimos 200 años. Entre las zeolitas naturales más conocidas se encuentran la analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita y filipsita, y entre las sintéticas encontramos la A, X, Y y ZSM-5. Tanto las zeolitas naturales como las sintéticas se utilizan comercialmente debido a su capacidad de adsorción, intercambio iónico, tamiz molecular y propiedades catalíticas. La zeolita natural requiere cerca de 50 a 50.000 años para la fabricación y además se encuentran fácilmente contaminadas con minerales tales como Fe^{2+} , cuarzo, SO_4^{4-} , otras zeolitas y vidrio amorfo, mientras las zeolitas sintéticas requieren menos tiempo para el proceso de fabricación que las naturales, son fáciles de fabricar y sus componentes se encuentran en abundancia en la naturaleza (SITI AIDA BINTI IBRAHIM 2007).

Otra de las familias de materiales porosos de importancia que se han desarrollado en la última década son las sílices mesoporosas, estas han sido de gran interés debido a su gran número de aplicaciones, a que son químicamente inertes, térmicamente estables, inocuas, de bajo costo y adicionalmente muchos métodos de preparación con diferentes morfologías se han reportado en la literatura (Nandiyanto, Kim, Iskandar, & Okuyama, 2009).

Las sílices mesoporosas son materiales porosos que poseen características importantes como gran área superficial, buena estabilidad térmica y mesoporos ordenados, esta clase de sílices son muy utilizadas como adsorbentes y soportes de catalizadores. Diversos tipos de sílices se han utilizado como son HMS (tamaño de poro de 2,3 nm), con la estructura de agujero de gusano bicontinua, MCM-41 (tamaño de poro de 2,8 nm) y SBA-15 con estructuras hexagonales de una sola dimensión, y MCM-48 y de la SBA -16 (tamaño de poro de 3,7 nm) con estructuras cúbicas bicontinuas (Lee et al., 2009),(Fujiwara et al., 2007).

En 1998, la gama de estructuras mesoporosas disponibles se amplió con los materiales de Ácido Santa Bárbara (SBA). Diferentes materiales con una diversidad de arreglos periódicos se prepararon y se denotaron como materiales SBA, tales como SBA-1 (cúbica), SBA-11 (cúbica), SBA-12 (3D red hexagonal), SBA-14 (laminar) y la SBA 15 (hexagonal 2D). El más conocido es SBA-15, que es una combinación de material micro y mesoporoso con mesoporos uniformes hexagonal ordenados (4-14 nm). Se compone de gruesas paredes de los poros de sílice microporosa (3-6 nm) responsables de la alta estabilidad hidrotérmica de SBA-15 en comparación con otros materiales mesoporosos con paredes de los poros finos como MCM, (Kanellopoulos, 2011),(Campos, Lourenco, Cramail, & Ribeiro, 2012), (Melorose, Perroy, & Careas, 2015).

1.1.3 Preparación de nanocompuestos

Para la preparación de nanocompuestos, la intercalación de polímeros en capas como silicatos laminares ha demostrado ser una parte fundamental para la síntesis de

nanocompuestos. De acuerdo con los materiales de partida y técnicas de procesamiento, los métodos de preparación se dividen en tres grupos:

Método de polimerización in situ

Este método fue el primer método empleado y en la actualidad es el proceso más utilizado. En esta técnica el silicato se incorpora a una solución de monómero y se inicia la polimerización, el silicato en capas se hincha dentro del monómero líquido o una solución de monómero por lo que la formación de polímero se puede producir entre las hojas intercaladas. La polimerización puede ser iniciada por el calor o la radiación, por la difusión de un iniciador adecuado, o mediante un iniciador orgánico o catalizador fijado a través de intercambio de cationes en el interior de la capa intermedia antes de la etapa de hinchamiento. Este método es capaz de producir nanocompuestos bien exfoliados y se ha aplicado a una amplia gama de sistemas de polímeros y es particularmente útil para polímeros termoestables (Sinha Ray & Okamoto, 2003), (Sciences, 2004).

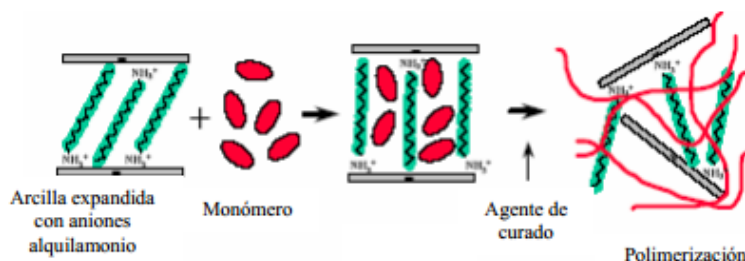


Figura 3. Preparación in situ para preparación de nanocompuestos poliméricos (Para, Qu, Velasco, & Profesor, 2007).

Método de intercalación de polímero en disolución

Este método se basa en un sistema disolvente en el que el polímero o pre-polímero es soluble y las capas de silicato son hinchables. El silicato estratificado se hincha primero en un disolvente, tal como agua, cloroformo, o tolueno. Cuando el polímero y soluciones de silicato en capas se mezclan, las cadenas de polímero se intercalan y desplazan el disolvente en la capa intermedia del silicato. Tras la eliminación del disolvente, la estructura sigue siendo intercalada. Este enfoque plantea dificultades para la producción comercial de nanocompuestos para la mayoría de los polímeros de ingeniería debido a los altos

costos de los disolventes requeridos y la separación de fases de los productos sintetizados de los disolventes. También hay preocupaciones de salud y seguridad asociados con la aplicación de esta tecnología (Sinha Ray & Okamoto, 2003), (Sciences, 2004).

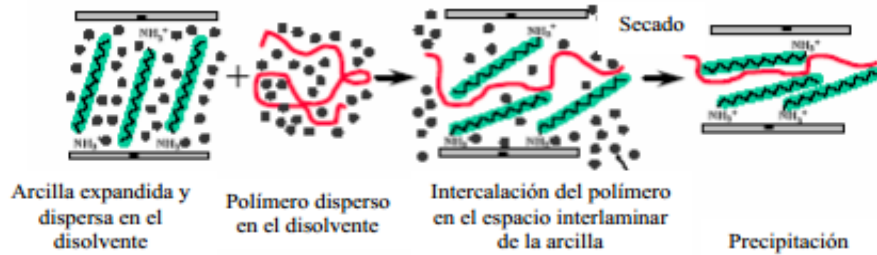


Figura 4. Mezclado en disolución para preparación de nanocompuestos poliméricos (Para et al., 2007).

Método de intercalación en fundido

Este método implica el recocido, estáticamente o bajo cizallamiento de una mezcla del polímero y capas de silicato orgánicamente modificadas por encima del punto de ablandamiento del polímero. Este método tiene grandes ventajas con respecto a la polimerización in situ o el método de intercalación de polímero en disolución. Este método es ambientalmente benigno debido a la ausencia de disolventes orgánicos y es compatible con técnicas de procesamiento industrial actual, tales como la extrusión y moldeo por inyección. El método de intercalación en fundido permite el uso de polímeros que anteriormente no eran adecuados para la polimerización in situ o intercalación de polímero en disolución (Sinha Ray & Okamoto, 2003), (Sciences, 2004).

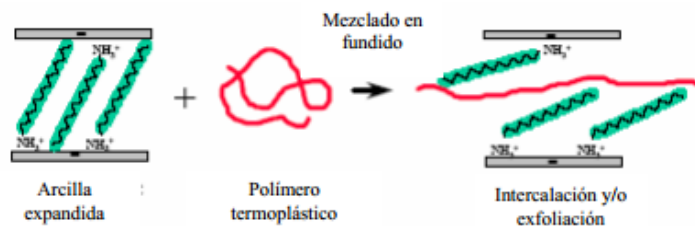


Figura 5. Mezclado en fundido para preparación de nanocompuestos poliméricos (Para et al., 2007).

Hay otras técnicas que también han sido desarrolladas como son el método sol gel, pero aún no han sido aplicadas ampliamente. Las poliolefinas con nanocompuestos de arcilla se pueden preparar por mezclado en estado fundido y por polimerización in situ (Nikkhah, Ramazani S.A., Baniasadi, & Tavakolzadeh, 2009).

1.1.4 Dispersión de las nanopartículas en la matriz

Dependiendo de la interacción de la matriz de polímero, la dispersión de las nanopartículas se puede dar de tres tipos, se toma como ejemplo nanopartículas de silicatos ya que es la más utilizada, pero se aplica igual para todas las nanopartículas.

Nanocompuestos intercalados: En este caso la inserción de la matriz de polímero en la estructura de silicato en capas se produce de una manera cristalográficamente regular, donde la intercalación se da por unas pocas capas de polímero.

Nanocompuestos floculados: Similar a los intercalados, pero las capas de silicato son algunas veces floculadas debido a la interacción hidroxilado borde-borde de las capas de silicato.

Nanocompuestos exfoliados: En este caso, las capas de arcilla individuales son separados en una matriz de polímero continua en un promedio de distancias, que dependa de la carga de arcilla. Por lo general, el contenido de arcilla de un nanocompuesto exfoliado es mucho menor que la de un nanocompuestos intercalado (Sinha Ray & Okamoto, 2003). En este caso las capas de silicato están completamente separadas de las partículas de arcilla y se dispersan uniformemente en la matriz de polímero (Sun, Gibson, Gordaninejad, & Suhr, 2009).

La estructura de estos nanocompuestos depende no solo de la compatibilidad entre la parte orgánica e inorgánica, sino del método de mezclado y su dispersión. En la figura 1 se observan los diferentes estados de dispersión con un ejemplo de arcillas y resultados de Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y Difracción de rayos X (DRX):

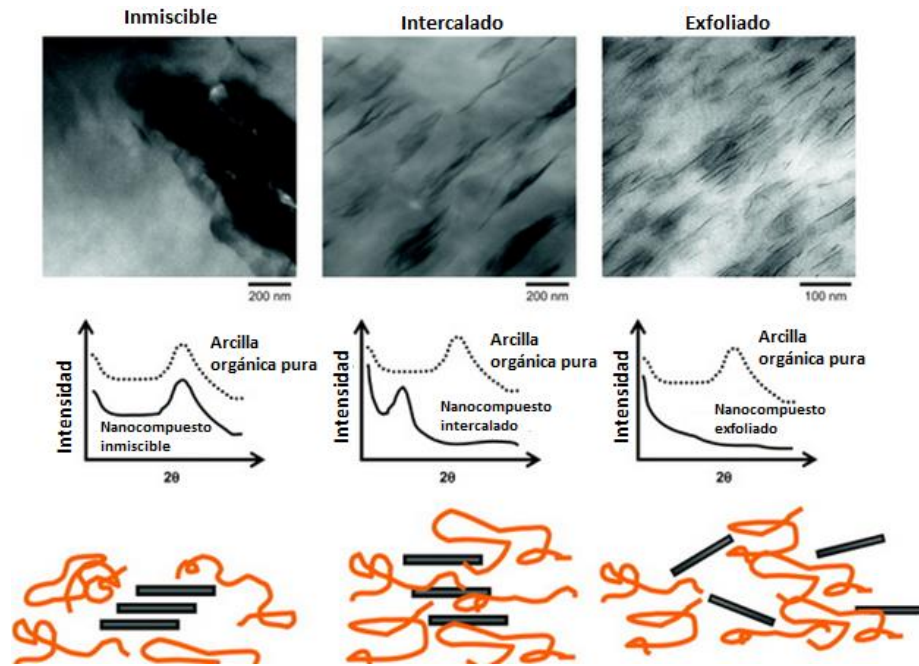


Figura 6. Ilustración estados de dispersión en arcillas (Paul & Robeson, 2008).

1.2 Síntesis de sílices mesoporosas

En las últimas décadas, la síntesis de sílices mesoporosas se ha estudiado debido a sus extraordinarias propiedades y aplicaciones, existen diversos métodos para sintetizar sílices mesoporosas, entre ellos podemos mencionar, método sol gel, método hidrotérmal, método solvotérmal; los cuales son adecuados para obtener materiales de excelentes propiedades.

1.2.1 Método sol – gel

El método sol gel, se ha utilizado desde mediados de 1800, el cual proporciona un enfoque ingenioso para sintetizar polímeros inorgánicos, puede ocurrir bajo condiciones suaves extraordinarias, por lo tanto, puede ser utilizado para obtener productos de diversos tamaños y formas, donde cada día encuentra más aplicaciones en el desarrollo de nuevos materiales. Este método tiene múltiples ventajas entre ellas se puede mencionar algunas como buena homogeneidad, baja temperatura de preparación, realiza una buena mezcla

para sistemas multicomponentes, controla el tamaño de partícula, forma y propiedades, tiene la posibilidad de crear materiales híbridos orgánico-inorgánicos y así afinar selectividad cromatográfica, tiene la posibilidad de diseñar la estructura del material a través de la selección adecuada del precursor de sol-gel y la posibilidad de lograr la estabilidad de la fase estacionaria mejorada y el rendimiento en las separaciones cromatográficas entre otras (Kumar, Gaurav, Malik, Tewary, & Singh, 2008).

Esta una técnica ampliamente utilizado en los campos de la ciencia e ingeniería de materiales cerámicos se utilizan principalmente para la fabricación de materiales a partir de una solución coloidal (sol) que actúa como el precursor para una red integrada (o gel) o bien de partículas discretas o polímeros de red, que se someten a diversas formas de reacciones de hidrólisis y policondensación.

1.2.2 Método hidrotermal

La técnica hidrotermal se introdujo en el campo de la síntesis de materiales de cerámica a mediados de los años 90, el cual se podía emplear como una alternativa la calcinación para la cristalización a bajas condiciones de temperatura, donde en el núcleo del óxido del metal se suprime el crecimiento de los cristales debido al exceso de disolventes, generando partículas más finas que la del método sol gel y evitando la calcinación. Este proceso se aplica principalmente en la síntesis de zeolitas y polvos metálicos que contengan óxidos metálicos, el cual puede controlar el tamaño, morfología de la partícula, temperatura de reacción, tiempo de envejecimiento entre otros. Se ha notado que las partículas tratadas por este método tiene un área superficial mayor y menor tamaño de partícula en comparación con el método sol gel (Jeon & Kang, 2008). Ver Anexo 1 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, donde se describen algunas rutas de síntesis reportadas en la literatura para materiales mesoporosos.

1.3 Caracterización de los nanocompuestos

Debido al tamaño, composición química, estructura y distribución en los nanocompuestos se utilizan herramientas de caracterización que evalúen las características de los materiales compuestos. Entre las características comúnmente evaluadas están las morfológicas, mecánicas y térmicas, que se describen en la siguiente tabla.

Tabla 4. Métodos de caracterización de nanocompuestos.

Tipo de características	Método de caracterización	Descripción del método	Características evaluadas (información suministrada)	Referencias
Morfológicas	Difracción de rayos X (XRD)	Es un método que se utiliza para investigar alteraciones en los silicatos mediante el control de la posición, la forma y la intensidad de sus reflexiones basales.		(Pavlidou & Papaspyrides, 2008)
	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	Método utilizado como un medio eficaz para el desarrollo de conocimientos sobre la estructura interna y la distribución espacial de los diversos componentes, a través de la visualización directa. Permite un entendimiento cualitativo de la estructura interna y proporciona información en el espacio real, en un área localizada.	Proyección de imagen regular basada en absorción composición química, orientación cristalográfica, estructura electrónica y el desplazamiento de fase de electrones. Requiere tiempo y solo da información cualitativa de la muestra.	(Kiliaris & Papaspyrides, 2010). (Pavlidou & Papaspyrides, 2008) (Gan, 2012)
	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	Método utilizado típicamente para generar topografía de la superficie de las muestras conductoras, revela las características de la superficie de una muestra.	Morfología de la muestra, composición química, y la orientación cristalográfica.	(Pavlidou & Papaspyrides, 2008)

Tipo de características	Método de caracterización	Descripción del método	Características evaluadas (información suministrada)	Referencias
Mecánicas	Curva esfuerzo, deformación	Para este método se utiliza la Máquina universal de ensayos, la cual nos muestra el comportamiento bajo una fuerza de tensión.	-Resistencia a la flexión. -Módulo de ruptura (MOR) -Módulo de Young (Y)	(Naffakh, Díez-Pascual, Marco, Ellis, & Gómez-Fatou, 2013a). (Soundararajah, Karunaratne, & Rajapakse, 2009)
	Pruebas de impacto	Para este método utilizamos el Ensayo con Charly o izo, el cual es de resistencia al choque	Tenacidad a la fractura	(Naffakh et al., 2013a). (Soundararajah et al., 2009)
Térmicas	Análisis gravimétrico (TGA) termo	Método por el cual se evalúa la estabilidad térmica de un material, en donde la muestra de la pérdida de masa debida a la volatilización de los subproductos degradados se controla en función de una rampa de temperatura, bajo atmosfera controlada de gas inerte(Nitrógeno, Helio)	Variación de la masa	(Alexandre & Dubois, 2000)
	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Estudia el estado físico de las muestras y principalmente el grado de cristalinidad, además proporciona información relativa a la intercalación. Con esta técnica se pueden obtener parámetros como la temperatura de transición vítrea, la temperatura y	Grado de cristalinidad, e intercalación de las Nanocargas.	(Pavlidou & Pappaspyrides, 2008).

Tipo de características	Método de caracterización	Descripción del método	Características evaluadas (información suministrada)	Referencias
		entalpia de fusión, así como la temperatura y entalpia de cristalización.		

1.4 Efectos de las nanocargas en las propiedades térmicas

En general según los diversos estudios realizados, la incorporación de las nanocargas en un polímero mejora la estabilidad térmica de la matriz. Las temperaturas de degradación observados para los nanocompuestos están relacionados con el tipo, tamaño y concentración de las nanopartículas, su impermeabilidad a los gases y sus interacciones con los grupos reactivos en el polímero (Naffakh, Díez-Pascual, Marco, Ellis, & Gómez-Fatou, 2013b). En la mayoría de los casos la estabilidad se mejora con una adición baja de carga (4-5% en peso), y cuando es mayor a este valor la estabilidad disminuye (Bikiaris, 2011).

La estabilidad térmica de un material se define por el límite de temperatura específico o la temperatura-tiempo dentro del cual el material puede ser utilizado sin una pérdida excesiva de propiedades (Chattopadhyay & Webster, 2009). La mejora en la estabilidad térmica se debe a diversos efectos de las nanopartículas, como: gran área superficial, mejora de las propiedades de barrera, baja permeabilidad y escape de productos volátiles gracias a la formación de carbón en la superficie de las nanopartículas generado en la descomposición. La adición de carga a las matrices poliméricas, han mostrado una mejora en la estabilidad térmica, en el comportamiento dieléctrico, propiedades de barrera, ya que pueden aumentar el rango de temperatura de funcionamiento de un polímero, la adición de la nanocarga crea una barrera impermeable a los gases con la formación en la superficie de carbón aislante el cual impide la difusión de oxígeno en el material y evaporación de productos de reacción volátiles que se originan en la degradación térmica (García, Hoyos, Guzmán, & Tiemblo, 2009).

Para el caso de la adición de arcillas como carga se presentan dos efectos oponentes en la estabilidad térmica de los nanocompuestos, que son el efecto barrera que mejora la estabilidad, y el efecto promotor que alienta el proceso de degradación. Con la adición de nanocargas el efecto barrera es predominante, pero al aumentar la carga el efecto promotor se eleva de modo que la estabilidad térmica disminuye, lo cual puede ser debido a la presencia de grupos hidroxilo en los bordes de la arcilla que podrían catalizar la

descomposición del polímero, la existencia de sitios catalíticos activos que influyen en la degradación del polímero y la degradación de la arcilla de silicato, que a su vez cataliza la degradación del polímero (Chrissafis & Bikiaris, 2011). Los polímeros poseen algunas propiedades térmicas dentro de las cuales se encuentran, el coeficiente de expansión térmica (CTE), conductividad térmica, calor específico, densidad, difusividad térmica, penetración térmica, temperatura de transición vítrea y de fusión; que se ven modificadas por la adición de las nanocargas, a continuación, se describen los efectos encontrados en investigaciones para algunas propiedades de importancia.

1.4.1 Efecto en el coeficiente de expansión térmica

El coeficiente de expansión térmica (CTE) de los polímeros es relativamente alto, donde la reducción de este es indispensable para la fabricación de dispositivos a base de polímero en alta precisión, para lograr la baja expansión térmica se han realizado hasta el momento varios ensayos, uno de ellos es la síntesis de nuevos polímeros basados en el diseño molecular a escala atómica pero como requiere tiempo y dinero se requiere un método más sencillo, debido a esto y a otros inconvenientes se han centrado en las sílices mesoporosas como carga inorgánica gracias a sus mesoporos uniformes, gran área superficial tamaño y geometría de los poros, la penetración del polímero se lleva a cabo más fácilmente, además se encontró que la expansión térmica de los materiales compuestos durante el tratamiento térmico fue causado principalmente por el polímero situado fuera de los mesoporos, por lo tanto optimizando la geometría de las partículas de sílice mesoporosa y aumentando la cantidad añadida se espera la reducción de la expansión térmica de los materiales compuestos (Suzuki et al., 2011), (Chieruzzi et al., 2013).

1.4.2 Efecto en la conductividad térmica

Esta propiedad nos ayuda a cuantificar el transporte de calor a través de un material, en esta propiedad, la energía es transportada proporcionalmente a la velocidad del sonido, el resultado que se busca con la adición de nanocargas es incrementar los valores en esta propiedad, Según estudios realizados la conductividad térmica de los polímeros aumenta con la cristalinidad, esta conductividad varía desde 0,2 W/mK para polímeros amorfos como polimetil metacrilato o poliestireno a 0,5 W/mK para polímeros altamente cristalinos como el polietileno de alta densidad, también depende de varios factores como componentes químicos, resistencia de unión, tipo de estructura, peso molecular, distribución de la densidad, fallas estructurales, condiciones de procesamiento y de temperatura (Han & Fina, 2011).

El estudio de la conductividad térmica de algunos polímeros amorfos PE, PS, PTFE y resina epoxi, en función de la temperatura en un rango de uso común (273-373 K) indica que la conductividad de los polímeros amorfos aumenta con la temperatura y es significativamente mayor por la forma cristalina. Se desea el aumento en la conductividad térmica para aplicaciones industriales como tarjetas de circuitos de electrónica de potencia, intercambiadores de calor, aparatos electrónicos y maquinaria. Para la medición de la conductividad térmica se han utilizado métodos de estado estacionario que miden la diferencia de temperatura a través de las muestras, y en estado no estacionario se han utilizado el método de la placa caliente, método de onda de la temperatura y las técnicas de flash láser, donde la medición de la difusividad térmica por láser flash se utiliza ampliamente. La conductividad térmica k se calcula entonces según la ecuación. $k = \alpha C_p \rho$, donde α , C_p y ρ son la difusividad térmica, la capacidad calorífica y la densidad, respectivamente.

Métodos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) también se pueden usar, ejemplos de esto lo vemos con el polietileno de alta densidad donde con un 7 vol. % de tamaño nanométrico de grafito expandido se tiene una conductividad térmica de 1,59 W / m K, dos veces la de microcompuestos (0,78 W / m K) al mismo contenido en volumen. La

conductividad térmica del polietileno de baja densidad (LDPE) a 25°C es 0,30 (W/mK) y el Polietileno de alta densidad (HDPE) es 0,44 (W/mK), (Han & Fina, 2011).

1.4.3 Otros efectos en las propiedades

El efecto en la difusividad térmica: Nos proporciona información de la capacidad con que varía la temperatura del material ante una variación no esperada, en los termoplásticos amorfos disminuye con el tiempo, en los termoplásticos semi-cristalinos decrece con la temperatura. Este efecto se midió en nanotubos de carbono y alúmina, mediante el uso de una técnica de destello láser en varios puntos de temperatura en el rango de 25 ° C a 300 ° C, donde se obtuvo que la difusividad térmica disminuye con un aumento en la temperatura. La difusividad térmica más grande se atribuye a la mayor densidad de la muestra (Kumari et al., 2008).

Efecto en la temperatura de transición vítrea (Tg): Esta propiedad puede ser profundamente afectada por las nanopartículas, el rango de temperatura de los materiales depende de su temperatura de transición vítrea, la cual puede dar lugar a resultados diferentes en función de los materiales involucrados y la forma de mezclar las nanopartículas con la matriz polimérica. la temperatura de transición vítrea Tg de nanocompuestos depende de una variedad de factores tales como el grado de polimerización, la estructura química del polímero, tamaño de carga, condiciones de dispersión, entre otras (Bera et al., 2011).

2. Planteamiento del problema

Los nanocompuestos de polímero son una nueva clase de materiales derivada de estructuras con al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros, estas nanoestructuras se dispersan en la matriz del polímero con una carga relativamente baja. El uso de sílices mesoporosas se plantea como una posible mejora a las propiedades mecánicas, de barrera y térmicas del polipropileno, optimizando sus aplicaciones en diversas industrias como la automotriz, empaque y embalaje de alimentos y otros productos, demostrando ser prometedoras en estas áreas (Hay, 2000). El uso de rellenos de refuerzo a nanoescala para la fabricación nanocompuestos de matriz polimérica es de gran interés en la comunidad científica, debido al mejoramiento de sus propiedades con respecto a los polímeros convencionales. El efecto de cargas como las sílices mesoporosas en matrices poliméricas, se encuentran poco investigadas para propiedades térmicas, pero la literatura reporta, que gracias a las propiedades morfológicas y estructurales que presenta este tipo de material las hace promisorias para ser utilizadas como refuerzos de matrices poliméricas, debido a que presentan mesoporos uniformes y gran área superficial que facilitan la penetración del polímero, logrando mejorar propiedades térmicas como la temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, temperatura de degradación térmica y calor específico (Akhlaghi et al., 2012).

La metodología de mezclado en fundido para la formación del nanocompuesto es amigable con el medio ambiente, ya que a diferencia de otras técnicas, no hace uso de solventes orgánicos que generan residuos y problemas de salud. También, en ausencia de estos disolventes se disminuyen los costos de materias primas y disposición de desechos para las industrias, además es compatible con técnicas de procesamiento industrial actual, tales como la extrusión y moldeo por inyección.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se pretende sintetizar sílices mesoporosas en el laboratorio de polímeros del Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) de Medellín, con el fin de reforzar una de las poliolefinas con mayor importancia comercial como el polipropileno y evaluar sus propiedades térmicas.

Con los resultados del proyecto se busca principalmente crear las condiciones para mejorar la producción y uso de las poliolefinas, y aportar conocimiento con beneficios productivos y sociales importantes para la región y el país buscando aplicaciones industriales e innovadoras.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Evaluar la influencia de la adición de estructuras mesoporosas de sílice en las propiedades térmicas de nanocompuestos de matriz de polipropileno.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar sílices mesoporosas ordenadas para su adición en matrices de polipropileno.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente las sílices mesoporosas obtenidas.
- Evaluar las propiedades térmicas de los nanocompuestos poliolefinicos obtenidos con las sílices mesoporosas sintetizadas.

4. Metodología

La investigación se realizó en tres etapas que dar cumplimiento al desarrollo de los objetivos propuestos: síntesis de sílices mesoporosas, preparación de nanocompuestos y caracterización de cargas y mezclas. A continuación, se describen los materiales y métodos usados para el desarrollo de las etapas mencionadas.

4.1 Materiales

Los reactivos e insumos más importantes usados durante el desarrollo de este trabajo junto con su respectiva procedencia se describen a continuación.

Para la síntesis de la sílice mesoporosa se usaron los siguientes reactivos:

- Óxido de polipropileno ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), Pluronic 123 (Sigma–Aldrich): tensoactivo comercial.
- Tetraetóxido de silicio -TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98% (Sigma–Aldrich): como precursor de sílice.
- Ácido clorhídrico 37% (Merk)
- Hidróxido de amonio 25%, (Sigma–Aldrich)
- Agua desionizada y agua destilada TCP.

La sílice comercial usada como carga, es una sílice amorfa pirogénica no tratada de alta pureza CAB-O-SIL® HP-60 de CABOT Corporation.

Los polímeros usados como matriz para los nanocompuestos son:

- Polipropileno grado inyección (H503 de Braskem)

- Copolímero de polipropileno químicamente modificado como agente compatibilizante (Fusabond® P353 de Du Pont).

4.2 Síntesis de sílices mesoporosas SBA-15

La sílice SBA-15 fue sintetizada usando dos métodos: sol-gel e hidrotermal para obtener diferentes características morfológicas y estructurales. A continuación, se describen los métodos utilizados.

4.2.1 Método sol gel

Las sílices mesoporosas SBA-15 se prepararon usando el método sol gel con la ayuda de un tensoactivo. En esta ruta se tomaron 105,6 ml de una solución de HCl 2 M, a esta solución se le agregó 4 g de Pluronic 123 hasta dilución completa. Posteriormente, se adicionaron 9,2 ml de TEOS gota a gota manteniendo la solución en agitación por 48 horas y a 40°C para hidrolizar el precursor. Se monitorearon la temperatura ambiental y la humedad relativa.

Una vez pasadas las 48 horas, el sol se dejó envejecer por 48 horas a 110°C y el precipitado de color blanco resultante se lavó y se filtró al vacío con agua destilada hasta pH de 7,0. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó la muestra con un gradiente de temperatura de 2 °C/min, hasta llegar a 550°C por 5 horas. Los ensayos se realizaron en el laboratorio de química y materiales poliméricos de la sede fraternidad del Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM).

Usando la ruta descrita se modificaron las temperaturas de hidrólisis para obtener diferentes características morfológicas de la SBA-15, se usaron temperaturas de 40°C y 50°C.

La Figura 7 muestra los dispositivos y equipos usados para la síntesis de las sílices mesoporosas mediante el método Sol Gel.

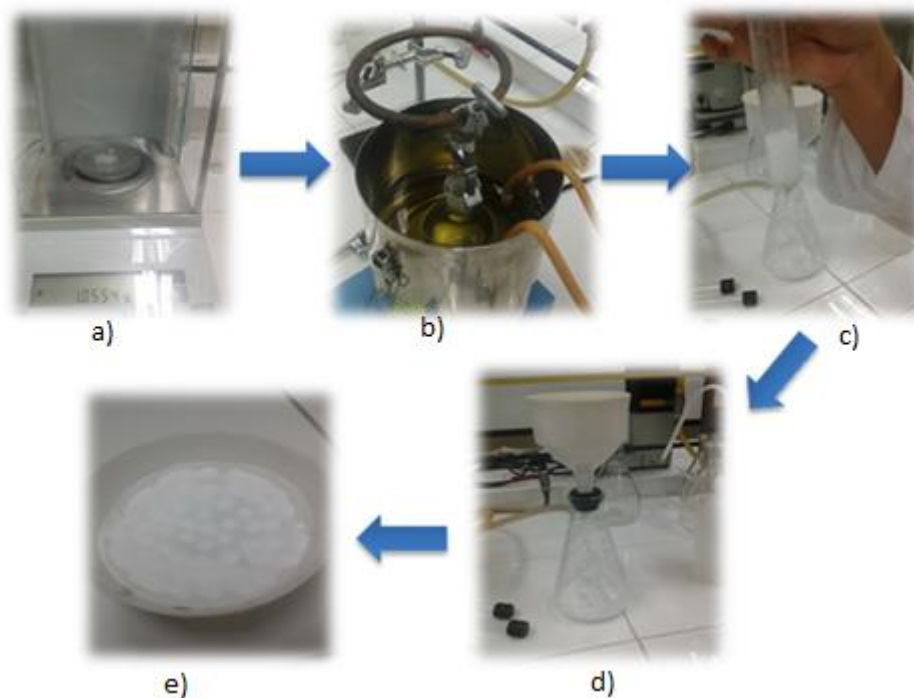


Figura 7. Síntesis SBA-15 por el método Sol gel, a) peso de reactivos, b) calentamiento para hidrólisis y reacción, c) gel final de síntesis, d) filtrado al vacío, e) muestra filtrada y seca.

4.2.2 Método hidrotermal

Para la síntesis bajo el método hidrotermal de las sílices mesoporosas, se usaron 52 ml de una solución de HCl 2M se adicionaron 2g de Pluronic 123 con agitación hasta disolución total. Luego, se añadieron 4,5 ml de TEOS gota a gota manteniendo la solución en agitación por 24 horas y a 40°C. La solución resultante se pasó a una autoclave de teflón que se llevó al horno por 48 horas a 80°C. Posteriormente, la solución obtenida se centrifugó, se lavó y se filtró al vacío con agua des ionizada repetidamente hasta que la solución alcanzó un pH de 7,0. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó a 550°C con un gradiente de temperatura de 2 °C/min por 5 horas. Se monitorearon la temperatura ambiental y la humedad relativa.

Con el propósito de obtener varias estructuras y morfologías, se varió la temperatura final de reacción en la síntesis usando 80°C y 120°C.

La Figura 8 muestra los dispositivos y equipos usados para la síntesis de las sílices mesoporosas mediante el método hidrotérmal.



Figura 8. Síntesis SBA-15 por el método hidrotérmal, a) preparación de reactivos, b) calentamiento para hidrólisis y reacción, c) autoclave de teflón, d) gel final de síntesis, d) filtrado al vacío, e) muestra filtrada y seca.

4.3 Preparación de nanocompuestos

Los nanocompuestos fueron preparados mediante el método de mezcla en fundido de todos los componentes (polímero, carga, compatibilizante), donde se usó como carga las sílices sintetizadas y sílice amorfa comercial al 1, 3 y 5% en peso.

Los nanocompuestos de matriz de polipropileno (PP) se prepararon realizando mezclas de las nanocargas con la matriz en estado fundido usando un reómetro de torque Thermo Scientific, equipado con rotores tipo roller y cámara de mezclado de 120 cm³ (ver Figura 9).

Con el fin de garantizar una adecuada interacción entre la matriz y la carga, se utilizó un copolímero de polipropileno como compatibilizante, el cual contiene anhídrido maleico aproximadamente en un 1,5%. Se usaron proporciones de este material para lograr un porcentaje de 0,5% de anhídrido maleico presente en la cantidad en peso de la matriz a

utilizar durante la mezcla. El homopolímero y el copolímero de polipropileno se mezclaron físicamente en estado sólido antes de iniciar las mezclas con las cargas en el reómetro de torque.

Las mezclas se realizaron con el polipropileno y la carga en porcentajes controlados entre el 1 y el 5%; Se usó una temperatura controlada de 190°C y una velocidad de giro del rotor de 60 rpm, con un factor de llenado recomendado de 0,7.

Se dejó fundir el polímero por dos minutos, luego se adicionó la carga y se dejó por tres minutos para un total de cinco minutos de mezcla. Finalmente, la mezcla fue retirada del reómetro y se dejó enfriar.



Figura 9. Reómetro de torque Thermo Scientific.

Los nanocompuestos obtenidos por mezclado en fundido del reómetro de torque, se sometieron a trituración utilizando un molino de cuchillas marca Retsch constituido por un sistema de cuchillas giratorias con el eje de giro perpendicular a la entrada, y con un tamiz en la parte inferior, (ver Figura 10) con el fin de disminuir el tamaño de los nanocompuestos para que sea fácil de procesar para los ensayos de caracterización.



Figura 10. Molino de cuchillas.

Para continuar con el procesamiento del material nanoestructurado, se utilizó el método para calcular la densidad según la norma ASTM D2320, esta determinación de la densidad relativa se realizó por medio del picnómetro, donde se pesó la muestra y su volumen determinado por la masa de agua desplazada.

Primero se calibró el picnómetro, se pesó completamente limpio y seco, luego se llenó con agua destilada recién hervida enfriada hasta 20°C aproximadamente; se tapó asegurándose que no haya quedado aire y se sumergió en baño de agua a 25°C por 30 minutos, luego se retiró, se limpió y se pesó nuevamente repitiéndose el procedimiento hasta obtener un promedio.

Luego se tomó 5 gramos de la muestra en el picnómetro y se pesó con el tapón, se cubrió con agua destilada recién hervida y fría y se añadió unas gotas de un agente humectante; finalmente se colocó el picnómetro destapado en el desecador para evacuar las burbujas de aire atrapadas.

Después se sacó el picnómetro del desecador y se llenó con agua recién hervida y enfriada y se puso en el baño de agua a 25°C por 30 minutos, luego se elevó el picnómetro hasta que la parte superior del tapón estuvo por encima del nivel del agua, después de forma rápida y cuidadosa, se limpió el agua de la superficie plana del tapón, teniendo cuidado de no eliminar el agua del tubo capilar, se retiró el picnómetro, se secó y se pesó inmediatamente (Pycnometer, Bath, & Agent, 2010).

Finalmente se reportó la densidad con la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} sp\ gr &= \frac{w_3 - w_1}{[(w_2 - w_1) - (w_4 - w_3)]} \\ &= w/[w - (w_4 - w_2)] \end{aligned}$$

Donde

W = masa de la muestra ($W_3 - W_1$),

W_1 = masa del picnómetro,

W_2 = masa del picnómetro lleno de agua a 25 ° C

W_3 = masa del picnómetro con la muestra, y

W_4 = masa del picnómetro con la muestra lleno de agua a 25 ° C

Densidad= Densidad relativa * W_t

W_t = Densidad del agua a la temperatura de prueba

4.4 Caracterización de cargas y nanocompuestos

Tanto las sílices mesoporosas como las mezclas obtenidas con ellas, fueron caracterizadas para su evaluación y análisis. Las técnicas utilizadas para ello fueron Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis de fisisorción de gases (BET), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Tabla 5 se detalla los ensayos realizados a las cargas y a los nanocompuestos obtenidos.

Tabla 5. Técnicas de ensayo usadas para la caracterización de materiales.

Técnica de ensayo	Cargas inorgánicas	Polímero	Nanocompuesto
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	X		
Difracción de rayos X (DRX)	X		
Análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	X		
Análisis de fisorción de gases (BET)	X		
Análisis termo gravimétrico (TGA)	X	X	X
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	X	X	X

A continuación, se describen detalladamente los equipos y procedimientos usados con estas técnicas de caracterización.

4.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica fue usada para las sílices mesoporosas sintetizadas para determinar su estructura. Los materiales mesoporosos ordenados presentan difracción en la escala entre 2 y 20 nm, el estudio por difracción de rayos X a bajos ángulos de estos materiales, brinda información acerca del ordenamiento de poros y distancia interporo. Como las distancias entre poros están en el orden de los nanómetros, los picos de difracción aparecen a bajos ángulos 2θ entre $0,5$ y 5° .

Por lo anterior, para el análisis de difracción de rayos X (DRX) de las cargas sintetizadas y comerciales, se utilizó un difractómetro Panalytical X'Pert Pro, usando una radiación $K\alpha$ de Cobre a 45 kV y 40 mA y una velocidad de barrido de $0,5$ a 5 a $2 \theta/\text{min}$ a $0,2^\circ$, para un

ángulo rasante. La difracción se realizó por el método de polvo, por lo que se necesitó de una muestra macerada.

4.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para determinar las características morfológicas de las cargas inorgánicas, se usó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JEOL 7100F, usando un voltaje 15KV, localizado en el laboratorio de polímeros del Instituto Tecnológico Metropolitano.

Para asegurar la conductividad y además impedir el desarrollo de carga electrostática sobre las muestras, la muestra se deposita directamente sobre una cinta de carbono doble faz que está adherida a un soporte de cobre. Posteriormente, las muestras fueron recubiertas con una capa media de oro en cámara de vacío mediante el proceso de sputtering en cámara de vacío, utilizando argón.

Algunas de las imágenes obtenidas fueron analizadas mediante un software de análisis digital de imágenes (Image J) para obtener la distribución de tamaño de partícula para las cargas a utilizar.

4.4.3 Análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para la caracterización de los grupos funcionales principales en los materiales mesoporosos sintetizados y comerciales, se usó esta técnica. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo SHIMADZU IR-TRACER. Las muestras se prepararon en pastillas con KBr, sometiendo la mezcla a compresión hasta obtener un disco por aplicación de una presión de 10 kg/cm² durante 1 minuto. Se realizó una identificación cualitativa mediante asignación de los grupos de cada banda característica. Las pruebas se realizaron usando una longitud de onda entre 4000-400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.



Figura 11. Espectrómetro infrarrojo Advantage FTIR 8400 SHIMADZU.

4.4.4 Adsorción física de gases (N₂)

Las características texturales los materiales sintetizados (área superficial, tamaño de poro promedio y distribución de tamaños de poro) se determinaron por fisisorción de nitrógeno a 77 K en un analizador Micromeritics ASAP 2010 a -196°C. Las muestras fueron desgasificadas a vacío y una temperatura de 250 °C para la eliminación de compuestos previamente adsorbidos superficialmente. El área superficial fue determinada mediante el modelo lineal Brunauer-Emmett-Teller (BET), la distribución de poros se obtuvo usando las curvas de adsorción-desorción de Nitrogeno y el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los ensayos se realizaron en un analizador térmico TGA SDT Q600 acoplado con detector DSC el cual emplea un software TA Instruments para establecer las condiciones iniciales del ensayo (ver Figura 12). De igual manera en la interfaz, aparecen en tiempo real los cambios de la muestra tanto en masa, como en flujo de calor.

Para el ensayo de las sílices sintetizadas, se usaron 10mg de muestra, en una atmosfera controlada con una rampa de temperatura fijada de 10 °C/minuto hasta 800°C. Se usó una isoterma de equilibrio del sistema a 80 °C por cuatro minutos con el fin de garantizar que la temperatura de la muestra este igual que la del horno. A partir de esta temperatura, se iniciaron los registros de flujo de calor y de pérdida de peso para las muestras, el flujo de nitrógeno fue de 100ml/min y se usaron cápsulas de alúmina.



Figura 12. Analizar térmico TGA SDT Q600 acoplado con detector DSC.

Los análisis se llevaron a cabo mediante proceso termogravimétrico dinámico, es decir se calentó la muestra a una atmosfera controlada con una rampa de temperatura fijada de 20 °C/minuto hasta 800°C.

Las condiciones del ciclo térmico se relacionan a continuación:

- Temperatura máxima del ciclo térmico: 800 °C
- Rampa de calentamiento: 20 °C/min hasta 800 °C.
- Flujo de nitrógeno: 100ml/min
- Material de las capsulas: alúmina
- Nombre del procedimiento: fusión cristalización.
- Temperatura de equilibrio del sistema: 80 °C
- Isoterma de equilibrio durante 4 minutos.

A partir de 80°C y luego de los 4 minutos se comienza a graficar en tiempo real la variación del peso y los cambios de fase de la muestra con respecto a la temperatura.

4.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó para determinar el comportamiento térmico del polímero con carga y sin carga, a través de la medida de los flujos de calor que se producen en un ciclo de calentamiento controlado por comparación con una segunda

muestra de referencia, con el fin de determinar la influencia de los materiales nanoestructurados en el polímero.

Se utilizó el método para la determinación de transiciones de primero y segundo orden basado en las normas ASTM 3417-99 y ASTM 3418-99. El procedimiento experimental consistió en primer lugar en un calentamiento inicial de 25°C, estabilizar dos minutos, luego se utilizó una rampa de calentamiento de 20°C/ min hasta llegar a 200°C, sostener en 200°C 1 ó 2 minutos antes de iniciar el enfriamiento. Tras el borrado de la historia térmica se llevó a cabo un enfriamiento entre 200°C y 25°C para evaluar las características de cristalización el cual fue controlado de 20°C / min hasta llegar a 25°C. Por último, se hizo un segundo calentamiento entre 30°C y 200°C para evaluar las características de fusión. El ciclo de calentamiento fue realizado dos veces, pero solo los resultados del segundo ciclo se reportan ya que el primero está influenciado por la historia mecánica y térmica de las muestras.

Con este ensayo se determinó el porcentaje de cristalización con la ecuación (1) reportada en la literatura, (Dorigato & Pegoretti, 2012).

$$X_c = \frac{\Delta E_f}{\Delta E_c} * \frac{1}{1 - X_f} 100 \quad (1)$$

Donde ΔE_f es la energía de fusión del material cristalino, ΔE_c es la energía del material totalmente cristalino, para el polipropileno es 207,1 J/g (Sichina, 2000), (Bouza, Marco, Ellis, & Barral, 2007), y X_f es la fracción de peso de la carga en la mezcla.

Los materiales que se utilizaron para llevar a cabo los análisis DSC, fueron: polipropileno funcionalizado sin cargas, y mezcla de polipropileno cargado con sílice mesoporosa al 1, 3 y 5%.

4.4.7 Ensayos mecánicos de tensión

A partir del proceso de molienda del polímero cargado se realizaron láminas utilizando una prensa de moldeo por compresión, con un molde de acero con una cavidad rectangular (150*100*3 mm), y utilizando una presión de moldeo de 10,0 MPa (ver Figura 13). Se utilizaron 45g de la mezcla obtenida, se calentó a una temperatura de procesamiento de 250 °C durante 7 minutos manteniendo las placas en contacto con el material para garantizar que se funda sin hacer presión, luego se aplicó una presión 100 bar y se suelta la presión para sacar el aire que se quedó atrapado, luego se sube la presión lentamente hasta 2000 psi y se deja durante 2 minutos sin dejar bajar la presión. Finalmente, se realizó un enfriamiento controlado con recirculación de agua hasta mínimo 40°C.

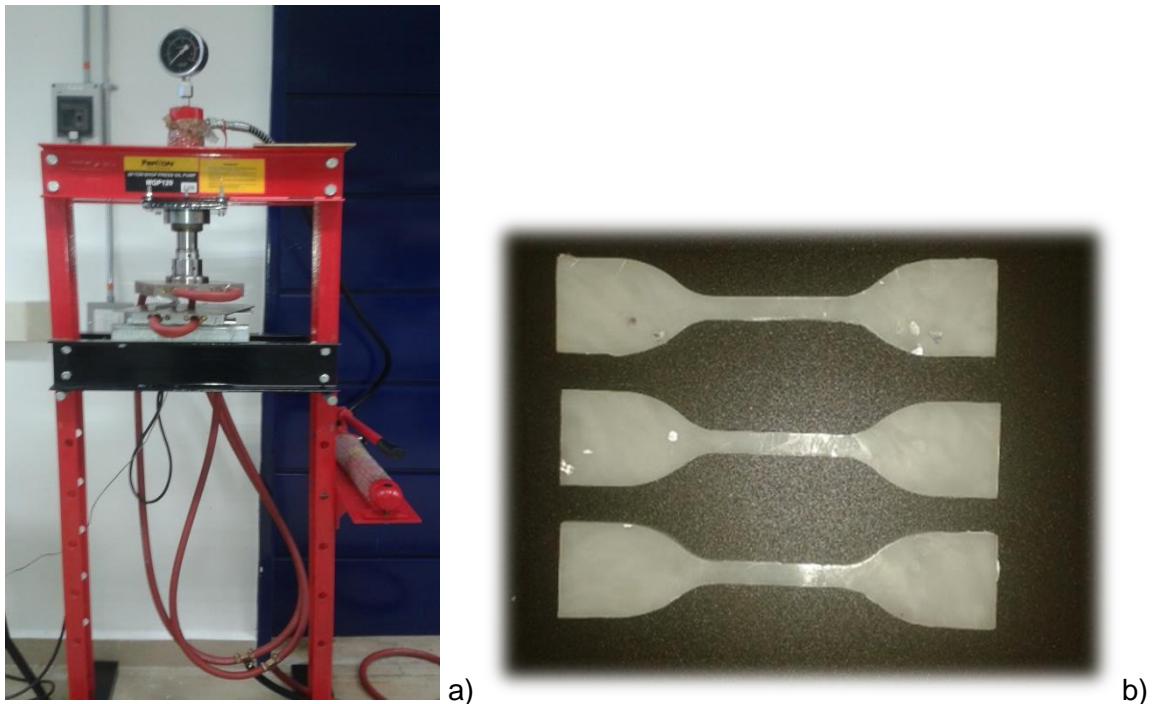


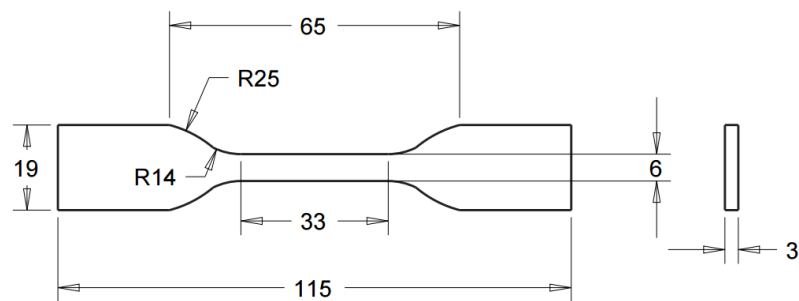
Figura 13. Moldeo por compresión de mezclas, a) prensa hidráulica y b) probetas cortadas tipo IV.

Para la evaluación de las propiedades mecánicas del polipropileno reforzado con sílices mesoporosas, se fabricaron probetas de tensión que se muestran en la Figura 13 b), a partir de las láminas previamente formadas mediante moldeo por compresión. Las probetas seleccionadas corresponden al número IV descritas en la norma ASTM D 638, y fueron cortadas mediante control numérico computarizado (CNC).

Las propiedades mecánicas de las probetas preparadas se midieron mediante un ensayo de tensión en una máquina universal de ensayos Shimadzu AGX 100 KN (ver Figura 15), a una velocidad de ensayo de 5 mm/min y bajo temperatura ambiente controlada de 23 ± 2 °C, de acuerdo con la norma ASTM D 638.

A partir de los registros tensión-deformación obtenidos se determinaron parámetros como **Módulo de Young (E)** calculado como la pendiente de la zona lineal de la curva tensión-deformación; **Resistencia a tracción (σ_{max})** la cual se tomó como el valor de la tensión máxima alcanzada, y el **alargamiento a rotura (ϵ_{rot})** que se tomó como el porcentaje total de alargamiento hasta la rotura.

Las muestras obtenidas a partir de nanocompuestos fueron comparadas con muestras obtenidas del polímero sin carga.



Probeta ASTM D638 TIPO IV

Todas las medidas en mm

Figura 14. Probetas de tensión elaboradas según norma ASTM D 638.



Figura 15. Máquina universal de ensayos.

5. Resultados y Discusión

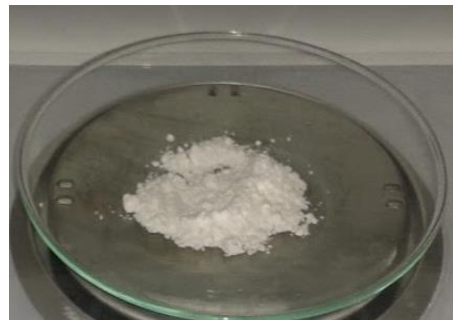
A continuación, se describen los resultados y análisis más importantes de la síntesis y caracterización de las nanopartículas de sílice mesoporosa SBA-15. Se presentan dos secciones, la primera tiene que ver con la síntesis y caracterización de las sílices mesoporosas SBA-15 obtenidas mediante el método sol gel e hidrotérmico variando la temperatura de reacción en el método sol gel y la de envejecimiento en el hidrotérmico y la segunda con la evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos elaborados de polipropileno cargado con las sílices mesoporosas SBA-15.

5.1 Síntesis y caracterización de sílices mesoporosas

Las sílices mesoporosas tipo SBA-15 fueron sintetizadas por las rutas sol gel e hidrotérmico, para ambos casos el material obtenido es un polvo granulado fino, homogéneo, de color blanco. No se observaron diferencias físicas apreciables entre las dos sílices sintetizadas por los diferentes métodos Como puede observarse en la Figura 16.



a)



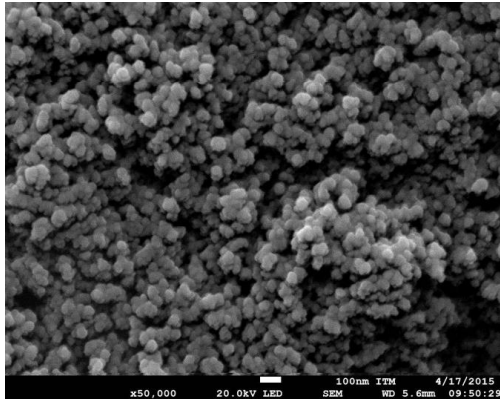
b)

Figura 16. Apariencia física de la sílice mesoporosa SBA-15 calcinada a) Método Sol gel. b) Método hidrotérmico.

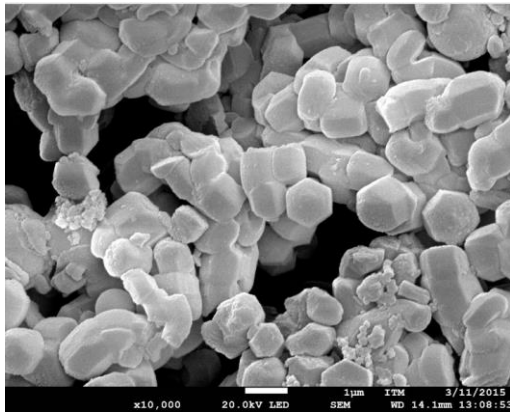
5.1.1 Morfología y tamaño de partícula

Las sílices mesoporosas de tipo SBA-15 sintetizadas por el método sol-gel, se obtuvieron variando la temperatura de reacción a 40°C y 50°C. La morfología de estas sílices mesoporosas SBA-15 y de la sílice comercial (Cabosil), se pueden apreciar en la Figura 17. Puede notarse, que las partículas de la sílice comercial poseen una forma cercana a la esférica, y un tamaño medio de 50 nanómetros. Por otro lado, las partículas sintetizadas por la técnica sol gel, poseen una morfología hexagonal con 1,5 micras de diámetro y 0,5 micras de largo.

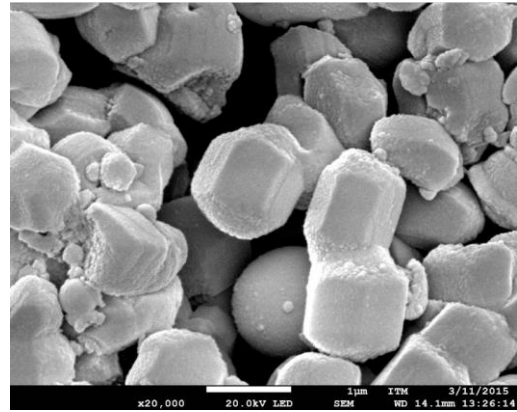
Para el caso de la ruta sol gel, de acuerdo con lo reportado en la literatura, la morfología de las muestras sintetizadas tienen una dependencia de la temperatura de reacción; para la muestra sintetizada a 40°C la morfología obtenida es una mezcla de plaquetas hexagonales y otras sin forma y aglomeradas, pero un aumento gradual de la temperatura hasta 50 ° C, da como resultado partículas más uniformes y definidas, ya que la velocidad de condensación de la sílice a alta temperatura es más rápida que a baja temperatura, donde la velocidad de condensación de sílice rápida conduce a un crecimiento más isotrópico en cada dirección, lo que resulta en una morfología en forma de columna. Por el contrario, la velocidad de condensación más lenta permite generar más diferentes superficies del cristal, dando como resultado una morfología de facetas regulares. Ambas tienen una superficie porosa de textura homogénea, típicamente su tamaño según lo reportado es de 1,5 micras de diámetro y 0,5 de largo (Jin et al., 2008), donde muestran una gran similitud y una alta influencia en la formación hexagonal típica de SBA-15 con pocos cambios en la textura y morfología del material, donde se observa plaquetas hexagonales de ocho caras bien definidas, dos hexagonal y seis simetrías rectangulares.



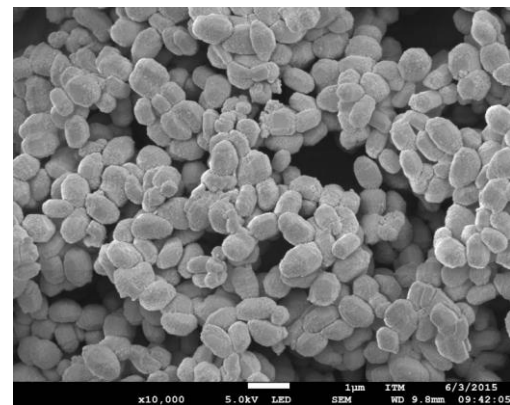
a)



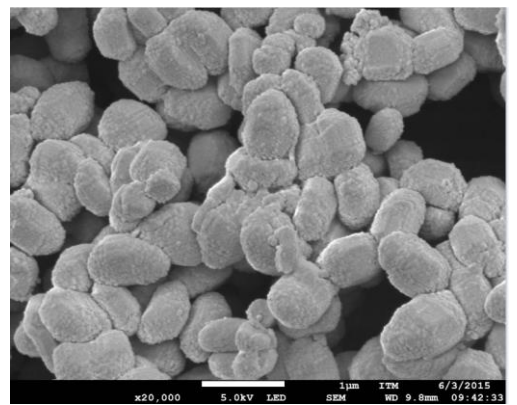
b)



c)



d)



e)

Figura 17. Imágenes de SEM de morfología de nanopartícula variando temperatura de reacción método sol gel. a) Sílice comercial, b, c) SBA-15 40°C, d,e) SBA-15 50°C.

La morfología de las estructuras sintetizadas por la ruta hidrotermal, se aprecia en la Figura 18, posee una forma alargada de longitud aproximada de 750nm a 950 nm y diámetro de 300nm a 400 nm con una relación de aspecto L/D de 1,9 para la temperatura de 80°C y de 2,8 para la temperatura de 120°C. Las partículas sintetizadas por la ruta hidrotermal variando en este caso la temperatura de envejecimiento de 80 a 120 ° C, poseen una forma de cilindros de tamaño relativamente uniformes de una dimensión.

Se puede observar en la Figura 18 que la morfología a una temperatura de 80°C es más curva y corta que la morfología a 120°C, esto se puede explicar ya que las velocidades de reacción más lentas aumentan la curvatura de la superficie, lo que conduce a la formación de estructuras curvadas (Katiyar, Yadav, Smirniotis, & Pinto, 2006).

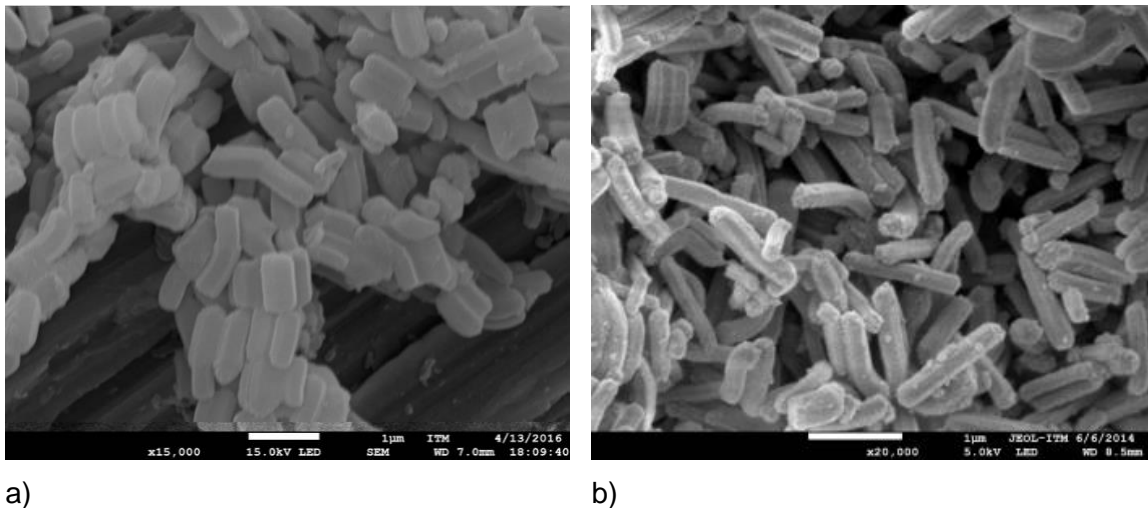


Figura 18. Imágenes de SEM de morfología de nanopartículas variando temperatura de envejecimiento método hidrotermal. a) SBA-15 80°C, b) SBA-15 120°C.

Otro aspecto importante es el tamaño de partícula de los materiales sintetizados y comerciales a usar como cargas en el polímero. Como se describió en apartados anteriores, este aspecto se calculó con análisis digital de imágenes del programa Imagen J, usando las micrografías obtenidas en SEM.

Los histogramas de distribución del tamaño promedio de partícula de las sílices, se muestran en la Figura 19, Figura 20. y Figura 21 correspondientes a las sílices SBA-15 por el método sol gel, las sílices SBA 15 por el método hidrotermal, y la sílice comercial.

A partir de los histogramas y utilizando la media y desviación estándar se hallan el diámetro y la longitud de cada sílice sintetizada.

La sílice SBA 15 sintetizada por el método sol gel a una temperatura de reacción de 40°C, presenta diámetros de partícula promedio de 703 ± 218 nm y de longitud 548 ± 235 nm, y las de 50°C presentan un diámetro promedio entre 581 ± 203 nm y una longitud de 341 ± 89 nm. Los resultados anteriores indican que la ruta de síntesis tiene un efecto significativo en la morfología de las partículas, donde la variedad de la morfología es inducida fuertemente por la velocidad de condensación en función de las temperaturas de reacción. Una tasa de condensación apropiada podría alcanzarse mediante el control de la temperatura a fin de obtener morfologías macroscópicas finamente definidas.

La velocidad de condensación está dada por la ecuación.

$$k = \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) [H_2O]^\alpha \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

k : Constante cinética (dependiente de la temperatura)

k_0 : Velocidad constante a temperatura infinita (factor pre-exponencial)

E_a : Energía de activación

R: constante universal de los gases. Su valor es $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

T: temperatura absoluta K

α : Conversión de la reacción

Válida para procesos de hidrólisis y condensación donde k está en función de k_0 y E_a y se puede relacionar con los cambios entrópicos y energéticos que orientan o dirigen la estructura geométrica de las nanopartículas que se están formando.

Las sílices SBA-15 por el método hidrotermal a una temperatura de 80° tiene forma de cilindros alargados, donde el diámetro promedio es de 401±85 nm y la longitud de 782 ±125 nm. Cuando la temperatura es de 120°C, el diámetro promedio es de 330±81 nm y la longitud de 926±99 nm. Los resultados anteriores indican que al aumentar la temperatura de envejecimiento, aumenta el tamaño medio de las partículas porque existe más energía y por lo tanto mayor movilidad de los compuestos en solución disponible para depositarse sobre las micelas, además el pluronic 123 debido a sus fuerzas hidrófobas muy fuertes, conducen a alcanzar cilindros alargados.

El proceso de cristalización involucra diferentes procesos primarios tales como la nucleación y el crecimiento. Según la teoría de cristalización, la nucleación es el paso en el que se forman los primeros núcleos del material debido a la sobresaturación del sistema. Donde la velocidad de nucleación tiene la siguiente expresión:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dt}\right)\frac{1}{V} = A \exp\left[\frac{-(\Delta G^*)}{kT}\right]$$

Ecuación 2

Donde N es el número de núcleos formado por unidad de tiempo y por unidad de volumen, V, A es un factor de pre-exponencial típica que van desde 10²⁵ hasta 10⁵⁶ s⁻¹ m⁻³, y ΔG la energía de activación de la formación de agrupaciones.

Por otro lado, el proceso de crecimiento se da por la difusión de material a los núcleos formados previamente para aumentar el tamaño del material formado. La difusión del material puede ser por iones que queden presentes sin reaccionar o por la difusión de núcleos de tamaños muy pequeños que migran a los de mayor tamaño. La velocidad de crecimiento está dada por la siguiente ecuación:

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G S^g$$

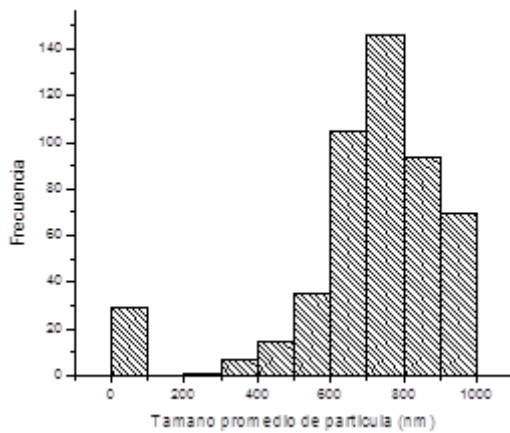
Ecuación 3

Donde S es la relación de sobresaturación, g es el orden de crecimiento y K_G es la constante de velocidad que es dependiente de la temperatura y del coeficiente de difusión

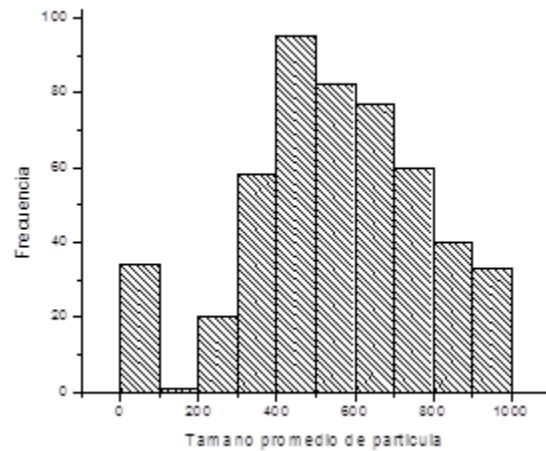
de las partículas, a mayor temperatura mayor movilidad y mayor es la difusión. (Cushing, Kolesnichenko, & Connor, 2004).

En cuanto a la sílice comercial, se observa una distribución de tamaño promedio de partícula de 52 ± 10 nm. Al tratarse de un material comercial, la distribución es estrecha y el tamaño homogéneo, coincide con el método de obtención del cabosil que es por medio de pirolisis. En este método el control del tamaño se realiza por medio del control de la combustión y por lo tanto resulta en un mayor control del tamaño que permite además obtener partículas de tamaño en la escala nanométrica de forma continua.

Con estos valores reportados podemos concluir que el método de síntesis utilizado y la temperatura en la formación de la sílice, son fundamentales para obtener una morfología deseada de acuerdo al uso que se requiera. En la Tabla 6 se resumen los resultados obtenidos.



a)



b)

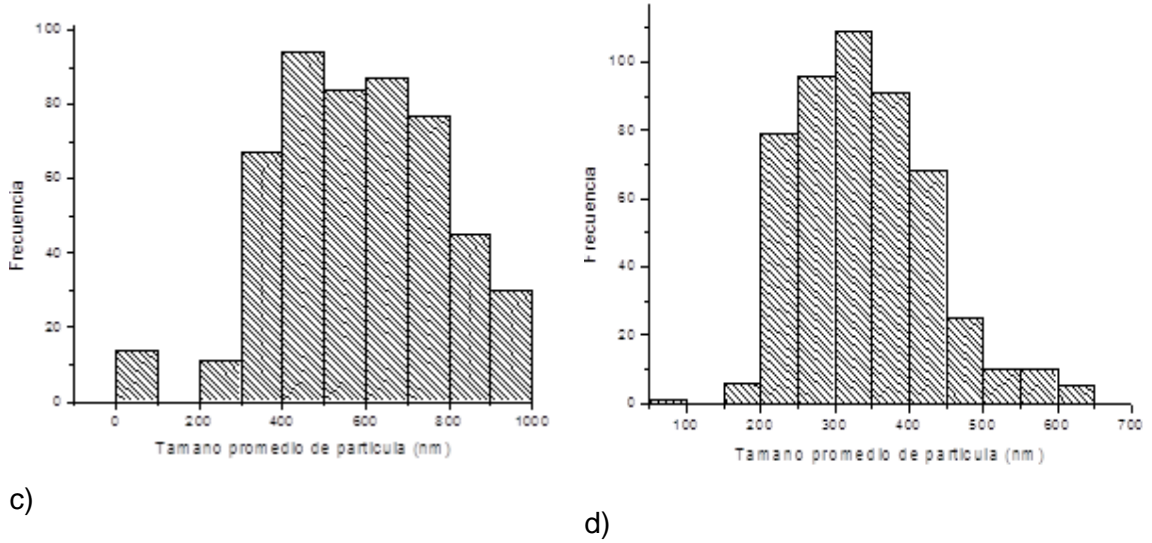
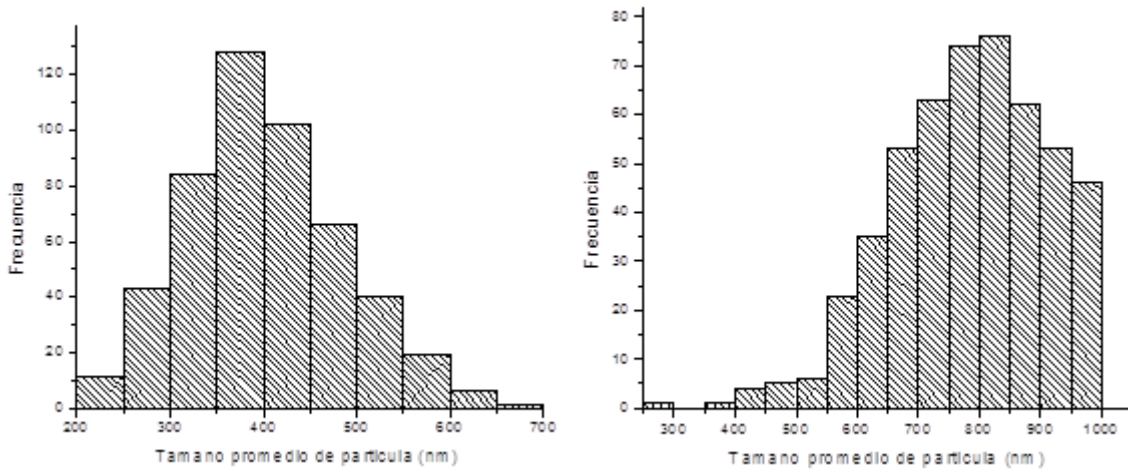


Figura 19. Histogramas de distribución de tamaño de partícula sílice SBA-15 por método sol gel a) diámetro SBA-15 40°C, b) Longitud SBA-15 40°C c) diámetro SBA-15 50°C, d) Longitud SBA-15 50°C.



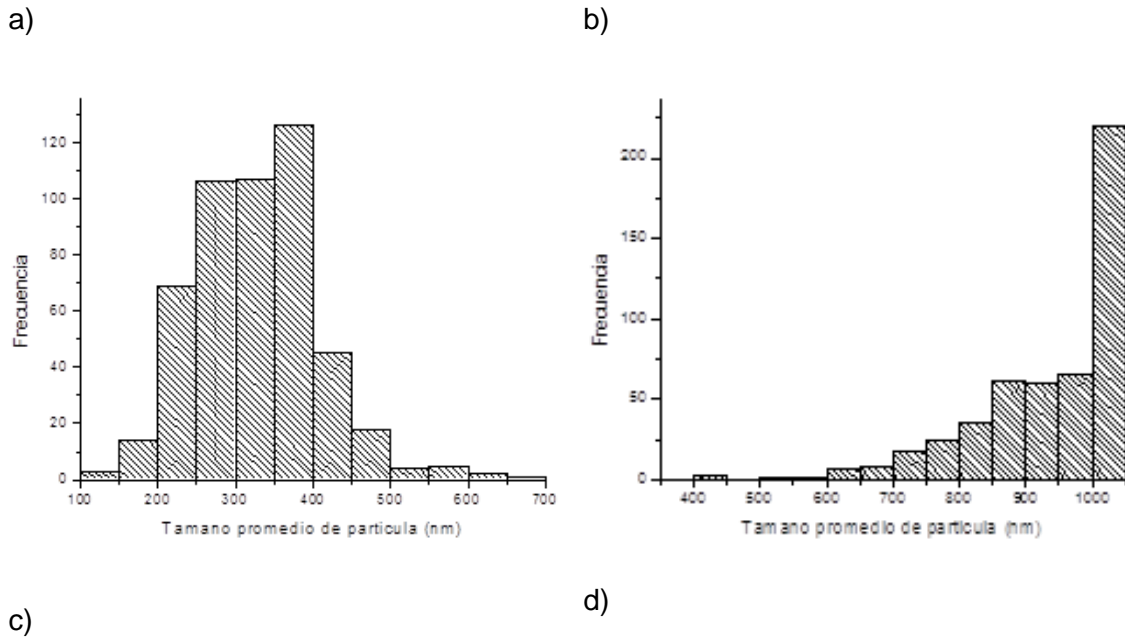


Figura 20. Histogramas de distribución de tamaño de partícula sílice SBA-15 por método hidrotermal a) diámetro SBA-15 80°C, b) largo SBA-15 80°C, c) diámetro SBA-15 120°C, d) largo SBA-15 120°C.

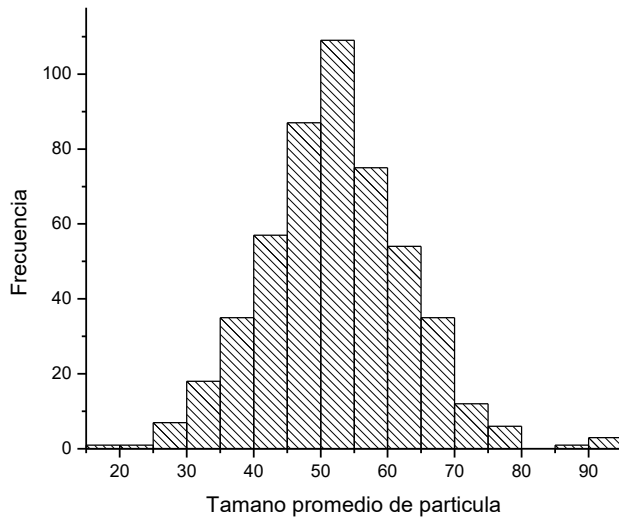


Figura 21. Histogramas de distribución de tamaño de partícula sílice comercial Cabosil.

Tabla 6. Propiedades estructurales de la sílice comercial y las sílices sintetizadas.

Sílice	Longitud promedio (nm)	Diámetro promedio (nm)	Relación L/D
Comercial	52±10	52±10	1
SBA-15 sol-gel (40°C)	548 ±235	703 ± 218	0,8
SBA-15 sol-gel (50°C)	341±89	581±203	0,6
SBA-15 hidrotermal (80°C)	782 ±125	401±85	1,9
SBA-15 hidrotermal (120°C)	926±99	330±81	2,8

5.1.2 Composición química y estructural

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por FTIR permite identificar los grupos funcionales presentes de los materiales obtenidos. En la Figura 22 y Figura 23 se presentan los resultados para las sílices sintetizadas por el método sol gel e hidrotermal, mostrando de manera comparativa las bandas de absorción presentes.

Para la ruta sol gel, tanto la síntesis de 40°C como la de 50°C, presentan las bandas de absorción características para los grupos silanol. Para la temperatura de 40°C pueden observarse en 3453, 1634, 1094, 963,808 y 472 cm^{-1} . Y para la síntesis a 50°C la posición de las bandas se encuentra en 3442, 1634, 1107, 963,796 y 461 cm^{-1} . Las bandas de absorción ancha entre 3200 y 3500 cm^{-1} al igual que cerca de 1600, características de las sílices mesoporosas, se atribuyen al enlace O-H, donde hay un estiramiento de los grupos silanol; otra alrededor de 1030-1240 y en 900 cm^{-1} que se puede asignar al estiramiento del enlace Si-O-Si y entre 400-500, 650-820 cm^{-1} bandas de absorción Si-O (Pérez, Navarro, Delgado, & Montes, 2011)

De igual manera para el método hidrotermal, las bandas de absorción características fueron observadas para 80°C en 3429, 1980,1872,1633,1213, 951, 806 y 459 cm^{-1} y para la síntesis a 120°C se encuentran en 3429, 1992,1872,1633,1081, 975, 806 y 459 cm^{-1} . Estos resultados muestran que no existen variaciones significativas en los grupos funcionales presentes en la estructura con el aumento de temperatura y los resultados son semejantes a las sílices obtenidas por sol gel.

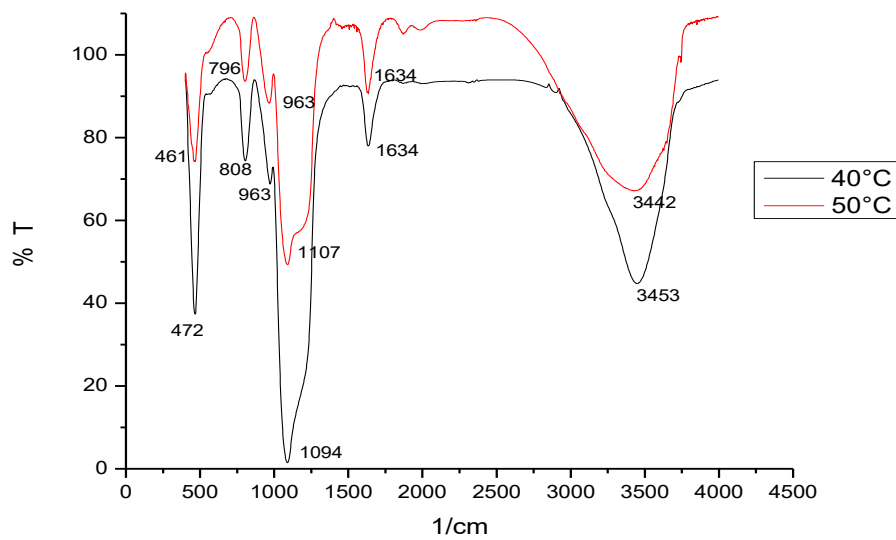


Figura 22. Espectro de FTIR de sílices mesoporosas sintetizada por método sol gel a 40°C y 50°C.

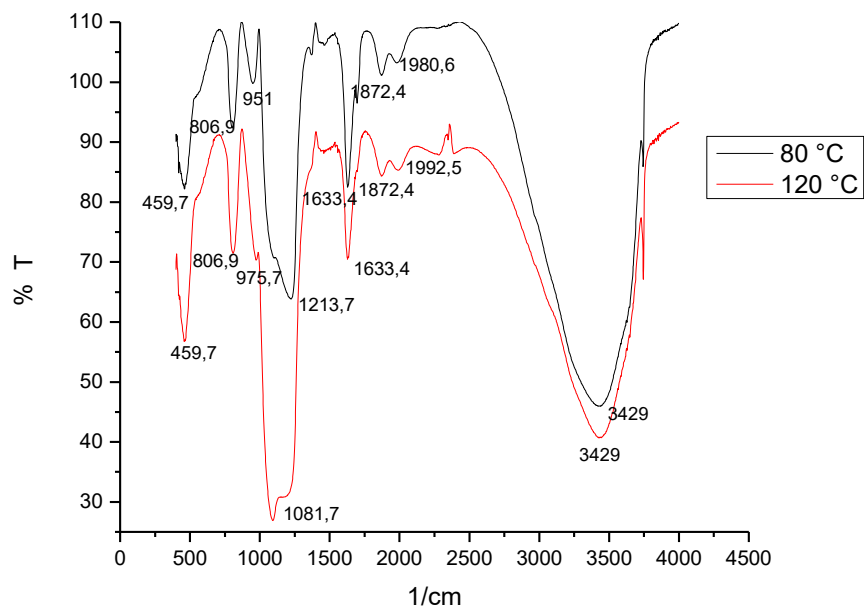


Figura 23. Espectros de sílices meso porosas sintetizada por método hidrotermal a 80°C y 120°C.

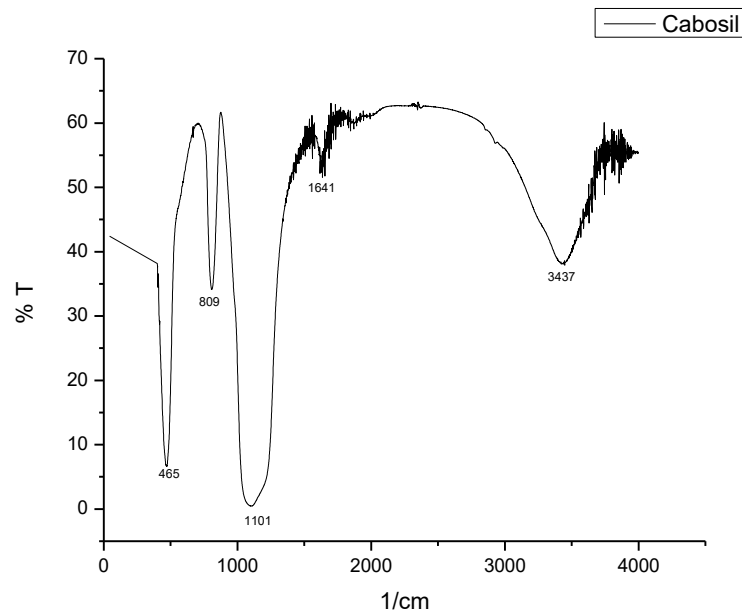


Figura 24. Espectro sílice comercial cabosil.

En la figura 24 se aprecia la sílice comercial cabosil, presenta bandas de absorción características, una banda ancha entre 3437 cm^{-1} al igual que cerca de 1641 cm^{-1} son características de las sílices mesoporosas corresponden a un enlace O-H, donde hay un estiramiento de los grupos silanol Si-OH, luego cercano a 1101 se le puede asignar al estiramiento del enlace Si-O-Si y entre 400-500, 650-820 cm^{-1} bandas de absorción Si-O (Kawamura et al., 2016).

Difracción de rayos X (DRX)

Para verificar la estructura del material formada durante la síntesis, se realizó el análisis por difracción de rayos X, estos se realizaron con ángulo rasante que permite identificar la estructura SBA-15 esperada.

La SBA-15 tiene un arreglo hexagonal ordenado de mesoporos, como es un material de orden corto no cristalino, la difracción de rayos x se debe realizar a un ángulo menor de 10 en 2θ , se observa un pico ancho centrado a 2θ entre $0,5^\circ$ y 1° que es la banda característica de las paredes de sílice amorfa del material (Tomer, Adhyapak, Duhan, &

Mulla, 2014). Los materiales mesoporosos ordenados presentan difracción en la escala mesoscópica (entre 2 y 20 nm) debido a la diferencia de densidad electrónica entre los poros (aire) y las paredes (óxido de silicio). El estudio por difracción de rayos-X a bajos ángulos de estos materiales brinda información acerca del ordenamiento de poros y distancia interporo, por lo tanto como las distancias entre poros están en el orden de los nanómetros, los picos de difracción aparecen a bajos ángulos 2θ entre $0,5$ y 4° .

Los patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para las sílices mesoporosas SBA-15 se muestran en la Figura 25; **Error! La autoreferencia al marcador no es válida..**

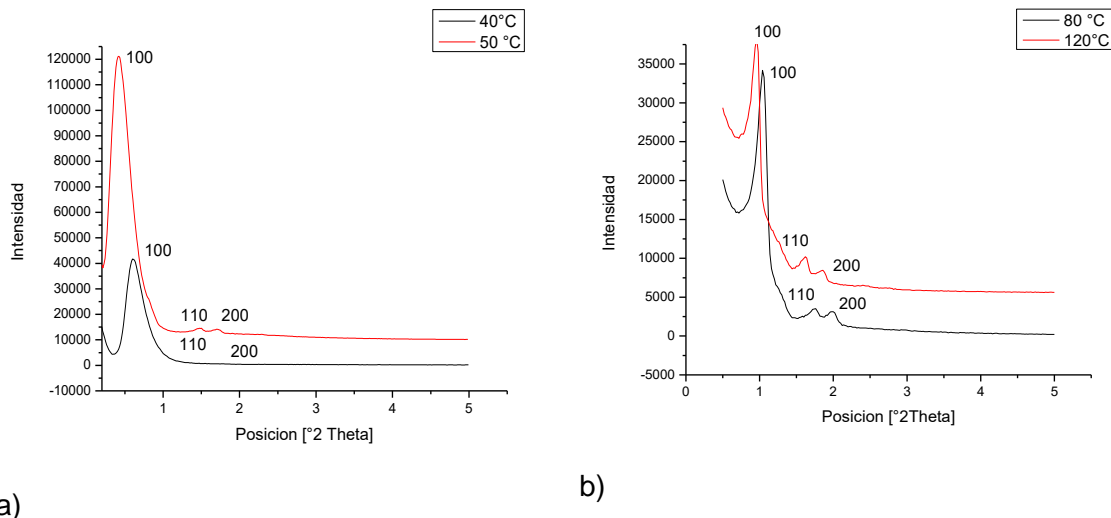


Figura 25. Comparación de patrones de difracción de rayos X de sílices mesoporosas SBA-15. a) Método sol gel, con temperatura de reacción de 40°C y 50°C , b) Método hidrotérmico con temperatura de envejecimiento de 80°C y 120°C .

En ellas se observan los índices de los planos de difracción, indexados como (100), (110) y (200), que son típicos de la estructura de panal de SBA-15 de simetría hexagonal 2D con estructura de $p6mm$, lo que indica una mesoestructura altamente ordenada (Meynen, Cool, & Vansant, 2009).

La difracción de rayos X de la estructura SBA-15 por el método sol gel presenta un diagrama típico con tres picos, un pico de difracción importante en $0,951^\circ$ debido a la reflexión en (100), y dos débiles en $1,659^\circ$ y $1,86^\circ$ debido a la reflexión en (110) y

(200). Estos picos indican que la SBA-15 tiene un arreglo hexagonal ordenado de mesoporos y confirma además una estructura hexagonal 2D (J. Wang, Ge, & Bao, 2015).

Se observa además que la intensidad relativa tomada a partir de la altura del ruido después del pico principal (14,4 para 120°C, y 3,74 para 80°C) del pico de difracción (100) de las muestras en el método hidrotermal aumenta con el incremento de la temperatura de envejecimiento donde conforme aumenta la temperatura el proceso de cristalización continua y los picos característicos se van haciendo más angostos, lo que nos sugiere que la estructura cristalina se repite cada vez más en el espacio.

En el método sol gel los dos picos débiles debido a la flexión en (110) y (200) son más pequeños a 40°C, lo que indica pérdida de orden de largo alcance, por lo tanto disminución en su estructura ordenada (Kalbasi, Kolahdoozan, & Rezaei, 2011) .

La ausencia de estas reflexiones (110) y (200) bien pronunciadas a 40°C en el método sol gel indica que estas muestras presentan un ordenamiento estructural más bajo que el del material preparado a 50 ° C. Se aumentó las intensidades relativas de los picos (1 1 0) y (20 0) los cuales variaron con la temperatura de síntesis. El parámetro de unidad de celda de DRX de las muestras aumenta con la temperatura de envejecimiento, revelando una menor contracción (Sousa & Sousa, 2006).

La difracción de rayos-X de la estructura SBA-15 por el método hidrotermal se observa en la Figura 24. Muestra también un diagrama típico con tres picos de difracción característicos a $2\theta = 0,95^\circ$, $1,6^\circ$, $1,9^\circ$, que están asociados con los planos [100], [110] y [200], Estos picos indican que la SBA-15 tiene un arreglo hexagonal ordenado de mesoporos. Se observa una intensidad en el pico de difracción (100) el cual disminuye un poco junto con el incremento de la temperatura de envejecimiento.

Tanto para el método sol gel como el hidrotermal se muestra un patrón de difracción bien resuelto que indica que las muestras conservan los patrones característicos de mesoestructura hexagonal, donde el aumento de la intensidad relativa de los picos indica que el orden hexagonal se incrementa (Muthu Kumaran et al., 2008). Los resultados obtenidos muestran que las sílices sintetizadas son de tipo SBA-15 tanto por el método sol gel como hidrotermal.

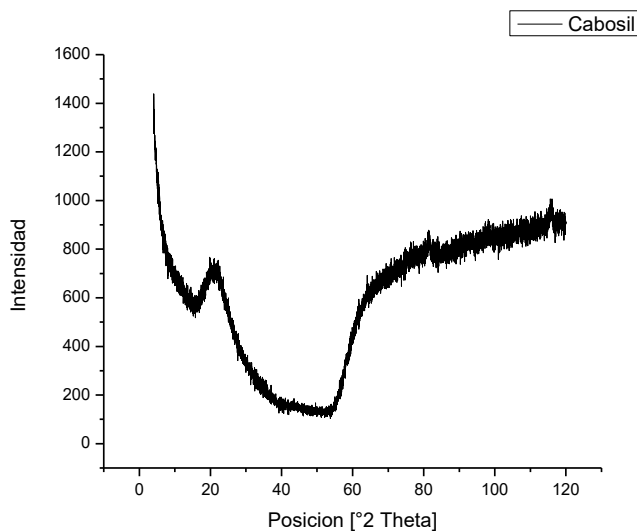


Figura 26. Espectro DRX para sílice comercial cabosil.

La sílice comercial cabosil muestra un pico alrededor de $2\theta = 21^\circ$ que se atribuye al plano 100 que muestra estructura de poros hexagonal, indicando la existencia de mesoporos ordenados, lo cual es representativo de una fase amorfa, con pocas partículas cristalizadas, además debido a su alta estructura de sílice amorfa hace que sea altamente reactiva (Hot, Cyr, Augeard, & Eekhout, 2015).

El efecto de la temperatura de envejecimiento en las propiedades estructurales de la sílice mesoporosa SBA-15 ha sido estudiada y han concluido que el aumento en la temperatura de envejecimiento da un mejor orden estructural. Por lo tanto se prefieren temperaturas superiores a 80°C y un tiempo de reacción prolongado (cercano a 48 h) para obtener una sílice mejor ordenada estructuralmente (Meléndez-Ortiz, Puente-Urbina, Castruita-de Leon, Mata-Padilla, & García-Uriostegui, 2016), (Galarneau, Cambon, Di Renzo, & Fajula, 2001).

Este comportamiento se debe a que el agente director de estructura P123, es un tensoactivo dependiente de la temperatura y por lo tanto las propiedades de la sílice mesoporosa como orden estructural y estabilidad se puede ajustar por medio del control de este tensoactivo. El P123 se compone de óxido de polipropileno (PPO) y los segmentos

de óxido de polietileno (PEO), Las propiedades de los bloques de PEO y PPO son altamente dependientes de la temperatura ya que la hidratación de los grupos metilo en ambos bloques depende de la temperatura, a bajas temperaturas los grupos metilo de los bloques de PEO y PPO se hidrata y pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. Después de la formación de la estructura hexagonal, las cadenas de PEO están atrapados en la red de sílice. Al aumentar la temperatura, los grupos metilo de PEO rompen los enlaces de hidrogeno con las moléculas de agua, donde las cadenas de PEO a continuación se retraen de la pared de sílice y entrar en el núcleo más hidrófobo.

Por otra parte, mediante el aumento de la temperatura, es posible evitar la contracción de las paredes de sílice durante la calcinación y así da una mejor estabilidad estructural al material síliceo (Meléndez-Ortiz et al., 2016), (Wanka, Hoffmann, & Ulbricht, 1994).

5.1.3 Estructura del sistema de poros

Análisis de superficie específica. Método BET.

Con el fin de determinar las propiedades texturales de las sílices mesoporosas SBA-15 y la sílice comercial cabosil, se midieron isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

Las isotermas de adsorción nos proporcionan información sobre el área superficial y la porosidad de las muestras. La caracterización de las propiedades texturales, como Superficie BET, Volumen total de poros (V_p) y Diámetro medio de poro (D_a) calculado mediante el método BJH (rama de desorción) se resumen en la Tabla 7.

La caracterización correcta de las propiedades texturales de los materiales nanoporosos es muy útil para verificar el éxito del proceso de síntesis, además, el conocimiento exacto de la red porosa (microporos, mesoporos y macroporos) será útil para entender el comportamiento del nuevo material en una aplicación futura.

Los isothermas de adsorción y distribución de tamaños de poro para la sílice comercial cabosil y las SBA-15 sintetizadas por el método sol gel e hidrotetmal se presentan en las Figura 27, Figura 28 y Figura 29.

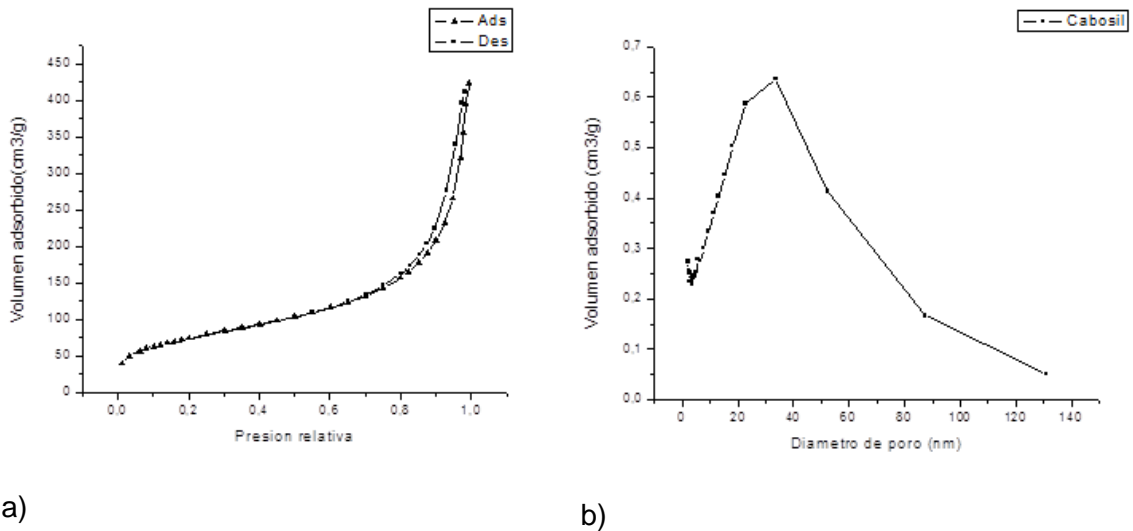


Figura 27. Características del sistema de poros de sílice comercial. a) Isothermas de adsorción y desorción b) Distribución de tamaños de poro.

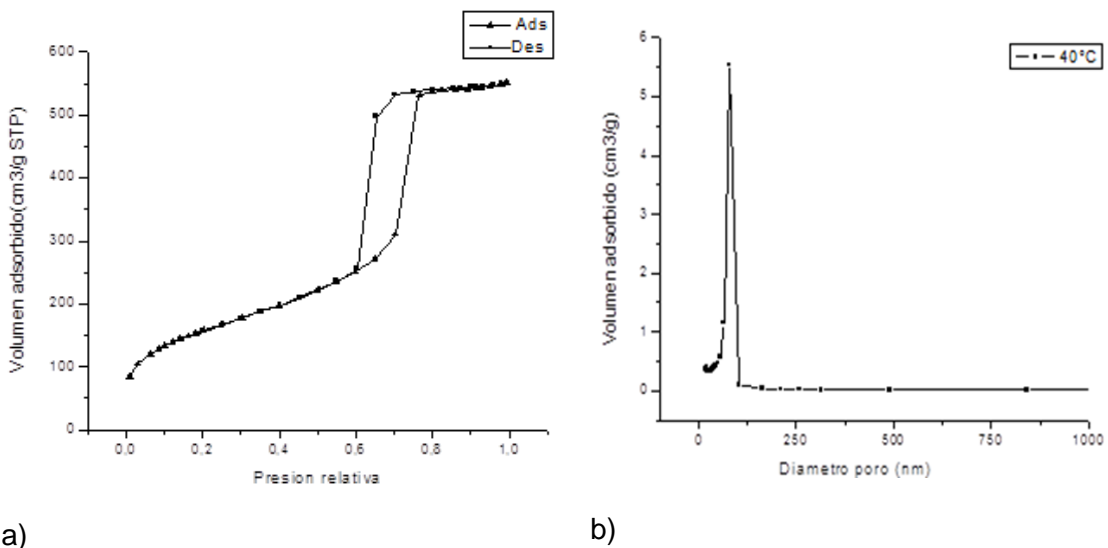


Figura 28. Características del sistema de poros de SBA-15 por método sol gel. a) Isothermas de adsorción y desorción SBA-15 40°C b) distribución de tamaño de poro SBA-15 40°C.

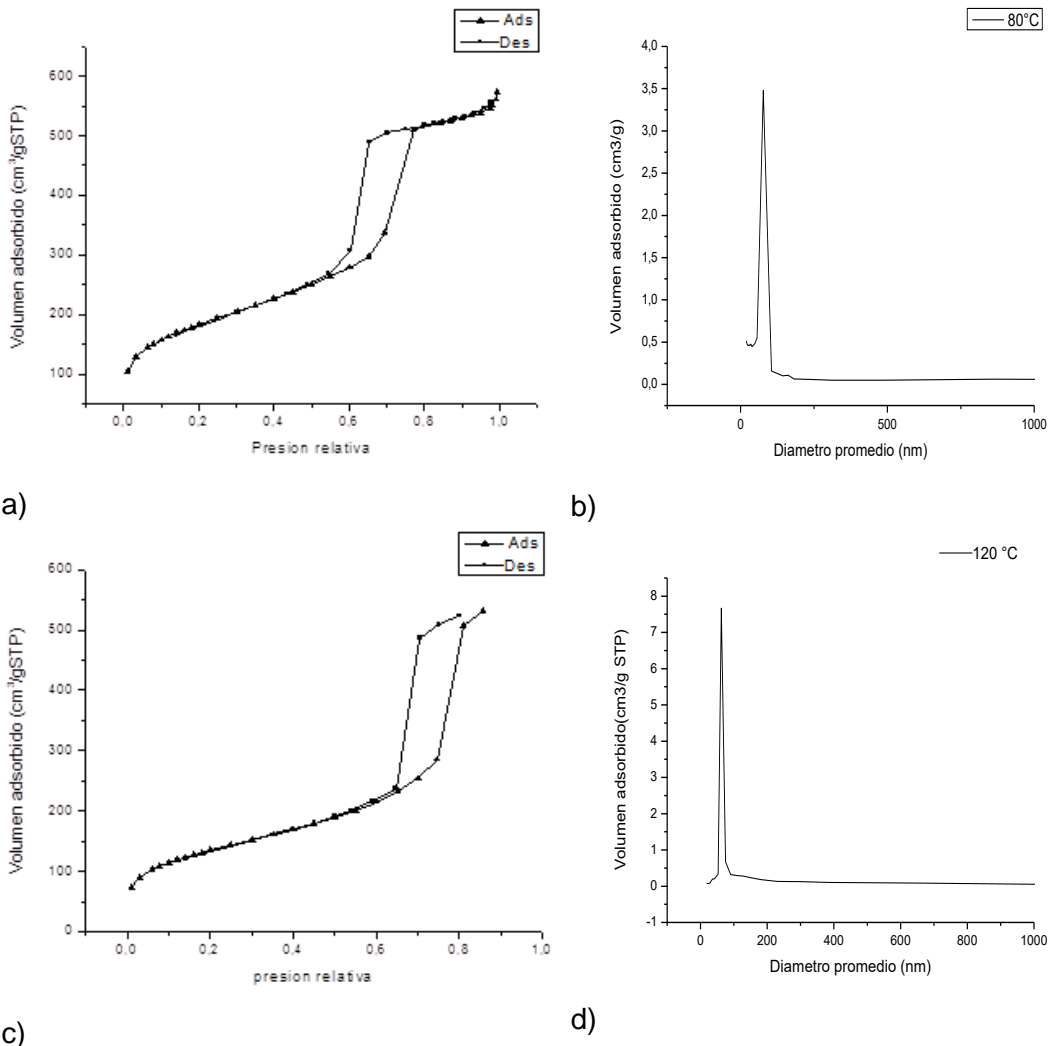


Figura 29. Características del sistema de poros de SBA-15 por método hidrotermal. a) Isotermas de adsorción y desorción SBA-15 80°C b) distribución de tamaño de poroSBA-15 80°C, c) Isotermas de adsorción y desorción SBA-15 120°C d) distribución de tamaño de poroSBA-15 120°C.

La sílice comercial cabosil es un dióxido de silicio amorfo, el área superficial medida por la técnica de adsorción de nitrógeno BET es de 270 m²/g, donde la curva muestra una típica isoterma tipo III que no es adecuada para materiales porosos (Zhou et al., 2016). Además, tiene una distribución ancha de tamaño de poro que caracteriza la estructura amorfa de la sílice.

Se puede observar que para las sílices sintetizadas por el método sol gel e hidrotermal, todas las isotermas son de tipo IV según la clasificación IUPAC, que se asocia con la presencia de mesoporos, y exhiben tipo de histéresis H1 típica de los sólidos mesoporosos uniformes con poros cilíndricos hexagonales, lo cual indica que las condiciones de síntesis llevaron a la formación de sílice mesoporosa SBA-15.

Las formas de las isotermas indican una distribución de tamaño de poro estrecha indicando que las muestras obtenidas tienen mesoporos muy uniformes, en la Tabla 7 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran área superficial, volumen de poro y diámetro a partir de las isotermas usando el método BJH. Las curvas de distribución de tamaño de poro en la Figura 29 muestran que el diámetro de poro en función de la temperatura de síntesis para el método sol gel, aumenta continuamente de 52.7 Å (para las síntesis 40 ° C) a 69.2 Å para una síntesis a 50 °C y para el método hidrotermal es de 53.4 Å para la temperatura de 80°C y de 67.4 Å para 120 °C.

En el caso de SBA-15, los poros más grandes se forman a temperatura más alta de la síntesis, como lo demuestra el cambio a mayor presión relativa de la etapa de poro de llenado de las isotermas, también para el método hidrotermal al aumentar la temperatura de envejecimiento se observa que el diámetro de poro aumenta mientras el área superficial disminuye; para el método sol gel el área superficial pasa de 572 m²g⁻¹ para una temperatura de reacción de 40°C a 586 m²g⁻¹ con el incremento a 50°C, y para la hidrotermal pasa de 658 m²g⁻¹ para una temperatura de envejecimiento de 80°C a 489 m²g⁻¹ para una temperatura de 120°C, además también disminuye las paredes de la sílice y la microporosidad presente en los poros.

El aumento observado de diámetro de poro corresponde a una propiedad conocida de tenso activos no iónicos donde un aumento de la temperatura provoca una deshidratación parcial de las unidades de PEO por lo tanto disminuye la superficie de la parte hidrófila de la micela y las expande aumentando el tamaño del poro y disminuyendo el espesor de la pared y el área superficial. La disminución correspondiente de la relación superficie / volumen de la micela genera un aumento del número de agregación y del volumen de cada micela, lo que lleva a un aumento de tamaño de poro (Galarneau et al., 2001).

Tabla 7. Propiedades estructurales de las sílices sintetizadas.

Muestras	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	D_a (Å)
Cabosil	270	0,67	105,0
SBA-15 Sol gel 40°C	572	0,88	52,7
SBA-15 Sol gel 50°C	586	1,20	69,2
SBA-15 Hidrotermal 80°C	658	0,92	53,4
SBA-15 Hidrotermal 120°C	489	0,96	67,4

5.1.4 Análisis térmico

TGA

Con el objeto de analizar la estabilidad térmica de las sílices comercial cabosil y la sintetizada SBA-15 por el método sol gel e hidrotermal se realizaron medidas de análisis termogravimétrico.

Los resultados del análisis se aprecian en la Figura 30.

La Figura 30 describe el comportamiento de la sílice sintetizada SBA-15 en función de la temperatura, en relación con el flujo de calor y la pérdida de peso, se pueden apreciar dos puntos importantes de pérdida de peso de la sílice SBA-15, uno cercano a los 60 °C, que se puede atribuir posiblemente a la pérdida de humedad de la muestra y otro entre 200 y 400 °C correspondiente a la degradación térmica del director orgánico de la sílice.

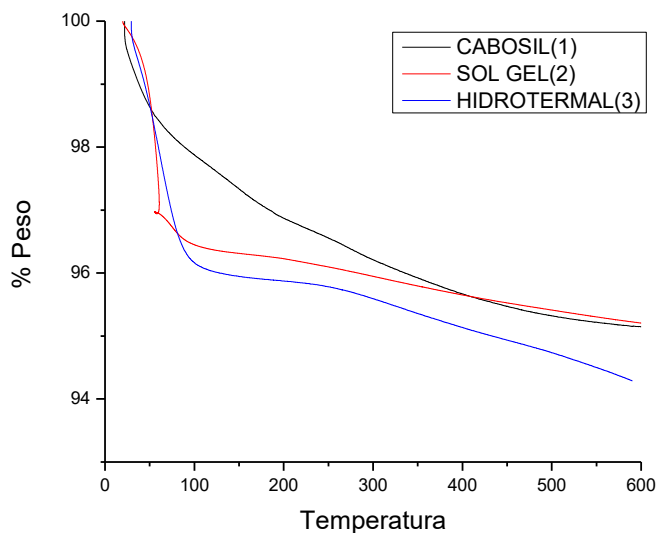


Figura 30. Análisis termogravimétrico para cargas inorgánicas % Peso vs Temperatura

En la Tabla 8 se muestra la pérdida de peso en relación a la temperatura.

Tabla 8. Pérdida de peso sílices sintetizadas.

Material	Temperatura (°C)	% Pérdida de masa acumulada	Observación
SBA-15 Sol gel	60	3,03	Perdida de humedad de la muestra
SBA-15 Sol gel	200	4,02	Degradación térmica del director orgánico de la sílice
SBA-15 Sol gel	400	4,63	Degradación térmica del director orgánico de la sílice
SBA-15 Hidrotermal	60	2,11	Perdida de humedad de la muestra
SBA-15 Hidrotermal	200	4,07	Degradación térmica del director orgánico de la sílice
SBA-15 Hidrotermal	400	4,94	Degradación térmica del director orgánico de la sílice

5.2 Evaluación de materiales compuestos

En este apartado se muestran los resultados de los materiales preparados con polipropileno, donde se realizó la evaluación del comportamiento térmico del material compuesto y del material puro, utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5.2.1 Propiedades térmicas

Una vez la matriz de polipropileno se cargó con la sílice comercial y sintetizada, se realizó la evaluación del comportamiento térmico del material compuesto y del material puro, utilizando análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

Primero iniciamos el análisis TGA donde se realizaron los registros de flujo de calor y de pérdida de peso para las muestras con respecto a la temperatura, por medio de la cual se estudia la estabilidad térmica del polímero cargado.

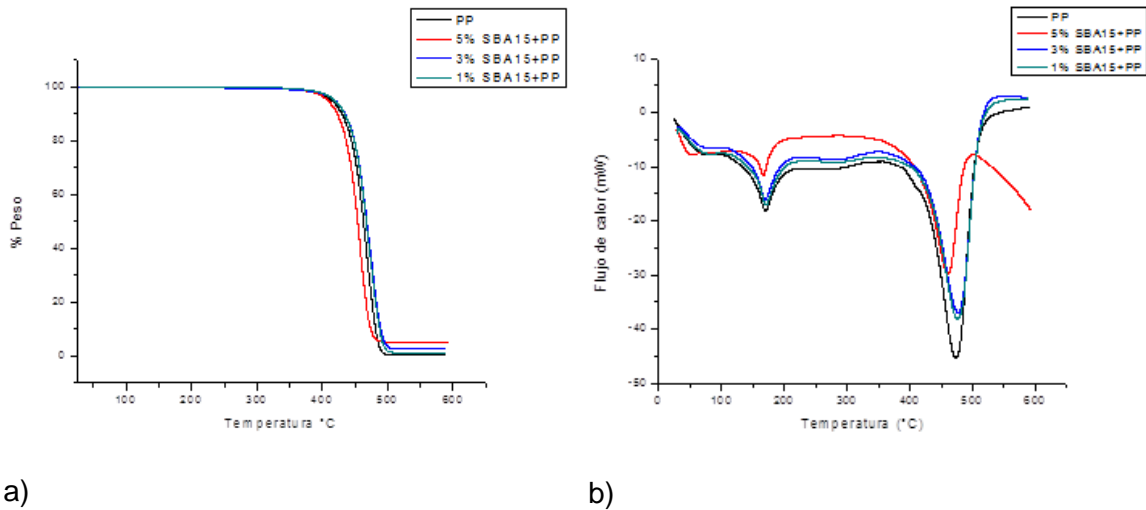
En la Figura 31 se observa para el polipropileno una pérdida de peso pronunciada alrededor de 493 °C la cual se puede deber a la degradación de la cadena polimérica, en cuanto a las variaciones de la entalpia se observan dos picos característicos, uno cercano a los 168 °C, que se puede deber a la fusión del polipropileno en la superficie de la muestra, el cual se degrada en oligómeros volátiles por el proceso de fragmentación a temperaturas mayores.

Para los compuestos con partículas nanoestructuradas se observa que la temperatura de inicio de degradación aumenta con el incremento de carga, pero al llegar al 5% la temperatura de inicio de degradación es mucho menor que el polipropileno puro, se puede ver que el incremento en la estabilidad de los materiales nanoestructurados es proporcional

al refuerzo, pero cuando este se excede vuelve a decaer y queda por debajo del polipropileno puro. Esto nos indica que a bajas cargas la cantidad de material nanoestructurado no es suficiente para mejorar la estabilidad térmica, al aumentar el contenido de carga aumenta la estabilidad térmica hasta alcanzar un porcentaje ideal que en este caso es del 3% posiblemente estructuras con un mayor grado de dispersión, lo cual se puede ver en la literatura, (Chrissafis & Bikiaris, 2011).

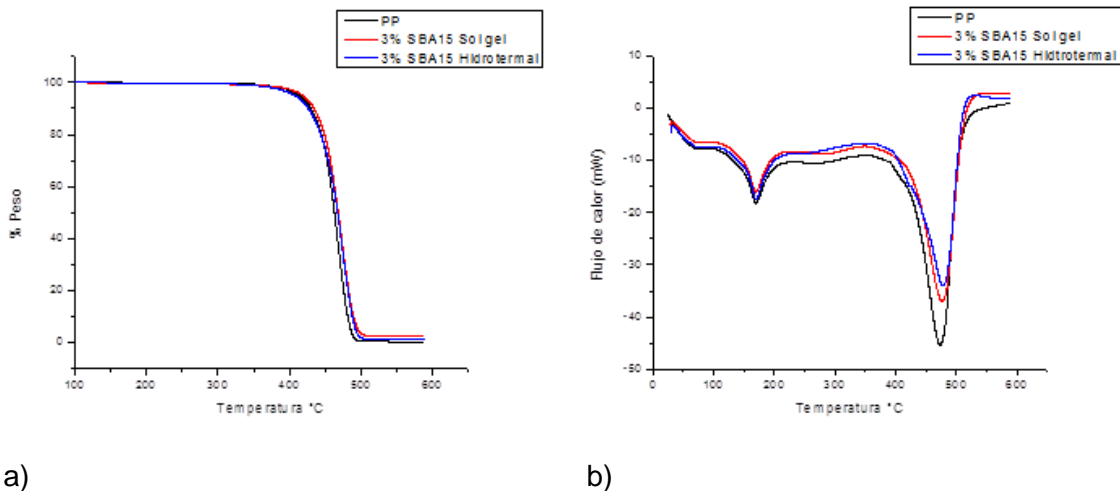
Los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice de combustión tienen una mayor tendencia a crear puentes de hidrógeno, lo que conduce directamente a la formación de aglomerados, por esta razón se utilizó el polímero fusionalizado donde los grupos reactivos anhídrido maleico injertados en la cadena principal de polipropileno, tienden a disminuir el tamaño de los aglomerados viéndose afectada por la concentración de la carga, donde el tamaño de los aglomerados disminuye, pero incrementa la cantidad de partículas con un tamaño moderado, esta ruptura de los aglomerados genera una dispersión más fina del material de carga en la matriz y un aumento de la adhesión interfacial, debido a las interacciones entre los grupos silanol del ácido maleico y de superficie, mejorando la exfoliación.

La estabilidad térmica de un material polimérico, depende de las características del material como de las interacciones entre las moléculas, donde el uso de partículas ha mejorado levemente la estabilidad térmica del material compuesto en comparación con el material puro, la carga exfoliada induce un efecto estabilizador y evita la degradación de polipropileno anaeróbico, tomando un color natural debido a la temperatura. La presencia de partículas exfoliadas obstaculizan la difusión de productos de descomposición volátiles principalmente silicatos como resultados de la disminución de la permeabilidad que actúa como una barrera física lo que limita el transporte de gas en la interface influyendo en la cinética de la reacción de degradación, (Barkoula, Alcock, Cabrera, & Peijs, 2008), (Golebiewski & Galeski, 2007).



a) b)
 Figura 31. Comparación termogramas SBA 15 sol gel a) %peso Vs Temperatura, b) Flujo de calor Vs Temperatura.

Dado que la temperatura de degradación del polipropileno cargado aumentaba cuando la carga es del 3%, se comparó con el polipropileno cargado al 3% pero utilizando la sílice sintetizada por el método hidrotérmal, lo cual se observa en la Figura 32.



a) b)
 Figura 32. Comparación termogramas TGA de polipropileno, SBA 15 3% sol gel e hidrotérmal a) %peso Vs Temperatura, b) Flujo de calor Vs Temperatura.

Se observa un incremento en la temperatura de degradación con respecto al polímero solo, mientras un aumento en el 3% mejora levemente esta temperatura tanto para el

polipropileno cargado con SBA-15 sintetizado por el método sol gel como por el hidrotermal.

Para completar la caracterización estructural y analizar las variaciones en la estructura cristalina del polipropileno por efecto de las cargas, se analizó el comportamiento térmico frente al proceso típico de cristalización y fusión. A la mezcla de PP con sílice comercial y sintetizada se le realizó un estudio térmico con DSC, el resultado obtenido se muestra en la Tabla 9.

La calorimetría diferencial de barrido se utilizó para realizar una evaluación cualitativa del comportamiento térmico de los nanocompuestos, la interacción nanopartícula polímero y el porcentaje de fase cristalina de las muestras.

A partir de los termogramas obtenidos en la Figura 33, se determinaron algunos parámetros como la temperatura de cristalización (T_c), tomada como la del máximo del pico exotérmico; la temperatura de fusión (T_m), tomada como el máximo del pico endotérmico y las entalpías de fusión (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c), siendo éstas las áreas de los picos de fusión y cristalización respectivamente. En la Figura 33, se puede observar los parámetros térmicos fundamentales de cristalización y fusión de la sílice tanto comercial como sintetizada.

La entalpia de fusión a la tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para el polipropileno fue de 57.77 J/g , Igualmente en la gráfica se observa que los cambios de entalpia de la muestra son endotérmicos. Los endotermas muestran que la adición de carga genera un cambio leve en la temperatura de fusión. Se observa que la entalpia de fusión disminuye con el aumento en el contenido de carga, mientras la temperatura de cristalización incrementa donde el contenido de carga actúa como un agente de nucleación proporcionando sitios para iniciar la cristalización por esto se aumenta la temperatura de cristalización como se puede observar en la Tabla 9 y es referenciado por otros autores (Zhang & Zhang, 2007).

También se estimó la cristalinidad del polipropileno (X_c) que se resume en la Tabla 9, aunque los resultados fueron muy similares para todas las muestras, el porcentaje de

cristalinidad fue superior para el polipropileno cargado con SBA-15 al 3% tanto sol gel como hidrotermal.

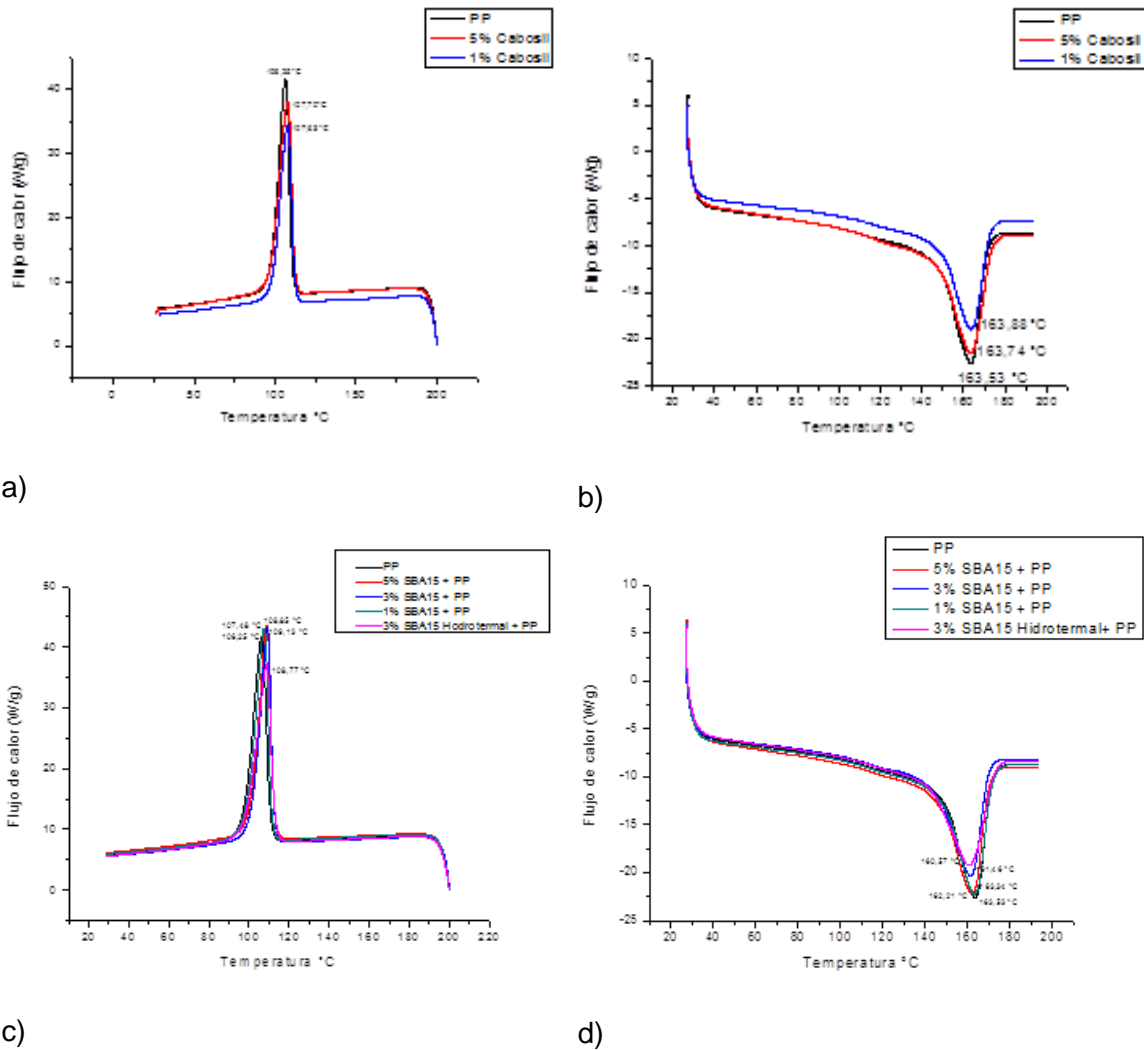


Figura 33. Parámetros térmicos del polipropileno cargado a) Cristalización y fusión Sílice comercial Cabosil, b) Cristalización y fusión SBA-15.

Tabla 9. Parámetros térmicos obtenidos por DSC de nanocompuestos.

Mezcla	T _c (°C)	T _f (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PP	106,25	163,53	84,47	57,77	27,89
Cabosil 1%/ PP	107,63	163,88	73,95	56,17	27,40
Cabosil 5%/ PP	107,70	163,74	82,48	54,45	27,68
SBA-15 1% Sol gel/ PP	107,48	163,34	84,60	58,65	28,61
SBA-15 3% Sol gel /PP	109,13	161,46	79,79	58,00	28,87
SBA-15 5% Sol gel/ PP	108,85	162,21	78,81	54,71	27,81
SBA-15 3% Hidrotermal /PP	108,77	160,57	82,51	62,53	31,13

Al determinar los porcentajes de cristalinidad a partir de todos los datos obtenidos de DSC, en general el grado de cristalinidad calculado resulto similar para todos los materiales, la cristalinidad es ligeramente superior para los compuestos respecto al polipropileno puro. Este incremento se podría justificar por un efecto nucleante de las partículas sobre el polipropileno.

Algunos autores han estudiado el proceso de cristalización del polipropileno con diferentes cargas como arcillas, donde el proceso de cristalización en los materiales nanoestructurados involucra la nucleación y el crecimiento del cristal, las cargas actúan como agentes de nucleación de la matriz de polipropileno (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

En la Figura 34 se observa más claramente el porcentaje de cristalinidad del polipropileno solo y con cargas.

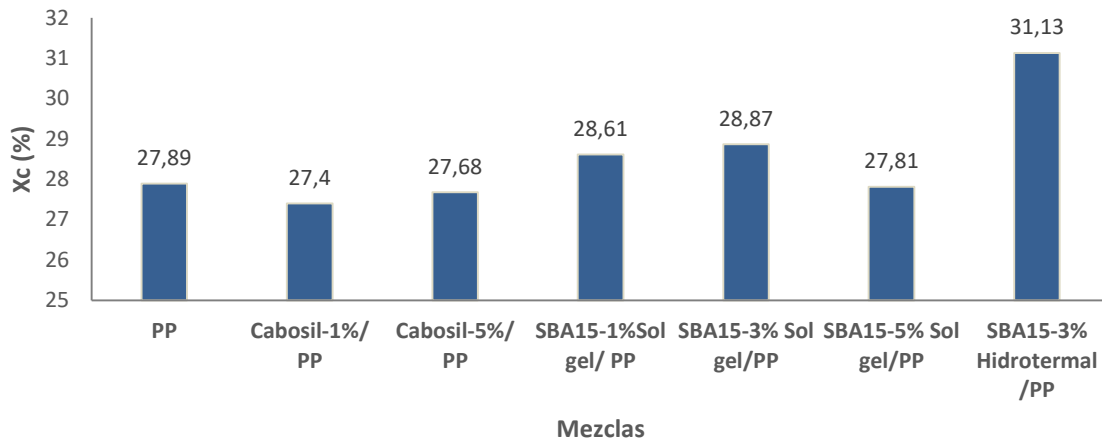


Figura 34. Porcentaje de cristalinidad de nanocompuestos.

En las exotermas de cristalización de todos los compuestos puede observar un incremento general de la temperatura de cristalización respecto al PP puro. Este incremento podría ser atribuible a la acción de las partículas como agentes nucleantes.

Las nanopartículas actúan como agentes de nucleación para la cristalización del polímero y por lo tanto determinan la morfología del producto final, donde propiedades de los compuestos como las térmicas y mecánicas se ven afectadas de manera significativa por esta morfología. En consecuencia, las velocidades de cristalización de los materiales compuestos y la actividad de nucleación de la carga deben ser examinadas para una mejor comprensión de los efectos sobre las propiedades finales de los compuestos. El incremento en la temperatura de cristalización aumenta la nucleación y al aumentar la cantidad de nanopartículas de sílice también incrementa la cristalización, pero cuando el porcentaje de carga llega al 5% se llega a una aglomeración de las partículas que hace que el número de núcleos activos ya no pueda aumentar (Vladimirov, Betchev, Vassiliou, Papageorgiou, & Bikiaris, 2006).

En la Figura 35 se observa como varia la temperatura de fusión y la entalpia al igual que la temperatura de cristalización y la entalpia con el porcentaje de carga, tanto para la sílice comercial cabosil como para la sintetizada SBA-15.

Para la sílice sintetizada se observa que no hay cambios significativos para la cristalización.

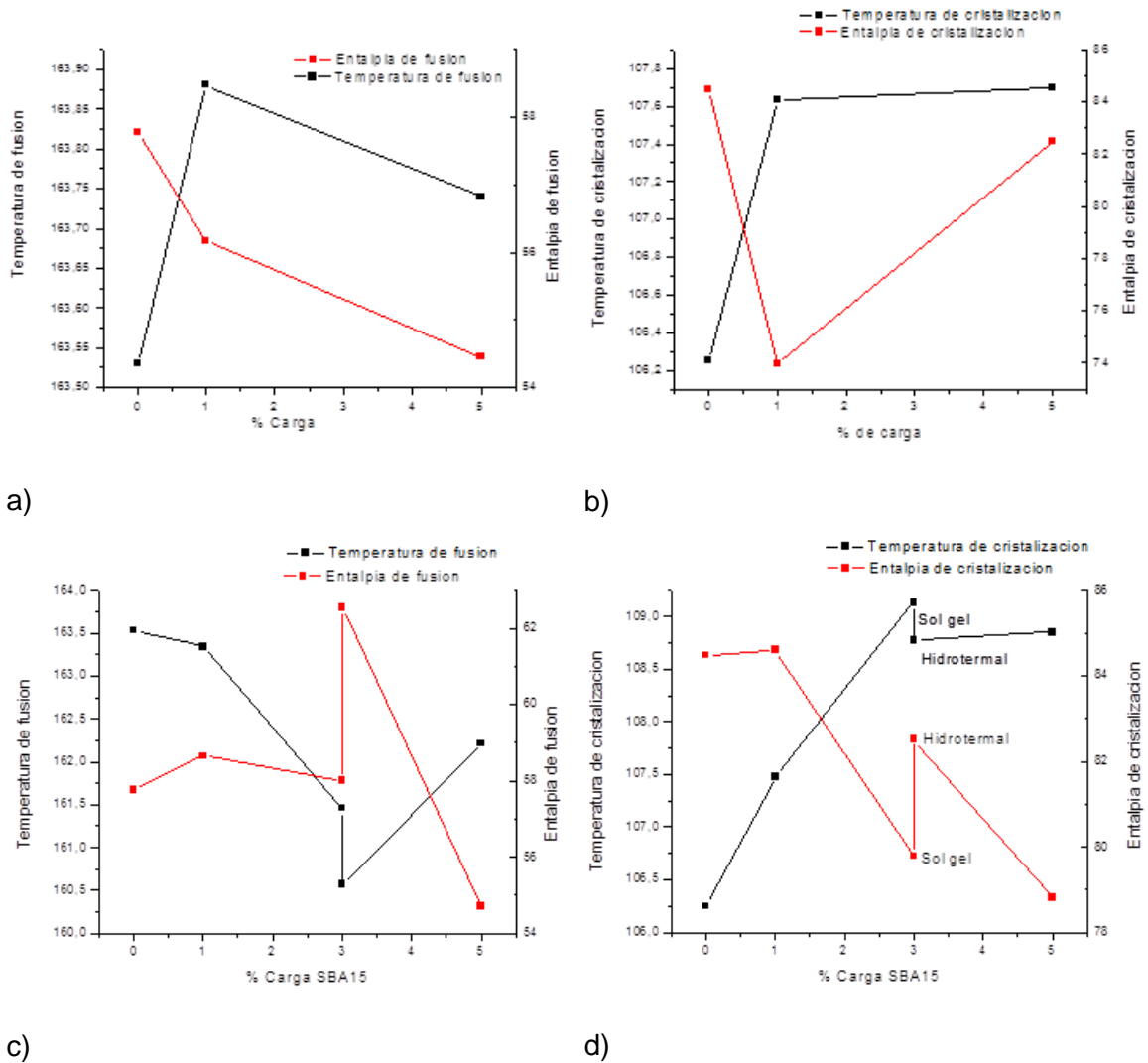


Figura 35. Variación de entalpias y temperaturas de fusión y cristalización con respecto al porcentaje de carga.

La poca mejora en las propiedades del material nanoestructurado puede estar asociado al efecto que produce en la matriz de polipropileno los diferentes ciclos de reproceso al que fue sometido, como la incorporación de la carga en el reómetro, la trituración y la

preparación de la probeta por compresión, lo cual puede conllevar a una mayor degradación de la matriz y la posterior disminución de sus propiedades.

5.2.2 Propiedades mecánicas

Los ensayos realizados para determinar las propiedades a tracción de los materiales se llevaron a cabo siguiendo en lo posible el procedimiento descrito por la norma ASTM D-638.

Las propiedades mecánicas de las partículas de compuestos poliméricos dependen en gran medida del tamaño de partícula, el grado de dispersión y distribución, la adhesión interfacial y carga de partículas, donde la dispersión de la carga y la adhesión con la matriz de polímero son fundamentales para mejorar la eficacia del comportamiento mecánico de materiales compuestos (El Mechtali et al., 2015).

Las propiedades mecánicas del polipropileno y los materiales compuestos con sílice comercial cabosil y con sílice sintetizada SBA-15 fueron recogidas y se resumen en la Tabla 10; **Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 10. Propiedades mecánicas de PP y los nanocompuestos.

Material	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento a la rotura
PP	26,98	1003	4,62
Cabosil 1% /PP	27,10	1007	0,07
Cabosil 3%/PP	22,77	1126	0,03
Cabosil 5%/PP	27,00	1232	0,04
SBA-15 1%/PP	26,40	1096	0,05
SBA-15 3%/PP	25,20	1127	0,041
SBA-15 5%/PP	24,90	1148	0,04
SBA-15 hidrotermal/PP	3% 26,40	1066	0,05

En términos generales, para el polipropileno cargado con sílice comercial se encontró que las propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción, se mejoraron y se vieron afectados principalmente por el contenido de nanopartículas de sílice, donde en concentraciones más altas se formaron aglomerados grandes que resultó en una disminución de las propiedades mecánicas, (Vladimirov et al., 2006). Para las sílices sintetizadas SBA-15 se genera una disminución de resistencia a la tensión con relación al polipropileno puro, donde entre más incorporación de carga se presente, la resistencia disminuye. Un aumento en la adhesión entre la matriz y las nanopartículas también debe dar lugar a una resistencia a la tracción más alta (Vassiliou et al., 2008), según esto la adhesión entre la matriz y las nanocargas fue mayor para el polipropileno cargado con cabosil que fue el que obtuvo una resistencia mayor de 27,00 Mpa en comparación con el PP que fue de 26,98 MPa.

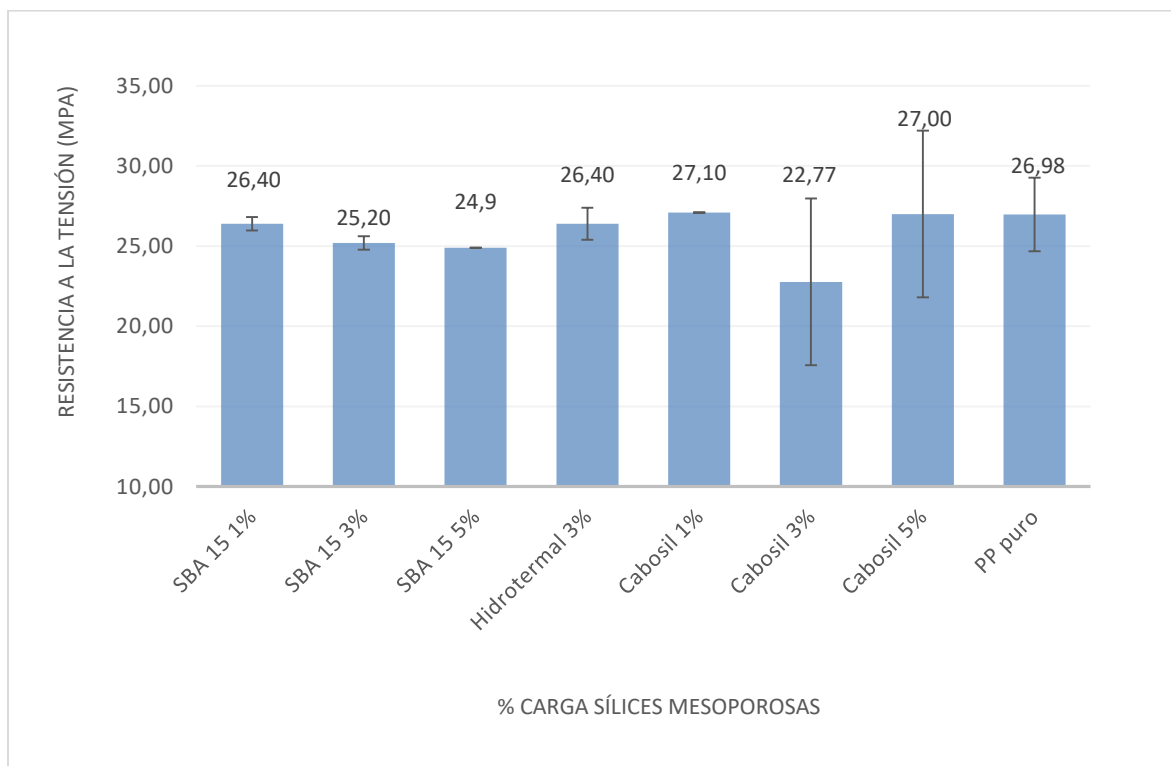


Figura 36. Resistencia a la tensión de nanocompuestos.

Este comportamiento es reportado en diversos estudios donde se expone que la baja resistencia a la tensión es debido a las interacciones entre las nanopartículas entre sí en el momento de formar grandes aglomerados, que actúan como concentradores de tensiones haciendo disminuir la resistencia. En general, la caída de la resistencia a la tracción se ha atribuido a la reducción de la fracción de polímero en la sección transversal de este, convirtiéndose en un problema mayor debido a la gran área superficial de la carga utilizada y la presencia de la concentración de tensión alrededor de las partículas del relleno, donde entre más carga se adicione menor va a ser la resistencia a la tensión (Vassiliou et al., 2008).

En la Figura 37, se puede observar otro parámetro que es el módulo de elasticidad el cual incrementa con la incorporación de carga como se puede observar.

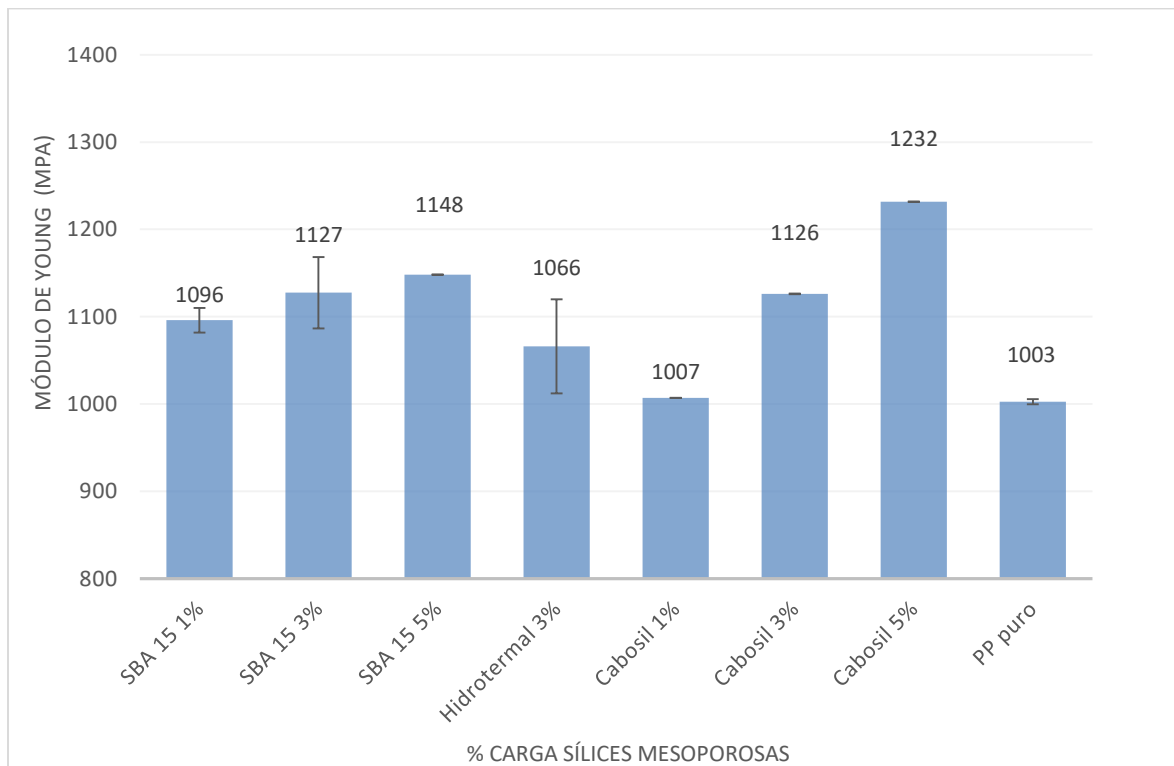


Figura 37. Módulo de elasticidad del polipropileno cargado con diferentes porcentajes de sílices comercial Cabosil y SBA-15.

En este estudio el Modulo de Young de los materiales compuestos, tiene un tendencia diferente a la de la resistencia a la tensión, este aumenta proporcionalmente con la carga, esto se puede apreciar en la Figura 37 tanto para la sílice comercial como para la sintetizada, por lo general, la capacidad de interfaz del material compuesto para transferir deformación elástica depende en gran medida de la rigidez interfacial debida a la incorporación de carga donde se genera una interface rígida entre la matriz y la carga y también genera una fuerza de adhesión estática, este sería el efecto dominante en el incremento del módulo de los compuestos formados (N. Wang, Shao, Shi, Zhang, & Li, 2008).

Se observa que todos los materiales nanoestructurados presentan una mejora significativa que va desde 0,4% hasta 22,8% en el Modulo de Young con respecto al polipropileno puro donde el mayor porcentaje se presenta para el polipropileno cargado con cabosil al 5%, con un valor de 1232 Mpa, en comparación con el polipropileno puro el cual es de 1003 MPa.

En la Figura 38, se observa la deformación en rotura de la matriz polimérica reforzada con diferentes porcentajes de sílice mesoporosa sintetizada y comercial, respecto al polipropileno puro.

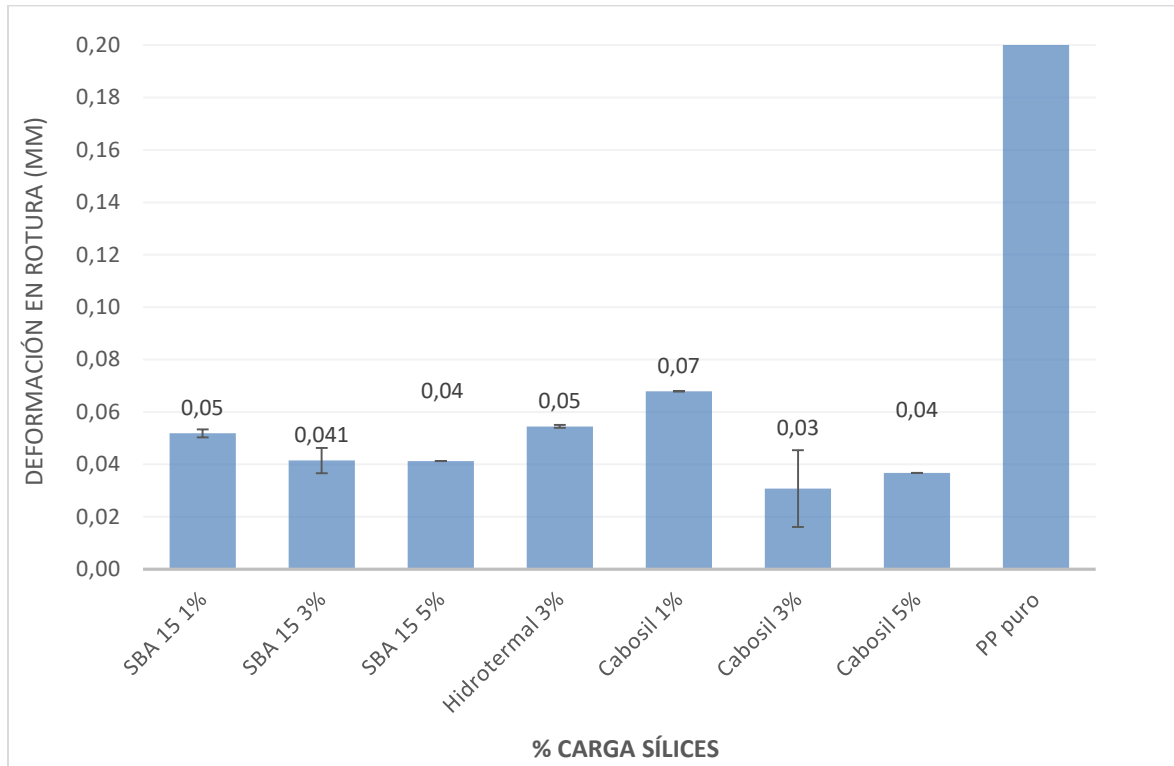


Figura 38. Deformación de ruptura de nanocompuestos.

La incorporación de cargas en general crea una disminución de alargamiento a la rotura, esto se observó en la Figura 38, donde la resistencia a la ruptura por la incorporación de cargas se encuentra por debajo del polipropileno puro, ocurre lo mismo que en la resistencia a la tensión donde a medida que se aumenta el porcentaje de carga se forman aglomerados disminuyendo la dispersión de la carga y actuando como concentradores de tensiones y punto final de la extensión, lo que genera una tendencia en la disminución de la elongación.

Además, los materiales nanoestructurados presentan una fractura frágil y el alargamiento a la rotura disminuye con el aumento de la carga, haciendo que aumenten las pérdidas de viscoelasticidad del material puro, esto se presenta cuando el grado de exfoliación es mayor, ya que conduce a una mayor superficie de contacto entre la carga y el polímero lo cual genera una mayor restricción de movilidad del polímero y por lo tanto el mayor factor

de pérdidas viscoelásticas, propiedad fundamental del polipropileno puro (Dorigato, Dzenis, & Pegoretti, 2013).

6. Conclusiones y recomendaciones

En el trabajo se obtuvieron nanopartículas de sílice mesoporosa SBA-15 por el método sol gel e hidrotermal. Las formas de las isotermas adsorción-desorción de N_2 para el material nanoestructurado muestra una distribución de tamaño de poro estrecha indicando que las muestras obtenidas tienen mesoporos muy uniformes, además las curvas de distribución de tamaño de poro muestran que con el aumento de la temperatura de síntesis para el método sol gel y de envejecimiento para el método hidrotermal aumenta el diámetro de poro, mientras el área superficial disminuye al igual que las paredes de la sílice debido a una propiedad de tensoactivos no iónicos.

La morfología de las muestras por la ruta sol gel mostraron una dependencia de la temperatura de síntesis, donde la morfología obtenida es una mezcla de plaquetas hexagonales y otras sin forma y aglomeradas, pero un aumento gradual de la temperatura, da como resultado partículas más uniformes y definidas, ya que la velocidad de condensación de la sílice a alta temperatura es más rápida que a baja temperatura conduciendo a un crecimiento más isotrópico en cada dirección, lo que resulta en una morfología en forma de columna; mientras en la ruta hidrotermal la morfología presenta una forma alargada y curva ya que las velocidades de reacción más lentas aumentan la curvatura de la superficie, lo que conduce a la formación de estructuras curvadas, pero con el aumento de la temperatura de envejecimiento se forman cilindros de tamaños uniformes.

La estabilidad térmica del material polimérico, depende de las características del material como de las interacciones entre las moléculas, donde el uso de partículas ha mejorado levemente en un 2% la estabilidad térmica del material compuesto en comparación con el material puro, donde la presencia de partículas crea una barrera de gas haciendo que aumente la temperatura de degradación en comparación con el polipropileno puro.

Se observó en todos los materiales nanoestructurados un incremento general de la temperatura de cristalización respecto al polipropileno puro, donde las cargas actúan como un agente nucleante para la cristalización del polímero determinando la morfología, la cual afecta las propiedades térmicas y mecánicas del polímero.

Para las sílices sintetizadas SBA-15 se genera una disminución de resistencia a la tensión con relación al polipropileno puro, donde la baja resistencia a la tensión es debido a las interacciones entre las nanopartículas entre ya que forman grandes aglomerados, que actúan como concentradores de tensiones haciendo disminuir la resistencia.

El módulo de elasticidad en todos los casos aumento proporcionalmente con la carga desde un 0,4% hasta un 22,8% ya que, con el aumento de esta, se genera una interface rígida entre la matriz y la carga y una fuerza de adhesión estática haciendo que se incremente.

La incorporación de cargas en general crea una disminución de alargamiento a la rotura, donde a medida que se aumenta el porcentaje de carga se forman aglomerados disminuyendo la dispersión de la carga y actuando como concentradores de tensiones, lo que genera una tendencia en la disminución de la elongación.

Se recomienda continuar con la investigación de este tipo de nanocompuestos en aspectos como la influencia de la distribución de las nanopartículas en las propiedades del compuesto, influencia de otros tipos de morfología de las cargas silíceas, evaluación de diferentes agentes compatibilizantes polímero-carga, entre otros.

A. Anexos

Anexo 1 Resumen rutas de síntesis

Material poroso y fuente	Materiales utilizados	Método	Principales características del ensayo	Observaciones
MCM-41 (N. Wang, Li, & Zhang, 2005)	Tensoactivo auxiliar F 127 dispersante para evitar la aglomeración de las partículas	Método sol-gel	Calcinación a: T=833 K Tiempo=6h Secado T=473 K bajo vacío Tiempo=4h	Polímero y MCM-41, se sintetizó con la ayuda de CO ₂ supercrítico. áreas superficiales BET= 732,3 m ² / g volumen de poro específico de MCM-41= 0,86 cm ³ / g Tamaño de poro:3,6 nm
MCM-41 (N. Wang et al., 2008)	Un copolímero de tres bloques (Pluronic F 127, peso molecular = 11,500) se añadió como un tensoactivo auxiliar y dispersante para evitar la aglomeración de las partículas.	Método sol-gel	Partículas de MCM-41 (sin plantilla) fueron obtenidos por calcinación: T=833 K Tiempo=6h	Polímeros como PS y PMMA, se adicionaron a MCM-41 Utilizando CO ₂ supercrítico como disolvente. Áreas superficiales BET= 732,3 m ² / g volumen de poro específico de MCM-41= 0,86 cm ³ / g

	- Ortosilicato de tetraetilo y bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB).			Tamaño de poro:3.6 nm
MCM-41 (Rahiala et al., 1999)	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C16TABr, Aldrich), agua, NH3 (32% extra puro, Merck), y ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 98%, Aldrich) Como materiales de partida. En la síntesis utilizando isopropóxido de aluminio (Aldrich, 99,99%) como una fuente de metal. Isopropóxido de aluminio fue disuelto en 1-propanol (Merck,> 99,5%) antes de su uso.	Método sol-gel	T de síntesis:30°C Tensoactivo a 0,048 M Amoniaco:1,03 M TEOS:0,325 M	Áreas superficiales BET= 1093m ² / g volumen de poro específico de MCM-41= 1,03 cm ³ / g
SBA-15 (van Grieken, Escola, Moreno, & Rodríguez, 2009)	Al-SBA-15 Isopropóxido de aluminio ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 98% en peso, Aldrich) isopropóxido de aluminio (AIP, Aldrich) Proporción molar de Si / Al iguales a 10, 30 y 60. Fe-SBA-15 Pluronic 123, precursor de hierro (FeCl ₃ · 6H ₂ O, Aldrich) y TEOS.	Sol gel e hidrotermal	Para obtener la relación Si / Al deseada, se añadieron a 10 ml de HCl acuoso a un pH de 1,5. Esta mezcla se agitó durante unas 4 h a temperatura ambiente y después se añadió a una segunda solución que contiene 4 g de Pluronic 123 en 150 ml de HCl acuoso a un pH de 1,5.	Los mejores resultados en términos de la incorporación de boro (Si / B = 51) se lograron con ácido bórico sólido y el método sol-gel. áreas superficiales BET= 651 m ² / g volumen de poro específico de SBA-15= 0,96 cm ³ / g Tamaño de poro: 8,0 nm

	<p>B-SBA-15 Fuentes de Boro: isopropóxido de boro (98 % en peso, Aldrich), solución acuosa de ácido bórico (4% en peso, Aldrich) y ácido bórico sólido (Aldrich).</p> <p>Cr-SBA-15 Precursor: nitrato de cromo ($\text{CrNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)</p>		<p>Fe-SBA-15 relación molar Si / Fe en el gel de síntesis se fijó en 30</p> <p>B-SBA-15 Relación molar Si / B en la síntesis de gel igual a 30</p> <p>Cr-SBA-15 Igual a la síntesis de Al-SBA-15, pero variando el pH en el intervalo de 1,5 – 5 Relación molar Si / Cr en la síntesis de gel igual a 30</p>	
SBA-15 (Zhao et al., 1998)	<p>Agente director de estructura orgánica son copolímero de bloque anfífilicos en especial copolímero de tres bloques como: Poli (óxido de etileno) poli (óxido de propileno) poli (óxido de etileno) Fuentes de sílice: Tetraetoxisilano (TEOS) tetrametoxisilano (TMOS)</p>	Sol gel	<p>SBA-15 temperatura de síntesis: (35 ° a 80 ° C). Se usan a condiciones ácidas acuosas (pH \approx 1) y concentraciones de copolímero tribloque diluidas.</p>	<p>Los copolímeros de bloques se recuperan para reutilizar, por extracción con disolvente como etanol o eliminarse mediante calentamiento a 140 ° C durante 3 horas, produciendo un producto que es térmicamente estable en agua hirviendo.</p> <p>Tamaño de poro: Entre 46 y 100 Å.</p>

	Tetrapropoxisilano (TPOS)			Volumen de poros de 1,17 cm ³ / g áreas superficiales BET=850 m ² / g
SBA-15 (C. Wang et al., 2008)	Copolímero de bloque Pluronic P123 -Agente tensoactivo de fluorocarbono	Método hidrotérmal modificado	Temperatura de síntesis: 25° y 180 °C Tiempo:	
MCM – 41 (Paredes, Soares, van Grieken, Carrero, & Suarez, 2007)	Hexadeciltrimetilamonio de bromuro (C16TABr, 99 %) marca Aldrich como surfactante. Agua Dimetilamina (DMA, 40%, marca Aldrich) TEOS (98% , marca Aldrich) isopropóxido de aluminio (AIP 99% en peso, Aldrich) Pluronic EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ (P123, Aldrich) como agente tensoactivo	Sol gel	Temperatura = 40°C Tiempo=20 horas relación molar de Si /Al = 15, 60 y al infinito	Para MCM-41 Si/Al -A 15 Tamaño de poro: 2,1 nm Volumen de poros de 0,58 cm ³ / g Áreas superficiales BET=837 m ² / g -A 60 Tamaño de poro: 2,4 nm Volumen de poros de 0,77 cm ³ / g Áreas superficiales BET=1015 m ² / g -Al infinito Tamaño de poro: 2,5 nm Volumen de poros de 0,77 cm ³ / g Áreas superficiales BET=11,29 m ² / g
(Casas, van Grieken, & Escola, 2012)	Ortosilicato de tetraetilo (TEOS; Aldrich)		Relación sílice-alúmina (Si / Al = 4,8)	Los catalizadores con menor tamaño de poro y la

isopropóxido de aluminio (AIP; Aldrich) HCl a pH 1,5 copolímero de tres bloques Pluronic 123 (EO ₂₀ -PO ₇₀ -EO ₂₀); marca, Aldrich	La composición molar general de la síntesis mezclas fueron como sigue: 0,0014 surfactante P123, 0,67 HCl y 0,083 TEOS	relación Si / Al muestran actividad de polimerización de etileno más alto.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------

Bibliografía

- Acevedo, E. M. (n.d.). Nanotecnología y nanocompositos, 1–16.
- Akhlaghi, S., Sharif, A., Kalaei, M., Elahi, A., Pirzadeh, M., Mazinani, S., & Afshari, M. (2012). Effect of stabilizer on the mechanical, morphological and thermal properties of compatibilized high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. *Materials & Design*, 33, 273–283. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.044>
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, 28(March), 1–63.
- Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., & Peijs, T. (2008). Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, 16(2), 101–113. <http://doi.org/10.1002/pc>
- Bera, O., Pilić, B., Pavličević, J., Jovičić, M., Holló, B., Szécsényi, K. M., & Špirkova, M. (2011). Preparation and thermal properties of polystyrene/silica nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 515(1-2), 1–5. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.006>
- Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 25–45. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.012>
- Bouza, R., Marco, C., Ellis, G., & Barral, L. (2007). Comportamiento de cristalización y fusión en compuestos de polipropileno y derivados de madera. *Revista Iberoamericana*, 8(1), 1–10.
- Campos, J. M., Lourenço, J. P., Cramail, H., & Ribeiro, M. R. (2012). Nanostructured silica materials in olefin polymerisation: From catalytic behaviour to polymer characteristics. *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1764–1804. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.006>
- Casas, E., van Grieken, R., & Escola, J. M. (2012). Polymerization of ethylene with (nBuCp)₂ZrCl₂ supported over mesoporous SBA-15 functionalized with sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*, 437-438, 44–52. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.015>
- Chattopadhyay, D. K., & Webster, D. C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34(10), 1068–1133. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>
- Chieruzzi, M., Miliozzi, A., & Kenny, J. M. (2013). Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 44–48. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.016>

- Chrissafis, K., & Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 1–24. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.010>
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & Connor, C. J. O. (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, 104(9), 3893–3946. <http://doi.org/10.1021/cr030027b>
- Dorigato, A., Dzenis, Y., & Pegoretti, A. (2013). Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 61, 79–90. <http://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.02.004>
- El Mechtali, F. Z., Essabir, H., Nekhlaoui, S., Bensalah, M. O., Jawaid, M., Bouhfid, R., & Qaiss, A. (2015). Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Reinforced with Almond Shells Particles: Impact of Chemical Treatments. *Journal of Bionic Engineering*, 12(3), 483–494. [http://doi.org/10.1016/S1672-6529\(14\)60139-6](http://doi.org/10.1016/S1672-6529(14)60139-6)
- Fujiwara, M., Shiokawa, K., & Zhu, Y. (2007). Preparation of mesoporous silica/polymer sulfonate composite materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264(1-2), 153–161. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.09.016>
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., & Fajula, F. (2001). True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. *Langmuir*, 17(26), 8328–8335. <http://doi.org/10.1021/la0105477>
- Gan, Y. X. (2012). Structural assessment of nanocomposites. *Micron (Oxford, England : 1993)*, 43(7), 782–817. <http://doi.org/10.1016/j.micron.2012.02.004>
- García, N., Hoyos, M., Guzmán, J., & Tiemblo, P. (2009). Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 39–48. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.011>
- Golebiewski, J., & Galeski, A. (2007). Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Composites Science and Technology*, 67(15-16), 3442–3447. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.007>
- Han, Z., & Fina, A. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 914–944. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>
- Hot, J., Cyr, M., Augeard, E., & Eekhout, M. (2015). An investigation of CaSi silica fume characteristics and its possible utilization in cement-based and alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*, 101, 456–465. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.051>
- Jeon, M.-K., & Kang, M. (2008). Synthesis and characterization of indium-tin-oxide particles prepared using sol-gel and solvothermal methods and their conductivities after fixation on polyethyleneterephthalate films. *Materials Letters*, 62(4-5), 676–682. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.038>
- Jin, Z., Wang, X., & Cui, X. (2008). Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

- Engineering Aspects*, 316(1-3), 27–36. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.013>
- Kalbasi, R. J., Kolahdozan, M., & Rezaei, M. (2011). Synthesis and characterization of PVAm/SBA-15 as a novel organic-inorganic hybrid basic catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 784–790. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.058>
- Katiyar, A., Yadav, S., Smirniotis, P. G., & Pinto, N. G. (2006). Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, 1122(1-2), 13–20. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.04.055>
- Kawamura, A., Liu, H., Takai, C., Takei, T., Razavi, H. K., & Fuji, M. (2016). Surface modification of fumed silica by photo-dimerization reaction of cinnamyl alcohol and cinnamoyl chloride. *Advanced Powder Technology*, 27(2), 765–772. <http://doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.003>
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 902–958. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>
- Kumar, A., Gaurav, Malik, A. K., Tewary, D. K., & Singh, B. (2008). A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. *Analytica Chimica Acta*, 610(1), 1–14. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2008.01.028>
- Kumari, L., Zhang, T., Du, G., Li, W., Wang, Q., Datye, a, & Wu, K. (2008). Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68(9), 2178–2183. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.001>
- Lee, B., Ma, Z., Zhang, Z., Park, C., & Dai, S. (2009). Influences of synthesis conditions and mesoporous structures on the gold nanoparticles supported on mesoporous silica hosts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 160–167. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.029>
- Materials, M., Ying, J. Y., Mehnert, C. P., & Wong, M. S. (n.d.). Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated, 11.
- Meléndez-Ortiz, H. I., Puente-Urbina, B., Castruita-de Leon, G., Mata-Padilla, J. M., & García-Uriostegui, L. (2016). Synthesis of spherical SBA-15 mesoporous silica. Influence of reaction conditions on the structural order and stability. *Ceramics International*, 42(6), 7564–7570. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.163>
- Melrose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). *No Title No Title. Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015* (Vol. 1). <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(3), 170–223. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
- Mu, F. (2014). Procesamiento y propiedades de algunas poliolefinas, 13.
- Muthu Kumaran, G., Garg, S., Soni, K., Kumar, M., Gupta, J. K., Sharma, L. D., ... Murali Dhar, G. (2008). Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1-3), 103–109. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.021>
- Naffakh, M., Díez-Pascual, A. M., Marco, C., Ellis, G. J., & Gómez-Fatou, M. a. (2013a).

- Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.001>
- Naffakh, M., Díez-Pascual, A. M., Marco, C., Ellis, G. J., & Gómez-Fatou, M. a. (2013b). Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.001>
- Nandiyanto, A. B. D., Kim, S.-G., Iskandar, F., & Okuyama, K. (2009). Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(3), 447–453. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.019>
- Nikkhah, S. J., Ramazani S.A., a., Baniasadi, H., & Tavakolzadeh, F. (2009). Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler–Natta catalyst. *Materials & Design*, 30(7), 2309–2315. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.11.019>
- Para, A. R., Qu, C., Velasco, I., & Profesor, P. (2007). TESIS DOCTORAL SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE.
- Paredes, B., Soares, J. B. P., van Grieken, R., Carrero, A., & Suarez, I. (2007). Characterization of Ethylene-1-Hexene Copolymers Made with Supported Metallocene Catalysts: Influence of Support Type. *Macromolecular Symposia*, 257(1), 103–111. <http://doi.org/10.1002/masy.200751109>
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187–3204. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12), 1119–1198. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Perathoner, S., Lanzafame, P., Passalacqua, R., Centi, G., Schlögl, R., & Su, D. S. (2006). Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1-3), 347–361. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.024>
- Pérez, H., Navarro, P., Delgado, J. J., & Montes, M. (2011). Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor. *Applied Catalysis A: General*, 400(1-2), 238–248. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.002>
- Prokešová-Fojtíková, P., Mintova, S., Čejka, J., Žilková, N., & Zúkal, A. (2006). Porosity of micro/mesoporous composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3), 154–160. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.12.017>
- Pycnometer, G., Bath, W., & Agent, W. (2010). Standard Test Method for Density (Relative Density) of Solid Pitch (Pycnometer. *Annual Book of ASTM Standards*, 98(Reapproved 2008), 2008–2010. <http://doi.org/10.1520/D2320-98R12.2>
- Rahiala, H., Beurroies, I., Eklund, T., Hakala, K., Gougeon, R., Trens, P., & Rosenholm, J. B. (1999). Preparation and Characterization of MCM-41 Supported Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization, 23, 14–23.

- Rault, F., Pleyber, E., Campagne, C., Rochery, M., Giraud, S., Bourbigot, S., & Devaux, E. (2009). Effect of manganese nanoparticles on the mechanical, thermal and fire properties of polypropylene multifilament yarn. *Polymer Degradation and Stability*, 94(6), 955–964. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.012>
- Sciences, N. (2004). Clay / polymer composites : the story, (November), 50–55.
- Shubhra, Q. T., Alam, A., & Quaiyyum, M. (2011). Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(3), 362–391. <http://doi.org/10.1177/0892705711428659>
- Sichina, W. (2000). DSC as problem solving tool: measurement of percent crystallinity of thermoplastics. *Perkin Elmer Instruments, and PETech*. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:DSC+as+Problem+Solving+Tool+:+Measurement+of+Percent+Crystallinity+of+Thermoplastics#0>
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539–1641. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Soundararajah, Q. Y., Karunaratne, B. S. B., & Rajapakse, R. M. G. (2009). Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 850–855. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.055>
- Sousa, A., & Sousa, E. M. B. (2006). Influence of synthesis temperature on the structural characteristics of mesoporous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35), 3451–3456. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.080>
- Sun, L., Gibson, R. F., Gordaninejad, F., & Suhr, J. (2009). Energy absorption capability of nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, 69(14), 2392–2409. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.06.020>
- Suzuki, N., Kiba, S., & Yamauchi, Y. (2011). Fabrication of mesoporous silica KIT-6/polymer composite and its low thermal expansion property. *Materials Letters*, 65(3), 544–547. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.027>
- SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITES FROM SODIUM ALUMINOSILICATE SOLUTION by SITI AIDA BINTI IBRAHIM Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science August 2007. (2007), (August).
- Tomer, V. K., Adhyapak, P. V., Duhan, S., & Mulla, I. S. (2014). Humidity sensing properties of Ag-loaded mesoporous silica SBA-15 nanocomposites prepared via hydrothermal process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 140–147. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.007>
- van Grieken, R., Escola, J. M., Moreno, J., & Rodríguez, R. (2009). Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M=Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 442–450. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.016>
- Vargas, A. F., Orozco, V. H., Rault, F., Giraud, S., Devaux, E., & López, B. L. (2010). Influence of fiber-like nanofillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(12), 1797–1806.

- <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.08.018>
- Vassiliou, A., Bikiaris, D., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Stavrev, S. Y., & Docoslis, A. (2008). Nanocomposites of isotactic polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties. *Composites Science and Technology*, *68*(3-4), 933–943.
<http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.019>
- Vladimirov, V., Betchev, C., Vassiliou, A., Papageorgiou, G., & Bikiaris, D. (2006). Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. *Composites Science and Technology*, *66*(15), 2935–2944.
<http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.02.010>
- Wang, C., Du, Y., Li, D., Guan, X., Li, F., & Xiao, F.-S. (2008). Design and synthesis of ordered mesoporous silica materials with high degree of silica condensation at high temperature from a mixture of polymer surfactant with small organic ammonium. *Journal of Colloid and Interface Science*, *319*(1), 370–3.
<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.042>
- Wang, J., Ge, H., & Bao, W. (2015). Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability. *Materials Letters*, *145*, 312–315.
<http://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.113>
- Wang, N., Li, M., & Zhang, J. (2005). Polymer-filled porous MCM-41: An effective means to design polymer-based nanocomposite. *Materials Letters*, *59*(21), 2685–2688.
<http://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.04.020>
- Wang, N., Shao, Y., Shi, Z., Zhang, J., & Li, H. (2008). Influence of MCM-41 particle on mechanical and morphological behavior of polypropylene. *Materials Science and Engineering: A*, *497*(1-2), 363–368. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2008.07.019>
- Wang, Y. M., Zhuang, T. T., Cao, Y., Jiang, Q., & Zhu, J. H. (2005). Micro- and mesoporous silicas synthesized in acidic water–ethanol solution of equimolar cationic surfactant. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *351*(4), 346–350.
<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.12.003>
- Wanka, G., Hoffmann, H., & Ulbricht, W. (1994). Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, *27*(15), 4145–4159.
<http://doi.org/10.1021/ma00093a016>
- Zhang, H., & Zhang, Z. (2007). Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes. *European Polymer Journal*, *43*(8), 3197–3207.
<http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.010>
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G., Chmelka, B., & Stucky, G. (1998, January 23). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science (New York, N.Y.)*. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9438845>

- Zhou, C., Yan, C., Zhao, J., Wang, H., Zhou, Q., & Luo, W. (2016). Rapid synthesis of morphology-controlled mesoporous silica nanoparticles from silica fume. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 307–312.
<http://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.031>