

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA  
FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE  
COPOLIESTERES Y MONTMORILLONITA MODIFICADA

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
MATERIALES - POLIMEROS**  
P R E S E N T A ,  
**I.Q. GUADALUPE SANCHEZ OLIVARES**

ASESOR DE TESIS: DR. OCTAVIO MANERO BRITO

COASESOR: DR. ANTONIO SANCHEZ SOLIS



MEXICO, D. F.,

AGOSTO 2005

m. 347212



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Guadalupe Sánchez  
Olivares

FECHA: 24. Agosto. 2009

FIRMA: 

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE  
Vocal: DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS  
Secretario: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS  
1er. Suplente: DR. DIMITRI LIKHATCHEV  
2do. Suplente: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Asesor de Tesis:**



---

**DR. OCTAVIO MANERO BRITO**

**Coasesor:**



---

**DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS**

---

---

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que por medio de la Facultad de Química y del Instituto de Investigaciones en Materiales, tuve la oportunidad de adquirir mi formación en este grado académico.

Al Consejo Nacional de Ciencia Tecnología CONACyT por la beca otorgada.

Al Dr. Octavio Manero Brito por su asesoría, apoyo, atención y respuesta oportuna a mis diferentes necesidades.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por su asesoría, enseñanzas, motivación y todas sus atenciones.

A los académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales por su valiosa colaboración en la caracterización de los nanocompuestos, por su disponibilidad y amabilidad.

Dr. Alfredo Maciel, por las determinaciones de propiedades mecánicas.

M. C. Miguel Canseco, por las propiedades térmicas.

Ing. Carlos Flores, por la microscopía electrónica de transmisión.

Dr. José Guzmán, en el manejo del microscopio electrónico de barrido.

I.Q. Leticia Baños, por las determinaciones de rayos X.

Fis. Lázaro Huerta, por la espectroscopia de fotones por rayos X

Quím. Araceli Ordoñez, por las determinaciones de ángulo de contacto.

M. C. Fausto Calderas, en las determinaciones reológicas.

Al Dr. Antonio Martínez-Richa (UdG) por las determinaciones de resonancia magnética nuclear.

---

Al personal de las bibliotecas por las facilidades otorgadas y su trato amable.

Biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales: Sra. Sara Jiménez C. y Sr. Angélica M. González.

Biblioteca de la Facultad de Química conjunto "E", Sr. David Morales Z.

A todos mis compañeros y amigos de la Facultad de Química y del Instituto de Investigaciones en Materiales por su amistad, ayuda, consejos y aliento.

---

\* \* \* DEDICATORIA \* \* \*

\* A mi mamá y a mis tíos Eufemio y Gerarda por la educación que me han dado, por confiar en mí estando siempre conmigo.

\* A mis hermanos, Saúl, Abelardo, Job, Adabella, Anibal y Mirna por todo el apoyo que me han dado, por no dejarme sola y por su ayuda cuando más lo he necesitado. A sus respectivas familias, especialmente a mis sobrinos Yamil, Alondra, Gloria, Pablo, Hugo, Marissa, Miroslava, Edwin, Ana Tere y Paola por el cariño y la alegría que me han traído.

\* A ti papá por el recuerdo que nos dejaste.

A todos ustedes, mi familia los quiero con todo mi corazón y les doy gracias por su amor y cariño.

\* A mi mejor amigo José Luis Castro Chenge por su amistad incondicional, por todo el apoyo y motivación para iniciar la Maestría.

**ÍNDICE**

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
OBJETIVO.....	3
HIPÓTESIS.....	4

**CAPÍTULO 1**

1. INTRODUCCIÓN.....	5
----------------------	---

**CAPÍTULO 2**

2. ANTECEDENTES.....	7
2.1. Compatibilidad de mezclas poliméricas.....	7
2.2. Reacción de transesterificación del poli(tereftalato de etileno) y el poli(2,6 naftalato de etileno).....	8
2.3. Propiedades de la mezcla PET-PEN.....	10
2.4. Nanocompuestos poliméricos.....	13
2.4.1. Estructura de nanopartículas .....	14
2.4.2. Montmorillonita.....	16
2.4.3. Métodos de preparación de nanocompuestos poliméricos.....	17
2.4.4. Propiedades de nanocompuestos poliméricos.....	18
2.4.5. Estudios de nanocompuestos con poliésteres.....	19
2.5. Técnicas de caracterización.....	22
2.5.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	22
2.5.2. Pruebas mecánicas.....	23
2.5.3. Microscopia electrónica de barrido .....	24
2.5.4. Microscopia electrónica de transmisión.....	24
2.5.5. Resonancia magnética nuclear.....	25
2.5.6. Difracción de rayos X.....	25
2.5.7. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X.....	27
2.5.8. Ángulo de contacto dinámico.....	27
2.5.9. Pruebas reológicas .....	28

**CAPÍTULO 3**

<b>3. EXPERIMENTACIÓN.....</b>	<b>29</b>
3.1 Materiales.....	29
3.2 Equipo de procesamiento.....	30
3.3 Equipo y condiciones para caracterizar el material.....	30
3.4.Procedimiento en la obtención de los NCP.....	33
3.4.1 Procedimientos para la preparación de arcilla modificada.....	33
3.4.2 Preparación del nanocompuesto.....	34

**CAPÍTULO 4**

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
4.1 Propiedades mecánicas.....	37
4.2 Propiedades térmicas.....	39
4.3 Reacción de transesterificación.....	42
4.4 Morfología de las mezclas.....	44
4.5 Propiedades de superficie.....	52
4.5.1 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X.....	52
4.5.2 Ángulo de contacto .....	55
4.6 Propiedades reológicas.....	58
4.6.1 Flujo de corte estacionario.....	58
4.6.2 Viscoelasticidad lineal.....	60

**CAPÍTULO 5**

<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>64</b>
TRABAJO FUTURO.....	67
ÍNDICE DE FIGURAS.....	68
ANEXO I Termogramas de las mezclas procesadas a 280°C.....	70
ANEXO II Termogramas de las mezclas procesadas a 290°C.....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	79

## RESUMEN

Se obtuvieron nanocompuestos a partir de PET poli(tereftalato de etileno), PEN poli(2,6 naftalato de etileno) y arcillas. Las arcillas utilizadas fueron la montmorillonita de sodio (MMT- $\text{Na}^+$ ), en su forma pura y modificada químicamente. La síntesis de los nanocompuestos poliméricos se llevó a cabo por medio del proceso de extrusión a dos temperaturas. Para modificar la superficie de la arcilla se empleó anhídrido maleico (MAH), pentaeritritol (PENTA) y clorhidrato de octadecilamina (AMHCL), esta modificación se hizo previamente al proceso de extrusión. Se obtuvieron mezclas de PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$ , PET-PEN/arcilla modificada y PET-PEN/combinación de arcillas modificadas. Se realizó la caracterización mecánica, térmica, reológica, de superficie, espectroscópica y microscópica para estudiar su comportamiento con respecto al efecto de la adición de arcillas. Los resultados que mostraron los sistemas con MMT-AMHCL no presentan mejoramiento en las propiedades mecánicas y se atribuye esto al limitado grado de exfoliación. Por otro lado, en la mezcla PET-PEN/MMT-MAH se exhibieron bajos valores en la entalpía de cristalización lo cual indica que el proceso normal de cristalización es restringido por las nanopartículas. Por la técnica de  $\text{H}^1$ -RMN se observó que la reacción de transesterificación entre el PET y PEN es afectada por las partículas de arcilla. La MMT-AMHCL induce grandes proporciones de bloques de tereftalato-etilen-naftalato (TEN), contrariamente a la MMT- $\text{Na}^+$  y la MMT-PENTA-MAH las cuales presentaron bajas proporciones. Con respecto a las propiedades de superficie de los nanocompuestos, las partículas de arcilla muestran sólo una pequeña influencia en las mediciones de ángulo de contacto. En propiedades viscoelásticas, el sistema PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$  mostró un comportamiento más estructurado que las otras mezclas, el cual evidencia altas interacciones físicas polímero-arcilla.

**ABSTRACT**

In this work, the influence of different additives on the properties of nanocomposites based on polyethylene terephthalate (PET), polyethylene 2,6-naphthalate dicarboxylate (PEN) and montmorillonite- $\text{Na}^+$  clays (MMT- $\text{Na}^+$ ) was evaluated. The additives utilized to modify the surface of the clays were maleic anhydride (MAH), pentaerythritol (PENTA) and octadecylammonium chloride (AMHCL). The blends of PET, PEN and clays were prepared by melt extrusion at two temperatures and a single residence time. Clay modifications were made prior to the extrusion process. Mechanical, thermal, rheological and surface properties were analyzed. The blend with clay-AMHCL does not show improvements on mechanical properties and this fact was attributed to a poor clay exfoliation. The blend of PET/PEN-clay-MAH had the minimum crystallization enthalpy, meaning that the crystallization process was restricted by clay-MAH particles. Transesterification degree was studied by  $\text{H}^1$ -NMR. Results indicate that clay-AMHCL induces the largest proportion of TEN (terephthalate-ethylene-naphthalate) blocks, as opposed to clay- $\text{Na}^+$  and clay-PENTA-MAH. All the clays had small influence on the surface properties of the nanocomposites as measured by the contact angle tests. Rheological measurements show a decrease in of viscosity of all blends PET/PEN-clays as compared to the neat polymers. The storage modulus of the blends demonstrate a predominant solid-like behavior in the low frequency range.

## **OBJETIVO GENERAL**

El objetivo principal de esta investigación es el estudio del efecto de la adición de arcillas en las propiedades físicas y condiciones de procesamiento en mezclas de Poli(tereftalato de etileno) y Poli(2,6 naftalato de etileno) para la producción de nanocompuestos poliméricos.

## **OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Obtener materiales nanocompuestos a base de PET-PEN-Montmorillonita pura y modificada químicamente.
- Obtener nanocompuestos con propiedades suficientes para ser utilizados en procesos de transformación
- Estudiar el efecto de los agentes intercalantes.
- Correlacionar las condiciones de procesamiento-estructura con las propiedades de los nanocompuestos.

## HIPÓTESIS

Las mezclas Poli(tereftalato de etileno) y Poli(2,6 naftalato de etileno) (PET-PEN) mejoraron las propiedades térmicas y mecánicas con respecto al PET como polímero puro (2,17), además de la reducción en la permeabilidad a los gases (19,20). La adición de nanopartículas en estas mezclas, para producir nanocompuestos, mejoraron las condiciones de procesamiento y propiedades físicas (4,5,28,29,31). La compatibilidad de la arcilla-polímero es fundamental para obtener dichas ventajas. La utilización de agentes intercalantes en la arcilla, como anhídrido maleico (MAH), pentaeritritol (PENTA) y clorhidrato de octadecilamina (AMHCL), lograrán la compatibilidad necesaria para la obtención de materiales con características y propiedades suficientes para ser utilizados en procesos de transformación, a través de la formación de puentes de hidrógeno con los oxígenos de la arcilla por medio de grupos oxidrilo y formación de uniones iónicas.

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

Los poliésteres son polímeros que contienen un grupo éster en su estructura molecular; estos pueden ser termoplásticos o termofijos, dependiendo de su composición química. La familia de poliésteres termoplásticos comprende varios tipos de plásticos con propiedades específicas para fabricar fibras, películas, láminas, envases soplados y piezas de Ingeniería (1).

EL poli(tereftalato de etileno) PET es el poliéster más utilizado debido a su amplia aplicación en productos como fibras, películas, envases, dispositivos eléctricos y electrónicos. El poli(2,6 naftalato de etileno) PEN es otro poliéster con estructura similar a la del PET, se conoce por tener mejores características en propiedades mecánicas, mayor estabilidad térmica y baja permeabilidad de gases como oxígeno y dióxido de carbono que el PET, debido a que el PEN tiene un anillo naftalénico en su cadena principal en lugar de un anillo bencénico como el PET. Así el PEN se utiliza, por ejemplo, en accesorios eléctricos para audio y video de alta calidad y por sus mejores propiedades de barrera para el oxígeno y dióxido de carbono, lo hacen más apropiado para empaques de alimentos. Sin embargo el PEN es una resina costosa y no siempre podría ser viable para la aplicación industrial. Las mezclas del PET y el PEN son de gran interés comercial y académico debido a la combinación de las mejores características del PEN y al bajo costo del PET, principalmente. Esta combinación se puede llevar a cabo por mezclado o copolimerización. Cuando el PET y el PEN se mezclan en estado fundido ocurre una reacción de transesterificación entre los dos polímeros. Esta reacción crea copolímeros PET/PEN que ayudan a mejorar la miscibilidad de la mezcla (2,3).

El campo de la nanotecnología y los nanomateriales se amplía, y se espera que se convierta en una tecnología impactante. Los objetivos como la modificación del comportamiento de permeación, propiedades térmicas y mecánicas, mejor desempeño de barrera y retardo al fuego, sin incrementar el peso y afectar la transparencia, están en desarrollo estos objetivos.

Los nanocompuestos poliméricos/silicatos representan una clase nueva de mezclas de plásticos especiales debido a la dispersión de las partículas inorgánicas a escala nanométrica. Generalmente el tipo de silicato usado en nanocompuestos de polímeros/silicatos es la montmorillonita, una arcilla de tipo esmectita. Esta arcilla tiene una estructura natural en capas, con láminas que tienen grosores de un nanómetro y longitudes del orden de 1.0-100 nm.

La montmorillonita es hidrofílica, lo que dificulta su exfoliación completa y dispersión en polímeros convencionales, que suelen tener un carácter hidrófobo. Por esta razón, normalmente la montmorillonita se modifica a través de la sustitución de iones de sodio por iones de amonio u otros, lo que da como resultado un complejo organo-arcilla que sí presenta afinidad con los materiales plásticos, de manera que las plaquetas individuales pueden dispersarse más fácilmente en la matriz polimérica (4).

A pesar de los beneficios que se tienen en la obtención de materiales a base de nanocompuestos, la síntesis de estos materiales no es sencilla, ya que al adicionar nanopartículas a la matriz polimérica se presentan diversos problemas principalmente debido a su configuración química. Las nanopartículas de arcilla modifican el proceso de cristalización del polímero debido al efecto de nucleación que inducen, también influyen en la cinética de la reacción de transesterificación. La concentración idónea de las nanopartículas es muy importante, ya que altas concentraciones ocasionan degradación en el polímero, las condiciones de procesamiento juegan un papel fundamental en la obtención de nanocompuestos poliméricos (4, 5).

En el presente estudio para obtener los nanocompuestos a base de PET y PEN se utilizaron nanopartículas de montmorillonita de sodio pura y modificada químicamente con anhídrido maleico, pentaeritritol y clorhidrato de octadecilamina. Se prepararon diferentes mezclas, procesándolas a dos temperaturas y se evaluaron las propiedades de los nanocompuestos por medio de caracterización mecánica, térmica, reológica, de superficie, espectroscópica y microscópica.

# ANTECEDENTES

## ANTECEDENTES

### 2.1 COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Desde el punto de vista termodinámico hay dos tipos básicos de mezclas poliméricas: miscibles e inmiscibles. La mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles. Cuando se prepara una mezcla nueva de resinas inmiscibles es necesario desarrollar técnicas específicas para lograr la miscibilidad, facilitar el procesamiento y obtener el balance deseado en cuanto a las propiedades finales de la mezcla.

La mayoría de las mezclas poliméricas contienen polímeros elastoméricos, termoplásticos y cristales líquidos.

La formación del tamaño óptimo de las partículas dispersas en la fase y una morfología estable de la mezcla son factores críticos para tener buenas propiedades, especialmente propiedades mecánicas. Si la morfología no es estable, la fase dispersa podría separarse durante algún tratamiento subsecuente como calentamiento y esfuerzo (por ejemplo, moldeo por inyección). La separación puede ser una segregación completa de la fase, dando finalmente un producto quebradizo y sin buena apariencia. Por lo tanto, un aspecto importante de toda estrategia de compatibilidad es promover una morfología estable.

De las técnicas de compatibilidad que se han desarrollado, el método más común es promover la formación de copolímeros en bloque, injertados o entrecruzados, de los polímeros inmiscibles, u obtener tales copolímeros por medio de la formación de enlace covalente o iónico durante la compatibilización reactiva (6).

Las mezclas de PET y PEN han sido objeto de muchos estudios debido al gran interés comercial y académico que tienen, por la amplia aplicación al combinar las

mejores propiedades del PEN con la versatilidad y bajo costo del PET. A pesar de las grandes ventajas de la combinación de estos dos poliésteres, no es sencillo obtener mezclas con óptimas propiedades, comenzando por la incompatibilidad.

Por medio de la técnica  $^{13}\text{C}$  r.m.n. se mostró que las mezclas PET-PEN obtenidas por solución son inmiscibles independientemente de su composición (7).

## 2.2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) Y EL POLI(2,6 NAFTALATO DE ETILENO)

La reacción de transesterificación es una reacción de intercambio que ocurre cuando, en la hidrólisis de un éster, un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol (alcoholólisis). La reacción se lleva a cabo con los grupos reactivos terminales hidroxílicos y carboxílicos (OH Y COOH) que contienen tanto el PET como el PEN.

Stewart M. E., Cox J.A. y Taylor M. D. (3) estudiaron esta mezcla durante el proceso en fundido en un extrusor monohusillo, las concentraciones de la mezcla bajo las cuales realizaron sus estudios fueron de 100/0 a 80/20 proporción PET/PEN. Por medio de la técnica  $^1\text{H}$  r.m.n. observaron la reacción de transesterificación y determinaron que los principales factores de control de la reacción son el tiempo y la temperatura de mezclado, mientras que la composición de la mezcla y el catalizador tienen poco efecto sobre el grado de transesterificación que se lleva a cabo. El grado de transesterificación lo midieron de acuerdo al área del pico central que presenta el espectro correspondiente a la fracción del bloque TEN (bloque etileno entre bloques tereftalato y naftalato). Sus análisis por calorimetría diferencial de barrido fundamentaron la conclusión que la transesterificación permite la formación de una sola fase.

Porter R. S. y Wang Li Hui (8), realizaron un amplio estudio sobre la relación entre la miscibilidad y la reacción de transesterificación de diferentes mezclas de poliésteres. Los autores encontraron que para ciertas mezclas la reacción de transesterificación influye en la miscibilidad de la mezcla, y para otras la miscibilidad solo es inducida por la interacción de los componentes. La temperatura en la cual ocurre la transesterificación es aproximadamente entre 200 y 300°C, abajo de este rango la reacción ocurre más lentamente y a mayor temperatura compite con otras reacciones. La transesterificación puede ocurrir en mezclas miscibles e inmiscibles. Presumiblemente ocurre en la interfase de los componentes. La reacción de transesterificación produce la formación del copolímero, primero cadenas en bloque y después, en mayor proporción, cadenas al azar.

Otros estudios de  $^1\text{H}$  r.m.n. y dispersión de luz, también revelaron que el sistema PET-PEN se homogeniza gradualmente debido al incremento de la miscibilidad por formación del copolímero y que la composición al azar del copolímero acelera la homogenización de la fase (9).

Sobre la reacción de transesterificación en la mezcla PET-PEN en estado fundido existen muchas otras investigaciones; se ha reportado por ejemplo, que el grado de transesterificación también está influido fuertemente por la modificación del grupo final hidroxílico, la reacción ocurre más lentamente cuando el grupo final hidroxílico de ambos poliésteres es modificado (10). Se propuso y se corroboró que es una reacción reversible de segundo orden (11).

La transesterificación crítica se puede observar con el cambio en la claridad óptica de la mezcla, de opaco a claro. La transesterificación crítica se logró en mezclas con 5, 10, 20 y 40 % contenido de PEN (12).

El procesamiento de la mezcla en un extrusor doble husillo presenta mayor nivel de transesterificación, probablemente por la dispersión del tamaño de partículas que se puede alcanzar, en un extrusor de este tipo es mejor que en un extrusor monohusillo.

Otra posibilidad puede ser el control de temperatura, en el extrusor de doble husillo la temperatura es más uniforme.

El efecto del mezclado es muy importante en la reacción, un buen mezclado presenta mayor área de contacto entre los polímeros y la transesterificación ocurre más rápidamente y con mejor nivel (13).

Con respecto a la estructura del copolímero, se estudió la relación entre la longitud de secuencias (en bloque y al azar) y la transesterificación, a una composición similar para cada poliéster, el grado de transesterificación incrementa pero la longitud del bloque decrece, este hecho influye en las propiedades térmicas (14).

### 2.3 PROPIEDADES DE LA MEZCLA PET-PEN

De las investigaciones realizadas sobre la reacción de transesterificación entre el PET y el PEN, algunos trabajos lograron obtener altos niveles de transesterificación, como por ejemplo, 70 y 39 %, sin embargo no se hace mención de las propiedades de las mezclas, y en otros las propiedades mecánicas son muy pobres (13,15).

En cuanto a la composición de la mezcla se ha observado que más allá de un nivel de transesterificación crítico, las propiedades son independientes de la reacción y dependen principalmente de la composición de la mezcla.

Estudios realizados por  $^1\text{H}$  r.m.n., calorimetría diferencial de barrido y rayos X en el copoliéster al azar y en bloque, se mostró que el punto de fusión en la mezcla disminuye al incrementar el contenido de un componente y el pico de fusión desaparece cuando la composición es similar en ambos casos (al azar y en bloque). Se concluyó que la formación de cristales en el copoliéster está relacionada con la

longitud de secuencias, es decir, se requiere una longitud de secuencia crítica de los componentes para cristalizar (14).

La influencia del contenido de PEN en las mezclas se ha estudiado por medio de pruebas térmicas y mecánicas. Las pruebas de tensión muestran que la resistencia es linealmente dependiente del contenido de PEN, sin embargo la deformación tiene un comportamiento inverso. Las pruebas de flexión indican que la resistencia y la deformación incrementan con el contenido de PEN. Los análisis térmicos por calorimetría diferencial de barrido mostraron compatibilidad en la fase amorfa y cristalina a nivel macroscópico (10-100  $\mu\text{m}$ ). El PEN como menor componente en la mezcla (máximo 30%), reduce la cristalinidad y la temperatura de fusión del PET (16).

Wu G. y Cuculo J.A (17) estudiaron el comportamiento de la mezcla PET/PEN en el procesamiento de fibras, específicamente sobre la estructura y propiedades del copoliéster en un intervalo de composición de 0-100 relación PET/PEN. Este estudio concluyó que las propiedades mecánicas, incluyendo la tenacidad y el módulo, aumentan gradualmente con el contenido de PEN, sin embargo, la deformación a la ruptura es menor que la del PET como homopolímero. El cambio de dimensiones (contracción térmica) en todas las muestras es muy bajo en el rango de temperatura de 25 a 70°C, debido al restringido movimiento molecular. La temperatura en la cual la fibra comienza a contraerse depende del contenido de PEN. La contracción térmica para diferentes mezclas es muy pronunciada, a partir de su Tg y hasta 110°C, alcanzando un valor máximo en la composición de 50/50.

Otro estudio sobre las propiedades mecánicas y la estructura de la mezcla lo realizaron Ito M, Takahashi M. y Kanamoto T. (18); prepararon películas con mezclas de concentración de 0 a 100 % (PET/PEN), el nivel de transesterificación fue de 7 a 10% mol. Sus resultados mostraron que el módulo de tensión decrece con el contenido de PEN llegando a un mínimo en 40-60 % en peso de PEN, después de este intervalo se incrementa de acuerdo al aumento en el contenido de PEN. La resistencia a la tensión aumentó proporcionalmente con el contenido de PEN. Los

autores explican que las muestras que presentaron bajos módulos tienen menor grado de cristalización inducida por esfuerzo, máxima deformación a la ruptura y máxima contracción térmica cerca de su temperatura de transición vítrea. Para las muestras con bajo grado de cristalización, parte de las moléculas tendieron a no cristalizar debido a una relajación parcial durante la deformación. Al realizar las pruebas de resistencia a la tensión las moléculas parcialmente relajadas son forzadas a alargarse, dando lugar al incremento en la resistencia a la tensión.

Maruhashi Y. (19) también estudió las propiedades y la morfología de la mezcla en películas procesadas por moldeo por inyección y encontró que en mezclas con 20 % mol de PEN o menos, claramente se muestra la cristalinidad. En el intervalo de 5 a 8% de transesterificación las muestras con 12% mol de PEN exhiben transparencia y cristalización orientada por alargamiento. Este material presenta propiedades que son esenciales para la aplicación práctica, como es miscibilidad de las fases, cristalinidad y propiedades para ser deformados. Con un grado de transesterificación menor del 5% se deteriora la transparencia de las muestras y mayor al 8% se reduce la cristalinidad. Maruhashi Y. explica que esto ocurre debido a que el esfuerzo elongacional se incrementa por el arreglo molecular y corte intermolecular durante el alargamiento, el cual ocurre a medida que el grado de transesterificación aumenta dentro del intervalo mencionado. También, cuando muestras de PET puro y de las mezclas se someten a un tratamiento de calentamiento fijo presentan incremento en la densidad. Se puede suponer que la formación de cristales orientados como resultado del calentamiento depende del contenido de cadenas residuales del PET, el cual existe además del componente transesterificado, para el caso de las mezclas. La permeabilidad del gas (transmisión de oxígeno) generalmente se reduce como resultado de la alta densidad. Sin embargo la permeabilidad en las mezclas decrece ligeramente a temperaturas arriba de 140°C.

Liggat J. J. et al (20) estudiaron la permeabilidad del nitrógeno, argón, helio, oxígeno y dióxido de carbono en películas de poliésteres PET, PEN y copolímeros a diferentes concentraciones de PEN. Los coeficientes de permeabilidad de estos sistemas

mostraron, en general, decrecimiento con la incorporación de naftalato. La magnitud de la permeabilidad es influida por la presencia de mayor número de estructuras rígidas en la matriz polimérica. Los resultados de los coeficientes de permeabilidad del oxígeno, argón y nitrógeno, en comparación con el PET, revelaron una reducción en la permeabilidad, al incrementar el contenido de naftalato. La reducción en la permeabilidad y la difusividad fueron más pronunciadas para la mezcla PET-PEN con 84 % mol de PEN y para el PEN como polímero puro. Los autores concluyen que probablemente la orientación y distribución de los cristales juegan un papel dominante en la determinación del comportamiento de permeación del gas.

## 2.4 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS (NCP)

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que contienen partículas de tamaño nanométrico dispersas en una matriz polimérica que puede ser de uno o más componentes. Las nanopartículas pueden ser laminares, fibrilares, tubulares, esféricas u otras. El efecto de reforzamiento por nanopartículas está determinado directamente por la relación de dimensiones longitud/espesor y por las interacciones con la matriz polimérica. Una buena delaminación o exfoliación y dispersión de un nanocompuesto consiste en la delaminación de las placas distribuidas homogéneamente en el polímero. Esta exfoliación y dispersión depende de la combinación de un tratamiento químico adecuado y la optimización del proceso (21).

Los beneficios de formar nanocompuestos poliméricos son numerosos. La mejora de las propiedades se puede dividir en: propiedades mecánicas, resistencia térmica, estabilidad dimensional, retardación a la flama y de barrera.

### 2.4.1 Estructura de Nanopartículas

De las nanopartículas, la más utilizada para la síntesis de nanocompuestos poliméricos son las arcillas, ya que poseen enlaces Si-O estables y relaciones de longitud/espesor muy altas. La superficie de sus láminas puede ser modificada y su galería puede ser intercalada por polímeros.

Las arcillas son minerales filosilicatos (silicatos en capas) cuyas propiedades son consecuencia de sus características estructurales. Las arcillas al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos. Los átomos de silicio se unen a cuatro átomos de oxígeno formando grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  que se unen entre sí compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellos los tetraedros se distribuyen formando hexágonos, donde el silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ . Similarmente se pueden formar grupos octaédricos, que es la formación típica de los compuestos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_6$  o de magnesio (21).

La sustitución de un átomo de silicio por otro de menor carga, genera una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer otros cationes para compensarse. Este mecanismo permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico.

La unión de una hoja de tipo tetraédrica y otra octaédrica, generan láminas del tipo T:O. Las arcillas se clasifican de forma general, de acuerdo al arreglo de sus láminas, pueden ser bilaminares o trilaminares. Las láminas o capas pueden tener dimensiones de un nanómetro de espesor y de decenas a cientos de nanómetros de longitud (22,23).

La distancia entre los planos de las capas se define como el plano basal. Cuando se mezclan partículas de silicatos con un fundido polimérico se pueden obtener tres tipos de estructuras:

- Estructura convencional, las partículas de silicato están dispersas en la matriz polimérica conservando la distancia entre los planos. Es decir los silicatos en forma de tactoides que son capas o láminas aglomeradas, se dispersan como una fase segregada.
- Estructura intercalada, en este caso el espacio entre las placas aumenta para permitirle a las moléculas del polímero intercalarse entre las placas de silicato. Cuando esto ocurre la distancia del plano basal se expande y las placas de silicato quedan separadas por una o más capas poliméricas.
- Estructura exfoliada, las láminas individuales de silicatos están dispersas en la matriz polimérica, la estructura en capas se pierde y el plano basal desaparece.

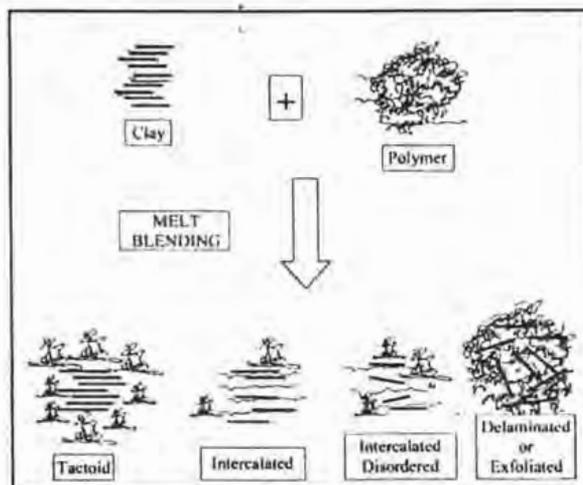


Figura. 1.1 Esquema de la terminología utilizada para describir nanocompuestos formados de organoarcillas (24).

### 2.4.2 Montmorillonita

La montmorillonita es una arcilla del tipo T:O:T (trilaminar), que posee propiedades superficiales muy importantes, como es la capacidad de intercambio iónico y capacidad de absorción. Estas propiedades se deben a la sustitución de aluminio (hoja O) y silicio (hoja T) por un catión de menor carga eléctrica originando una deficiencia de carga eléctrica.

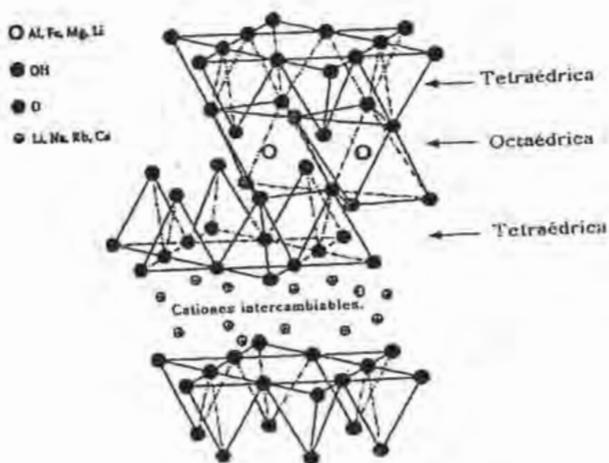


Figura. 1.2 Estructura de un filosilicato tipo T:O:T (25).

Las cargas negativas, que se generan dentro de las capas, normalmente son balanceadas por cationes que se encuentran en el espacio interlaminaar. En los filosilicatos los cationes interlaminaares son generalmente iones de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  hidratados. Aprovechando la capacidad de intercambio iónico es posible el intercambio de los iones interlaminaares, como por ejemplo por iones de amonio; en este caso, la montmorillonita- $\text{Na}^+$  puede sufrir un intercambio iónico con  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}$  lo que resulta una superficie organofílica de silicato que normalmente era hidrofílica. Los cationes orgánicos disminuyen la energía superficial del silicato haciendo posible la

intercalación de diferentes polímeros debido al mejoramiento de la propiedad de adhesión con la matriz polimérica (23,25).

### 2.4.3 Métodos de Preparación de Nanocompuestos Poliméricos

Generalmente los NCP se obtienen por dos rutas, una es por el método de intercalación de monómero, en donde la polimerización de un monómero ocurre en el espacio entre capas de la arcilla dando lugar a una expansión interlaminar y finalmente capas de silicato que se dispersan homogéneamente a nivel nanométrico al final de la polimerización. La otra ruta es por procesos de transformación, que pueden ser por covulcanización, en el que la resina es ligada a un oligómero el cual es vulcanizado por técnicas convencionales y al final se obtiene un elastómero, en el que las capas de silicato están dispersas en la matriz termofija. Otro proceso de esta segunda ruta es la polimerización en solución, en este presenta el problema de disolver la arcilla en el solvente de polimerización. El proceso de transformación por extrusión reactiva, es una intercalación en polímero fundido, el cual presenta la ventaja que se trabaja con una resina polimérica previamente preparada que puede ser un plástico de alto volumen de consumo. La arcilla puede ser modificada para compatibilizarse con la matriz polimérica. El grado de dispersión de la arcilla se puede logra en el extrusor variando las condiciones de proceso; para lo cual la velocidad y la configuración del husillo son muy importantes. Se debe buscar una velocidad óptima para obtener buen mezclado sin degradar demasiado el polímero (5,21,22).

Las condiciones de proceso juegan un papel muy importante en las propiedades finales de un nanocopuesto polimérico. Una investigación desarrollada con poliamida 6 y nanopartículas de montmorillonita por el proceso de extrusión, mostró que el grado de exfoliación y dispersión de las nanopartículas está fuertemente determinado por el tipo de extrusor, el tiempo de residencia, tipo de husillo y su configuración y por el tratamiento químico de la arcilla; ya que la intensidad de corte se requiere para

iniciar el proceso de dispersión de los tactoides o de las partículas intercaladas, el tiempo de residencia permite al polímero introducirse en la galería de la arcilla y separar las láminas de la arcilla (24).

#### 2.4.4 Propiedades de Nanocompuestos Poliméricos

Paul D. R. y Cho J. W (26) encontraron un importante incremento en las propiedades mecánicas, como es la resistencia y el módulo de Young, en nanocompuestos poliméricos a base nylon 6 y monmorillonita. De acuerdo a su estudio, las propiedades mecánicas del nanocompuesto son afectadas por el grado de exfoliación, el cual depende de las condiciones de procesamiento y el tratamiento químico de la arcilla. Otro resultado importante en este estudio es que la viscosidad sufre una disminución muy significativa, en comparación con el nylon-6 puro. Este efecto lo atribuyen a dos posibles mecanismos: al deslizamiento entre la matriz de nylon-6 y las nanopartículas exfoliadas durante el proceso. La otra posibilidad es la disminución del peso molecular del nylon-6 debida a la degradación en presencia de la arcilla. La dureza y la resistencia a la tensión mejoran de acuerdo al incremento en el contenido de arcilla. Sin embargo, la resistencia al impacto y la elongación a la ruptura permanecen constantes; arriba de 5% en peso de arcilla estas propiedades comienzan a decrecer y para mezclas que contengan 20% en peso de arcilla se obtiene un producto quebradizo.

Paul D.R. et al (27), realizaron otro estudio para el mismo sistema nylon-6 montmorillonita modificada y obtuvieron valores similares, en el módulo de Young, utilizando 7% en peso de arcilla. La adición de la arcilla también condujo a mejorar substancialmente la dureza del nanocompuesto. Sus resultados los lograron variando el peso molecular del nylon-6, utilizando polímero de bajo, medio y alto peso molecular. Además de que alcanzaron una buena exfoliación de la arcilla.

#### 2.4.5 Estudios de Nanocompuestos con Poliésteres

Qi Z. Ke Y. y Long C. (28), estudiaron el proceso de cristalización y la morfología del cristal del sistema PET-Nanoarcilla, sus resultados mostraron que los nanocompuestos de PET con respecto al polímero puro, cristalizan tres veces más rápido. En cuanto a las propiedades mecánicas el módulo de Young tiene un aumento de casi tres veces. Esta mejora en propiedades mecánicas es atribuida a la fuerte interacción polímero-arcilla. Los autores demostraron que las moléculas de PET interaccionan fuertemente con la arcilla introduciéndose en el espacio interlamilar y aumentando la distancia entre las capas de la arcilla.

El estudio sobre la producción de nanocompuestos de PET-montmorillonita por el proceso de extrusión (29) es uno de los más recientes sobre nanocompuestos con poliésteres. En éste se utilizó arcilla sin modificar y arcilla modificada químicamente con anhídrido maleico y pentaeritritol como agentes compatibilizantes. Las concentraciones de arcilla en el PET fueron de 0, 1 y 2 %. Las propiedades térmicas indican que altas concentraciones de aditivos muestran un notable incremento en la cristalinidad con la concentración de arcilla y que la entalpía de fusión se incrementa con el contenido de arcilla. En cuanto a las propiedades mecánicas, el módulo de Young y la resistencia del material se mejoran alrededor de un 30% con el uso de los aditivos. El comportamiento reológico de los nanocompuestos presenta baja viscosidad cortante y bajas magnitudes de las propiedades viscoelásticas lineales, en comparación con el PET puro.

Otro estudio reciente sobre el PET-montmorillonita, es una investigación detallada sobre las propiedades mecánicas y reológicas de mezclas de PET-montmorillonita y diferentes agentes intercalantes (30). En este estudio se utilizó anhídrido maleico (MAH), pentaeritritol (PENTA) y clorhidrato de alquilamonio de amina de diferentes longitudes de cadena como agentes compatibilizantes. Los resultados muestran que se mejoran notablemente las propiedades mecánicas, como es la resistencia a la tensión, el módulo de Young y la deformación a la ruptura, cuando se combinan

arcillas tratadas con MAH y con PENTA. Las propiedades viscoelásticas, viscosidad cortante y módulos de almacenamiento y pérdida disminuyen.

En cuanto a la reología de NCP, Krishnamoorti R. y Giannelis E. P. (31) estudiaron el comportamiento reológico de dos sistemas, nylon-6 y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), a diferentes concentraciones de montmorillonita, que van de 1 a 10%. En estos sistemas los extremos de la cadena polimérica están unidos a la superficie de las láminas de silicatos por interacción iónica. Los autores observaron que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ) muestran un incremento con el contenido de montmorillonita en todas las frecuencias. También observaron que la dependencia de la ley de potencia del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) en la zona terminal decrece gradualmente con el incremento de la concentración de montmorillonita. Este comportamiento corresponde al que presentaría un sólido bajo las mismas condiciones de prueba.

En sistemas convencionales de polímero con material de refuerzo, también se ha observado este comportamiento, en los cuales existen fuertes interacciones entre el polímero y el material de refuerzo; estas interacciones se atribuyen a la presencia de fenómenos de cedencia en estos sistemas.

Paul D.R. et al (27) reportan la reología para nanocompuestos a base de nylon-6; la viscosidad compleja y la viscosidad cortante se incrementan con el aumento del peso molecular para las poliamidas puras y en los nanocompuestos. Hay diferencias significativas en los datos oscilatorios a bajas frecuencias entre los tres nanocompuestos (de peso molecular bajo, medio y alto). Con alto peso molecular el NCP exhibe un comportamiento no newtoniano, que se incrementa gradualmente con la disminución de la frecuencia. En contraste los NCP de bajo y medio peso molecular revelan una respuesta newtoniana. Estas diferencias podrían ser atribuidas al grado de exfoliación. Alto grado de exfoliación llevaría a una mayor interacción polímero-partícula.

Paul D.R. y Cho J.W. (26) observaron que en nanocompuestos a base nylon-6 los valores de la viscosidad son significativamente más bajos que la del polímero puro. La baja viscosidad en los nanocompuestos implica mejores características para ser procesados, en la obtención de ciertos productos, como es el moldeo por inyección. Sin embargo, para los autores no es claro cuál es el mecanismo que causa la disminución de la viscosidad en el nanocompuesto. Una posibilidad es el deslizamiento entre la matriz de nylon-6 y las láminas de la arcilla exfoliada durante el flujo. La otra posibilidad es la disminución del peso molecular del nylon-6 debida a la degradación en presencia de la arcilla.

Recientemente se realizó un estudio reológico del nanocompuesto PET-PEN-montmorillonita (32), utilizando MAH y PENTA como agentes intercalantes. Las mezclas se procesaron por extrusión. Se hicieron pruebas en flujo de corte y flujo oscilatorio. El polímero con arcilla intercalada muestra una viscosidad en corte marcadamente menor que el mismo material sin arcilla. En ese trabajo se explica que la arcilla intercalada es más compatible con el polímero y, por lo tanto, el polímero se adsorbe fácilmente en la arcilla y se alinea en la dirección del flujo.

De las pruebas de flujo oscilatorio, la curva del módulo elástico de la mezcla con arcilla intercalada presenta hasta tres pendientes, lo que puede ser un indicio de mayor interacción partícula-matriz.

Se concluyó que la viscosidad de estos materiales depende en gran medida de la concentración de arcilla, de la compatibilidad polímero-arcilla y de las condiciones de procesamiento. Con concentraciones de 1 y 2 % de arcilla sin agente intercalante la viscosidad de los nanocompuestos disminuye. La adición de agente intercalante y 2 % de arcilla, muestra un comportamiento complejo indicando probablemente la presencia de una estructura formada por la arcilla dentro del sistema.

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica instrumental ampliamente utilizada en el campo de los materiales poliméricos, ya que proporciona una gran variedad de información acerca de ellos, como son temperaturas de transición y medidas cuantitativas, como entalpía de cristalización y fusión. Esta técnica se basa en mantener la muestra y el material de referencia a la misma temperatura por medio del suministro de energía eléctrica. La curva obtenida es un registro de flujo de energía de entrada,  $dq/dt$  como una función de la temperatura (33).

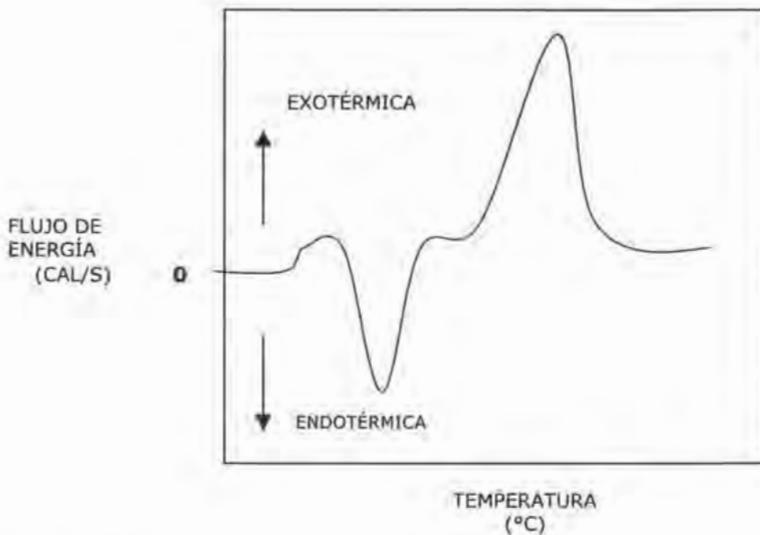


Figura 1.3 Termograma por calorimetría diferencial de barrido.

Una de las características más importantes en los polímeros es la transición vítrea, que ocurre cuando el polímero que tiene fase amorfa, se calienta para pasar del estado sólido al líquido. Durante este cambio de estado la energía suministrada provoca movimientos a nivel molecular que a temperaturas bajas el polímero no pierde su forma y presenta propiedades asociadas con los vidrios, sin embargo, cuando incrementa la temperatura comienza a perder su forma y adopta propiedades elastoméricas. Esta transición es la que se conoce como transición vítrea. Al continuar incrementando la temperatura los movimientos moleculares son de largo alcance y finalmente se comporta como un líquido viscoso. Los principales factores que influyen en la transición vítrea, son la rigidez de la cadena, el grado de entrecruzamiento y el peso molecular (34).

### 2.5.2 Pruebas Mecánicas

Para la mayoría de los polímeros comerciales las propiedades mecánicas son de fundamental interés. Todos los polímeros, independientemente de su uso, presentan un rango específico de propiedades mecánicas apropiado para su aplicación. Las más importantes son: resistencia a la tensión, compresión y flexión con sus respectivos módulos, así como la resistencia al impacto. La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación y a la temperatura. La resistencia a la tensión se refiere a la resistencia que presenta el material para alargarse, es una de las pruebas mecánicas más importantes que se realizan a los materiales plásticos para su estudio y consiste en aplicar un esfuerzo de alargamiento para deformar el material a una velocidad constante hasta la fractura, de esta prueba se obtienen medidas de la resistencia a la tensión, deformación a la ruptura y módulo elástico (35).

### 2.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica que proporciona una imagen altamente magnificada de la superficie del material. Las magnificaciones que se pueden hacer con un microscopio electrónico de barrido son de 10X a 300,000X. La operación del microscopio se basa, de forma general, en hacer un barrido sobre la superficie de la muestra con un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro. En cada punto del barrido una fracción de electrones emitidos se colectan por medio de detectores, la señal de los detectores de electrones se amplifica y se alimenta a un tubo de rayos catódicos. De esta forma se construye la imagen línea por línea, hasta realizar el barrido completo del área de la muestra. El barrido se puede llevar a cabo 30 veces por segundo (36). En nanocompuesto poliméricos es de gran utilidad esta técnica, porque nos permite observar la morfología de la superficie fracturada, así como la distribución y dispersión de las arcillas.

### 2.5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión consta de un cañón que emite electrones, los cuales son acelerados aplicando alto voltaje, el haz de electrones se enfoca sobre la muestra por medio de lentes electrostáticos o electromagnéticos. Los electrones penetra la muestra, la cual está sobre una rejilla de cobre o níquel con cierto número de aberturas. La imagen se forma por dos o más lentes electrostáticos o electromagnéticos adicionales, y se observa sobre una pantalla fluorescente o se graba fotográficamente. El área analizada de la muestra es limitada, de 2 mm o menos en diámetro. Las muestras examinadas en el TEM deben ser películas muy delgadas, el espesor se mide en micrómetros, ya que el poder de penetración de los electrones es bajo (37). La microscopia electrónica de transmisión se ha utilizado ampliamente en la caracterización de nanocompuestos poliméricos para determinar el

grado de intercalación o exfoliación del sistema. Por medio de la técnica de TEM, un estudio del sistema PET-montmorillonita, determinó las condiciones de procesamiento para lograr un mayor grado de dispersión y exfoliación en el nanocompuesto (38).

### 2.5.5 Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $^1\text{H}$ RMN)

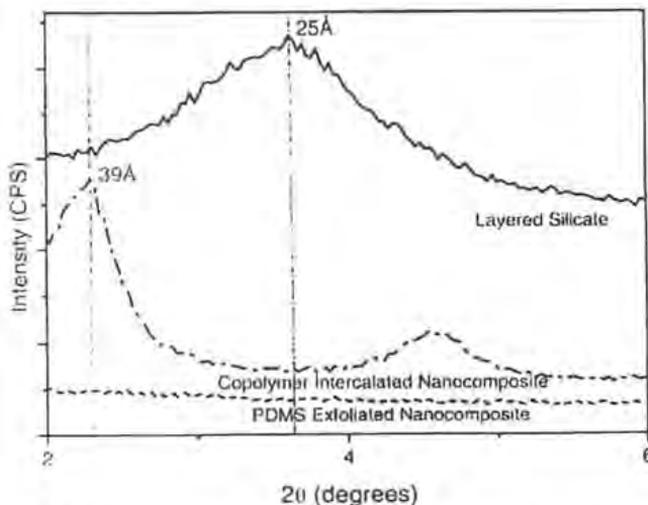
La resonancia magnética nuclear protónica es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces que nos permite estudiar la estructura de un polímero. Bajo ciertas condiciones de campo magnético, una muestra puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia, debido a que el núcleo del hidrógeno o protón tiene propiedades magnéticas. Por lo tanto, cuando un compuesto que tiene hidrógeno se coloca en un campo magnético fuerte, y simultáneamente se irradia con energía electromagnética, los núcleos del hidrógeno del compuesto pueden absorber energía la cual está cuantificada, mediante el proceso conocido como resonancia. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN muestra las señales o picos de la absorción de radiación en cierto valor de intensidad del campo magnético aplicado. La importancia de esta técnica se debe en parte a la gran sensibilidad de las señales de RMN a pequeños cambios en la estructura química de los compuestos, cuando se aplica a polímeros, se utiliza principalmente para la determinación y cuantificación de monómeros, copolímeros y productos de reacción (39).

### 2.5.6 Difracción de Rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por la desaceleración de electrones de elevada energía. El intervalo de longitudes de onda de rayos X va desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta alrededor de 100Å. La espectroscopia de rayos X abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo ( $\theta$ ), una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Para que se lleve a cabo la difracción de rayos X es necesario que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular, con lo cual se puede aplicar la ley de Brag ( $\lambda=2 d \text{ sen } \theta$ ) (22).

Para materiales nanocompuestos esta técnica ha sido utilizada ampliamente. Los picos de difracción que se observan en la región baja indican el espaciamiento, espacio basal, de estructuras modificadas, estructuras ordenadas intercaladas y delaminadas (exfoliadas) de materiales nanocompuestos (ver figura 1.3). Un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal en el espectro de rayos X (40).



**Figura 1.4** Patrón de difracción de rayos X de un nanocompuesto intercalado y exfoliado (40).

### 2.5.7 Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, es una técnica de análisis de superficie, que consiste en irradiar un sólido al vacío con rayos X y estudiar la energía de los electrones emitidos. Los rayos X empleados son Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV) o Al  $K\alpha$  (1486.6 eV). Estos fotones penetran en el sólido del orden de 1 a 10 micrómetros; interactúan con los átomos de la superficie, causando la emisión de electrones de manera similar al efecto fotoeléctrico. De este análisis, solamente se obtiene información de las primeras capas atómicas aproximadamente entre 20 y 40 Å.

El análisis por XPS puede ser utilizado para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Se obtiene un espectro como mapa del número de electrones detectados por intervalo de energía y su intensidad, que es proporcional a la composición elemental del material (41).

### 2.5.8 Ángulo de Contacto Dinámico

El ángulo de contacto dinámico ( $\theta$ ) es una forma de medir la energía de superficie de un sólido. La técnica consiste en la medición del ángulo de contacto de un líquido con tensión superficial conocida sobre una superficie plana de un sólido.  $\theta$  está determinado por las magnitudes relativas de adherencia del líquido al sólido y a la energía de superficie de las moléculas del sólido. Los diferentes valores de  $\theta$  se deben al fenómeno de mojado del sólido, por lo que  $\theta = 0$  significa que el líquido moja casi completamente el sólido. Cuando  $\theta$  está entre cero y  $180^\circ$  el líquido moja parcialmente el sólido. El valor del ángulo de contacto depende si el líquido avanza sobre una superficie sólida o retrocede por ella, por eso se dice que el ángulo de contacto presenta histéresis, la cual viene medida por la diferencia entre los ángulos de contacto medidos en avance y en retroceso (42).

Por medio del método de Wilhelmy se hicieron mediciones de ángulo de contacto para estudiar la energía de superficie de fibras de PET injertadas, con la finalidad de conocer el efecto del injerto en el grado de repelencia de las fibras a diferentes líquidos, como el agua, aceite mineral, glicerol y polietilenglicol. La variación del ángulo de contacto con el incremento en el por ciento de injerto muestra que se alcanza una superficie más hidrofóbica con fibras tratadas en comparación con aquellas que no lo están, los autores explican que las macromoléculas de la mezcla injertada causan cambios en la tensión de superficial (43).

### 2.5.9 Pruebas Reológicas

La Reología estudia la deformación de un material cuando se le aplica un esfuerzo o el estudio de los esfuerzos que se presentan en el material al aplicarle una deformación. El estudio reológico nos permite conocer la naturaleza del material, si el fluido tiene un comportamiento newtoniano, es un plástico de Bingham, un fluido adelgazante al corte, etc. Esta información es de gran utilidad para establecer condiciones óptimas de proceso, ya que en estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son éstas las que gobiernan el flujo cuando los plásticos son procesados. Existen diferentes pruebas reológicas, las principales para polímeros viscoelásticos son: pruebas de flujo de corte en estado estacionario y pruebas de viscoelasticidad lineal (32).

# EXPERIMENTACIÓN

## EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se hace la descripción de la experimentación realizada, así como las condiciones y equipo para la caracterización del material.

### 3.1 MATERIALES

1. Poli(tereftalato de etileno), PET Eastapack 9921 de la compañía Eastman Chemical, con las siguientes características: densidad de  $1.40 \text{ g/cm}^3$ , temperatura de fusión ( $T_f$ ) de  $262^\circ\text{C}$ , temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $61.2^\circ\text{C}$  y peso molecular promedio ( $\overline{M}_n$ ) de  $29,700 \text{ g/mol}$  con una polidispersidad de 4.9.
2. Poli(2,6 naftalato de etileno), PEN Kalidar X-70 de la compañía Dupont, con las siguientes características: punto de fusión de  $258^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  de  $112^\circ\text{C}$  y  $\overline{M}_n$  de  $108,700 \text{ g/mol}$  con polidispersidad de 3.6.
3. Nanopartículas de arcilla montmorillonita de sodio, de la compañía Nanocor, Inc., con una capacidad de intercambio iónico de  $135 \text{ meq/100g}$ .
4. Anhídrido maleico grado analítico Aldrich con temperatura de fusión de  $60^\circ\text{C}$
5. Pentaeritritol grado analítico Aldrich con punto de fusión de  $255\text{-}259^\circ\text{C}$
6. Octadecilamina grado analítico Aldrich con punto de fusión de  $55\text{-}57^\circ\text{C}$

### **3.2 EQUIPO DE PROCESAMIENTO**

Las mezclas se prepararon en un extrusor Leistritz A.G. modelo LSM34 GL/GG de doble husillo corrotatorio. El extrusor se equipó con un alimentador volumétrico trabajando bajo atmósfera de nitrógeno para prevenir la absorción de humedad y consecuentemente la hidrólisis o degradación química de los poliésteres.

### **3.3 EQUIPO Y CONDICIONES PARA CARATERIZACIÓN DEL MATERIAL**

#### **3.3.1 Caracterización Térmica.**

Se realizó en un equipo de calorimetría diferencial de barrido marca Dupont modelo 910, a velocidad constante de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno y evaluadas de temperatura ambiente hasta 300 °C.

#### **3.3.2 Caracterización Mecánica.**

Para la realización de las propiedades mecánicas se procesaron filamentos de 2 mm de diámetro aproximadamente y longitud de 30 mm en un microextrusor marca Maxwell. La temperatura de operación fue de 220-250°C. El enfriamiento de los filamentos fue a temperatura ambiente.

Las pruebas mecánicas se realizaron en una máquina universal Instron-1125, de acuerdo a la norma ASTM D638 (44). Se aplicó una velocidad constante de 50 mm/min.

### **3.3.3 Ángulo de Contacto Dinámico**

Para llevar a cabo las pruebas de ángulo de contacto se realizó el procesamiento de películas por el método de moldeo por compresión, utilizando una prensa marca CARVER con capacidad máxima de presión de 20,000 psi y 370°C de temperatura. La temperatura a la cual se procesaron las películas fue de 260°C aplicando una presión de 18,000 psi. Las películas se obtuvieron con un espesor de aproximadamente 80 micrómetros. Posteriormente se lavaron con jabón y abundante agua, se cortaron en secciones de 1 cm X 2 cm para realizar la prueba de ángulo de contacto.

Las pruebas de ángulo de contacto dinámico se realizaron por el método Wilhelmy en una balanza modelo SIGMA 70, llevándose a cabo en agua tridestilada desionizada a 20°C.

### **3.3.4 Caracterización Reológica**

Se realizó en un reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 1000-N marca TA-Instrument, la geometría utilizada fue de platos paralelos de 25 mm de diámetro para alta temperatura.

### **3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear**

Para estas pruebas se utilizó un espectrómetro modelo Varian Unity Plus 300 con una solución de cloroformo deuterado y ácido trifluoroacético (60:40) como disolvente para las mezclas PET-PEN.

### **3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido**

Se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca Cambridg/Leica modelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kilovolts con un detector de electrones retrodispersados.

### **3.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión**

Primeramente se hicieron cortes a la muestra en un microtomo marca Reichert Austria modelo 700121.

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM1200EX utilizando 120 kilovolts para su operación. Posteriormente se llevó a cabo el revelado de los negativos.

### **3.3.8 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X**

Se llevaron a cabo en un sistema de alto vacío de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD, utilizando una fuente de rayos X de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu=1456.6\text{eV}$ ) a 26 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 15kV.

### **3.3.9 Difracción de Rayos X**

Se utilizó un equipo de rayos X, A. Bunker AXS, modelo Advance 8.

### 3.4 PROCEDIMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE LOS NCP

La arcilla montmorillonita de sodio se utilizó de forma pura (MMT-Na<sup>+</sup>) y modificada químicamente. La modificación de la arcilla con los diferentes agentes intercalantes se describe a continuación.

#### 3.4.1 Procedimientos para la preparación de arcilla modificada:

1. Montmorillonita modificada con anhídrido maleico (**MMT-MAH**). 37.2 g de MAH se disuelven en 300 ml de acetona anhidra. Se agregan 300 g de MMT-Na<sup>+</sup> y la solución se pone en ebullición y se deja con agitación por 10 min. Se evapora la acetona y se seca el precipitado a vacío.
2. Montmorillonita modificada con pentaeritritol (**MMT-PENTA**). Se agregan 300 g de MMT-Na<sup>+</sup> en aproximadamente 4 litros de agua a 80°C. Por otro lado se prepara una solución de 51 g de pentaeritritol en 500 ml de agua. Esta solución de pentaeritritol se agrega a la solución de la arcilla, agitando 30 a 60 min; se filtra la solución, se evapora el agua a 60°C y finalmente se muele en un molino para sólidos con ambiente criogénico (N<sub>2</sub> líquido).
3. Montmorillonita modificada con clorhidrato de octadecilamina (**MMT-AMHCL**). Se prepara una mezcla con 100 g de MMT-Na<sup>+</sup> y 6 litros de agua a 80°C. En otro recipiente, 36.3 g de n-octadecilamina y 135 meq de ácido clorhídrico concentrado se mezclarán con 2 litros de agua a 80°. Esta solución de amina se vierte en el recipiente de la arcilla agitando vigorosamente por 30 min. La arcilla modificada se filtra, se lava con agua destilada caliente y se verifica la ausencia de cloruros con una solución de nitrato de plata al 1 %. La arcilla modificada se seca y se muele en un molino de alta velocidad obteniéndose un polvo con partículas de 37 micrómetros.

### 3.4.2 Preparación del Nanocompuesto:

Se prepararon mezclas con 90% **PET**, 9% **PEN** y 1% **MMT-Na<sup>+</sup>** en el extrusor doble husillo corrotatorio a 50 RPM, con un tiempo de residencia en el extrusor de 2 minutos, la temperatura de procesamiento se mantuvo a 280°C, el material extrudido se recibió en un baño de agua a 15°C y posteriormente fue granulado. Otro grupo de mezclas se preparó de igual forma pero modificando únicamente la temperatura de procesamiento a 290°C.

De acuerdo al procedimiento anterior, se prepararon las mezclas de la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Mezclas PET-PEN/arcillas

IDENTIFICACIÓN (ID)	TIPO DE MEZCLA
A	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>
B	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA
C	PET-PEN/MMT-MAH
D	PET-PEN/MMT-AMHCL
E	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA
F	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA
G	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH

---

**COMBINACIÓN DE AGENTES INTERCALANTES EN LAS ARCILLAS.****MMT-MAH-PENTA**

- 1°. Se injertó el anhídrido maleico con la acetona como lo indica el procedimiento 1.
- 2°. Se agregan los 300 g de MMT-Na<sup>+</sup> y 1 phr (una parte por cien de arcillas) de PENTA a la solución de anhídrido maleico.
- 3°. Esta solución se pone en ebullición y se deja con agitación por 10 min. Se evapora la acetona y se seca el precipitado a vacío.

**MMT-AMHCL-PENTA**

- 1°. Se lleva a cabo la modificación de la MMT-Na<sup>+</sup> con clorhidrato de octadecilamina (procedimiento 3). Se prepara una mezcla de 100 g de MMT-Na<sup>+</sup> y 6 L de agua a 80°C.
- 2°. En otro recipiente, 36.3 g de n-octadecilamina y 135 meq de ácido clorhídrico concentrado se mezclan con 2 L de agua a 80°C.
- 3°. La solución de amina se vierte en el recipiente de la arcilla agitando vigorosamente por 30 min.
- 4°. Por otro lado se prepara una solución de 1 phr de pentaeritritol con agua, se disuelve y se vierte a la solución de la arcilla con clorhidrato de octadecilamina.
- 5°. La arcilla modificada se filtra y se lava con agua destilada caliente.
- 6°. Finalmente se seca y se muele en un molino de alta velocidad.

**MMT-AMHCL-MAH**

- 1°. Para esta combinación, primero se realizan los pasos 1°, 2° y 3° del procedimiento anterior.

- 2°. Por otro lado se prepara una solución de 1 phr de anhídrido maleico disuelto en acetona anhidra.
- 3°. Esta solución de MAH se adiciona a la solución de la arcilla con clorhidrato de octadecilamina.
- 4°. La arcilla modificada se filtra y se lava con agua destilada caliente.
- 5°. Finalmente se seca y se muele en un molino de alta velocidad.

#### **MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA**

Esta es una combinación de arcillas modificadas como lo indican los procedimientos correspondientes. La mezcla PET-PEN contiene 0.5% de MMT-AMHCL-MAH y 0.5 % de MMT-AMHCL-PENTA.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización mecánica, térmica, reológica, de superficie, espectroscópica y microscópica de las mezclas preparadas de acuerdo a la sección anterior. Para tener referencia de nuestros resultados, se comparan con respecto al PET y PEN sin procesar, es decir como polímeros vírgenes.

### 4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los resultados de las propiedades mecánicas para las mezclas procesadas a 280°C y 290°C se presentan en la Tabla 4.2 y 4.3 respectivamente. Las muestras de PET y PEN se procesaron de la misma forma que las muestras de los nanocompuestos, filamentos obtenidos en el micro-extrusor (tabla 4.1).

**Tabla 4.1** Propiedades mecánicas del PET y PEN

ID	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (Mpa)	MÓDULO DE YOUNG (Mpa)	DEFORMACIÓN A LA RUPTURA (%)
PET	51	1447	920
PEN	70	1753	358

**Tabla 4.2** Propiedades mecánicas de las mezclas procesadas a 280°C

ID	TIPO DE MEZCLA	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (Mpa)	MÓDULO DE YOUNG (Mpa)	DEFORMACIÓN A LA RUPTURA (%)
A1	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	42	1369	666
B1	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	40	1341	581
C1	PET-PEN/MMT-MAH	46	1384	757
D1	PET-PEN/MMT-AMHCL	38	1572	19
E1	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	44	1852	6
F1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	37	1552	122
G1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	38	1253	96

**Tabla 4.3** Propiedades mecánicas de las mezclas procesadas a 290°C

ID	TIPO DE MEZCLA	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (Mpa)	MÓDULO DE YOUNG (Mpa)	DEFORMACIÓN A LA RUPTURA (%)
A2	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	42	1474	579
B2	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	41	1413	517
C2	PET-PEN/MMT-MAH	42	1403	446
D2	PET-PEN/MMT-AMHCL	36	1648	17
E2	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	41	1528	47
F2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	37	1627	51
G2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	28	1180	4

Como se observa en los resultados, las mezclas con MMT-Na<sup>+</sup> (A), MMT-MAH-PENTA (B) y MMT-MAH (C) procesadas a 280 y 290°C, presentan disminución en la resistencia a la tensión con respecto al PET y al PEN, sin embargo muestran incremento en la deformación a la ruptura con respecto al PEN, exhibiendo mejor comportamiento plástico. Estos sistemas, MMT-Na<sup>+</sup> (A), MMT-MAH-PENTA (B) y MMT-MAH (C), mostraron exfoliación en los análisis de rayos X (ver tabla 4.4), lo que podría ser una razón de su comportamiento.

Para las mezclas MMT-AMHCL (D), MMT-AMHCL-PENTA (E), MMT-AMHCL-MAH+MMT-AMHCL-PENTA (F) y MMT-AMHCL-MAH (G) procesadas a 280 y 290°C, de acuerdo a los resultados de deformación a la ruptura, reflejan comportamiento frágil del material, ya que disminuyen drásticamente con respecto al PET, la resistencia a la tensión también presenta valores menores a los del PET. En estos grupos de mezclas el AMHCL es el factor común que coincide con este comportamiento. Los análisis de rayos X (tabla 4.4) muestran estos sistemas no están exfoliados. El módulo de Young para las mezclas MMT-AMHCL(D), MMT-AMHCL-PENTA (E) y MMT-AMHCL-MAH+MMT-AMHCL-PENTA (F) se incrementa con respecto al PET, lo que indica la formación de fase cristalina.

**Tabla 4.4** Resultados de los espectros de rayos X

ID	TIPO DE ARCILLA	Rayos X (Å)	
		280°C (1)	290°C (2)
A	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	Exfoliada	Exfoliada
B	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	Exfoliada	Exfoliada
C	PET-PEN/MMT-MAH	Exfoliada	Exfoliada
D	PET-PEN/MMT-AMHCL	33.24	30.96
E	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	30.28	30.34
F	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	31.92	31.34
G	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	31.02	30.95

#### 4.2 PROPIEDADES TÉRMICAS

La tabla 4.5 muestra los resultados de las propiedades térmicas para el PET y PEN y las tablas 4.6 y 4.7 los de las mezclas.

**Tabla 4.5** Propiedades térmicas del PET y PEN

ID	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
PET	71	-	-	242	40
PEN	116	-	-	258	36

**Tabla 4.6** Propiedades térmicas de las mezclas procesadas a 280°C

ID	TIPO DE ARCILLA	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
A1	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	75	138	198	248	234
B1	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	73	138	191	248	236
C1	PET-PEN/MMT-MAH	71	139	21	248	27
D1	PET-PEN/MMT-AMHCL	75	143	185	247	261
E1	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	74	143	194	247	218
F1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	72	144	200	246	222
G1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	70	144	22	247	26

**Tabla 4.7** Propiedades térmicas de las mezclas procesadas a 290°C

ID	TIPO DE ARCILLA	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
A2	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	76	142	194	246	229
B2	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	70	139	199	246	243
C2	PET-PEN/MMT-MAH	72	139	21	247	27
D2	PET-PEN/MMT-AMHCL	75	145	207	245	228
E2	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	73	147	190	245	212
F2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	73	148	198	244	213
G2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	71	146	25	244	27

La temperatura de fusión, cristalización y transición vítrea, no muestran algún cambio significativo o alguna tendencia fuertemente marcada para las mezclas procesadas a 280 y 290°C; por lo cual podemos decir que los diferentes agentes intercalantes utilizados no influyen de ningún modo en dichas propiedades.

De los resultados podemos observar que hay una notable disminución en la entalpía de cristalización para las mezclas con MMT-MAH (C) y MMT-AMHCL-MAH (G). El comportamiento de estas mezclas muestra que la cristalización es altamente restringida y ocurre muy lentamente, por lo cual conduce a una proporción de fase amorfa alta, independientemente de la temperatura a la cual fueron procesadas, ya que exhiben valores similares. Contrariamente a las mezclas C y G (1 y 2), la mezcla con MMT-AMHCL (D) presenta el valor más alto en la entalpía de cristalización, pero sólo procesada a 290°C. Sin embargo, mostró muy bajo por ciento de deformación a la ruptura en ambos casos (procesada a 280 y a 290°C, ver tablas 4.2 y 4.3). El resto de las mezclas presentaron similar energía para la formación de cristales.

La entalpía de fusión también muestra una notable disminución para las mezclas MMT-MAH (C) y MMT-AMHCL-MAH (G), procesadas a 280 y 290°C. Esta disminución indica que la proporción de fase cristalina es menor. La mezcla C1 presentó el valor más alto de deformación a la ruptura en comparación con el resto de las mezclas (ver tablas 4.2 y 4.3). Sin embargo la mezcla G, presenta baja deformación a la ruptura, pero el módulo de Young y la resistencia a la tensión tienen el menor valor de todos los sistemas, lo que nos puede indicar también que el contenido de fase cristalina es menor. La mezcla MMT-AMHCL (D) procesada a 280°C mostró el valor más alto de entalpía de fusión que todas las otras mezclas; esto indica alta proporción de fase cristalina, lo cual concuerda con el comportamiento mecánico de material frágil.

### 4.3 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

De acuerdo a Stewart M. E., Cox J.A. y Taylor M. D. (3), la reacción de transesterificación es fuertemente afectada por el tiempo de residencia en el extrusor y la temperatura de mezclado. En el presente trabajo el tiempo de residencia se mantuvo constante, 2 minutos, y se obtuvieron mezclas procesadas a dos temperaturas 280 y 290°C, con la finalidad de elucidar la influencia de los agentes intercalantes en las propiedades de la mezcla a diferentes temperaturas.

La reacción de transesterificación o formación del copolímero PET-PEN se puede determinar por medio de la técnica de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, cuantificando las áreas de los picos del espectro de resonancia y calculando los valores de los bloques de tereftalato-etileno-tereftalato (TET), tereftalato-etileno-naftalato (TEN) y bloques de naftalato-etileno-naftalato (NEN) en las mezclas. En las tablas 4.8 y 4.9 se presentan los resultados de las proporciones de los bloques TET, TEN y NEN de las mezclas. Se observa que los sistemas tratados con MMT-Na<sup>+</sup> (A), MMT-MAH-PENTA (B) y MMT-MAH (C), a las dos temperaturas, muestran menor proporción de bloques TEN con respecto a los sistemas tratados con MMT-AMHCL (D), MMT-AMHCL-MAH+MMT-AMHCL-PENTA (F) y MMT-AMHCL-MAH (G). Esta notable disminución da evidencia que el proceso de transesterificación es restringido, probablemente porque las nanopartículas están interactuando físicamente con la matriz polimérica, debido al grado de exfoliación que se logró en estas mezclas, obstruyendo de alguna manera el contacto de los grupos funcionales de los polímeros y restringiendo así el proceso de transesterificación. Los sistemas con altas proporciones de bloques TEN, MMT-AMHCL (D), MMT-AMHCL-MAH+MMT-AMHCL-PENTA (F) y MMT-AMHCL-MAH (G), no muestran exfoliación, por lo que durante el proceso de transesterificación, estos tactoides de arcilla no impiden el contacto físico de los polímeros fundidos y además podrían estar actuando como agentes dispersantes, de la fase con mayor viscosidad (PEN) provocando que hay mayor área de contacto entre los polímeros y así inducir altas proporciones de bloques TEN. Dicho comportamiento indica estructuras que contienen mayor proporción de secuencias al azar. Probablemente este fenómeno conduce a presentar bajas propiedades mecánicas, ya que las

mejores propiedades mecánicas en mezclas PET-PEN se han obtenido con microestructura en bloques y baja proporción de secuencias TEN (45). Con el incremento en la temperatura de procesamiento las proporciones de bloques TEN se ven favorecidas para todas las mezclas, debido a una mayor velocidad de reacción que induce la producción del copolímero. Este efecto concuerda con las conclusiones de Stewart M. E., Cox A.J. y Naylor D.M (3) de que la temperatura es una variable de proceso que influye fuertemente en los niveles de transesterificación o formación del copolímero.

**Tabla 4.8** Resultados de resonancia magnética nuclear de las mezclas procesadas a 280°C

ID	TIPO DE ARCILLA	TET %	TEN %	NEN %
A1	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	93.3	0.1	6.6
B1	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	92.5	0.1	7.4
C1	PET-PEN/MMT-MAH	93.5	0.7	5.8
D1	PET-PEN/MMT-AMHCL	92.5	2.2	5.3
E1	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	92.7	0.5	6.8
F1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	92.7	2.7	4.6
G1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	83.0	6.6	10.3

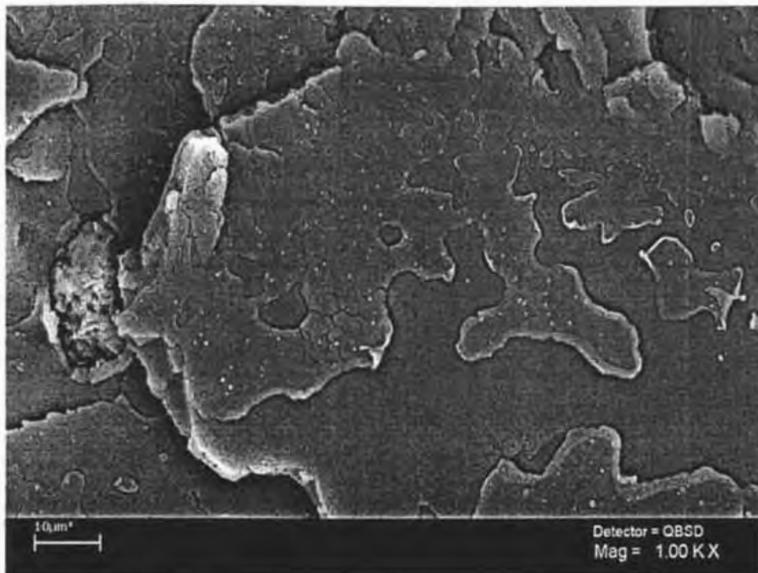
**Tabla 4.9** Resultados de resonancia magnética nuclear de las mezclas procesadas a 290°C

ID	TIPO DE ARCILLA	TET %	TEN %	NEN %
A2	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	93.3	0.6	6.1
B2	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	93.1	0.8	6.1
C2	PET-PEN/MMT-MAH	90.0	1.2	8.8
D2	PET-PEN/MMT-AMHCL	91.3	2.2	6.5
E2	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	93.9	2.2	3.9
F2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	83.8	7.5	8.7
G2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	86.8	8.3	4.9

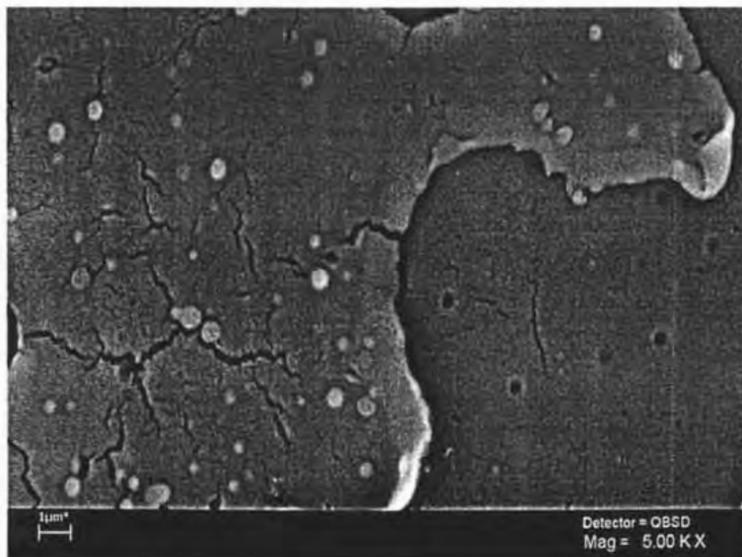
#### 4.4 MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS

En la figura 4.1 se muestra la morfología de la mezcla A1 (PET-PEN/MMT-Na<sup>+</sup> procesada a 280°C). En ella podemos apreciar superficies lisas indicando que la fractura se propaga en un solo plano, lo cual corresponde a una fractura frágil. Este tipo de fractura no concuerda con el comportamiento mecánico que se presentó en la tabla 4.2, donde el material se deforma plásticamente. Esto se debe a la preparación de la muestra, ya que se realiza un corte transversal al gránulo a alta velocidad (del orden de m/s) provocando este tipo de fractura. Hay que recordar que las propiedades mecánicas se realizaron a una velocidad constante de 50 mm/min.

En la micrografía de la figura 4.2, podemos apreciar que las partículas no están totalmente exfoliadas y los tactoides son de forma esférica regular, se encuentran dispersas sin aglomeraciones y con una distribución homogénea. El tamaño es del orden de 200 a 700 nm, predominando el tamaño medio entre estos valores. También podemos apreciar que las partículas en su mayoría están adheridas al sistema PET-PEN, mostrando compatibilidad con el sistema. El comportamiento de esta mezcla es contrario a lo que se esperaba, pues la MMT-Na<sup>+</sup> no fue modificada con ningún agente intercalante. Esto se puede deber al grado de exfoliación que se logró y a interacciones físicas polímero-arcilla.



**Figura 4.1** Fractura de la mezcla A1 magnificada a 1000X

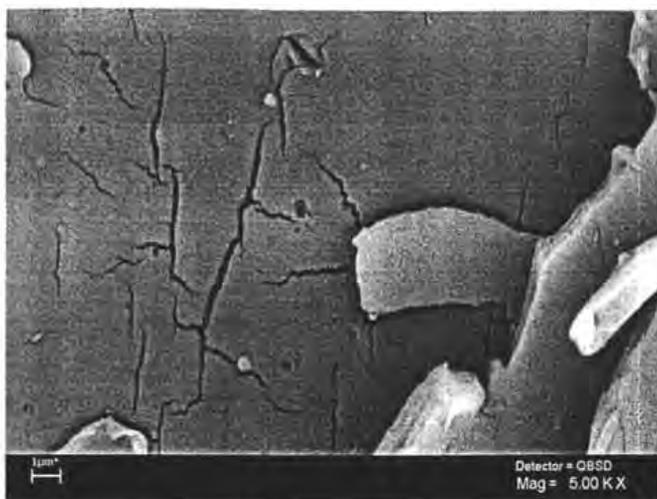


**Figura 4.2** Superficie de la mezcla A1 magnificada a 5000X

Las micrografías de la mezcla A2 (PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$  procesada a  $290^\circ\text{C}$ ) se presentan en las figuras 4.3 y 4.4. La morfología de esta mezcla es similar a la mezcla A1 (procesada a  $280^\circ\text{C}$ ), superficie lisa, el tamaño de las nanopartículas es al alrededor de 150-500 nm y aparentemente hay menor presencia de ellas, aunque están a la misma concentración de arcilla, probablemente debido a la exfoliación. Es importante mencionar que con la diferencia de temperatura de procesamiento en esta mezcla PET-PEN-MMT- $\text{Na}^+$ (A) la deformación a la ruptura disminuyó al rededor de 40% entre ambas mezclas (ver tablas 4.2 y 4.3).



**Figura 4.3** Fractura de la mezcla A2 magnificada a 1000X



**Figura 4.4** Superficie de la mezcla A2 magnificada a 5000X

Como se observa en las siguientes micrografías, figuras 4.5 y 4.6, la mezcla C1 (PET-PEN/MMT-MAH) presenta mayor homogeneidad en el tamaño y distribución de las nanopartículas, además de observarse mejor adherencia de ellas en la matriz polimérica. La morfología de la fractura es similar a las mezclas A1 y A2 (PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$  procesadas a 280 y 290°C). El agente intercalante en esta mezcla (C1) es el anhídrido maleico, el cual mostró ser un buen compatibilizante en el sistema PET-PEN- $\text{MMT-Na}^+$ , debido quizás a su carácter polar y a las condiciones de proceso.

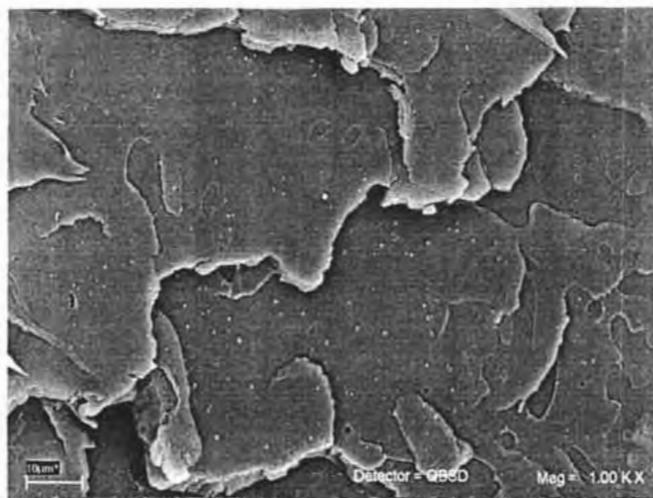


Figura 4.5 Superficie de la mezcla C1 magnificada a 1000X

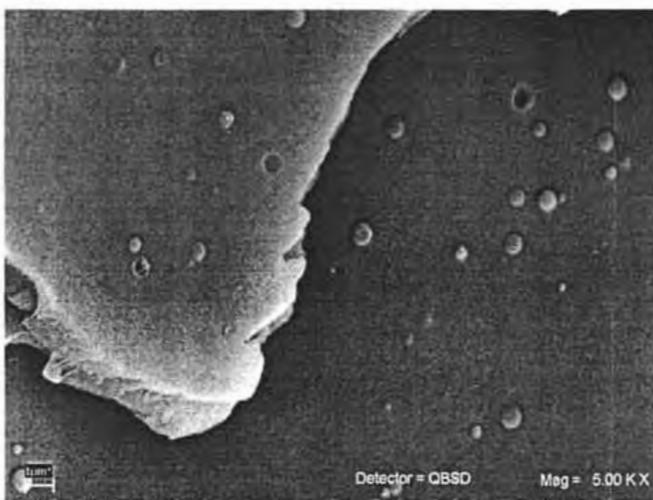
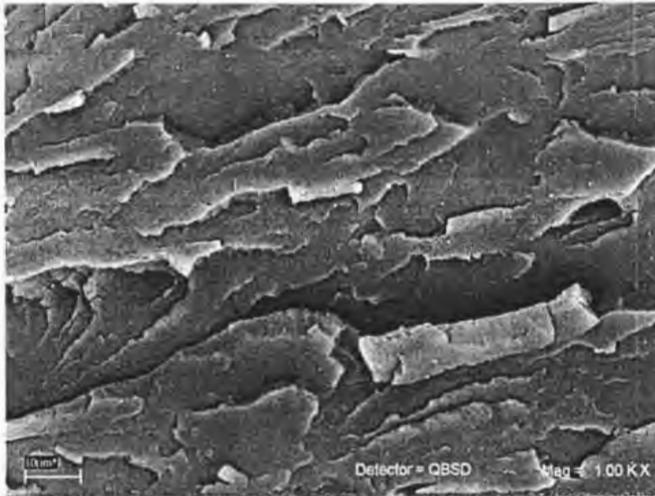
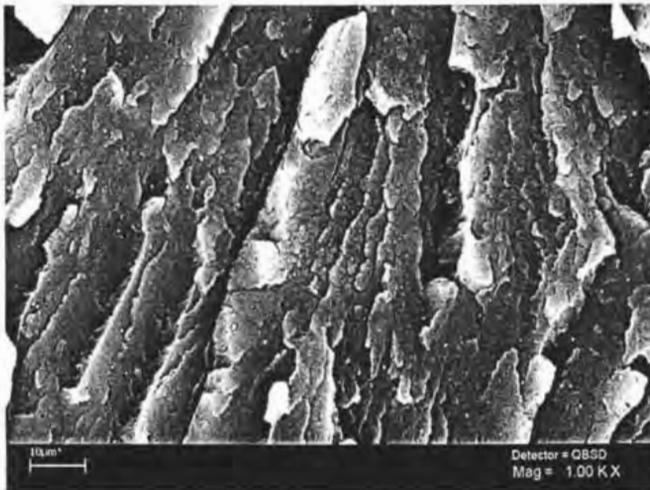


Figura 4.6 Superficie de la mezcla C1 magnificada a 5000X

La morfología de las mezclas D1 (PET-PEN/MMT-AMHCL) y G1 (PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH), se presenta en las figuras 4.7 y 4.8. En ellas podemos apreciar que el tipo de fractura es similar al grupo anterior, pero estos casos muestran que los planos de fractura que se propagan se encuentran entre sí produciendo una mayor cantidad de desniveles.

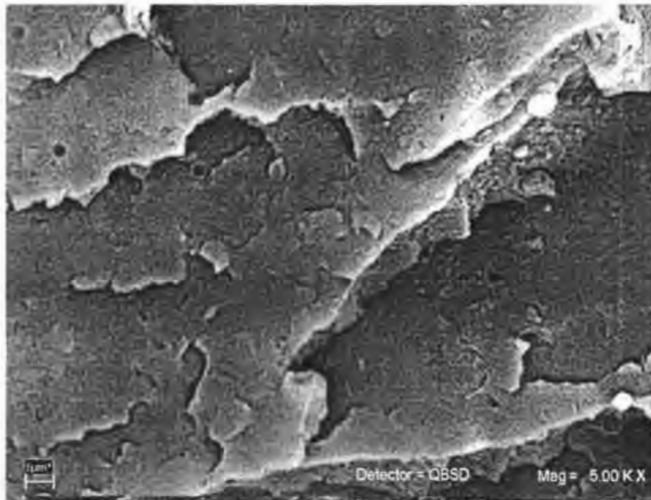


**Figura 4.7** Superficie de la mezcla D1 magnificada a 1000X

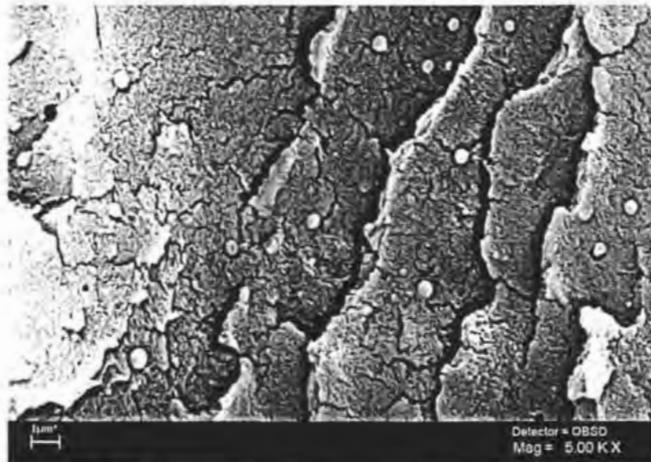


**Figura 4.8** Superficie de la mezcla G1 magnificada a 1000X

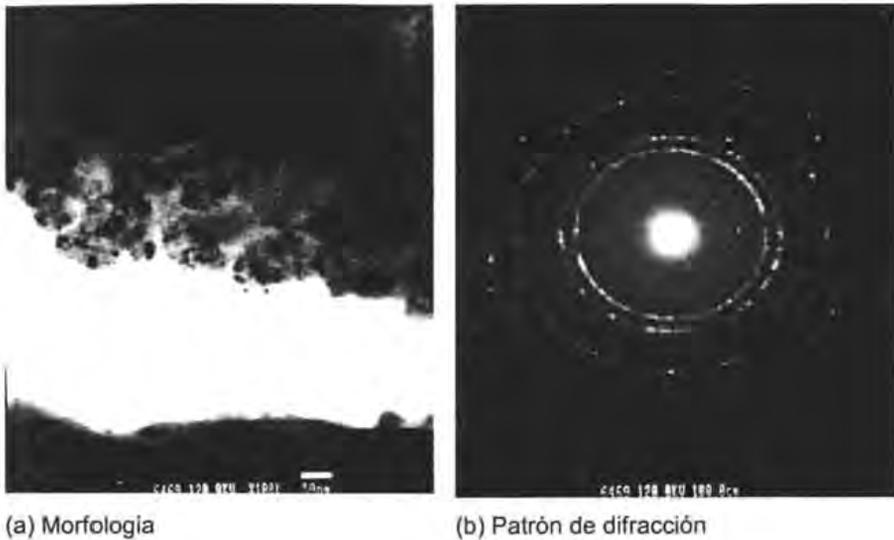
Las micrografías de las figuras 4.9 y 4.10 muestran que las partículas en la matriz polimérica son de forma esférica regular, con tamaño predominante de 550 nm. Se puede apreciar que estas partículas no están adheridas completamente al sistema, pues se observan sobrepuestas, además de mostrar alta propagación de grietas, indicando menor compatibilidad del sistema. Esto nos puede indicar que los agentes intercalantes AMHCL (D) y la combinación AMHCL-MAH (G) no están interactuando fuertemente provocando concentraciones de esfuerzos y produciendo un material con poca deformación plástica.



**Figura 4.9** Superficie de la mezcla D1 magnificada a 5000X



**Figura 4.10** Superficie de la mezcla G1 magnificada a 5000X



(a) Morfología

(b) Patrón de difracción

**Figura 4.11** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la mezcla B1.

La figura 4.11 (a) muestra la morfología del sistema PET-PEN/MMT-MAH-PENTA (B1), en ella podemos observar las arcillas que están dispersas en la matriz polimérica a nivel nanométrico. De acuerdo a esta imagen la mayoría de las arcillas no están en forma de láminas, probablemente requiere mayor exfoliación. Sin embargo este sistema presenta buenas propiedades mecánicas con respecto a las otras mezclas.

La figura 4.11 (b) muestra el patrón de difracción de la morfología adjunta donde se aprecia la difracción causada por las partículas de arcilla.

## 4.5 PROPIEDADES DE SUPERFICIE

### 4.5.1 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

Con el objetivo de conocer la influencia de las nanopartículas en la superficie de los nanocompuestos, se determinó composición por medio de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X. Para la realización de estas pruebas se prepararon películas de los nanocompuestos de aproximadamente 80 micras de espesor. Con la finalidad de eliminar la contaminación superficial y la humedad atrapada por el material, las películas se sometieron a un proceso de erosión previo al análisis, el cual se llevó a cabo con 3 kV de energía a 2  $\mu$ A de corriente por 2 minutos aproximadamente, y se estima que esta erosión equivale a tres o cuatro capas atómicas (20 Å aproximadamente).

En la figura 4.12 se muestra el espectro de composición de la mezcla A1 (PET-PEN/MMT-Na<sup>+</sup> procesada a 280°C). En él, se puede apreciar que en la superficie se detecta en mayor proporción carbono con 86.5%, para el oxígeno 11.7%, nitrógeno se detectó 1.3% y en mucho menor proporción silicio tan solo 0.5%, no se detecta sodio o algún otro catión. Esto nos lleva a suponer que en la superficie la presencia de partículas de MMT-Na<sup>+</sup> es muy baja, probablemente porque la afinidad partícula-polímero no es la suficiente para que durante el proceso de obtención de las películas (moldeo por compresión en caliente) las partículas se desplacen junto con los polímeros PET-PEN, lo que lleva a tener una superficie predominada por las cadenas del polímero y por ello menor lectura de silicio. Esta muestra presenta exfoliación y dispersión de partículas, lo que conduce a mejores propiedades mecánicas.

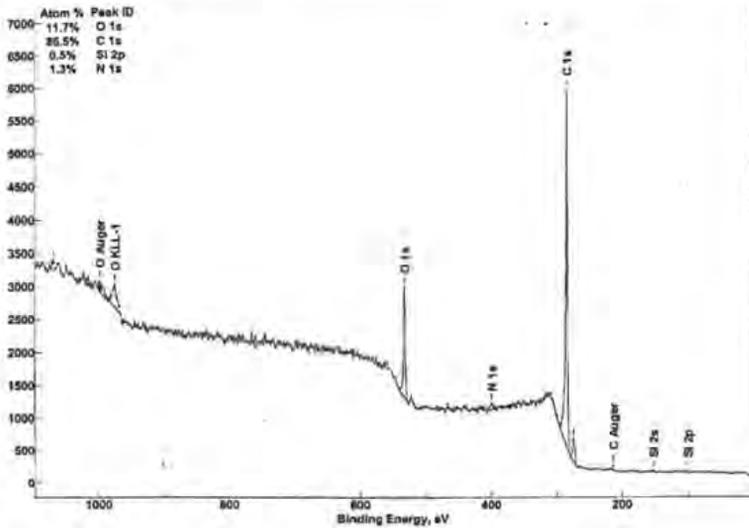


Figura 4.12 Espectro de XPS de la mezcla A1

En las siguientes figuras, 4.13, 4.14 y 4.15, se muestran los espectros de XPS para las mezclas PET-PEN/MMT-MAH-PENTA (B1), PET-PEN/MMT-MAH (C1) y PET-PEN/MMT-AMHCL (D1) respectivamente.

La mezcla B1 mostró un incremento en Silicio (4.2 %) con respecto a la mezcla A1 (PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$ ) y se detectó una pequeña proporción de Na, 0.3%. De igual forma para la mezcla C1, hubo un incremento de Si (2.7 %) y en este caso el porcentaje de Na fue de 1.0. Estos resultados nos indican que la concentración de la arcilla se incrementó ligeramente en la superficie. Como se mencionó anteriormente, es interesante notar que la mezcla A1 (PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$ ) no tiene agente intercalante y las mezclas B1 y C1 tienen MAH-PENTA y MAH respectivamente, sin embargo en los sistemas A, B y C muestran relativamente baja concentración de arcillas en la superficie; además estos sistemas mostraron exfoliación en los análisis de rayos X (ver tabla 4.4), lo cual nos puede indicar que las arcillas son altamente incorporadas a la matriz polimérica.



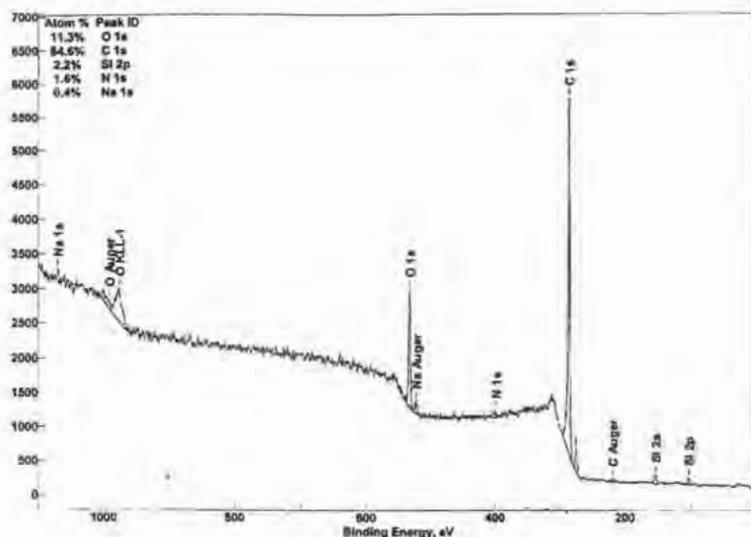


Figura 4.15 Espectro de XPS de la mezcla D1

Al igual que las mezclas PET-PEN/MMT-MAH-PENTA (B1) y PET-PEN/MMT-MAH (C1), la mezcla PET-PEN/MMT-AMHCL (D1) muestra mayor proporción de Si (2.2%) en comparación con la mezcla PET-PEN/MMT-Na<sup>+</sup> (A1) y una pequeña proporción de sodio, 0.4%. A diferencia de las mezclas B1 y C1, en esta mezcla se detectó 1.6% de nitrógeno, lo que nos puede indicar que en la mezcla PET-PEN/MMT-AMHCL (D1) la concentración de arcillas en la superficie es mayor. Esta mezcla no presentó exfoliación y sus propiedades mecánicas son bajas, por lo tanto podemos suponer que esta arcilla se incorpora en menor grado con respecto a los sistemas A, B y C.

#### 4.5.2 Ángulo de contacto.

Las pruebas de ángulo de contacto también se realizaron sobre películas procesadas bajo el método denominado moldeo por compresión. Los resultados de esta técnica se presentan en la tabla 4.10 para el PET y PEN y en las tablas 4.11 y 4.12 para las mezclas.

**Tabla 4.10** Ángulo de contacto para PET y PEN

ID	$\theta$ AVANCE	$\theta$ RECESIÓN	HISTÉRESIS
PET	93.29	68.81	24.48
PEN	91.78	69.09	22.69

**Tabla 4.11** Ángulo de contacto para las mezclas procesadas a 280°C.

ID	TIPO DE MEZCLA	$\theta$ AVANCE	$\theta$ RECESIÓN	HISTÉRESIS
A1	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	93.87	80.15	13.72
B1	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	97.09	82.32	14.77
C1	PET-PEN/MMT-MAH	91.41	77.11	14.30
D1	PET-PEN/MMT-AMHCL	91.92	68.70	23.22
E1	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	88.22	65.18	23.04
F1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	91.78	71.49	20.29
G1	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	91.10	69.21	21.89

**Tabla 4.12** Ángulo de contacto para las mezclas procesadas a 290°C

ID	TIPO DE MEZCLA	$\theta$ AVANCE	$\theta$ RECESIÓN	HISTÉRESIS
A2	PET-PEN/MMT-Na <sup>+</sup>	91.54	78.31	13.23
B2	PET-PEN/MMT-MAH-PENTA	81.44	67.47	13.97
C2	PET-PEN/MMT-MAH	91.90	76.02	15.88
D2	PET-PEN/MMT-AMHCL	90.77	72.43	18.34
E2	PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA	88.92	66.54	22.38
F2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA	91.55	69.47	22.08
G2	PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH	93.16	68.62	24.54

De los resultados anteriores, los ángulos de contacto en avance nos indican que las mezclas presentan carácter hidrofóbico similar al del PET y PEN, por lo tanto las nanopartículas no influyen de manera general en las propiedades de superficie

de las mezclas. Sin embargo el ángulo de contacto en retroceso y la histéresis nos muestran más información. Se observa que las mezclas PET-PEN/MMT-Na<sup>+</sup> (A), PET-PEN/MMT-MAH-PENTA (B) y PET-PEN/MMT-MAH (C) 1 y 2, tienen entre 13 y 15 grados de histéresis, estos valores indican que el líquido utilizado en la prueba se adsorbe en menor proporción que en el polímero puro, por lo que este comportamiento implica que la superficie de las muestras es altamente hidrofóbica. Para las mezclas B y C que contienen MAH y PENTA como agentes intercalantes es un resultado esperado, sin embargo, para la mezcla PET-PEN/MMT-Na<sup>+</sup> (A) no se esperaba este comportamiento, ya que la arcilla MMT-Na<sup>+</sup> es hidrofílica, y la desviación del comportamiento de polímero puro debido a la presencia de nanopartículas en la mezcla se espera en ambos ángulos, de avance y de retroceso. A pesar de ello, la mezcla se comporta como un sistema hidrofóbico al igual que los polímeros precursores, como lo indican las mediciones de ángulo de recesión. Con estas consideraciones, es posible que en la superficie del material la concentración de partículas decrezca como se mostró por XPS, y de aquí que las propiedades de superficie de la muestra son dominadas por las propiedades de superficie del polímero.

Las mezclas PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA (E), PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH + PET-PEN/MMT-AMHCL-PENTA (F) y PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH (G), procesadas a 280 y 290°C en los resultados de ángulo de avance y recesión son bastante similares a los del PET y PEN, mantienen el carácter hidrofóbico. Para la mezcla PET-PEN/MMT-AMHCL (D) procesada a 280°C el comportamiento es similar al de las mezclas anteriores, sin embargo procesada a 290°C muestra ligero incremento en el ángulo de recesión, lo cual al igual que las mezclas PET-PEN/MMT-Na<sup>+</sup> (A), PET-PEN/MMT-MAH-PENTA (B) y PET-PEN/MMT-MAH (C) muestra un carácter hidrofóbico más pronunciado.

Las muestras que presentan menor grado de histéresis exhiben mayor carácter hidrofóbico, esto se debe a la baja concentración de las arcillas en la superficie, los resultados de XPS así lo indican.

## 4.6 PROPIEDADES REOLÓGICAS

Para este estudio, todas las muestras se sometieron a un proceso de secado a 110°C por 12 horas previo al análisis. Las pruebas realizadas fueron: flujo de corte en estado estacionario y flujo oscilatorio, ambas mediadas a 270°C.

### 4.6.1 Flujo de corte en estado estacionario.

En esta prueba, la separación de los platos fue de 0.750 mm, el intervalo de rapidez de deformación se realizó de 0.1 a 100 s<sup>-1</sup>. El fluido de la prueba experimenta una deformación de tipo cortante y el equipo mide el torque necesario para mantener la velocidad angular. El estado estacionario se determinó cuando el valor del torque variaba menos del 0.5 % del valor anterior durante 5 segundos continuos.

De acuerdo con las figuras 4.16 y 4.17, los nanocompuestos muestran una disminución marcada en la viscosidad, en relación a la de los polímeros vírgenes y al PET extrudido una vez. Esta disminución concuerda con trabajos anteriores (28,29,31). Los resultados de las mezclas procesadas a 290°C muestran aún mayor disminución (alrededor de 15-30 %, con respecto a las procesadas a 280°C).

El comportamiento viscoso de los nanocompuestos nos indica que independientemente del agente intercalante que se utilice y aún sin el, la arcilla MMT-Na<sup>+</sup> mantiene el mismo efecto en el polímero. El aumento en la temperatura de procesamiento, conduce a menor viscosidad en las mezclas. Si comparáramos estos resultados con los obtenidos en muestras de PET extrudido y moldeado-inyectado observaríamos que la viscosidad de este sistema es aún menor que las de nuestros sistemas (29).

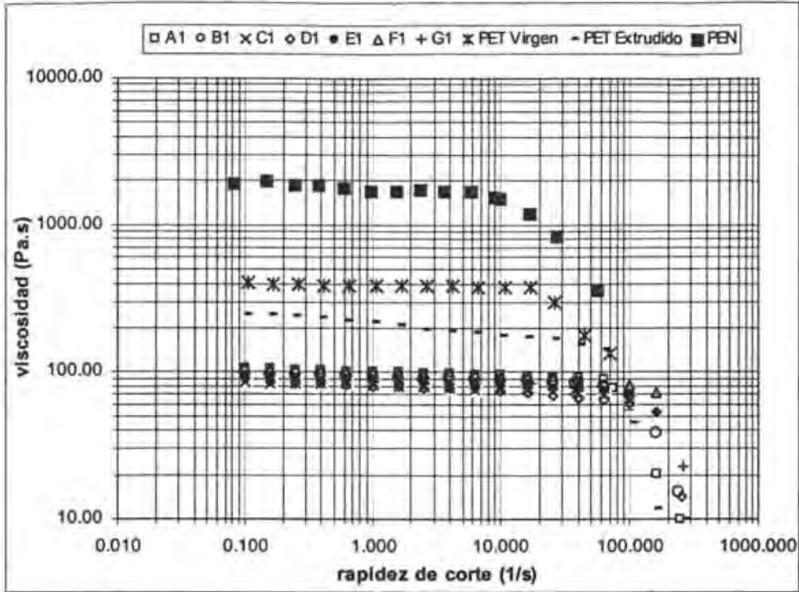


Figura 4.16 Viscosidad en flujo cortante para las mezclas procesadas a 280°C

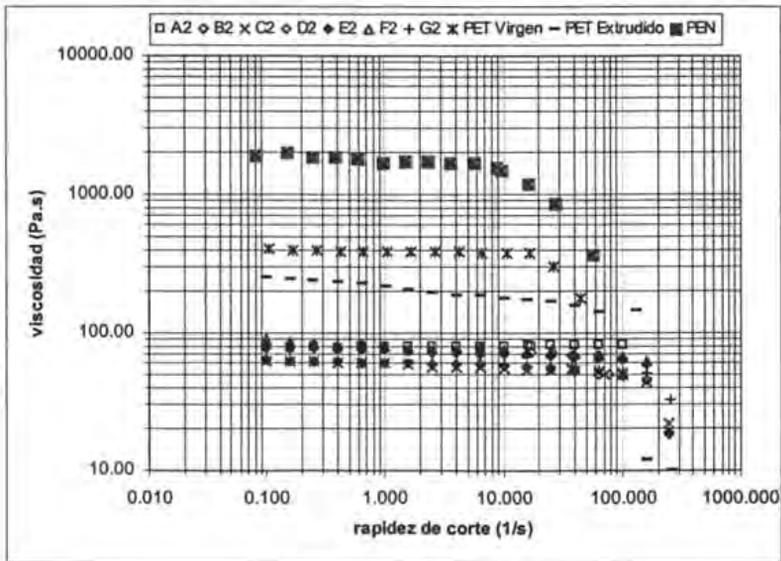


Figura 4.17 Viscosidad en flujo cortante para las mezclas procesadas a 290°C

#### 4.6.2 Viscoelasticidad lineal.

Primeramente se determinó el intervalo lineal, en el cual los módulos de almacenamiento y de pérdida son independientes de la deformación, por medio de prueba de barrido de deformaciones. En esta prueba se selecciona un porcentaje de deformación dentro del intervalo lineal, para posteriormente hacer la prueba de barrido de frecuencias.

Prueba de barrido de frecuencias.

El intervalo de frecuencias fue de 0.1 a 100 rad/s. En esta prueba se determinó el comportamiento del módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de pérdida  $G''$  en función de la frecuencia.

Los resultados del módulo de almacenamiento (figura 14.18 y 14.19), muestran la variación entre las mezclas con agente intercalante y sin agente intercalante. De las mezclas procesadas a 280°C, el sistema con MMT-Na<sup>+</sup> (A1) sin agente intercalante presenta una curva con dos pendientes, una en la región de bajas frecuencias y otra en la región de altas frecuencias. El incremento del módulo elástico en la región de bajas frecuencias, indica una mejor interacción polímero-partícula, lo que conduce a tener mayor interacción física entre las cadenas del polímero, por lo tanto podemos suponer que las partículas de arcilla están fuertemente unidas físicamente a las cadenas del polímero.

Las mezclas procesadas a 290°C, presenta un comportamiento muy similar entre ambas, disminución del módulo de almacenamiento con respecto al PET virgen y al extrudido una vez. Lo que nos dice que la temperatura de procesamiento para estas mezclas no repercute fuertemente en el comportamiento elástico

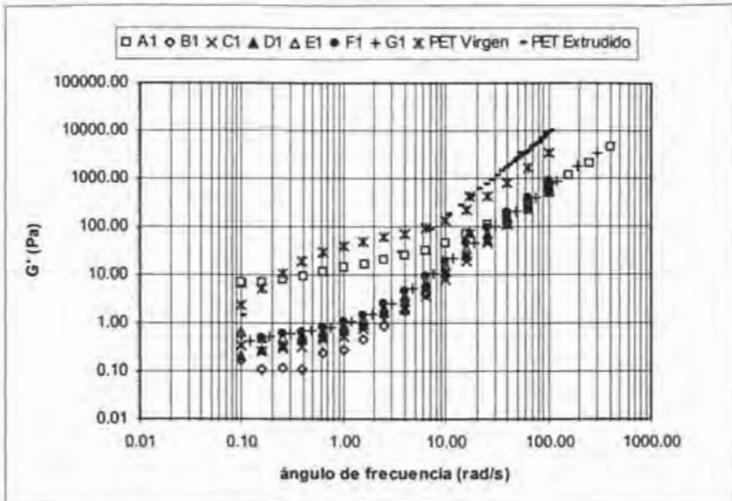


Figura 4.18 Módulo de almacenamiento para las mezclas procesadas a 280°C

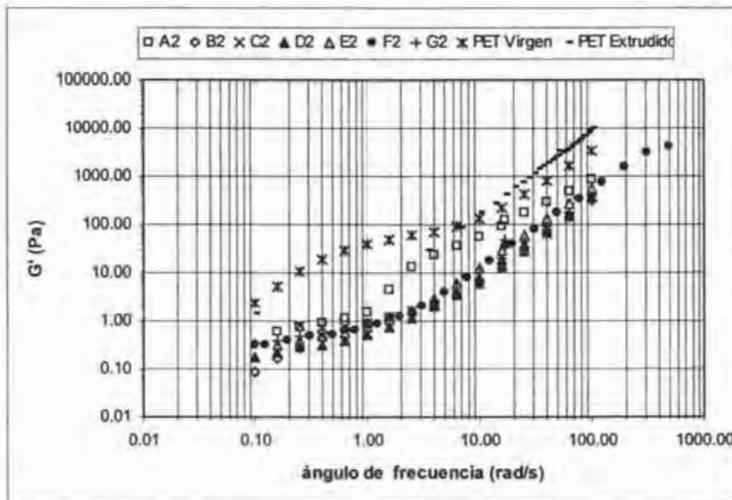


Figura 4.19 Módulo de almacenamiento para las mezclas procesadas a 290°C

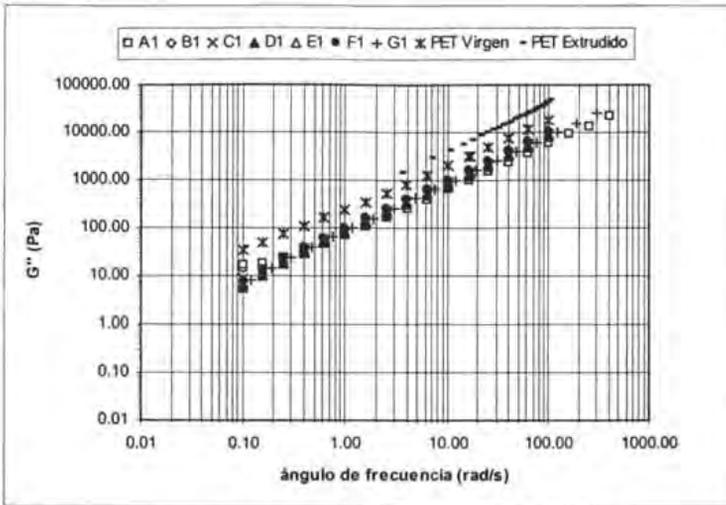


Figura 4.20 Módulo de pérdida para las mezclas procesadas a 280°C

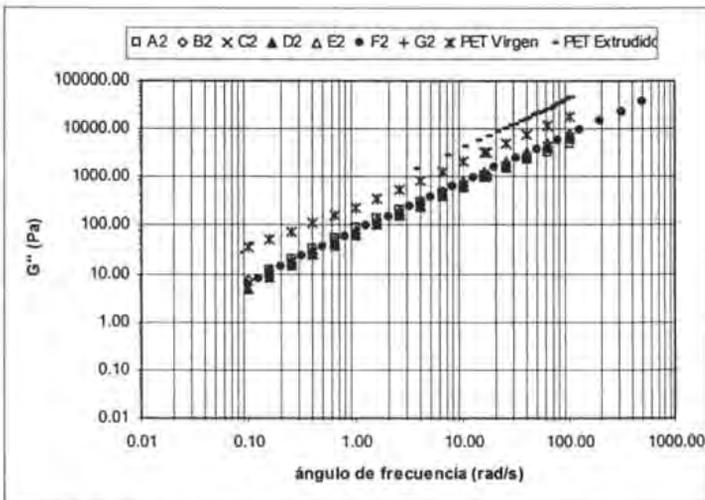


Figura 4.21 Módulo de pérdida para las mezclas procesadas a 290°C

Los resultados del módulo de pérdida para todas las mezclas, procesadas a 280 y 290 °C, es bastante similar, el comportamiento viscoso en flujo oscilatorio de las mezclas es menor que el del PET virgen y extrudido, este comportamiento coincide con el comportamiento viscoso en flujo cortante.

# CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

La preparación de nanocompuestos poliméricos a base de PET, PEN y arcillas con diferentes agentes intercalantes nos permitió determinar el efecto de las arcillas en las propiedades de la mezcla de los polímeros por medio de diferentes técnicas de caracterización. De este estudio se pueden hacer las siguientes conclusiones:

A pesar de que el clorhidrato de octadecilamina puede interactuar iónicamente con la arcilla, separando las láminas de la arcilla, para posteriormente intercalar las cadenas del polímero, las propiedades mecánicas obtenidas en estos sistemas fueron muy pobres, atribuidas al limitado grado de exfoliación.

Aunque las arcillas tratadas con anhídrido maleico y pentaeritritol, no muestran alto grado de exfoliación en la mezcla PET-PEN, la combinación de estos agentes intercalantes produce un efecto sinérgico en el comportamiento mecánico, ya que se presentan mejores propiedades que con respecto a los sistemas tratados con clorhidrato de octadecilamina.

Los sistemas PET-PEN/MMT-MAH (C) poseen alta proporción de fase amorfa debido a la restricción del proceso normal de cristalización por las partículas, la baja entalpía de cristalización es una evidencia del comportamiento y por eso, una elevada deformación.

La reacción de transesterificación se ve afectada por las partículas de arcilla, en la cual, las arcillas tratadas con clorhidrato de octadecilamina inducen altas proporciones de bloques TEN, contrariamente a los sistemas con arcilla MMT-Na<sup>+</sup> (A1) y arcilla MMT-MAH-PENTA (B1), ya que producen 66 veces menos bloques TEN que el sistema PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH (G1), para las mezclas procesadas a 280°C. Para las mezclas procesadas a 290°C estas proporciones disminuyen ya que el sistema con arcilla MMT-Na<sup>+</sup>(A2) produce 14 veces menos bloques TEN y 10 veces menos el sistema MMT-MAH-PENTA (B2) con respecto al sistema PET-PEN/MMT-AMHCL-MAH (G2).

A pesar del hecho que la MMT-Na<sup>+</sup> es hidrofílica, la superficie de todas las mezclas posee un carácter hidrofóbico. La arcilla se incorpora ampliamente en el polímero y presumiblemente tiene baja concentración en la superficie, como evidencia en los sistemas con MMT-Na<sup>+</sup>(A), MMT-MAH-PENTA (B) y MMT-PENTA (C) los resultados de ángulo de contacto en retroceso muestran un carácter predominantemente hidrofóbico de la superficie. El estudio por XPS confirma la baja concentración de silicio en las mezclas con MMT-Na<sup>+</sup>(A), MMT-MAH-PENTA (B) y MMT-PENTA (C).

Las propiedades reológicas no se ven afectadas fuertemente por el tipo de agente intercalante utilizado, ya que muestran la misma tendencia, lo que indica que la arcilla MMT-Na<sup>+</sup> mantiene el mismo efecto en el polímero. En cuanto al comportamiento viscoso de los nanocompuestos, aún sin agente intercalante, se tienen resultados similares, disminuye con respecto al PEN, PET virgen y al PET extrudido una vez. Esto nos lleva a concluir que el tamaño nanométrico de las partículas es suficiente para lograr el efecto de lubricación en el flujo independientemente del agente intercalante que se utilice. Sobre las propiedades viscoelásticas, el sistema PET-PEN-MMT-Na<sup>+</sup>(A) mostró evidencia de altas interacciones físicas polímero-arcilla.

Como conclusión general, los sistemas con MMT-Na<sup>+</sup> (A), MMT-MAH-PENTA (B) y MMT-MAH (C) exhiben mejores propiedades mecánicas, probablemente debido al grado de exfoliación que se logró. La mezcla con MMT-MAH (C) conduce a una mayor proporción de fase amorfa, de acuerdo a los bajos valores de entalpía de cristalización y de fusión que presenta. La proporción de bloques TEN se restringe fuertemente por las partículas de arcilla en los tres sistemas. La morfología de estos sistemas muestra que las partículas se encuentran dispersas y distribuidas, también se aprecian adheridas a la matriz, mostrando mejor afinidad. Estas mezclas, especialmente con MMT-Na<sup>+</sup> (A) presentan carácter predominantemente hidrofóbico, como lo muestra el grado de histéresis y la baja concentración de partículas en la superficie del material, como lo evidencia el análisis de XPS. La viscosidad de ambos sistemas disminuye con respecto a el PET y al PEN, el

sistema con MMT-Na<sup>+</sup> (A) muestra un incremento en el módulo elástico en la región de bajas frecuencias indicando mejor interacción polímero-partícula.

Respecto a los sistemas con MMT-AMHCL (D), MMT-AMHCL-PENTA (E), MMT-AMHCL-MAH + MMT-AMHCL-PENTA (F) y MMT-AMHCL-MAH (G), muestran un comportamiento con bajas propiedades mecánicas y esto se atribuye al limitado grado de exfoliación. En el proceso de transesterificación presentan altas proporciones de bloques TEN. En la morfología de estos sistemas se aprecia alta propagación de grietas en la fractura y que las partículas no están completamente adheridas al sistema. Las propiedades de superficie indican que estos sistemas mantienen el carácter hidrofóbico similar al del PET y PEN. Sin embargo, se midió concentración de Si, N y Na, lo que evidencia la presencia de partículas probablemente en aglomerados. El comportamiento reológico es muy similar, la viscosidad y el módulo elástico disminuyen con respecto a los polímeros precursores.

De forma general podemos decir que los objetivos planteados al inicio del presente trabajo se cumplieron, logrando obtener nanocompuestos con propiedades suficientes para ser utilizados en procesos de transformación, además de tener una idea más clara de la influencia de los agentes intercalantes.

# TRABAJO FUTURO

## TRABAJO FUTURO

Por las propiedades mecánicas que presentó el sistema PET-PEN/MMT-MAH es importante hacer un estudio más detallado sobre el proceso de la reacción del anhídrido maleico con la arcilla en la matriz polimérica. Así como también estudiar la morfología a fondo de la mezcla PET-PEN/MMT- $\text{Na}^+$  puesto que sin utilizar agente intercalante mostró buenas propiedades mecánicas.

El comportamiento en las propiedades de superficie no es muy claro aún, por ello la investigación más detallada de estas propiedades sería de gran interés para comprenderlo mejor.

Teóricamente se cree que los nanocompuestos obtenidos en el presente trabajo pueden presentar mejores propiedades de barrera a los gases en comparación al PET, por ello realizar pruebas de permeación sobre estos materiales daría un estudio más detallado de sus propiedades.

Utilizar los nanocompuestos en procesos transformación y estudiar el comportamiento en pruebas de desempeño.

# ÍNDICE DE FIGURAS

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Número de figura:	Pág.
Figura 1.1. Esquema de la terminología utilizada para describir nanocompuestos formados de organoarcillas.....	15
Figura 1.2. Estructura de un filosilicato tipo T:O:T.....	16
Figura 1.3. Termograma por calorimetría diferencial de barrido...	22
Figura 1.4. Patrón de difracción de rayos X de un nanocompuesto intercalado.....	26
Figura 4.1. Fractura de la mezcla A1 magnificada a 1000X.....	45
Figura 4.2. Superficie de la mezcla A1 magnificada a 5000X.....	45
Figura 4.3. Fractura de la mezcla A2 magnificada a 1000X.....	46
Figura 4.4. Superficie de la mezcla A2 magnificada a 5000X.....	47
Figura 4.5. Superficie de la mezcla C1 magnificada a 1000X.....	48
Figura 4.6. Superficie de la mezcla C1 magnificada a 5000X.....	48
Figura 4.7. Superficie de la mezcla D1 magnificada a 1000X.....	49
Figura 4.8. Superficie de la mezcla G1 magnificada a 1000X.....	49
Figura 4.9. Superficie de la mezcla D1 magnificada a 5000X.....	50
Figura 4.10. Superficie de la mezcla G1 magnificada a 5000K.....	50
Figura 4.11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la mezcla B1.....	51
Figura 4.12. Espectro de XPS de la mezcla A1.....	53
Figura 4.13. Espectro de XPS de la mezcla B1.....	54
Figura 4.14. Espectro de XPS de la mezcla C1.....	54
Figura 4.15. Espectro de XPS de la mezcla D1.....	55
Figura 4.16. Viscosidad en flujo cortante para las mezclas procesadas a 280°C.....	59
Figura 4.17. Viscosidad en flujo cortante para las mezclas procesadas a 290°C.....	59

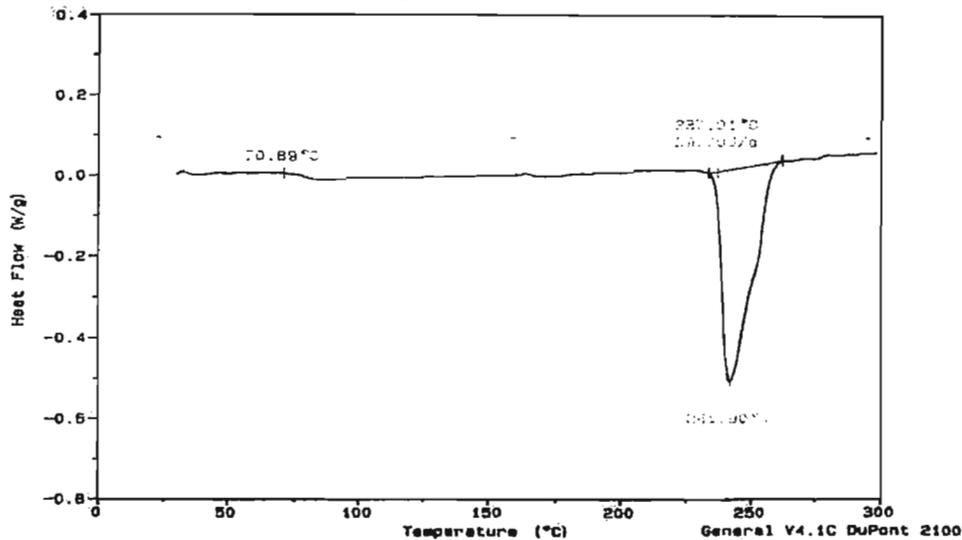
Figura 4.18. Módulo de almacenamiento para las mezclas procesadas a 280°C.....	61
Figura 4.19. Módulo de almacenamiento para las mezclas procesadas a 290°C.....	61
Figura 4.20. Módulo de perdida para las mezclas procesadas a 280°C.....	62
Figura 4.21. Módulo de perdida para las mezclas procesadas a 290°C.....	62

# ANEXO I

Sample: MUESTRA 0M PET  
 Size: 15.2000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

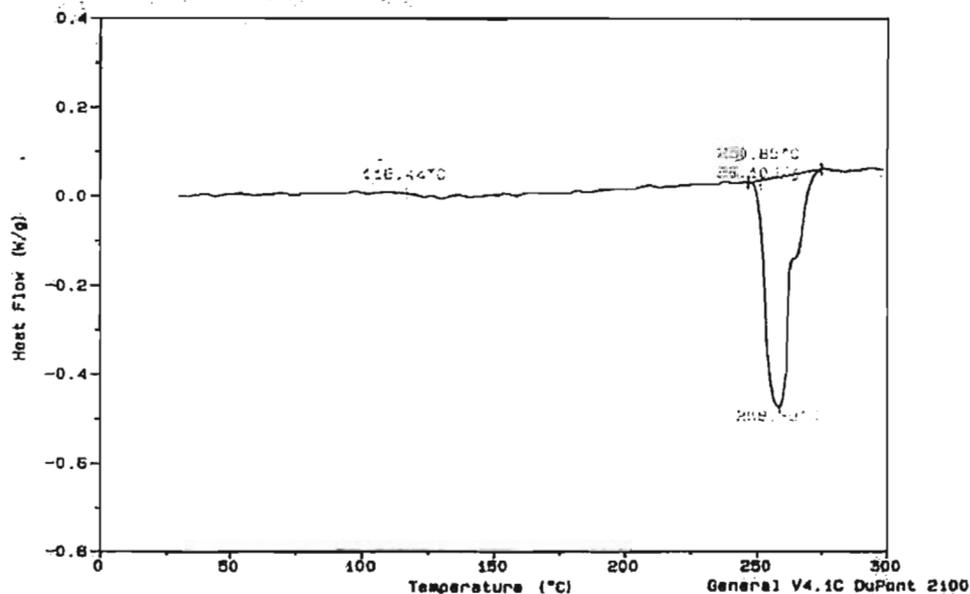
File: C:\SECTECI.960  
 Operator: H.A. CANSECO  
 Run Date: 13-May-04 03:53



Sample: MUESTRA 0M PEN  
 Size: 15.5000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

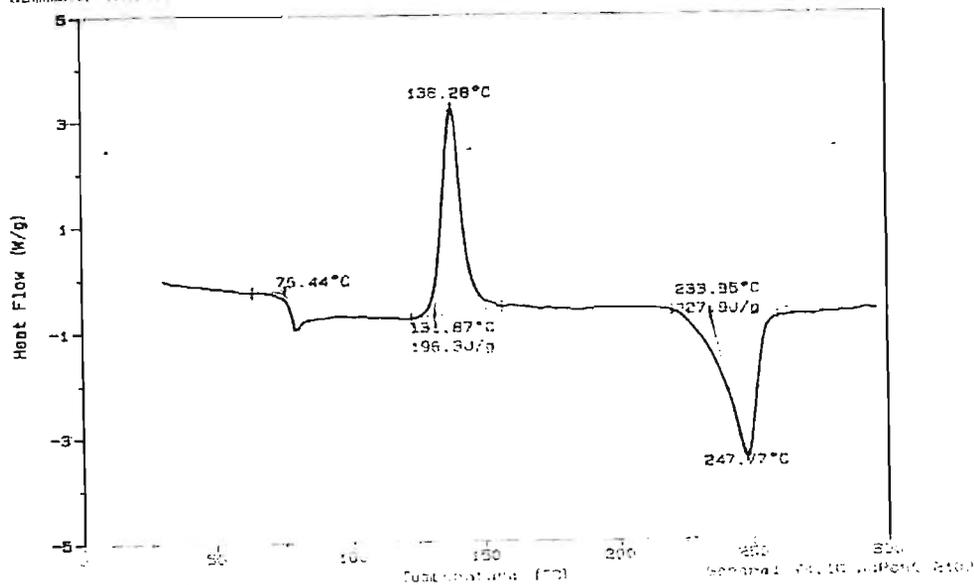
File: C:\SECTECI.981  
 Operator: H.A. CANSECO  
 Run Date: 19-May-04 19:05



Sample: MUESTRA OM A1  
 Size: 17.6000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

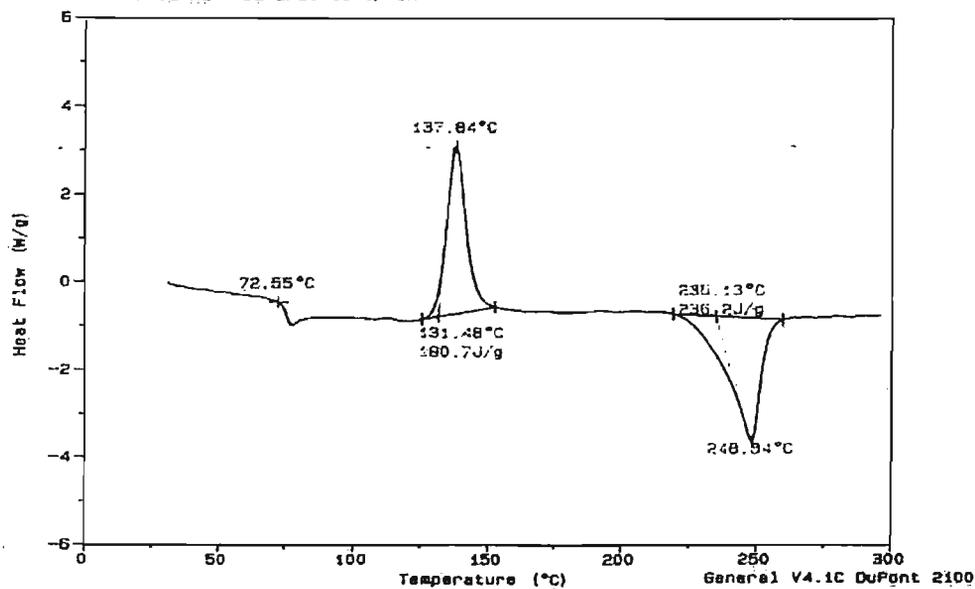
File: C:\SECTECI.862  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 21-Apr-04 15:19



Sample: MUESTRA OM B1  
 Size: 19.0000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

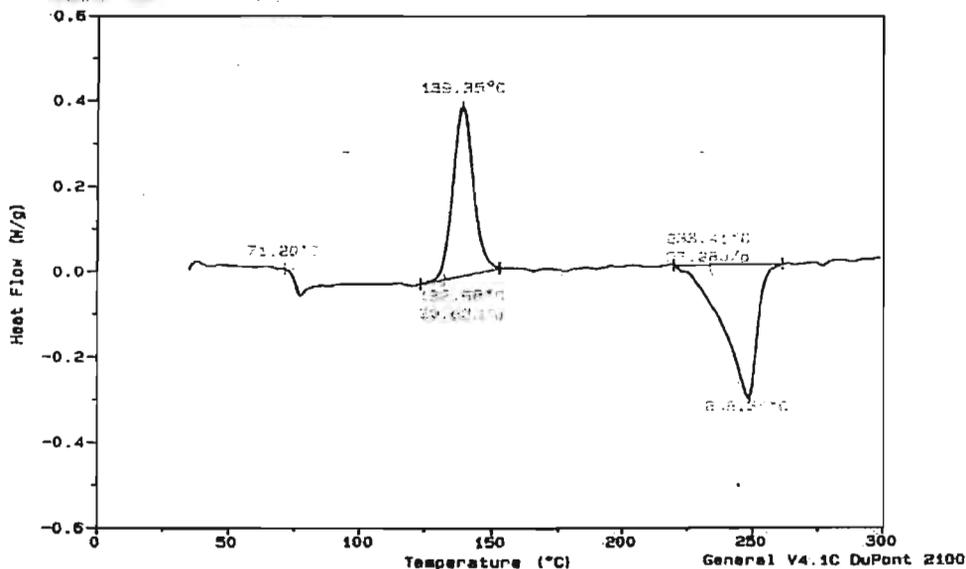
File: C:\SECTECI.830  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 3-May-04 11:07



Sample: MUESTRA OM C1  
 Size: 15.8000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

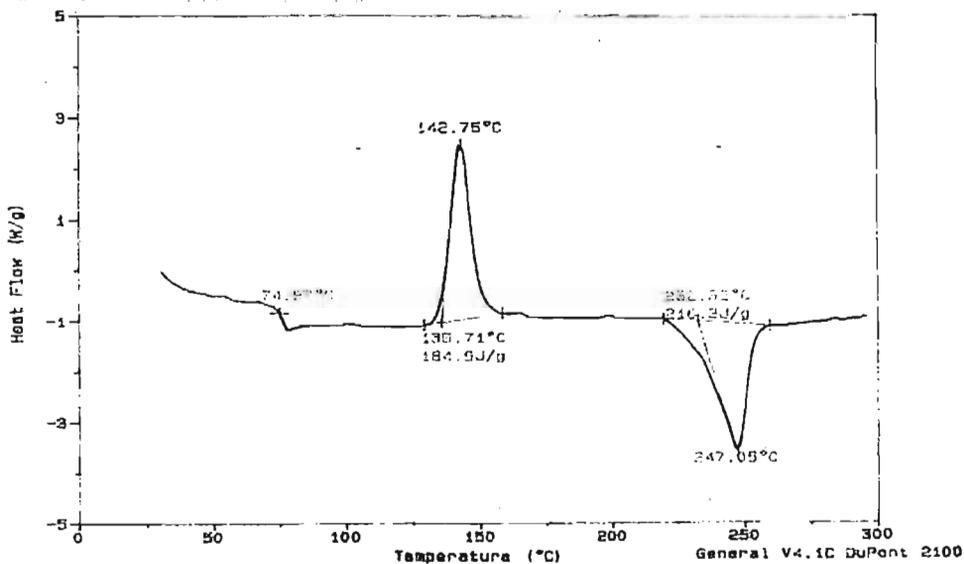
File: C:\SECTECI.977  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 19-May-04 12:45



Sample: MUESTRA OM D-1  
 Size: 18.3000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

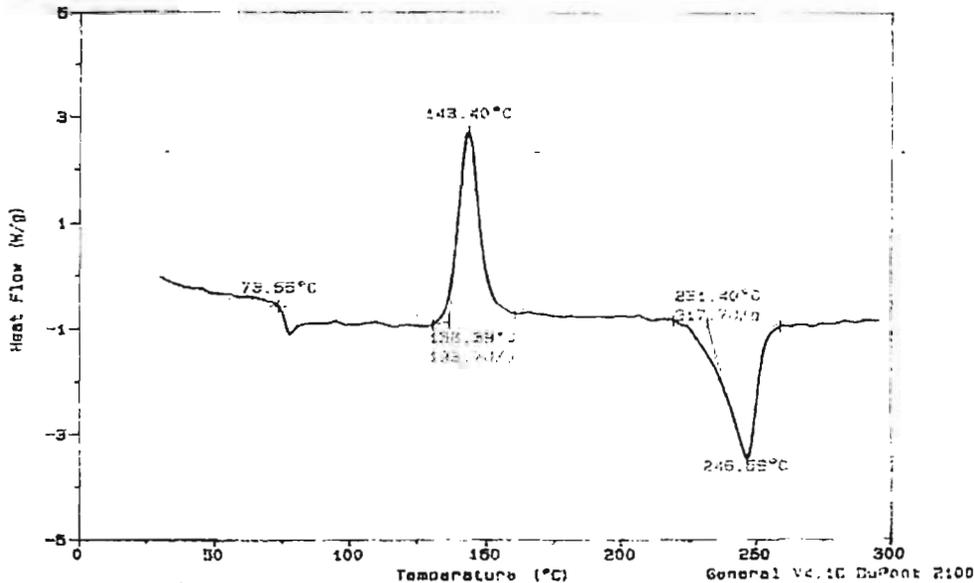
File: C:\SECTECI.778  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 21-Mar-04 16:13



Sample: MUESTRA OM E-1  
 Size: 17.8000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

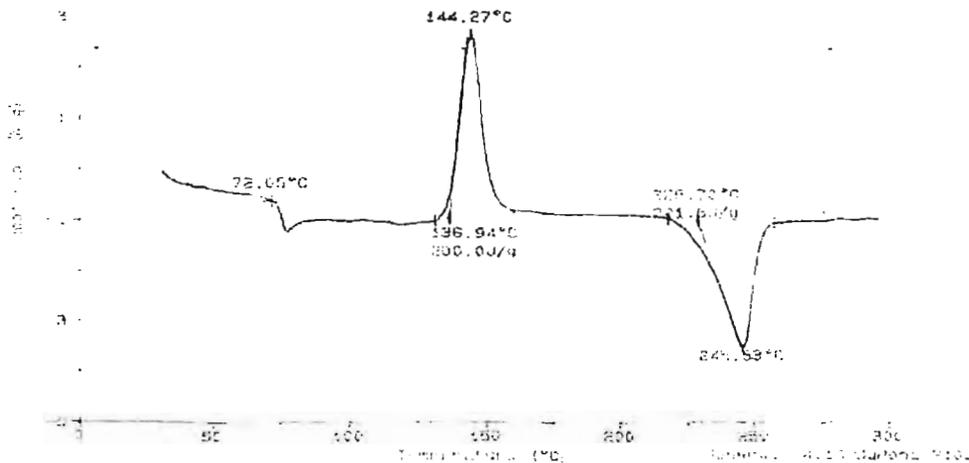
File: C:\SECTEC\1.775  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 23-Mar-04 17:08



Sample: MUESTRA OM F1  
 Size: 15.3000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 20°C/MIN

DSC

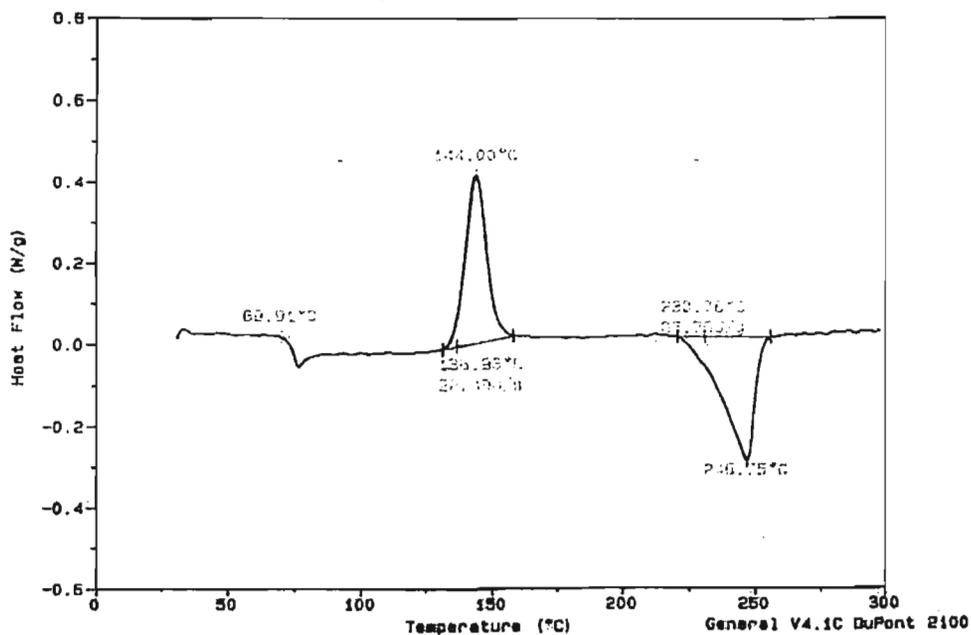
File: C:\SECTEC\1.896  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 12-Apr-04 11:54



Sample: MUESTRA OH B-1  
Size: 16.2000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECTECI.956  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 12-May-04 22:50

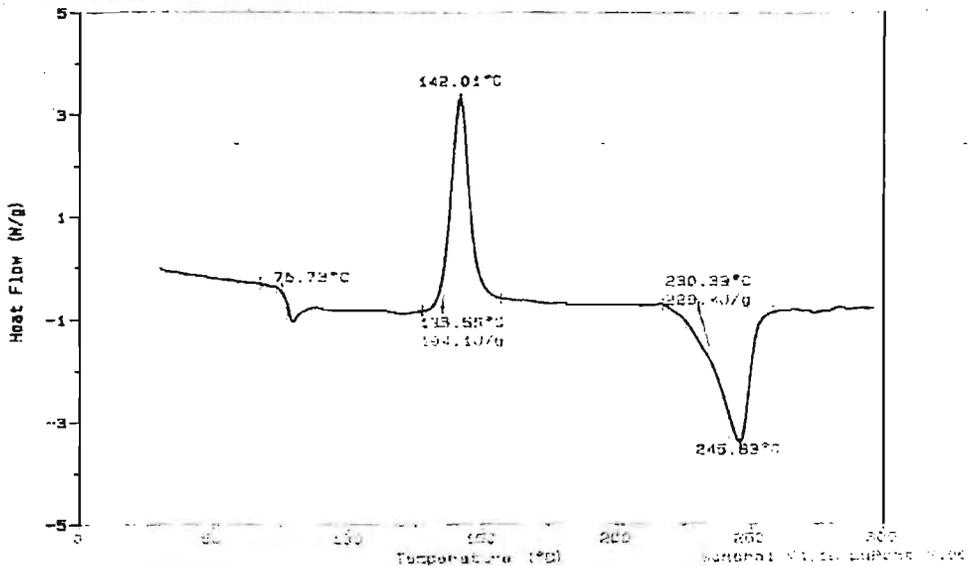


# ANEXO II

Sample: MUESTRA DM A2  
 Size: 15.7000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

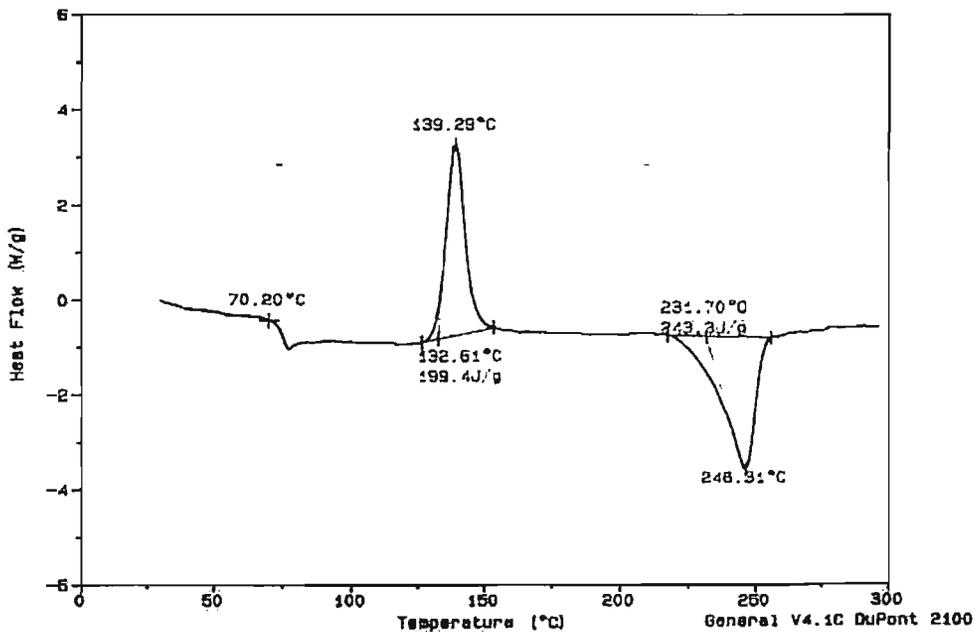
File: C:\SECTECI.883  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 21-Apr-04 16:16



Sample: MUESTRA DM B2  
 Size: 16.7000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

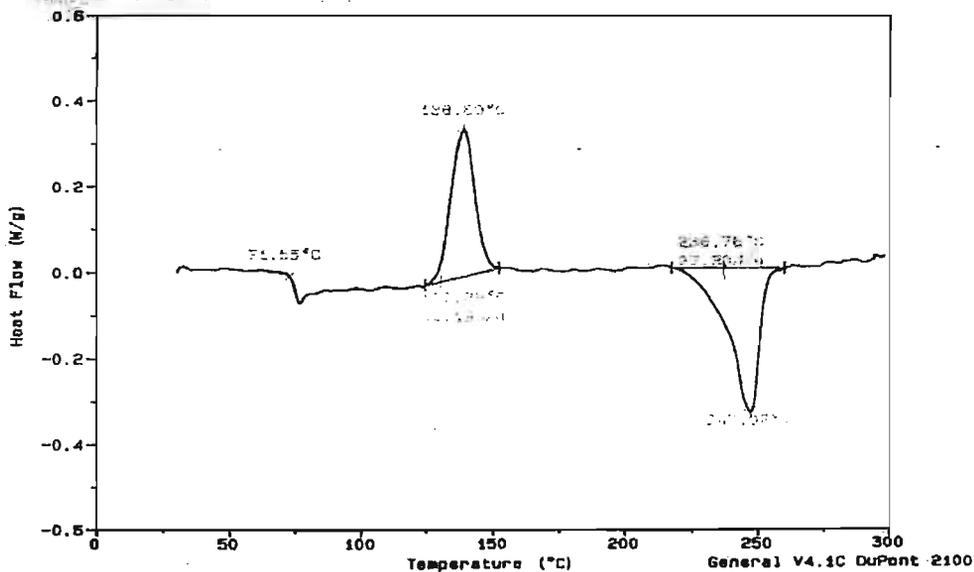
File: C:\SECTECI.891  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 3-May-04 11:50



Sample: MUESTRA DM C2  
 Size: 16.6000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

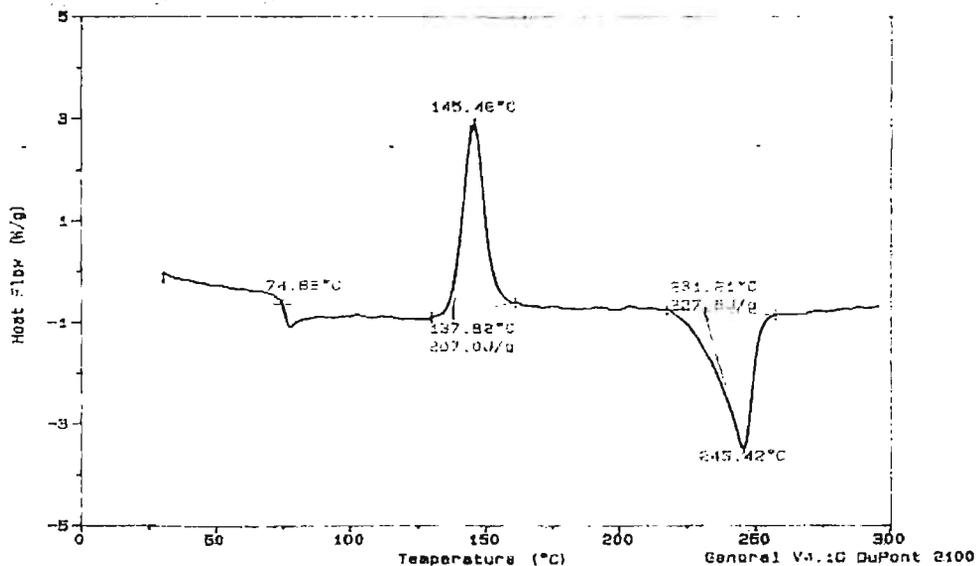
File: C:SECTECI.976  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 19-May-04 13:45



Sample: MUESTRA DM D-2  
 Size: 17.1000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

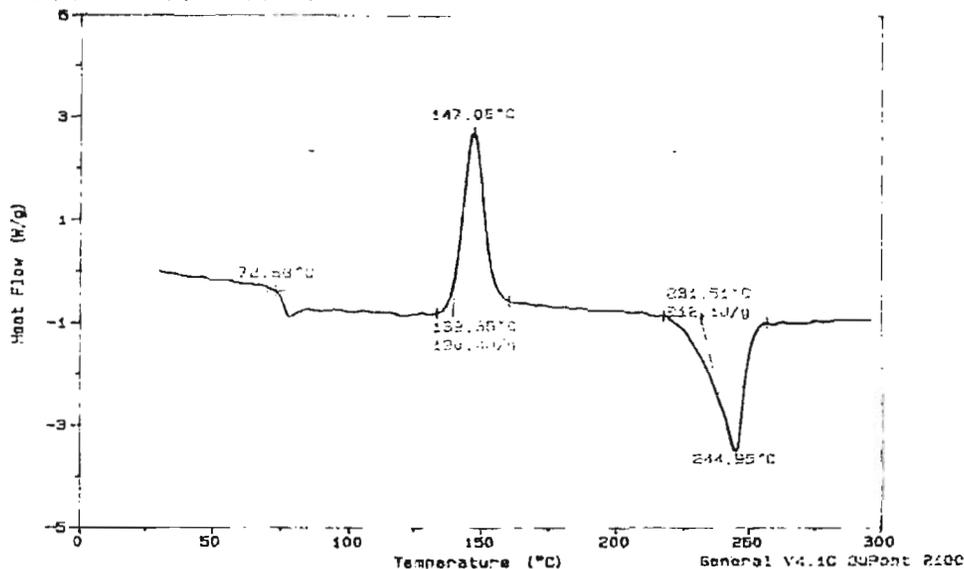
File: C:SECTECI.774  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 23-Mar-04 14:00



Sample: MUESTRA ON E-2  
 Size: 15.5000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

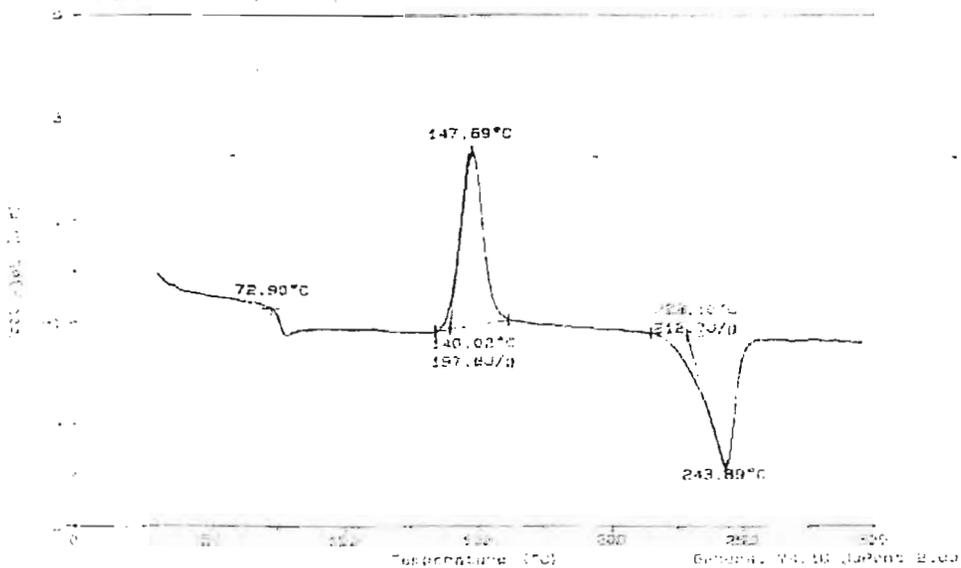
File: C:\SECTEC\1.776  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 23-Mar-04 16:07



Sample: MUESTRA ON F2  
 Size: 15.5000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

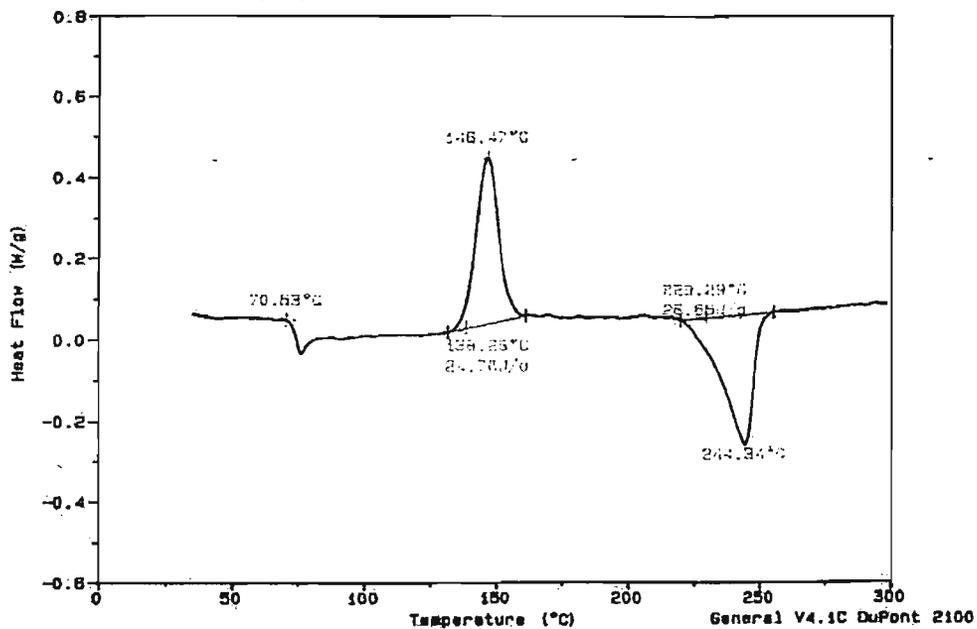
File: C:\SECTEC\1.840  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 12-Apr-04 14:02



Sample: MUESTRA DM 8-2  
Size: 13.4000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECTECI.957  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 13-May-04 00:14



# BIBLIOGRAFÍA

## BIBLIOGRAFÍA

1. Instituto Mexicano del Plástico Industrial; *"Enciclopedia del Plástico"*, tomo 1, México 2000
2. Salamone J. C.; *"Polymeric Materials Encyclopedia"* Vol. 7; CRC Press 1996
3. Stewart M. E.; Cox A.J.; Naylor D.M.; *Polymer* 1993,34 (19),4060
4. Nalga H. S.; *"Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology"* Vol. 8; American Scientific Publishers, 2004
5. Pinnava T. J.; Beall G. W (Editors); *"Polymer –Clay nanocomposites"*, John Wiley and Sons; England 2001
6. Utracki L. A.; *"Polymer Blends Handbook" Vol.1*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 2002
7. Zachmann H. G.; Guo M.; *Polymer*, 1993, 34 (12), 2503
8. Porter R.S.; Wang L.H.; *Polymer* 1992, 33, 2019
9. Okamoto M.; Kotaka T.; *Polymer* 1997, 38 (6), 1357
10. Richards R. W.; Bunn A.; Kenwright A.M.; MacDonald W. A.; Peace S. K., *Polymer* 1999, 40, 5851
11. Likhatchev D.; Abadie M.J.M.; Alexandrova L.; Cabrera A.; Cruz M.J.; Hernández M.A.; Manero O.; *Polymer* 2002, 43, 5397
12. Jabarin S.A; Tharmapuram S.R.; *Adv. Polym. Tech.*,2003,22, (2), 137
13. Jabarin S.A.; Shi Yu; *J. App. Polymer Sci.*, 2001, 80, 2422
14. Ho Wook Jun; Seung Hun Chae; Sang Soon Park; Hee Soo Myung; Seung Soon Im; *Polymer*, 1999, 40 (6), 1473
15. Vega A.; *"Estudio de la miscibilidad de la mezcla poli(tereftalato de etileno) y poli(2,6 naftalato de etileno) PET/PEN 50/50 % mol en diferentes equipos de proceso"*, Tesis de Maestría UNAM, México 2001
16. Syang-Peng Rwei; *Poly. Eng. Sci.*, 1999, 39 (12), 2475
17. Wu G.; Cuculo J. A.; *Polymer*, 1999, 40, 1011
18. Ito M.; Takahashi M.; Kanamoto T.; *Polymer*, 2002, 43, 3675
19. Maruhashi Y.; *Poly. Eng. Sci.*, 2003, 43 (1), 169

20. Liggat J. J.; McGonigle E.-A.; Pethrick; Jenkins S. D.; Daly J. H.; Hayward D.; *Polymer*, 2001, 42, 2413
21. Romo A.; "Nanocompuestos con Polímeros"; Tesis de Licenciatura UNAM, México 2002
22. Romero I.; "Nanocompuestos a base de PET y arcillas químicamente modificadas"; Tesis de Licenciatura UNAM, México 2003
23. Domínguez J. M.; Schifter I. "Las arcillas: el barro noble", La ciencia desde México Vol. 109. Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V. México 1992
24. Paul D.R.; Dennis H.R.; Hunter D.L.; Chang D.; Kim S.; White J. L.; Cho J.W.; *Polymer*, 2001, 42, 9513
25. Giannelis E. P.; Krishnamoorti R.; Manias E.; *Advances in Polymer Science*, 1999, vol.138, 107
26. Paul D. R.; Cho J. W.; *Polymer*, 2001, 42, 1083
27. Paul D.R.; Fornes T.D.; Yoon P.J.; Keskkula H.; *Polymer*, 2001, 42, 9929
28. Qi Z.; Ke Y.; Long C.; *Journal of App. Polymer Science*, 1999, 71, 1139
29. Sánchez-Solís A.; García-Rejón A.; Manero O.; *Macromol. Symp.* 2003,192, 281
30. Sánchez-Solís A.; Romero Ibarra I.; Estrada M. R.; Calderas F.; Manero O.; *Poly. Eng. Sci.* 2004, 44 1094
31. Krishnamoorti R. ; Giannelis E. P.; *Macromolecules*, 1997, 30, 4097
32. Calderas F.; "Estudio Reológico del compuesto PET-PEN-Montmorillonita", Tesis de Maestría UNAM, México 2005
33. Dodd J. W.; Toge K. H.; "Thermal Methods", John Wiley and Sons, London 1987
34. Stevens M. P.; "Polymer Chemistry", Oxford University Press, Inc., 3a Ed., New York 1999
35. Callister Jr.; William D.; "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", tomo II, Editorial. Reverté, Barcelona 1996
36. Hunt B. J.; James M. I.; "Polymer characterisation", blackie Academic & Professional, 1a Ed., U.K. 1993

- 
37. Rabek J. F.; *"Experimental Methods in Polymer Chemistry"*, John Wiley and Sons, 1980
  38. Davis C. H.; Mathias L. J.; Gilman J. W.; Schiraldi D. A.; shields J.R.; Trulove P.; Sutto T. E.; Delong H. C.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2002, 40, 2661
  39. Silverstein R. M.; Webster F. X.; *"Spectrometric Identification of Organic Compounds"*, John Wiley and Sons, 6a Ed., USA 1998
  40. Giannelis E. P.; Burnside S. D.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, 38, 1595
  41. Smith Graham C.; *"Quantitative surface analysis for materials science"*, The Institute of Metals, London 1991
  42. Adamson A. W.; *"Physical Chemistry of surface"*, John Wiley and Sons, Inc., 5a Ed. USA 1990
  43. Shaïhi D.; El-Achari A.; Ghenaïm A.; Cazé C.; *Polymer Testing*, 2002, 21, 615
  44. ASTM D638-99; *"Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics"*, section 8 Plastics, vol. 08.01, Annual book of ASTM standards 2000, USA
  45. Sánchez-Solís A.; García-Rejón A.; Martínez-Richa A.; Calderas F.; Manero O.; *Journal of Polymer Eng.* 2005, en prensa.