



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Modificación de distintos tipos de arcillas con alcoholes
para la preparación de nanocompuestos con politereftalato
de etileno”.

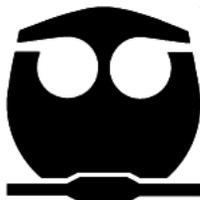
T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

PRESENTA:

CRISTÓBAL GARCÍA GARCÍA



MÉXICO D.F.

2008



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.

Agradecimientos

A mis padres, pues gracias a su apoyo he llegado hasta éste punto de mi carrera. Su confianza ha sido esencial.

A mi hermana. Tú que desde que era pequeño me ayudaste en cuanto podías para que saliera adelante.

Al Doctor Helio Flores (Q.E.P.D.) porque me alentó para seguir por este camino.

A mis compañeros de carrera, en especial a Francisco, Araceli, César, José Luis y Omar quienes con su apoyo me ayudaron a desempeñarme satisfactoriamente.

A mi asesor Alfredo Maciel, quien ha confiado en mí y se ha preocupado por que salga adelante este trabajo.

Al jurado en general por prestarme su tiempo para la revisión, corrección y culminación de este trabajo.

A Esteban Fregoso por su ayuda incondicional en el análisis térmico de los resultados, Ernesto Sánchez por su apoyo en pruebas mecánicas y Antonio Sánchez por su ayuda en el procesamiento del polímero.

A Leticia Baños por enseñarme a usar el difractor de rayos X.

Por último, pero no por eso menos importante, sino al contrario, la pieza clave para haber podido terminar este trabajo; a Emma. Sabes bien que si no estuvieras aquí no hubiera logrado llegar a tiempo al término de la tesis. Gracias.

*Dedicado a mis padres, Librada y Juan,
y a mi hermana Liliana.*

*Para Emma.
Con mucho afecto.*

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO	I
ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
1. Introducción	1
Objetivos	4
2. Antecedentes	5
Arcillas	5
Estructura	6
Montmorilonita	10
Bentonita	11
Moscovita	12
Poliésteres	14
Poli(tereftalato de etileno) PET	14
Materiales Compuestos	17
Materiales Compuestos reforzados con partículas	18
Materiales Compuestos reforzados con fibras	18
Materiales Compuestos estructurales	19
Nanocompuestos poliméricos	19
Formación de nanocompuestos poliméricos	21
Intercalación de arcillas	22
Alcoholes como agentes intercalantes	23
Extrusión	25
Inyección	26
Difracción de rayos X	27
Propiedades mecánicas	29
Módulo de Young	30
Resistencia a la tracción	31
Propiedades térmicas	31
Calorimetría Diferencial de Barrido	32
Análisis térmico gravimétrico	33

3. Desarrollo Experimental.	34
Descripción de materiales	34
Proceso de Intercalación de las arcillas	37
Cantidad mínima de alcohol para la expansión	39
Preparación del nanocompuesto polimérico con PET	40
Preparación de las probetas para pruebas mecánicas	42
Preparación de muestras para difracción de rayos X	42
Caracterización por difracción de rayos X	43
Pruebas de resistencia a la tracción	44
Propiedades térmicas	44
4. Resultados y Análisis.	45
Modificación de arcillas	45
Pruebas mecánicas	57
Propiedades térmicas	60
5. Conclusiones.	70
6. Bibliografía.	72
Apéndice	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis químico de la montmorilonita, proporcionado por Nanocor.	34
Tabla 2. Propiedades de la montmorilonita, proporcionadas por Nanocor.	34
Tabla 3. Análisis químico de moscovita C4000, proporcionado por Koprino S.A. de C.V.	35
Tabla 4. Propiedades físicas típicas de la moscovita C4000, proporcionadas por Koprino S.A. de C.V.	35
Tabla 5. Composición de bentonita, obtenida por difracción de rayos X..	36
Tabla 6. Propiedades físicas de los agentes intercalantes.	36
Tabla 7. Cantidades utilizadas para la modificación de cada arcilla.	38
Tabla 8. Cantidades utilizadas para determinar el mínimo de etanol para la expansión de la arcilla.	39
Tabla 9. Cantidades utilizadas para la preparación de mezclas para extrusión.	41
Tabla 10. Distancias interlaminares de la moscovita y sus modificaciones.	46
Tabla 11. Distancias interlaminares de la montmorilonita y sus modificaciones.	47
Tabla 12. Distancias interlaminares de la bentonita y sus modificaciones.	48
Tabla 13. Distancias interlaminares en función de la cantidad de etanol agregada.	52
Tabla 14. Distancias interlaminares de la montmorilonita dentro del nanocompuesto.	54
Tabla 15. Resumen de resultados de propiedades térmicas de los nanocompuestos de PET.	62
Tabla 16. Resumen de resultados de propiedades térmicas de los nanocompuestos de PET semicristalino.	65
Tabla 17. Resumen de resultados de entalpías de fusión y cristalización de los nanocompuestos de PET semicristalinos.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Unidad básica de los silicatos.	6
Figura 2. Geometrías de las láminas de silicatos.	7
Figura 3. Hojas octaédricas de alúmina.	7
Figura 4. Lámina T-O-T.	8
Figura 5. La familia de las esmectitas.	9
Figura 6. Intercalación de las moléculas de agua entre las láminas de una arcilla.	9
Figura 7. Estructura de la montmorilonita.	10
Figura 8. Estructura de la bentonita.	11
Figura 9. La familia de las micas.	12
Figura 10. Estructura de la moscovita.	13
Figura 11. Fórmula y estructura del politereftalato de etileno.	15
Figura 12. Síntesis del PET.	16
Figura 13. Materiales compuestos y nanocompuestos.	20
Figura 14. Intercalación de octanol en montmorilonita.	23
Figura 15. Esquema de un extrusor de un solo husillo.	25
Figura 16. Esquema de un equipo de inyección convencional.	26
Figura 17. Representación gráfica de la Ley de Bragg.	28
Figura 18. Gráfico de esfuerzo vs. Deformación.	30
Figura 19. Diagrama de DSC de poliestireno calentado a 5 K/min. (I) y 10 K/min. (II).	33
Figura 20. Diagrama de TGA de policloruro de vinilo.	33
Figura 21. Probetas de pruebas de resistencia a la tracción, según la norma ASTM D-638.	42
Figura 22. Difractómetro de rayos X Siemens D5000.	43
Figura 23. Difractogramas de moscovita y sus modificaciones.	46
Figura 24. Difractogramas de montmorilonita y sus modificaciones.	47
Figura 25. Difractogramas de bentonita y sus modificaciones.	48
Figura 26. Difractograma de tetradecanol.	49
Figura 27. Difractograma de almidón.	49

Figura 28. Propuesta de intercalación del etanol entra las láminas de montmorilonita.	51
Figura 29. Propuesta de intercalación del octanol entre las láminas de montmorilonita.	51
Figura 30. Difractogramas de montmorilonita con distintas cantidades de etanol.	53
Figura 31. Difractogramas de bentonita con distintas cantidades de etanol.	53
Figura 32. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 3%.	55
Figura 33. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 5%.	55
Figura 34. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 7%.	56
Figura 35. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 10%.	56
Figura 36. Módulo elástico del PET en función de la concentración de montmorilonita sin modificar.	57
Figura 37. Módulo elástico del PET en función de la concentración de montmorilonita modificada.	58
Figura 38. Tensión en la carga máxima del PET en función de la concentración de montmorilonita sin modificar.	58
Figura 39. Tensión en la carga máxima del PET en función de la concentración de montmorilonita modificada.	59
Figura 40. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 3%.	61
Figura 41. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 3%.	61
Figura 42. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 3%, semicristalino.	64
Figura 43. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 3%, semicristalino.	64
Figura 44. Termogramas de DSC y TGA de PET 100%.....	75
Figura 45. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 5%.	76
Figura 46. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 5%.	76
Figura 47. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 7%.	77
Figura 48. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 7%.	77
Figura 49. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 10%.	78
Figura 50. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 10%.	78
Figura 51. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 5%, semicristalino.	79

Figura 52. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 5%, semicristalino.	79
Figura 53. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 7%, semicristalino.	80
Figura 54. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 7%, semicristalino.	80
Figura 55. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 10%, semicristalino.	81
Figura 56. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 10%, semicristalino.	81
Figura 57. Termogramas de DSC y TGA de PET virgen.	82
Figura 58. Termogramas de DSC y TGA de PET 100%, cristalino.	82

1. Introducción

Durante el último par de décadas el interés por el estudio de los nanocompuestos poliméricos ha crecido constantemente. Esto ha dado como resultado el desarrollo de nuevos materiales con propiedades mejoradas en comparación a los polímeros solos.

El inicio de estos nuevos materiales fue en 1993 con los trabajos de Usuki y Kojima, del grupo de investigación de Toyota, ellos fueron los primeros en reportar la preparación de nanocompuestos de polímero y silicatos de alto desempeño [1-3].

En 1999 Zong-eng y colaboradores estudiaron el efecto de distintos tipos de aminas como agentes intercalantes en montmorilonita y lo aplicaron en poliimida [4]. En 2001 Jin-Hae y Dae-Keun prepararon nanocompuestos de copolímero de PETN (Poli tereftalato de etileno -co-2,6-naftalato) con montmorilonita, lograron mejora en propiedades mecánicas y estabilidad térmica [5]; posteriormente los mismos autores utilizaron arcillas con distintos intercalantes y obtuvieron mejoras análogas [6].

En 2002 Saujanya y colaboradores lograron nanocompuestos de PET con mica modificada, entre sus resultados obtuvieron mayor cristalización y mejores propiedades térmicas [7]. Davis preparó nanocompuestos de PET utilizando imidazoles para modificar montmorilonita [8].

En 2003 Rajendra y Jyoti estudiaron el efecto del tamaño molecular y los grupos funcionales de los intercalantes para modificar la arcilla. Encontraron que moléculas pequeñas con hidroxilos o aminas logran mejores propiedades mecánicas en un copolímero de PET [9]. Por otra parte, Sasaki y White utilizaron montmorilonita modificada con octanol para preparar nanocompuestos de distintos polímeros. Observaron que la intercalación es mejor con los polímeros con carbonilos y grupos aromáticos [10].

En 2007 Jin-Hae y Kyung utilizaron sales orgánicas de fosfonio como intercalante de montmorilonita y mica obteniendo mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas del PET [11]. Desde 2003 hasta la fecha se han desarrollado varios trabajos de nanocompuestos de PET variando los agentes intercalantes y las condiciones de procesamiento, con resultados relevantes en cuanto a cristalización del polímero [12-14], propiedades térmicas [15, 16] y mecánicas [17].

El presente trabajo es el inicio de un proyecto más ambicioso, en el cual se busca un nanocompuesto de PET que tenga una temperatura de deflexión superior a los 100°C. Además, se desea aumentar la cristalinidad del polímero para utilizarlo en depósitos de agua para calentadores solares, con el fin de sustituir al acero con el que están hechos, y así disminuir los costos de producción para hacerlos más accesibles al público. También es deseable que se incrementen sus propiedades mecánicas en general.

Las aminas son los intercalantes más utilizados en los trabajos mencionados anteriormente y han demostrado ser altamente eficientes para aumentar el espacio interlaminar de las arcillas. Sin embargo, la intercalación con aminas requiere de varios pasos de laboratorio y hace complicado el proceso de intercalación.

En este trabajo se propone realizar la intercalación de alcoholes de longitudes distintas en su cadena hidrocarbonada dentro de las galerías de las arcillas, teniendo como propuesta la afinidad del grupo OH característico de los alcoholes, que es capaz de interactuar por puentes de hidrógeno con los oxígenos que conforman la estructura de las arcillas.

Las arcillas utilizadas son montmorilonita, bentonita y moscovita. Las dos primeras, que pertenecen a la familia de las esmectitas, son preferidas para la intercalación por su facilidad de expansión [14]. La última, que pertenece a la familia de las micas, se eligió porque ha mostrado también poder aumentar su espacio interlaminar [18].

Objetivos

Modificar los espacios interplanares de las arcillas montmorilonita, bentonita y moscovita con distintos tipos de alcoholes: etanol, butanol, octanol, tetradecanol. Además se utilizará almidón de maíz.

De los compuestos anteriores se utilizará el que muestre una mayor expansión en su espacio interlaminar para preparar un nanocompuesto de PET con arcilla modificada. También se preparará un nanocompuesto de PET con arcilla sin modificar.

Caracterizar los nanocompuestos obtenidos para observar la influencia de las arcillas en sus propiedades mecánicas y térmicas, así como observar la diferencia entre arcilla sin modificar y arcilla modificada en dichas propiedades.

2. Antecedentes

Arcillas

La palabra arcilla tiene su origen del latín "argilla", y ésta a su vez del griego "argos" o "argilos" que significa blanco, por el color del material utilizado en la cerámica [19].

Las arcillas son sedimentos o depósitos minerales, que tienen propiedades plásticas al estar húmedos. Consisten en materiales granulosos muy finos formados por alumino-silicatos cuyo tamaño de partícula es menor a 4 micras.

Tienen aplicaciones en convertidores catalíticos para el control de emisiones contaminantes de los vehículos de motor de combustión, en los lodos de perforación de los pozos petroleros, moldes de fundición y catalizadores para la refinación del petróleo. También se aplican en el campo farmacéutico y productos de belleza, como talcos desodorantes, jabones, cremas, pastas de dientes, etcétera.

Recientemente se ha abierto una nueva aplicación a la arcillas con el surgimiento de los nanomateriales poliméricos, ya que en su composición están incluidas las arcillas con el fin de lograr mejoras en sus propiedades mecánicas, propiedades térmicas, resistencia a la flama y al desgaste.

Estructura

A partir de 1912, cuando W. L. Bragg y Laue descubrieron las propiedades y aplicaciones de los rayos X, fue posible conocer la estructura de las redes cristalinas que conformaban a dichos materiales. Posteriormente, en 1931, con el desarrollo del microscopio electrónico por E. Ruska se pudo complementar el estudio sobre los minerales. Con este nuevo instrumento se logró observar directamente los cristales, su forma y su geometría.

Los silicatos están formados por cristales regulares, cuya unidad básica es el tetraedro formado por un átomo de silicio al centro y cuatro átomos de oxígeno en los vértices, como se aprecia en la figura 1.

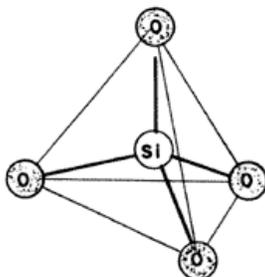


Figura 1. Unidad básica de los silicatos.

Si se toma en cuenta que cada átomo de silicio tiene una carga positiva 4+ y cada átomo de oxígeno una carga negativa 2-, cada uno de los 4 átomos de oxígeno contribuye para compensar la carga del átomo central, quedando así una carga negativa en cada uno de los vértices del tetraedro, utilizadas para enlazarse a otro átomo de silicio. Esto hace que se genere una cadena de tetraedros con enlaces del tipo ..-O-Si-O-Si-O-Si-O-... Estas cadenas se forman a lo largo y a lo ancho,

y dan origen así a láminas llamadas hojas tetraédricas (T). Estos tetraedros unidos por los vértices para formar hojas, están dispuestos en distintas combinaciones que generan las geometrías mostradas en la figura 2, las cuales son características de los filosilicatos.

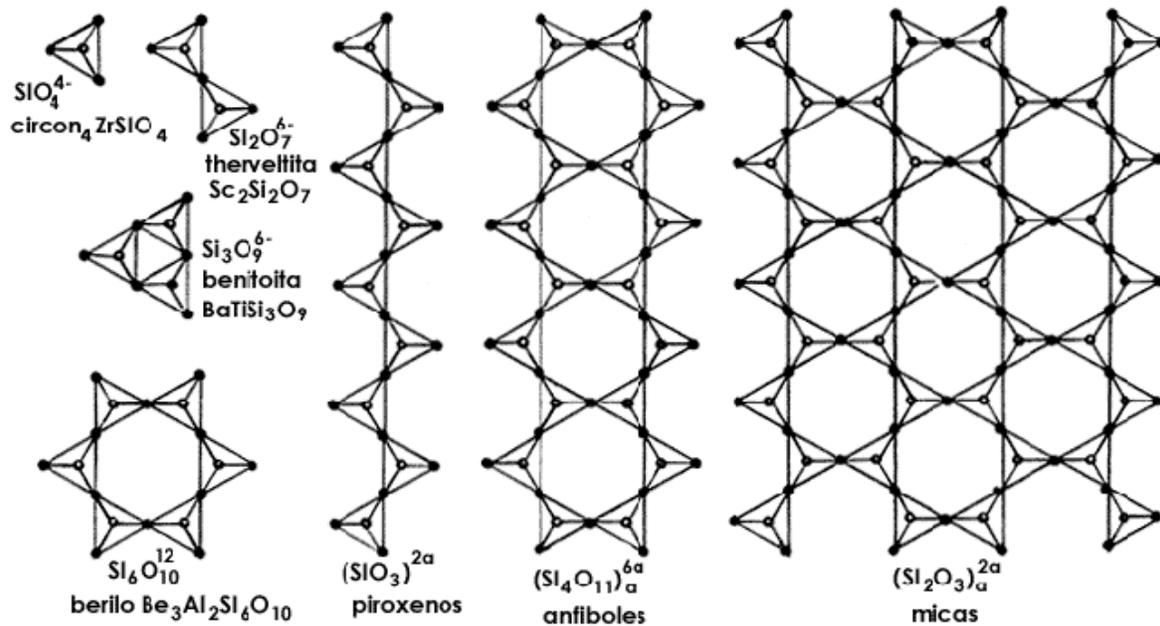


Figura 2. Geometrías de las láminas de silicatos.

De la misma forma que los tetraedros, existen otros cuerpos poligonales que se pueden unir entre sí para formar cadenas. Estos son los octaedros y son la estructura típica de los compuestos de aluminio, que forman láminas llamadas hojas octaédricas (O), como las que se muestran en la figura 3, donde (a) es la unidad básica octaédrica, y (b) es una hoja O.

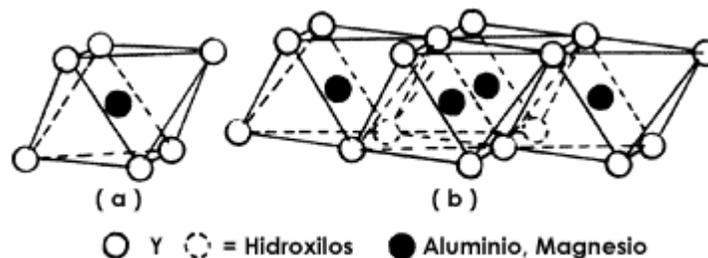


Figura 3. Hojas octaédricas de alúmina.

Los filosilicatos son minerales de arcilla que presentan una estructura organizada por láminas de silicio (SiO_4) y de octaedros de alúmina (AlO_6) o $[\text{Al}(\text{OH})_6]$. Estos filosilicatos pueden ser dioctaédricos o trioctaédricos, y a su vez bilaminares (T:O) y trilaminares (T:O:T).
 Figura 4.

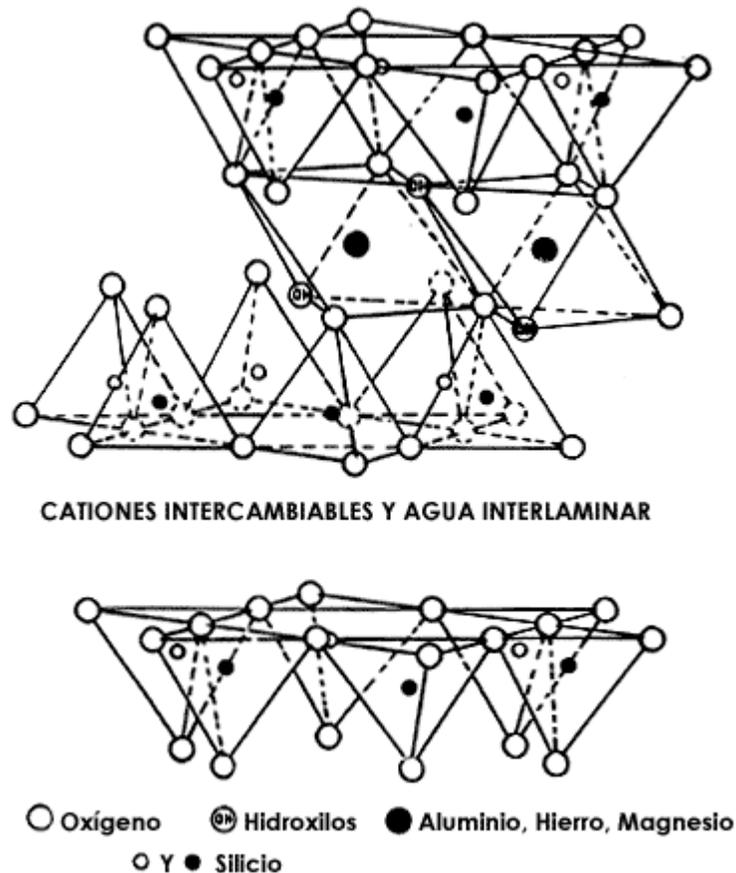


Figura 4. Lámina T-O-T.

Las esmectitas son una familia de arcillas caracterizada por una estructura trilaminar eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones de la hoja T se ocupan por átomos de silicio y todas las posiciones de la hoja O son ocupadas por aluminio. En algunos casos el aluminio sustituye al silicio en la capa T, iones de magnesio o hierro sustituyen al aluminio en la capa O y en algunas ocasiones (no comunes) el flúor llega a sustituir al oxígeno de la capa O. Estas

variaciones en la composición hacen distintas las propiedades entre las esmectitas, generando así una amplia familia esquematizada en la figura 5.

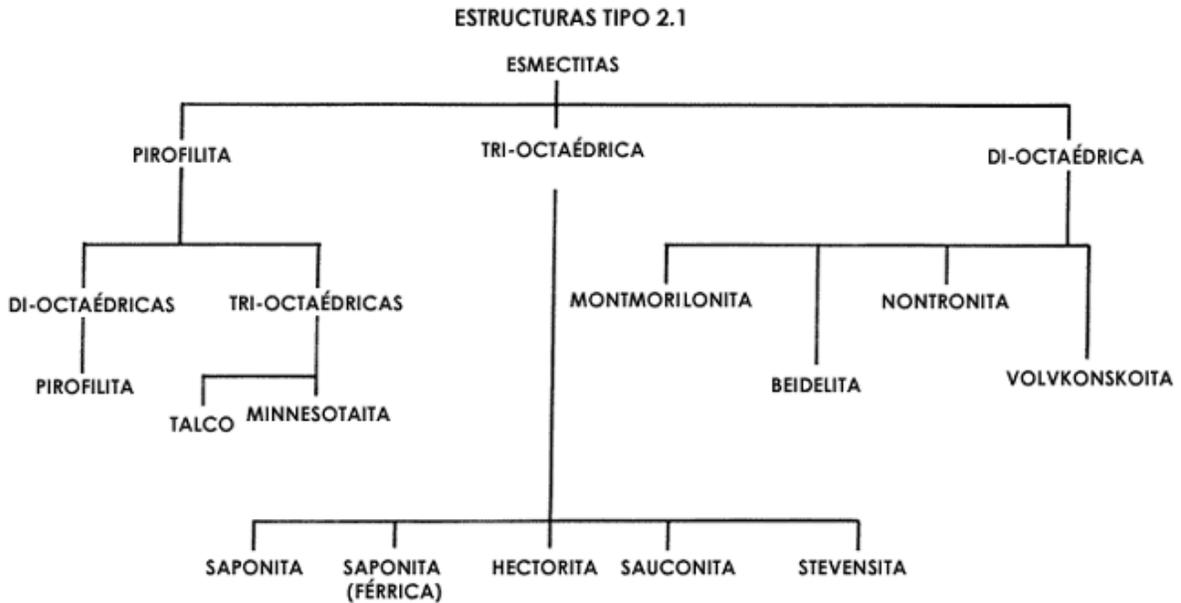


Figura 5. La familia de las esmectitas.

La sustitución de iones en cada estructura por otros de menor carga, genera una deficiencia de carga positiva y un exceso de carga negativa, la cual se ve compensada por otro tipo de iones como sodio, potasio o calcio, que se colocan entre las láminas de la arcilla. Las deficiencias de carga le dan a las arcillas propiedades como capacidad de intercambio iónico y absorción de moléculas polares, como el caso del agua mostrado en la figura 6.

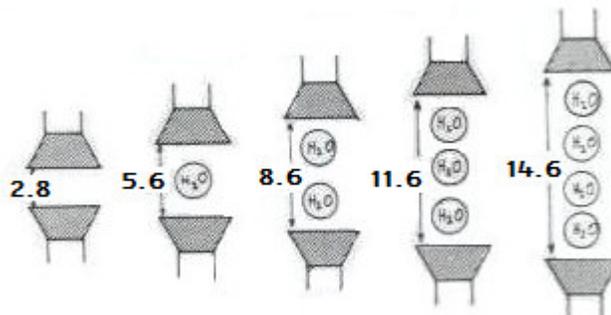


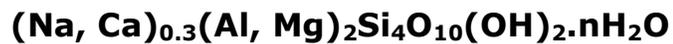
Figura 6. Intercalación de moléculas de agua entre las láminas de una arcilla.

Esto puede provocar la expansión del espacio entre las láminas de arcilla. Sin embargo, a mayor deficiencia de carga, la atracción entre las láminas es mayor, lo cual trae como consecuencia que la expansión al intercalar agentes iónicos o polares sea más difícil de lograr [20].

Montmorilonita

El nombre de montmorilonita proviene de que originalmente el material fue descrito en la localidad de Montmorillon, Francia, por Damour y Salvétat en 1847.

Su composición química es la siguiente:



La composición de la montmorilonita es variable y depende de su lugar de origen. Su estructura se muestra en la figura 7.

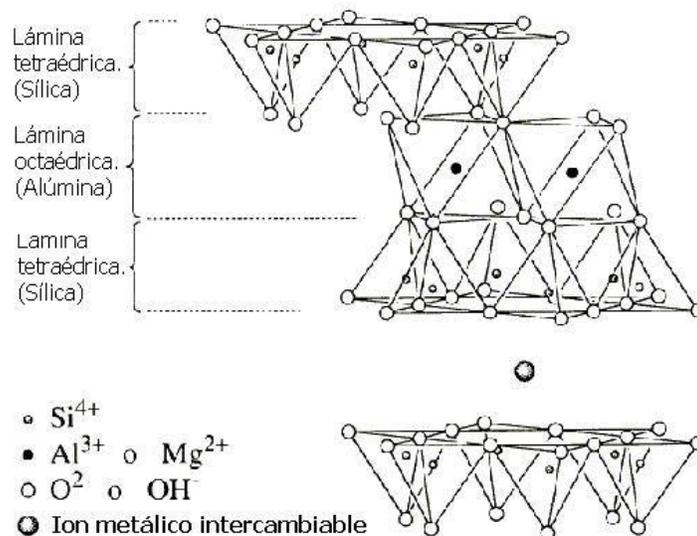


Figura 7. Estructura de la montmorilonita

Bentonita

Su nombre proviene de un yacimiento encontrado en Fort Benton, Estados Unidos. Es de la misma estructura de la montmorilonita, a diferencia de que la bentonita contiene mayor cantidad de iones Fe^{2+} intercambiado por Al^{3+} .

Su composición química es la siguiente:



De igual forma, la composición de la bentonita variará dependiendo de su lugar de origen, siendo básicamente su estructura la mostrada en la figura 8.

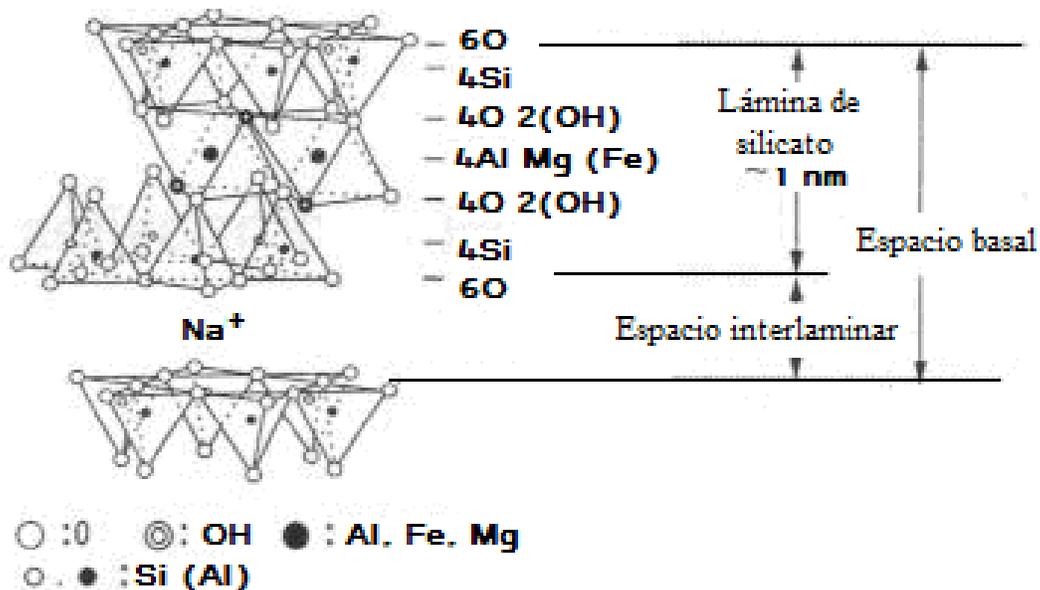


Figura 8. Estructura de la bentonita.

Moscovita

Se nombre proviene del vidrio de Moscú, pues con este mineral eran fabricados los vidrios en dicha región.

Pertenece al grupo de las micas, que tienen la misma estructura de las esmectitas, pero el grado de sustitución y el tipo de cationes alojados entre las láminas provocan una carga residual mayor, haciendo más difícil la expansión del espacio interlaminar. En el caso de la moscovita, hay un mayor intercambio de Al^{3+} en lugar de Si^{4+} en los tetraedros, haciendo que la carga residual se localice en la superficie de las láminas (tetraedros) y no al centro como en las esmectitas (octaedros). En la figura 9 se muestra la variedad de la familia de las micas, de acuerdo a su estructura.

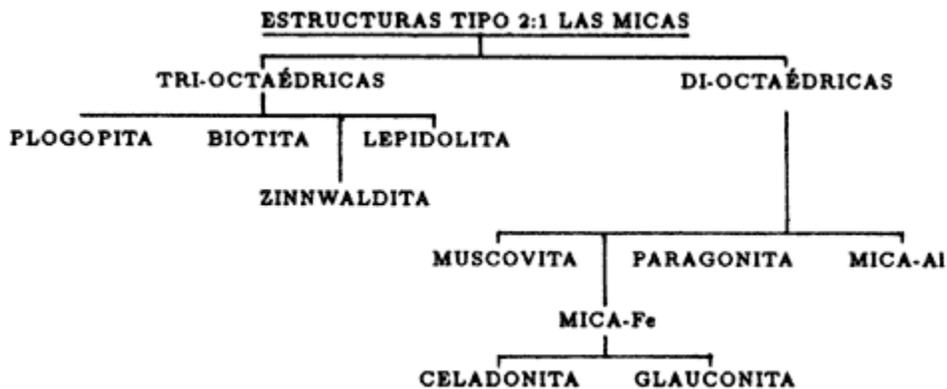


Figura 9. La familia de las micas.

Su composición es:



Contiene 11.8% de K_2O , el 38.5% de Al_2O_3 y el 45.2% de SiO_2 . La estructura de la moscovita se aprecia en la figura 10.

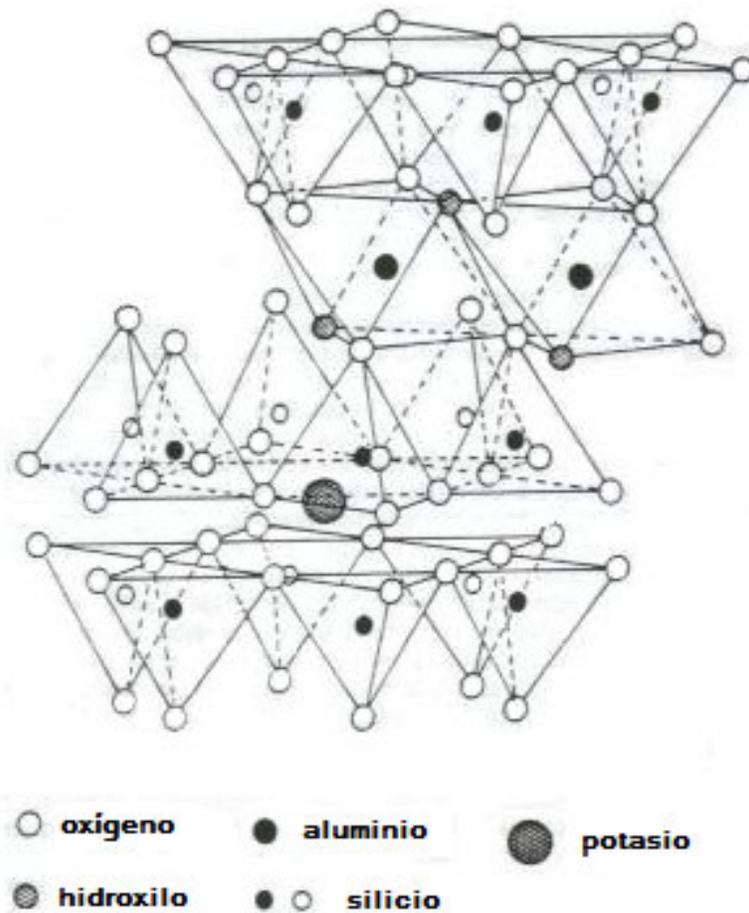


Figura 10. Estructura de la moscovita.

Poliésteres

Los poliésteres son polímeros que contienen unidades monoméricas éster en su estructura molecular; estos pueden ser termoplásticos o termofijos, dependiendo de su composición química.

Entre los termoplásticos se encuentran varios tipos de plásticos con propiedades específicas para fabricar fibras, películas, láminas, envases soplados y piezas de ingeniería. Los distintos grados se deben a la posibilidad de obtener varios niveles de peso molecular y cristalinidad. Mientras mayor sea el peso molecular mejores son las propiedades mecánicas y la resistencia al fundido; si la cristalinidad es mayor, el material aumenta su resistencia a altas temperaturas.

Poli(tereftalato de etileno) PET

El polímero elegido como matriz polimérica es politereftalato de etileno, que es barato y de alto desempeño, con aplicaciones en textiles, películas, envases y plásticos de ingeniería. Además, sus nanocompuestos han demostrado mejorar mucho las propiedades en comparación del PET puro, ya sea resistencia a la flama, importante para la industria textil; permeabilidad a los gases para el caso de envases y empaques de alimentos; o mejora en sus propiedades mecánicas, buscado comúnmente en plásticos de ingeniería [12, 13].

El politereftalato de etileno (PET) es un poliéster que se caracteriza por sus buenas propiedades mecánicas, alta transparencia y barrera a gases. Se utiliza para fabricar envases para diversos productos, ya sea bebidas gasificadas, aceites vegetales comestibles, agua, licores, conservas alimenticias, detergentes líquidos, fertilizantes, productos en polvo, pastas, sólidos y líquidos en general.

A diferencia de otros plásticos, este material presenta mejor barrera al oxígeno y al dióxido de carbono. Se procesa mediante un sistema denominado "Inyección-Soplo Biorientado" con el que se incrementa la barrera a los gases, resistencia al impacto y transparencia, logrando así la sustitución de vidrio, lata y cartón con considerables ventajas.

El PET se inventó durante la Segunda Guerra Mundial como un polímero termoplástico, basándose en investigaciones del químico norteamericano Wallace Hume Carothers cuando trabajaba para la empresa Du Pont de Nemours Company.

Su fórmula y estructura se muestran en la figura 11.

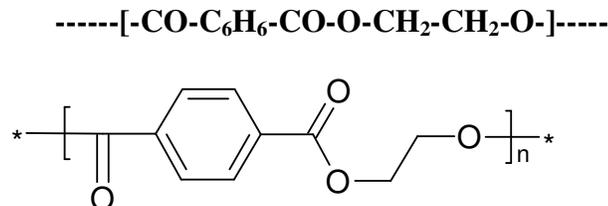


Figura 11. Fórmula y estructura del politereftalato de etileno.

Los poliésteres termoplásticos son el resultado de una reacción de policondensación entre un ácido dicarboxílico y un glicol. Para el caso del PET se utilizan ácido tereftálico y etilén glicol. Primero se efectúa una esterificación del ácido tereftálico con metanol para producir tereftalato de dimetilo, el cual se hace reaccionar con el etilén glicol para formar el polímero, estas reacciones se esquematizan en la figura 12.

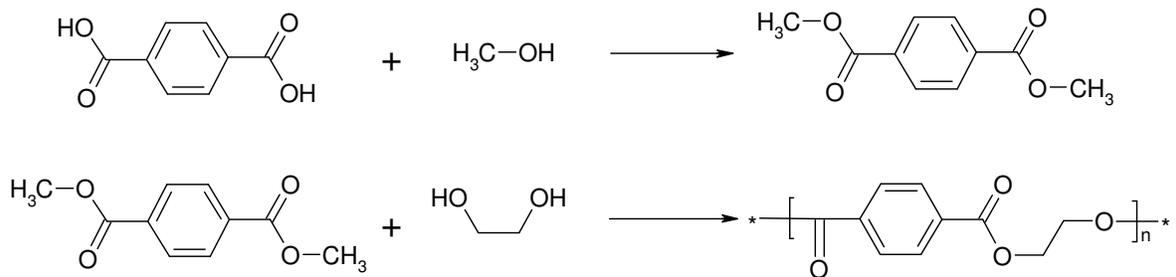


Figura 12. Síntesis del PET.

De aquí es importante destacar la presencia de anillos aromáticos y grupos carbonilo que al tener alta densidad electrónica pueden interactuar con elementos de carga positiva, como pueden ser iones metálicos; o con grupos que formen dipolos, como los hidroxilos.

Todos los poliésteres obtenidos por reacciones de policondensación son susceptibles de reaccionar en estado fundido con el agua presente e inclusive con la humedad atmosférica. Por tal razón, es importante secarlos antes de procesarlos por cualquier método que no involucre la fusión del polímero.

Actualmente el PET en sus diferentes variantes ha probado ser un material ideal para el sector de envases, sin embargo, su resistencia térmica es limitada, por lo cual se han desarrollado diferentes sistemas de transformación para modificar las características estructurales del polímero lo que permite usarlo en envases para llenado en caliente [21].

Materiales compuestos

Se entiende por material compuesto a una mezcla de dos materiales para complementar sus propiedades físicas y químicas mutuamente.

En ciencia de materiales, reciben el nombre de materiales compuestos aquellos que cumplen las siguientes propiedades:

- Están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- Presentan varias fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.
- Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia).

Estos materiales nacen de la necesidad de obtener materiales que combinen las propiedades de los cerámicos, los plásticos y los metales. Por ejemplo, en la industria del transporte son necesarios materiales ligeros, rígidos, resistentes al impacto y que resistan bien la corrosión y el desgaste, propiedades que rara vez se dan juntas.

En los materiales compuestos se pueden distinguir las siguientes partes:

- Agente reforzante: es una fase de carácter discreto y su geometría es fundamental a la hora de definir las propiedades mecánicas del material.
- Fase matriz o simplemente matriz: tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas. Transmite los esfuerzos al agente reforzante. También lo protege y da cohesión al material.

Los materiales compuestos se pueden dividir en tres grandes grupos:

Materiales compuestos reforzados con partículas

Están compuestos por partículas, de un material duro y frágil, dispersas discreta y uniformemente, rodeadas por una matriz más blanda y dúctil.

Materiales compuestos reforzados con fibras

Un componente suele ser un agente reforzante como una fibra fuerte: fibra de vidrio, cuarzo, kevlar, Dyneema o fibra de carbono, que proporciona al material su resistencia a la tracción, mientras que otro componente (llamado matriz) que suele ser una resina como epoxy o poliéster que envuelve y liga las fibras, transfiriendo la carga de las fibras rotas a las intactas y entre las que no están alineadas con las líneas de tensión.

Materiales compuestos estructurales.

Están formados tanto por materiales compuestos de los ya mencionados como por materiales sencillos, y sus propiedades dependen fundamentalmente de la geometría y de su diseño. Los más abundantes son los laminares y los llamados paneles por capas (sándwich).

En éstos materiales se nota a nivel macroscópico una separación neta entre las dos fases, y a pesar de la mejora del material compuesto en comparación al polímero puro, es en estos puntos de interfase en donde se presentan problemas del material, por ejemplo, fallas en las propiedades mecánicas [22].

Nanocompuestos poliméricos

A diferencia de los materiales compuestos, en este caso la fase dispersa en la matriz polimérica se encuentra en una escala dimensional de nanómetros (10^{-9} m), lo cual permite tener una mayor área de contacto y una mejor dispersión de la fase inorgánica en la matriz polimérica. Se usan pequeños porcentajes de la fase inorgánica (1% - 5%). Comúnmente la fase dispersa en la matriz polimérica son nanopartículas de silicatos, como las arcillas utilizadas en este trabajo.

Mientras que en los compuestos tradicionales las propiedades del material dependen únicamente de las fases, en los nanocompuestos las propiedades dependen más bien de las interfases que se generan entre el polímero y la carga. Como consecuencia se tiene que aumentan significativamente algunas propiedades como las resistencias a la flexión, la rigidez, la temperatura de deflexión (HDT), etc.. Cuando los

tamaños de las partículas son muy pequeños, la superficie específica aumenta en gran proporción, las tensiones superficiales entre las dos fases se aproximan y se crean atracciones que ligan mucho mas la interfase. En la figura 13 se puede observar como de acuerdo al tamaño de las láminas de arcilla dentro de una matriz polimérica, se puede hablar de un material compuesto (a), un nanocompuesto intercalado (b), y un nanocompuesto exfoliado (c).

Este tipo de materiales tiene aplicaciones variadas, por ejemplo en envases para alimentos, donde se utilizan por su propiedad de barrera a la penetración de gases que es de 5 a 15 veces mayor en comparación al polímero puro o a polímeros compuestos, como los cargados con 20-30% de carbonato de calcio [23].

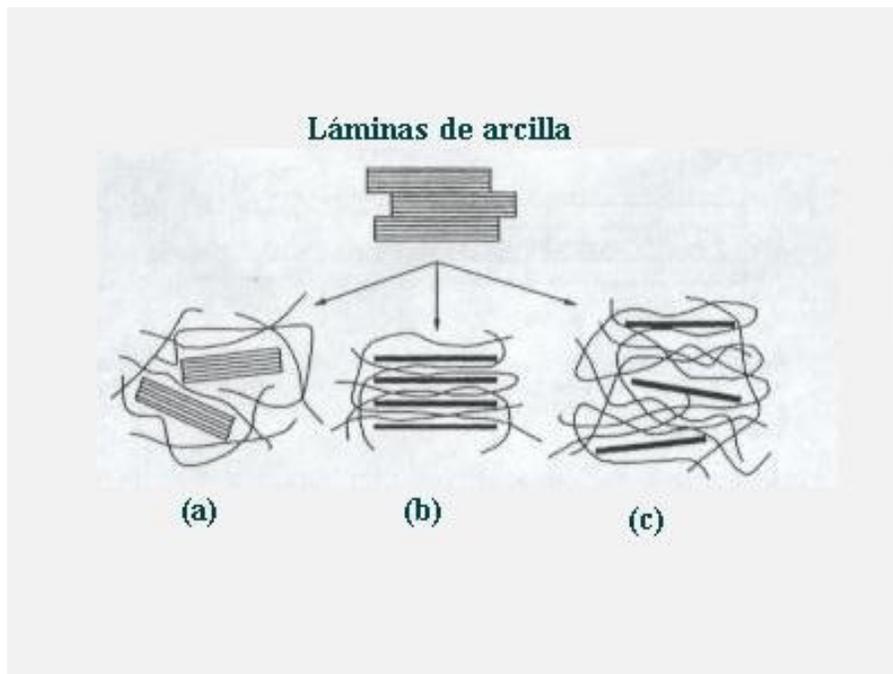


Figura 13. Materiales compuestos y nanocompuestos.

Formación de nanocompuestos poliméricos

Originalmente las arcillas están en forma de tactoides, esto es, cúmulos de láminas nanométricas, que en conjunto forman las partículas de unas cuantas micras que definen a la arcilla. Al intercalar un agente iónico o polar con cadenas hidrocarbonadas largas, se puede lograr la expansión del espacio entre estas láminas, e incluso lograr separarlas completamente, lo cual permitiría tener una dispersión de partículas del tamaño deseado. Al mezclar la arcilla modificada con el polímero, este se puede intercalar en el espacio que hay entre las láminas, si dicho espacio es suficiente para permitir la entrada de la cadena del polímero, así como por la afinidad que exista entre el agente intercalado previamente y la cadena polimérica [24].

Los métodos más comunes de preparación de nanocompuestos son; polimerización in situ, en la cual se utiliza el monómero característico del polímero como intercalante de la arcilla, para luego efectuar la polimerización y quede intercalado el polímero; método del disolvente, donde se hace una disolución del polímero con un disolvente afín y luego se suspende la cantidad de arcilla a intercalar, finalmente se evapora el disolvente para obtener el nanocompuesto. Por último, en la intercalación por fundido se calienta el polímero hasta fundirlo, se agrega la arcilla modificada y se mezcla para obtener el nanocompuesto al enfriar la mezcla. Este proceso se efectúa normalmente por extrusión [23].

Intercalación de arcillas

Como ya se mencionó, el espacio entre las láminas que conforman la arcilla puede ser expandido por sustancias con carga positiva y una cadena orgánica larga, o por sustancias polares.

En el primer caso, las sustancias más utilizadas son las aminas protonadas. De estas se han estudiado una gran variedad de cadenas hidrofóbicas como sustituyentes del grupo amino, por ejemplo, aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias, sales cuaternarias de amonio [4], imidazoles [8, 25] y quinolinas [15]. En algunos casos también se utilizan como agentes intercalantes sales de fosfonio [11]. Estos métodos se basan en el intercambio iónico del ión metálico localizado entre las láminas por la sustancia orgánica cargada. Esta última es la que ahora estabiliza la carga residual de la estructura laminar.

Las arcillas modificadas de esta forma han mostrado un mayor grado de dispersión al mezclarlas con polímeros, principalmente PET, en comparación con el nanocompuesto de arcilla sin modificar.

En el caso de sustancias polares, la más común es el agua, que además de interactuar con los oxígenos de la estructura para formar puentes de hidrógeno, se intercala y solvata al ión metálico. Otras sustancias polares que se han utilizado para expandir el espacio interlaminar de las arcillas son los alcoholes, en específico el octanol [10], cuya inserción se esquematiza en la figura 14. También se explica su inserción dentro de la lámina por la interacción de puentes de hidrógeno. Esta arcilla modificada con alcohol muestra mayor dispersión en polímeros con grupos funcionales bencénicos y carbonílicos, como

poliestireno y polimetacrilato de metilo; mientras que en polímeros completamente alifáticos, como polietileno o polipropileno, no se dispersa fácilmente.

El hecho de que los polímeros que contienen grupos polares logren una mejor dispersión de la arcilla se atribuye a la compatibilidad de los grupos hidroxilo de las láminas de arcilla con el o los grupos funcionales del polímero [26].

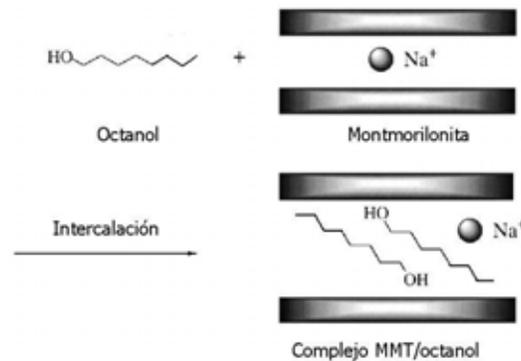


Figura 14. Intercalación de octanol en montmorilonita.

Alcoholes como agentes intercalantes

Normalmente la modificación de las arcillas es hecha con aminas cuyas cadenas alifáticas son muy grandes y complejas, lo cual representa síntesis complicadas y costos altos, mientras que los alcoholes propuestos en este trabajo son fáciles de conseguir y más baratos en comparación a las aminas. Además, abre las galerías de las arcillas por contacto con estos compuestos, sin procesos complicados y costosos. Los puntos de ebullición de algunos alcoholes son suficientemente altos y permiten ser mezclados con polímeros por extrusión antes de evaporarse.

La permanencia del alcohol dentro de las galerías de las arcillas puede no ser conveniente dependiendo de la reactividad que tenga con el polímero. En el caso de poliésteres, es probable la reacción del alcohol con los grupos éster del polímero propiciado así una degradación.

Es posible combinar las propiedades físicas de los alcoholes de tal forma que mantengan las galerías de las arcillas abiertas, durante y después del proceso de fusión del polímero. Una vez fundido el polímero, sus moléculas pueden penetrar dentro de las galerías de la arcilla mientras las moléculas de alcohol se evaporan, para obtener así un nanocompuesto intercalado e incluso exfoliado sin la presencia del alcohol. Hay que tomar en cuenta que, al entrar en contacto el alcohol con el poliéster se produce una degradación del polímero por transesterificación a la temperatura de fusión de este último. En el caso del PET utilizado en este trabajo, su temperatura de fusión es de 231°C y se procesó por extrusión a temperaturas de 260 a 275 °C.

Extrusión

La extrusión es, en general, la acción de dar forma o moldear una masa al hacer que ésta salga por una abertura. La forma de la sección transversal de dicha abertura depende de la forma deseada del producto final.

En el caso de la extrusión de un polímero, este se calienta por arriba de su temperatura de transición vítrea (sin sobrepasar necesariamente la temperatura de fusión) y es forzado a pasar a través de una boquilla, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo, que gira de forma concéntrica dentro de una cámara que está separada unos milímetros de dicho tornillo. El polímero es alimentado por medio de una tolva en un extremo del aparato, y debido a la acción de empuje y a la temperatura de la cámara, fluye, se mezcla y se obtiene el producto por el lado opuesto con una geometría preestablecida [27].

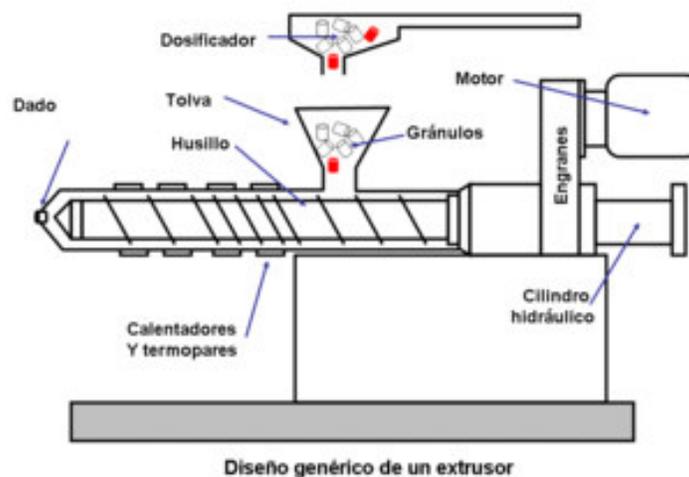


Figura 15. Esquema de un extrusor de un solo husillo. [28]

Inyección

El moldeo por inyección es una técnica en la cual un polímero o resina, se funde y, en estado líquido, se inyecta a alta presión en un molde cerrado, hasta llenarlo completamente. El polímero se enfría dentro del molde y solidifica. Finalmente se abre el molde y se extrae la pieza moldeada. Esta operación se realiza de modo continuo y automático en la máquina inyectora.

El proceso se divide en dos fases; en la primera se lleva a cabo la fusión del material, y en la segunda la inyección del material en el molde. El material de moldeo granulado es alimentado a un cilindro de calefacción a través de una tolva, es dentro de éste cilindro que el material se calienta y se funde, al mismo tiempo que circula hacia la parte anterior del cilindro, empujado de forma sucesiva por un pistón que se mueve ajustadamente dentro del propio cilindro de calefacción, como sucede en el proceso de extrusión. Este pistón obliga al material fundido a pasar a las cavidades del molde. Así se completa la segunda fase del proceso [29, 30].

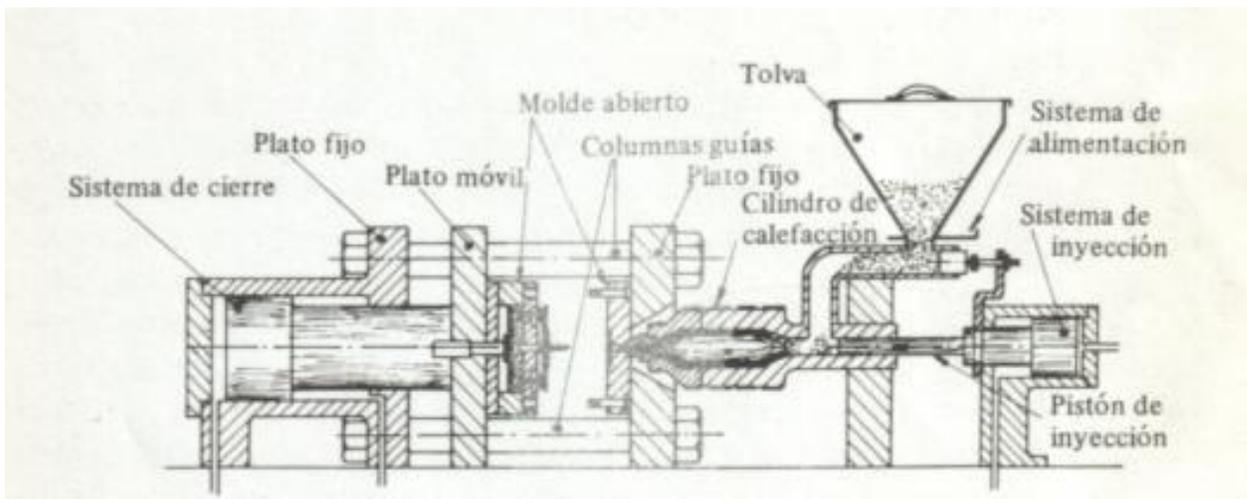


Figura 16. Esquema de una equipo de inyección convencional.

Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda relativamente corta, lo cual conlleva a una alta energía. Al interactuar esta radiación con la materia, se producen efectos de interferencia con las estructuras que la componen, que se comparan en tamaño a la longitud de onda incidente. Parte de la energía es absorbida y otra emitida, ésta última puede ser constructiva o destructiva, lo que da origen a un fenómeno de difracción.

La difracción puede explicarse como sigue: si una onda se dispersa desde un objeto, lo hará en todas las direcciones. Si una segunda onda se dispersa desde otro objeto, desplazado del primero por una distancia del orden de la longitud de onda, habrá algún ángulo al cual podamos observar las dos ondas dispersas en fase. Esta interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por los diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición está expresada en la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, n el número de planos, d la distancia entre estos y θ la mitad del ángulo de difracción (2θ).

Esta ecuación permite relacionar la distancia entre un conjunto de planos en un cristal y el ángulo al cual estos planos difractan los rayos X de una longitud de onda en particular.

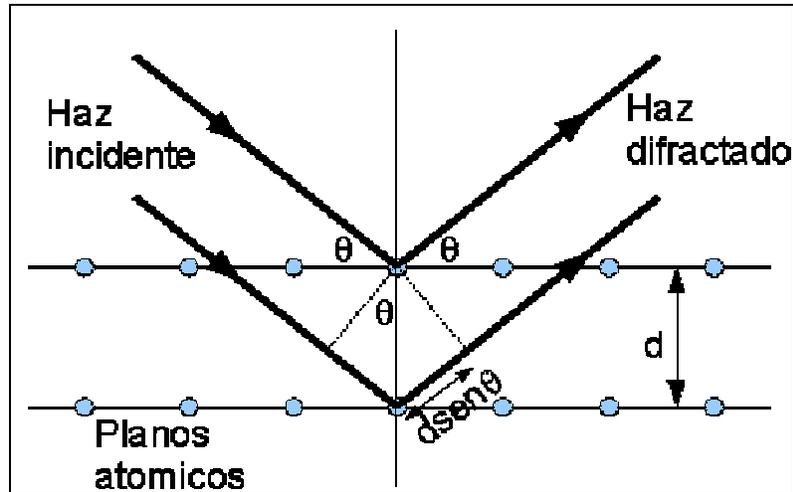


Figura 17. Representación gráfica de la Ley de Bragg. [31]

Los rayos X se producen por un haz de electrones acelerados al chocar con un blanco metálico. Esto se hace en un tubo de vidrio al vacío con dos electrodos a los extremos. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo un bloque de cobre que contiene al blanco (también de cobre). Los electrones generados en el cátodo son enfocados en un punto del blanco y como resultados de esta colisión se generan rayos X.

Los detectores se basan en dispositivos de ionización, en los cuales se mide una corriente producida por la ionización de un gas, que a su vez se produce por la incidencia de los rayos X. Esta corriente es directamente proporcional a la intensidad de los rayos X que inciden sobre dicho gas [32].

Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre una deformación aplicada y la fuerza que opone el material a ser deformado. Uno de los ensayos más comunes es la resistencia a la tracción, que se define como la fuerza máxima que resiste la probeta, entre su área transversal inicial [33].

En el ensayo se deforma una probeta hasta romperla, con una deformación que aumenta gradualmente y que se aplica de forma uniaxial a lo largo del eje longitudinal de la probeta. Esta prueba se rige por estándares internacionales, por ejemplo, las normas de la ASTM. [34].

La muestra se sostiene por sus extremos con las mordazas de la máquina de ensayos, que alarga la probeta a velocidad constante y se mide la fuerza necesaria para deformar la muestra.

El resultado de la prueba de tracción se da en una gráfica de esfuerzo-deformación, donde el esfuerzo se define como el cociente de la fuerza aplicada entre el área transversal de la muestra, y la deformación como el cambio de longitud al final del ensayo entre la longitud inicial.

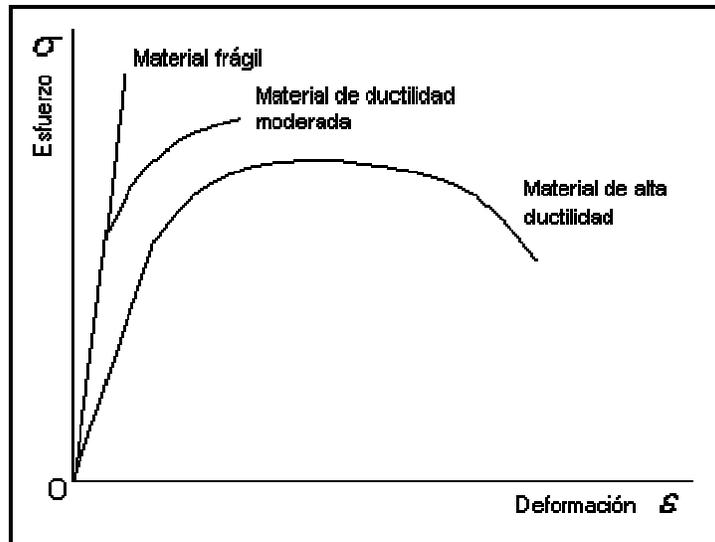


Figura 18. Gráfico de esfuerzo vs. deformación.

De estas pruebas se pueden obtener las siguientes propiedades mecánicas:

Módulo de Young

Durante la primera parte del ensayo, la deformación del material es elástica, esto es, que si se deja de aplicar la fuerza, el material regresará a su longitud inicial. En esta región, la relación entre la tensión y la deformación es lineal, siguiendo la Ley de Hooke:

$$\sigma = E \varepsilon$$

donde **E** corresponde al módulo elástico o Módulo de Young, σ al esfuerzo y ε a la deformación. Así, en esta región, el módulo se obtiene de la pendiente de la recta. Un módulo grande es característico de un material rígido que no se deforma fácilmente, mientras que un módulo pequeño, corresponde a materiales poco rígidos, esto es, se deforman fácilmente.

Resistencia a la tracción

Esta es la tensión máxima alcanzada en la curva esfuerzo-deformación. Para determinarla se traza una línea horizontal desde el punto máximo de la curva, hasta el eje de esfuerzo. Esta propiedad también es llamada tensión en la carga máxima, tensión de fractura o esfuerzo de ruptura [35].

Propiedades térmicas

En cuanto a propiedades térmicas se refiere, son la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de descomposición (T_d) las que fueron estudiadas en los nanocompuestos de PET obtenidos en este trabajo.

La temperatura de cristalización se refiere al ordenamiento espacial de las moléculas del polímero, en las que se posicionan en lugares fijos y periódicos con respecto a otras. Normalmente esta propiedad se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Como su nombre lo dice, la temperatura de descomposición se refiere a la descomposición de las moléculas que componen el polímero, propiedad que se mide por análisis térmico gravimétrico (TGA) al notar una disminución drástica de la masa de la muestra. Las moléculas producto de la descomposición son liberadas en forma de gases, lo cual se registra como una pérdida de peso en el aparato.

Calorimetría Diferencial de Barrido

En esta técnica se tienen dos platos que se calientan de forma controlada; uno se deja vacío o se pone una referencia, mientras que en el otro se coloca la muestra. Una computadora inicia el proceso de calentamiento de ambos platos mientras procura mantenerlos siempre a la misma temperatura. Cuando se llega a una transición de la muestra, fusión por ejemplo, la computadora necesita suministrar una cantidad mayor de flujo de calor para que la temperatura de la muestra aumente a la misma velocidad que la de la referencia. Luego traza una gráfica donde se comparan los cambios de entalpía entre la muestra y la referencia en función del aumento de la temperatura [36].

Por medio de esta técnica se puede calcular el porcentaje de cristalinidad del polímero. En el caso del PET, se obtiene primero el calor de fusión de la muestra parcialmente cristalina (diferencia entre la entalpía de fusión y la entalpía de cristalización), y se divide entre el calor de fusión del polímero 100% cristalino.

El cálculo del porcentaje de cristalinidad se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación para el primer calentamiento de la muestra.

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_{c 100\%}} \times 100$$

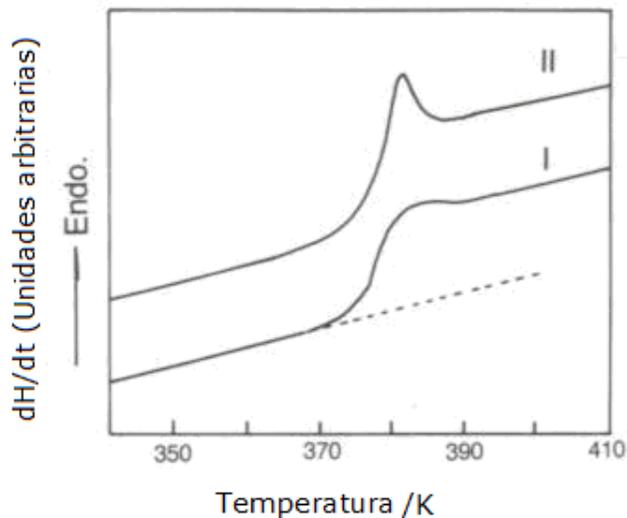


Figura 19. Diagrama de DSC de poliestireno calentado a 5 K/min (I) y 10 K/min (II) [38].

Análisis térmico gravimétrico

En esta técnica se analiza el cambio de masa de una muestra en función de un aumento de temperatura o en función del tiempo, este último en un modo isotérmico. Se utiliza para caracterizar la descomposición y estabilidad térmica de materiales bajo distintas condiciones [38].

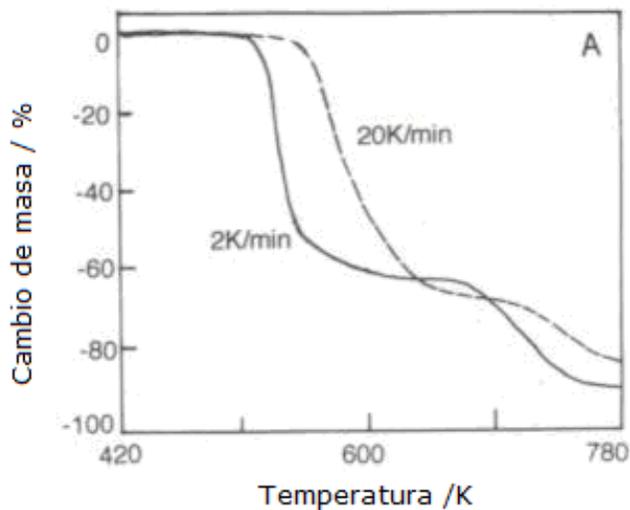


Figura 20. Diagrama de TGA de Policloruro de vinilo [38].

3. Desarrollo experimental

Descripción de materiales

Las arcillas que se utilizaron fueron montmorilonita tipo PGN proporcionada por la compañía Nanocor, bentonita donada de una parcela en Tizayuca, Hidalgo, y moscovita C 4000 proporcionada por la compañía Koprino S.A. de C.V. De las tablas 1 a la 5 se muestran las composiciones y propiedades de las arcillas.

Análisis químico de montmorilonita	
Elemento	% en peso
O	48.7
Na	3.21
Mg	1.65
Al	12.35
Si	29.65
P	0.03
S	0.06
K	0.04
Ca	0.20
Ti	0.10
Mn	0.02
Fe	3.99

Tabla 1. Análisis químico de la montmorilonita, proporcionado por Nanocor.

Propiedades físicas de montmorilonita	
CEC (meq/100g) \pm 10%	120
pH	9-10
Gravedad Específica (g/cm ³)	2.6
Tamaño promedio de partícula (micras)	16-22
Máxima humedad (%)	12

Tabla 2. Propiedades de la montmorilonita, proporcionadas por Nanocor.

Análisis químico de moscovita C 4000	
Compuesto	% en peso
SiO ₂	49.5
Al ₂ O ₃	32.5
K ₂ O	8.5
Fe ₂ O ₃	2.3
CaO	0.5
MgO	0.7
TiO ₂	0.6
Na ₂ O	0.4
P	<0.01
S	<0.01
Pérdida por ignición	4.2

Tabla 3. Análisis químico de moscovita C 4000, proporcionado por Koprino S.A. de C.V.

Propiedades físicas de moscovita C 4000	
Tamaño de partícula promedio, (micras)	17
Proporción dimensional	6
Área de superficie BET (m ² /g)	6.3
Color (Hunter valor L)	83
Sílice libre respirable (%)	<3
Absorción de aceite (método de espátula)	46
Humedad, perdida por secado (%)	0.5
pH	7.9
Gravedad Específica (g/cm ³)	2.82
Dureza, mohs	2.5
Índice de refracción	1.58
Constante dieléctrica	7.5

Tabla 4. Propiedades físicas típicas de la moscovita C 4000, proporcionadas por Koprino S.A. de C.V.

Composición de bentonita		
Fase	Proporción	Composición
Montmorilonita cálcica	24.2%	$\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cuarzo	15.6%	SiO_2 Hexagonal
Calcita	19.8%	CaCO_3
Cristobalita	4.0%	SiO_2 Tetragonal
Albita	12.0%	$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$
Moscovita	19.8%	$(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Clinoptilolita	4.6%	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5. Composición de bentonita, obtenida por difracción de rayos X.

Los agentes intercalantes utilizados fueron etanol anhidro, butanol, octanol y tetradecanol comprados directamente a Sigma-Aldrich, además de almidón de maíz comprado en Droguería Cosmopolita, S.A. El polímero empleado fue poli (tereftalato de etileno) virgen, proporcionado por Desarrollo Tecnológico Láser, con una temperatura de transición vítrea de 71.1°C y una temperatura de fusión de 231.3°C. Las propiedades físicas de los agentes intercalantes se muestran en la tabla 6.

Propiedades físicas de los agentes intercalantes			
Intercalante	T_{fusión} (°C)	T_{ebullición} (°C)	$\rho^{25^\circ\text{C}}$ (g/cm³)
Etanol	-114	78	0.789
Butanol	-90	116-118	0.810
Octanol	-15	196	0.827
Tetradecanol	35-39	289	0.823
Almidón	T _{descompsición} 290 °C		1.390

Tabla 6. Propiedades físicas de los agentes intercalantes.

Proceso de intercalación de las arcillas

Se secó cada una de las arcillas a 180°C por 2 horas con el objeto de evitar que existan moléculas de agua. Las moléculas de agua pueden impedir que haya interacción de los alcoholes poco polares con la arcilla. También la presencia de agua durante la extrusión propicia la degradación del polímero, como se mencionó anteriormente.

Las muestras de cada una de las arcillas, bentonita, moscovita y montmorilonita con alcoholes fueron preparadas como se describe a continuación.

Para determinar el efecto del etanol en la distancia interlaminar de las arcillas, se pesó una muestra de 2.5 g de cada una de las tres arcillas, se les agregaron 20 mL de etanol y se mantuvieron en agitación por 2 horas. Luego se dejaron sedimentar y se decantó el exceso de etanol para hacer el análisis por rayos X.

Posteriormente, para ver el efecto de los otros tres alcoholes en la distancia interlaminar de las arcillas, se pesaron tres muestras de 2.5 gramos de cada una de las arcillas, a las cuales se les agregaron 20 mL de etanol y se mantuvieron en agitación por 2 horas. Luego se les adicionó, 10 mL de butanol, 10 mL de octanol y 5 mL de tetradecanol respectivamente. Se agitó por 2 horas, para luego evaporar el etanol a 80 °C. Se dejaron enfriar las muestras y se decantó el excedente de alcohol, para hacer el análisis por rayos X.

La adición de etanol se hizo porque este es miscible con los demás alcoholes y moja la arcilla fácilmente, mientras que los demás alcoholes no tienen esta capacidad de mojado con la arcilla y por tanto no existe un contacto íntimo, además de que estos son miscibles en el mismo etanol.

Para preparar las muestras de cada una de las arcillas con almidón se pesaron 2.5 gramos de estas, se les agregó una suspensión de 1 g de almidón en 60 mL de agua y se dejó en agitación por 2 horas. Luego se evaporó la mayor cantidad de agua posible en una parilla de calentamiento y posteriormente secó en la estufa a 180 °C por 2 horas. Una vez seca se molió en un mortero de ágata para hacer análisis por rayos X.

Muestra	Arcilla	Etanol	Butanol	Octanol	Tetradecanol
1	2.5g	20mL	10mL	---	---
2	2.5g	20mL	---	10mL	---
3	2.5g	20mL	---	---	5mL
4	2.5g	20mL	---	---	---
5	2.5g	Suspensión 1g almidón/60mL agua			

Tabla 7. Cantidades utilizadas para la modificación de cada arcilla.

De estas pruebas se seleccionó el etanol como agente intercalante por ser el que expande a mayor distancia el espacio interlaminar y además se eliminó el uso de moscovita por no presentar modificación alguna.

Cantidad mínima de alcohol para la expansión

A continuación se hicieron pruebas para determinar la cantidad mínima de alcohol necesaria para lograr la mayor expansión del espacio interlaminar y no tener excesos de etanol que pudieran afectar durante el proceso de extrusión.

La preparación de las muestras de cada una de las dos arcillas restantes, bentonita y montmorilonita con etanol se describe a continuación.

Se pesaron 2.5 g de cada arcilla para cada muestra a preparar, en total 3 muestras de montmorilonita y 3 de bentonita. Para cada arcilla se le agregaron a las 3 muestras 1, 3 y 5 mL de etanol respectivamente y se pusieron en agitación por 2 horas manteniendo tapado el vaso de precipitados para evitar la evaporación. En el caso de las muestras con 1mL de etanol, se hizo la agitación de forma manual con espátula, pues la arcilla absorbió todo el alcohol y no fue posible mezclar con agitación magnética.

Muestra	Arcilla	Etanol
1	2.5g	1mL
2	2.5g	3mL
3	2.5g	5mL

Tabla 8. Cantidades utilizadas para determinar el mínimo del etanol para la expansión de la arcilla.

Terminada la agitación se decantó el excedente de etanol, si lo había, para poder preparar las muestras para el análisis por difracción de rayos X.

Preparación del nanocompuesto polimérico con PET

Se mezcló el polímero con arcilla montmorilonita en un extrusor Haake Fisons Rheocord 90. Se calentó el extrusor a temperaturas de 260, 270, 275 y 260 °C, correspondientes a cada una de las resistencias a lo largo del husillo.

Se prepararon 700g de cada una de las mezclas al 3%, 5%, 7% y 10% de arcilla sin modificar con PET, y arcilla modificada con PET. Para cada mezcla se agregó la cantidad de PET y arcilla correspondiente dentro de una bolsa de plástico y se agitó hasta obtener una consistencia homogénea según la siguiente descripción:

- Para una mezcla de 3% arcilla modificada y 97% PET: 679 gramos de PET + 42 gramos de una mezcla montmorilonita etanol 1:1 en peso, considerando que los 21 gramos sobrantes de etanol se evaporarán durante el proceso.
- Para una mezcla de 3% arcilla y 97% PET: 679 gramos de PET + 21 gramos de montmorilonita seca.

Para fines prácticos, las muestras se nombrarán de la siguiente forma: PET 100% al polímero procesado sin arcilla; PET/MMT seguido de un porcentaje, al polímero procesado con dicha proporción de arcilla sin modificar; y PET/MMT/EtOH seguido de un porcentaje, al polímero procesado con tal proporción de arcilla modificada.

Para todas las mezclas se agregaron las siguientes cantidades de arcilla y PET:

Muestra	PET	Arcilla sin modificar	Arcilla modificada
PET 100%	700g	-----	-----
PET/MMT 3%	679g	21g	-----
PET/MMT 5%	665g	35g	-----
PET/MMT 7%	651g	49g	-----
PET/MMT 10%	630g	70g	-----
PET/MMT/ETOH 3%	679g	-----	42g
PET/MMT/ETOH 5%	665g	-----	70g
PET/MMT/ETOH 7%	651g	-----	98g
PET/MMT/ETOH 10%	630g	-----	140g

Tabla 9. Cantidades utilizadas para la preparación de mezclas para extrusión.

En la tabla anterior se puede observar que cada una de las masas de la columna de arcilla modificada, sumada a su correspondiente masa de PET, excede los 700 gramos de la muestra. Este excedente corresponde al etanol utilizado para intercalar la arcilla, el cual se evaporará durante el proceso.

El polímero fue extrudido en forma de fibra con grosor variable, a una velocidad de giro del husillo de 60 revoluciones por minuto, se recibió en un baño de agua a temperatura ambiente. Posteriormente se trituró y se dejó secar 8 horas a 120°C, para procesarlo por inyección y hacer las probetas para pruebas mecánicas.

Preparación de las muestras para pruebas mecánicas

Una vez secas las mezclas de polímero se moldearon, con las medidas establecidas por la ASTM, por medio de una inyectora DEMAG NC4 a temperaturas de 250, 270, 265 y 260 °C correspondientes a las resistencias asociadas al tornillo de inyección, desde la entrada hasta la salida del polímero con un tiempo de enfriamiento de 30 segundos. Una vez obtenidas las probetas, se metieron en agua para terminar de enfriarlas.

En este trabajo, las probetas se inyectaron de acuerdo a la norma ASTM D-638, y tienen las siguientes características:

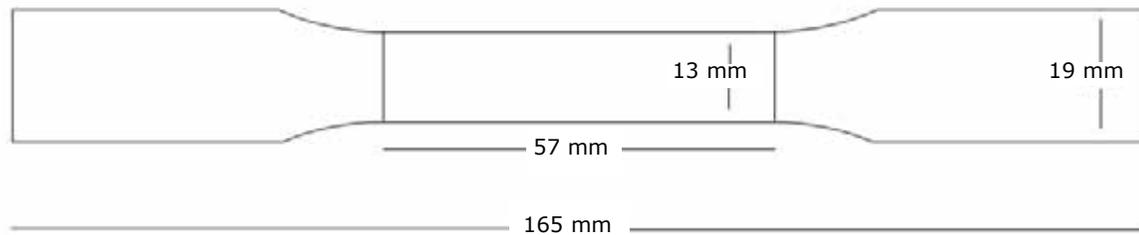


Figura 21. Probetas para pruebas de resistencia a la tracción, según la norma ASTM D-638 [34].

Preparación de muestras para difracción de rayos X

Las muestras para hacer las pruebas de difracción de rayos X de arcillas puras y arcillas con almidón, se prepararon por el método de difracción en polvos. Se toma una pequeña cantidad de polvo de la muestra, se coloca sobre el portamuestras y se presiona de forma que quede una superficie uniforme. Los portamuestras utilizados son de vidrio con un diámetro de 5 cm y con una cavidad rectangular para la muestra de 2 x 2.5 cm y aproximadamente 2 mm de profundidad.

Las muestras de las arcillas mezcladas con los alcoholes eran pastas uniformes. Estas pastas se colocaron en el portamuestras. Adentro de la cavidad del portamuestras la superficie externa de las pastas era plana. Para lograr esto, es necesario decantar el exceso de intercalante para conseguir una consistencia pastosa y que la muestra no fluya en el portamuestra del equipo de rayos X.

Por último, las muestras del polímero mezclado con las arcillas para difracción de rayos X se obtuvieron de las probetas de pruebas mecánicas procesadas por inyección. Se cortaron pedazos del cuello de las probetas con una longitud aproximada de 2cm y se colocaron en los portamuestras del equipo de rayos X con un adhesivo.

Caracterización por difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro Siemens modelo D5000 con filamento de cobre y longitud de onda (λ) de 0.154 nm como el que se muestra en la figura 19. Se usaron dos programas de difracción, uno de 2 a 40 grados y otro de 2 a 15 grados, con un cambio de inclinación del haz respecto a la muestra de 2°/min.



Figura 22. Difractómetro de rayos X Siemens D5000. [39]

Pruebas de resistencia a la tracción

Se empleó una máquina de pruebas mecánicas universal marca Instron R5500. Las probetas con las medidas especificadas por la norma ASTM D-638 se colocan sujetas por sus extremos en las mordazas de la máquina. Se aplicó una deformación hasta la ruptura de la probeta. Se utilizaron cinco probetas por mezcla de polímero. Los resultados de módulo de elasticidad y tensión en la carga máxima se obtienen directamente del programa de la computadora.

Propiedades Térmicas

Se realizaron los análisis de calorimetría diferencial de barrido y análisis térmico gravimétrico en un analizador térmico marca TA INSTRUMENTS, modelo SDT Q600 con una resolución de 0.001 °C y una precisión de $\pm 2\%$. Se calentó desde 25°C hasta 600°C, a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras utilizadas para estas pruebas fueron obtenidas de la parte cristalina de las probetas rotas en pruebas mecánicas; además de muestras tomadas de los bordes amorfos que se formaron alrededor de las probetas al inyectar las mezclas.

4. Resultados y Análisis

Modificación de arcillas

Las figuras 24 y 25, muestran los resultados de difracción de rayos X, donde se puede observar que con todos los alcoholes se logró una intercalación tanto en montmorilonita como en bentonita, mientras que en la figura 23 se aprecia que en la moscovita no se logró expandir el espacio interlaminar. En el caso de la montmorilonita, la mayor expansión alcanzada fué con etanol (16.69 Å) y la menor con almidón (11.89 Å), que aun así son mayores a la distancia entre las láminas de la arcilla pura y seca (9.85 Å). Para la bentonita, los resultados son análogos, logrando la mayor expansión con etanol (16.83 Å) y la menor con butanol (13.85 Å), en comparación a los 11.37 Å de la arcilla hidratada. Esta comparación se hizo con bentonita hidratada y no con bentonita seca debido a que en los análisis realizados a la bentonita seca no se observa un pico característico del espacio interlaminar. El dato del espacio interlaminar de la bentonita hidratada se obtuvo de la base de datos del aparato de difracción de rayos X.

En las figuras 26 y 27 se muestran los difractogramas del tetradecanol y el almidón puros, con el fin de diferenciar entre las señales características de las arcillas y las señales de estos compuestos en las muestras preparadas con los mismos.

Arcilla	2θ	d ₀₀₁ (Å)
MCV - seca	8.84	9.99
MCV - etanol	8.78	10.05
MCV - butanol	8.82	10.01
MCV - octanol	8.80	10.03
MCV - tetradecanol	8.93	9.88
MCV - almidón	8.93	9.88

Tabla 10.- Distancias interlaminares de la moscovita con diferentes intercalantes.

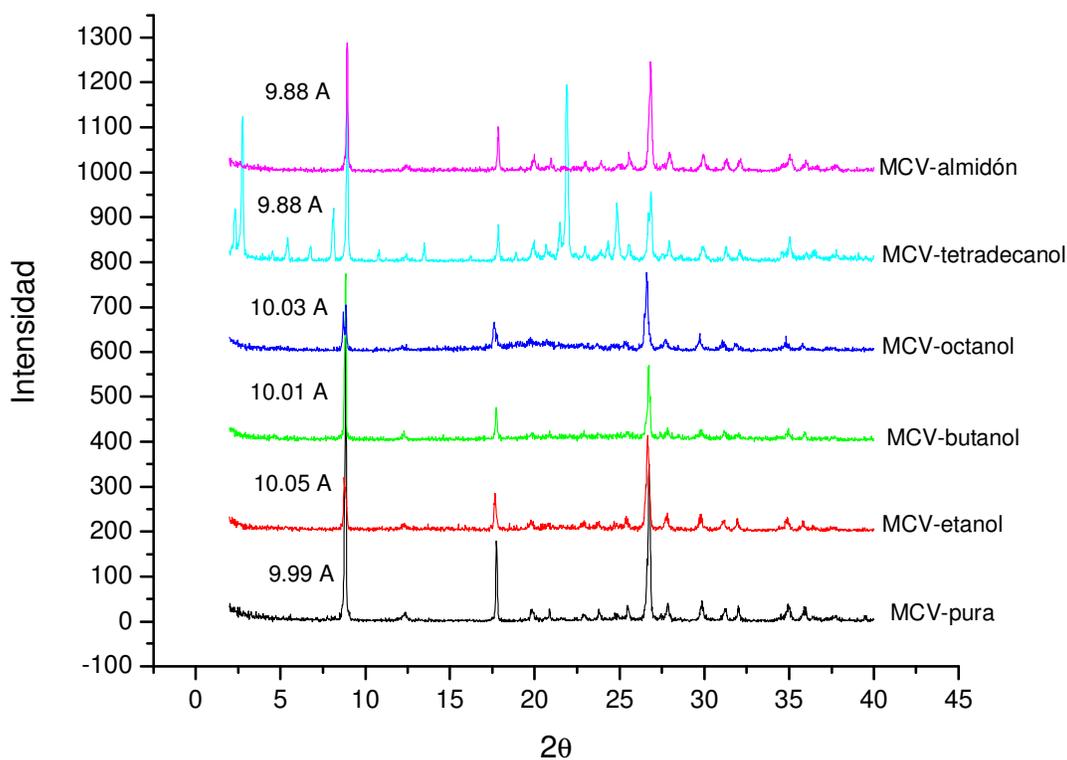


Figura 23.- Difractogramas de moscovita con diferentes intercalantes.

Arcilla	2 θ	d ₀₀₁ (Å)
MMT - seca	8.96	9.85
MMT - etanol	5.28	16.69
MMT - butanol	6.44	13.69
MMT - octanol	6.37	13.84
MMT - tetradecanol	6.64	13.29
MMT - almidón	7.42	11.89

Tabla 11.- Distancias interlaminares de la montmorilonita con diferentes intercalantes.

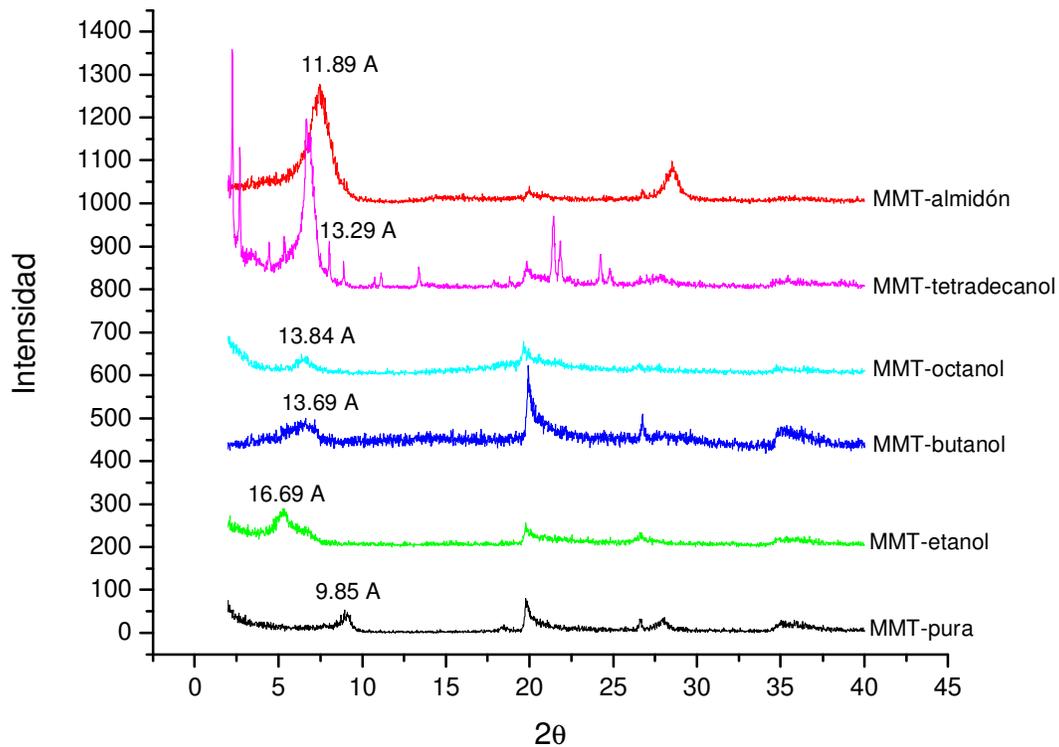


Figura 24.- Difractogramas de montmorilonita con diferentes intercalantes.

Arcilla	2θ	d ₀₀₁ (Å)
BNT- hidratada	7.76	11.37
BNT – etanol	5.24	16.83
BNT – butanol	6.37	13.85
BNT – octanol	5.94	14.85
BNT – tetradecanol	6.33	13.94
BNT – almidón	6.10	14.47

Tabla 12.- Distancias interlaminares de la bentonita con diferentes intercalantes.

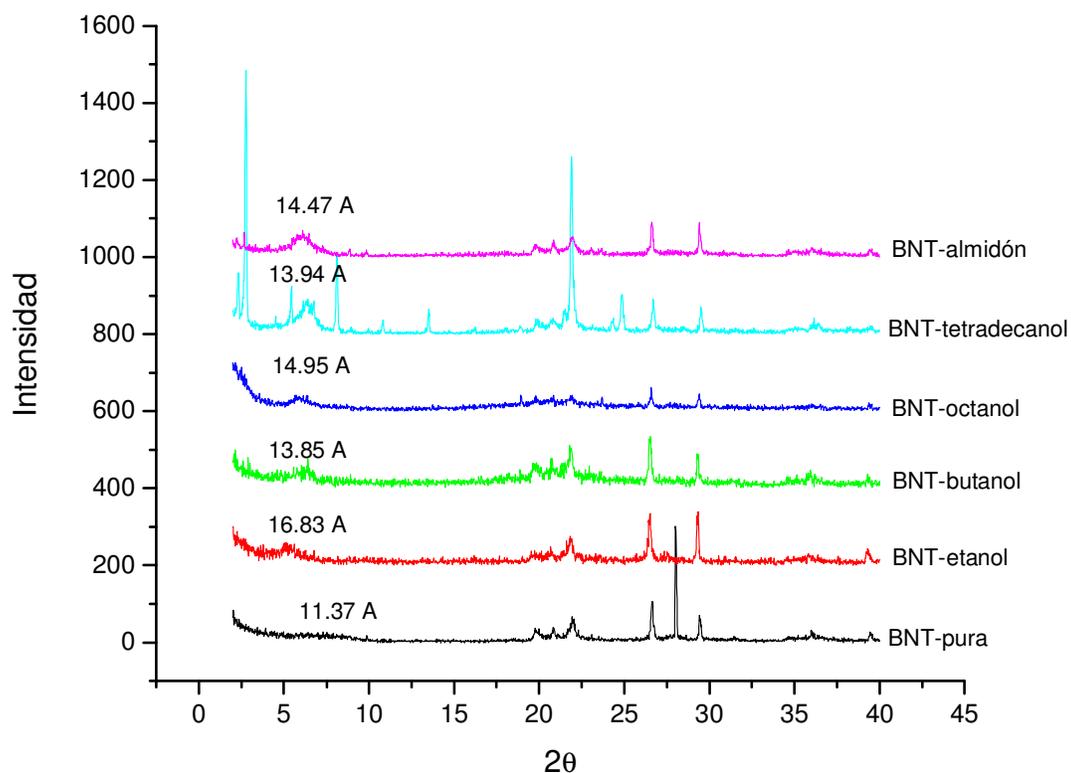


Figura 25.- Difractogramas de bentonita con diferentes intercalantes.

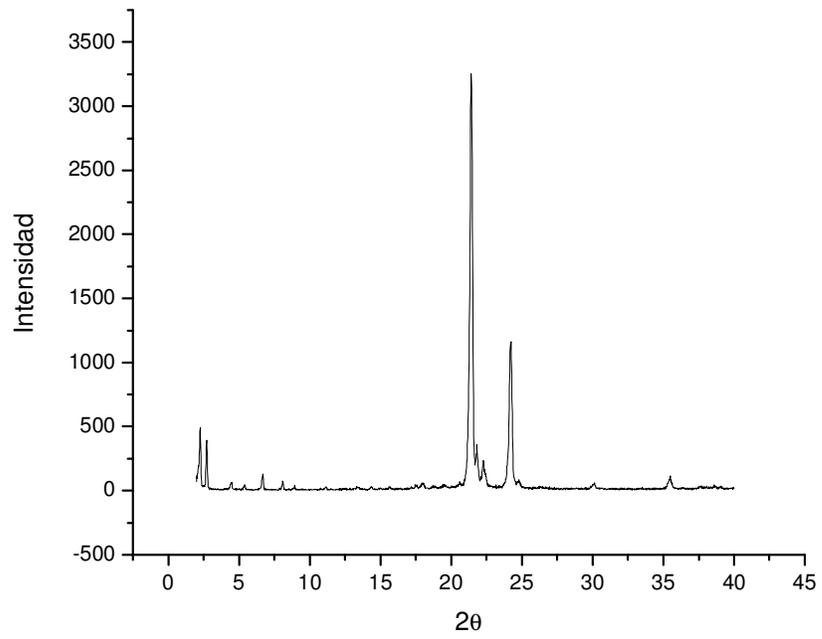


Figura 26. Difractograma de tetradecanol.

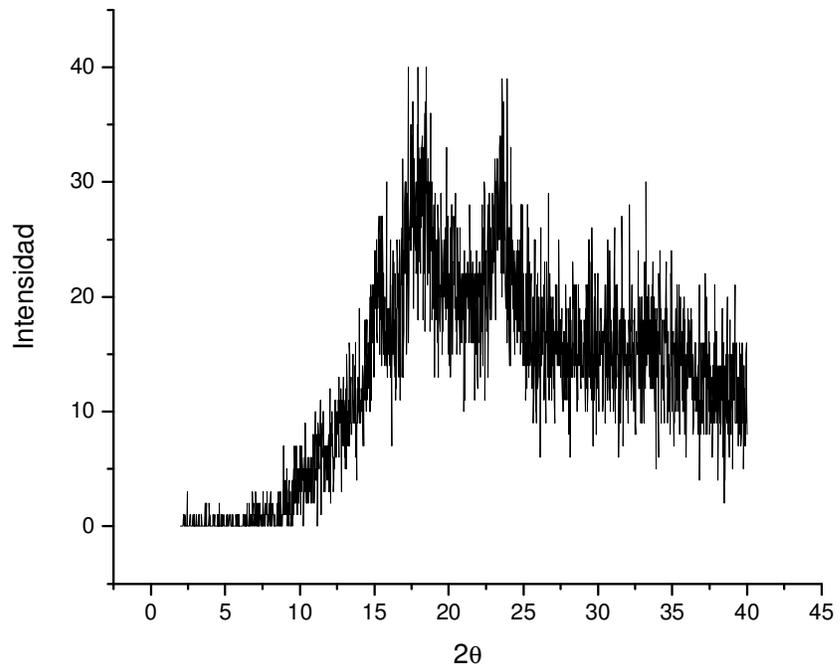


Figura 27. Difractograma de almidón.

La moscovita, que se encuentra dentro del grupo de las micas, tiene una carga residual mucho mayor que en el caso de las esmectitas, por lo cual es más difícil separar las láminas, sobre todo en este caso que se utilizan alcoholes, cuya interacción con la arcilla es debido a la polaridad de las moléculas y no por intercambio iónico, que lograría compensar la carga de la arcilla y así permitir una expansión. Además, en la figura 2 se observa que la estructura de las micas es una amplia lámina, por tanto, es más difícil de separar de las demás láminas, a diferencia de la estructura tipo bentonita, que sólo presenta unas pocas unidades tetraédricas por lámina.

Para la montmorilonita y bentonita, la carga residual es menor que en la moscovita, permitiendo así una clara intercalación de las moléculas de alcohol. Se esperaría que los alcoholes de cadena más larga fueran los que abrieran más el espacio entre las láminas, como ocurre con las aminas [25], pero los resultados muestran lo contrario. Se propone que esta situación se deba a que la molécula de etanol, que es la que más expande la distancia interlaminar, tiene un momento dipolar mayor en comparación a los alcoholes de cadena larga, lo cual permite una mayor interacción de los dos extremos de la molécula y los oxígenos de la estructura de la arcillas, así se presume que el etanol entra de forma vertical en las galerías de la arcilla, mientras que los demás alcoholes, al tener menor momento dipolar y por tanto menor interacción, podrían entrar horizontales e incluso entrar sólo la porción hidroxilada de la molécula. En el caso del almidón, que es un polímero de glucosa, muy probablemente su poca capacidad de expansión del espacio interlaminar de la arcilla se deba a su condición de macromolécula, que por su tamaño le es más difícil entrar en dicho espacio.

En las figuras 28 y 29 se muestra una representación de la intercalación de los alcoholes, según su tamaño, dentro del espacio interlaminar.

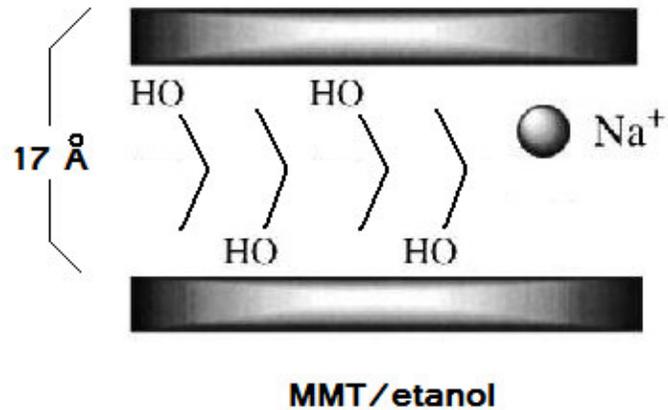


Figura 28. Propuesta de intercalación del etanol entre las láminas de montmorilonita.

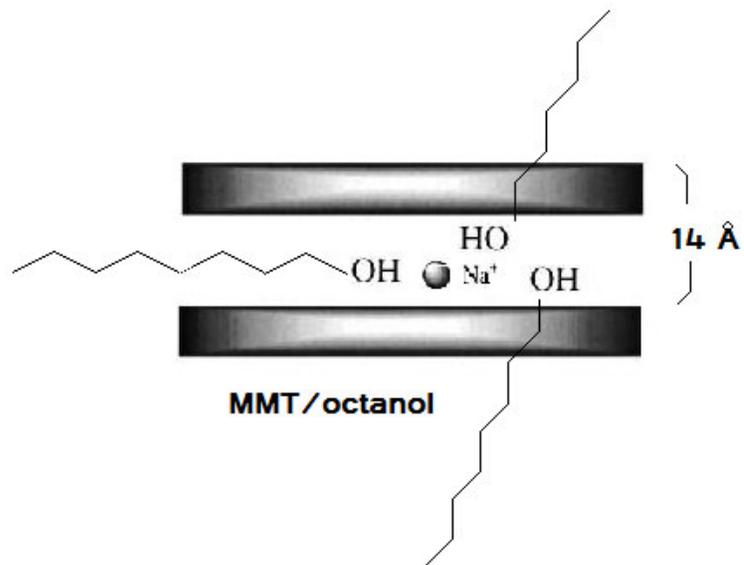


Figura 29. Propuesta de intercalación del octanol entre las láminas de montmorilonita

Basándose en estos resultados, se seleccionó el etanol como el agente intercalante adecuado para la mezcla de la arcilla con el polímero, al ser este alcohol el que expande en mayor proporción las galerías.

Se hicieron mezclas de arcilla y etanol para encontrar la cantidad óptima de alcohol que logre la mayor apertura interlaminar. Se varió la cantidad de este último y se mezcló con 2.5 gramos de arcilla en cada caso. Se observó que desde 1mL de etanol logra expandir el espacio interlaminar a 16.46 Å para montmorilonita y 16.83 Å para bentonita.

Cantidad de etanol	d₀₀₁ MMT (Å)	d₀₀₁ BNT (Å)
Sin etanol	9.85	11.37
1mL	16.46	16.83
3mL	16.35	17.08
5mL	16.95	17.21

Tabla 13.- Distancias interlaminares en función de la cantidad de etanol agregada.

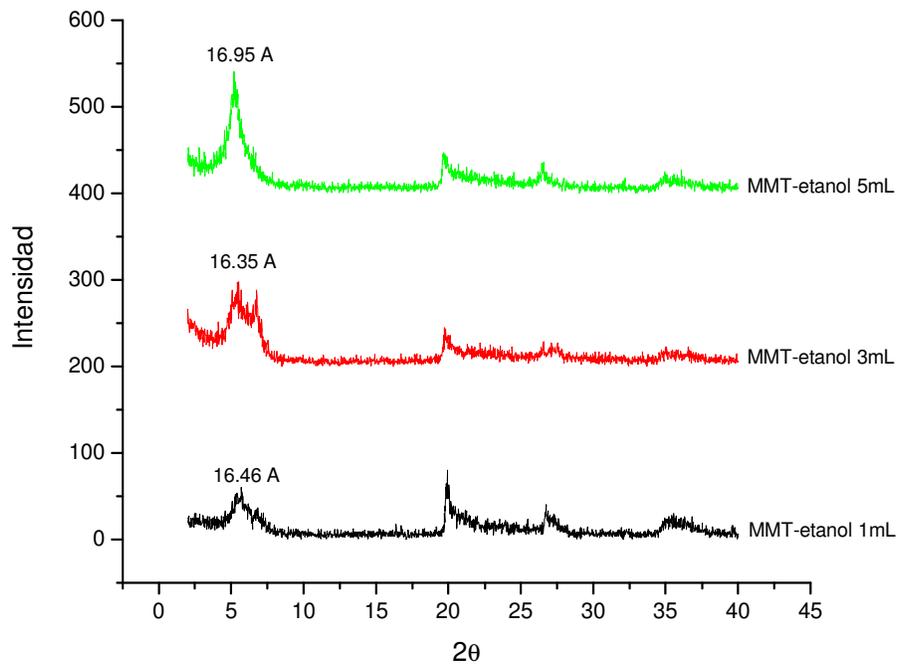


Figura 30. Difractogramas de montmorilonita con distintas cantidades de etanol.

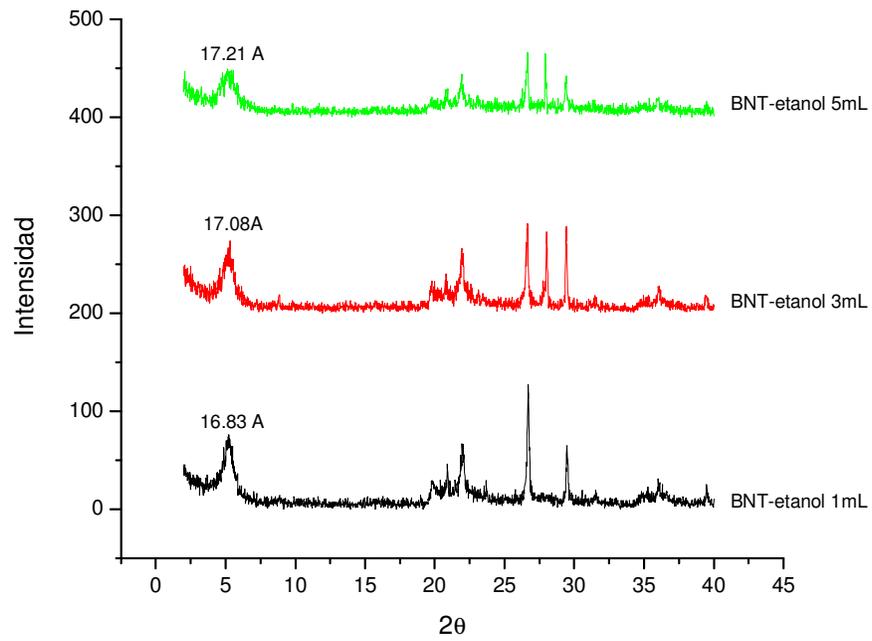


Figura 31. Difractogramas de bentonita con distintas cantidades de etanol.

Se seleccionó como la cantidad adecuada de etanol 3mL, que corresponde a una proporción 1:1 en peso de arcilla-etanol, puesto que con 1mL es difícil de manipular la arcilla para evitar que se evapore el etanol, mientras que con 5mL, a pesar de que se nota un espacio interlaminar mayor, la diferencia es de un par de décimas de angstrom y el exceso de etanol es notable.

Los resultados del espacio interlaminar de la arcilla en las mezclas con el PET extrudidas e inyectadas se observan en la tabla 14. De acuerdo a estas distancias, se puede afirmar que hubo intercalación del polímero entre las láminas de arcilla, aunque no se nota una diferencia relevante entre las distancias de la arcilla sola y la modificada. Además, el espacio entre las láminas es en promedio tres angstroms menor que el logrado con el etanol, lo cual sugiere que sólo se intercala una cadena del polímero, esto es, las cadenas se intercalan juntas en un mismo plano, pero no una encima de otra debido al espacio disponible.

Mezcla	2θ	d₀₀₁ (Å)
PET 100%*	-----	-----
PET/MMT 3%	6.76	13.05
PET/MMT 5%	5.98	14.75
PET/MMT 7%	6.11	14.45
PET/MMT 10%	7.29	12.11
PET/MMT/ETOH 3%	5.92	14.91
PET/MMT/ETOH 5%	5.96	14.81
PET/MMT/ETOH 7%	6.01	14.67
PET/MMT/ETOH 10%	6.25	14.11

Tabla 14. Distancias interlaminares de la montmorilonita dentro del nanocompuesto.

* No hay un valor de 2θ para PET 100% debido a que la prueba se hizo de 2 a 15 grados, donde están las señales características de la arcilla y no las del PET.

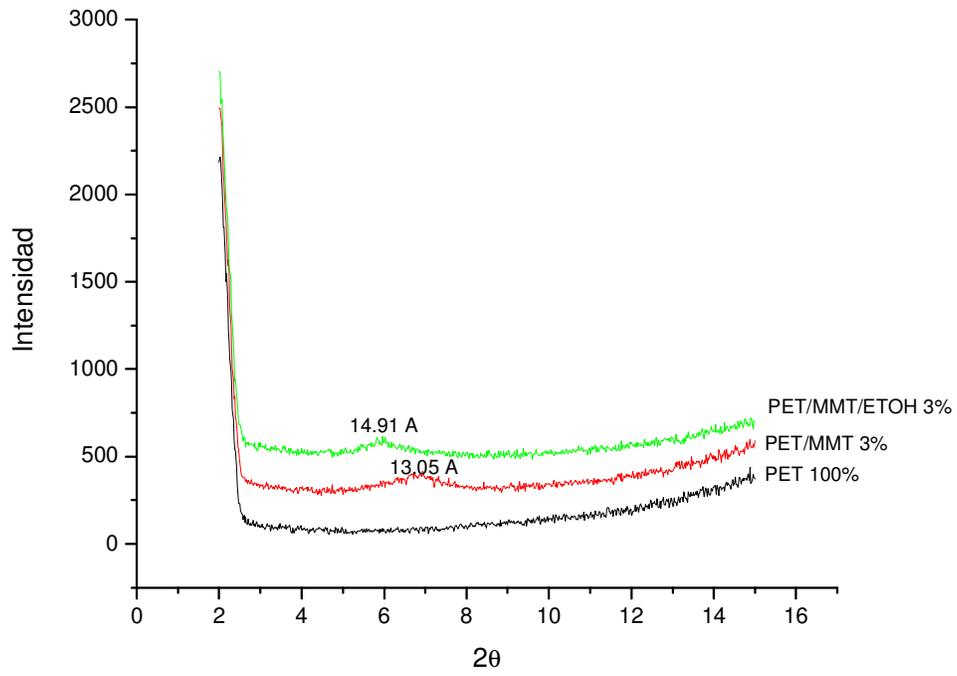


Figura 32. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 3%.

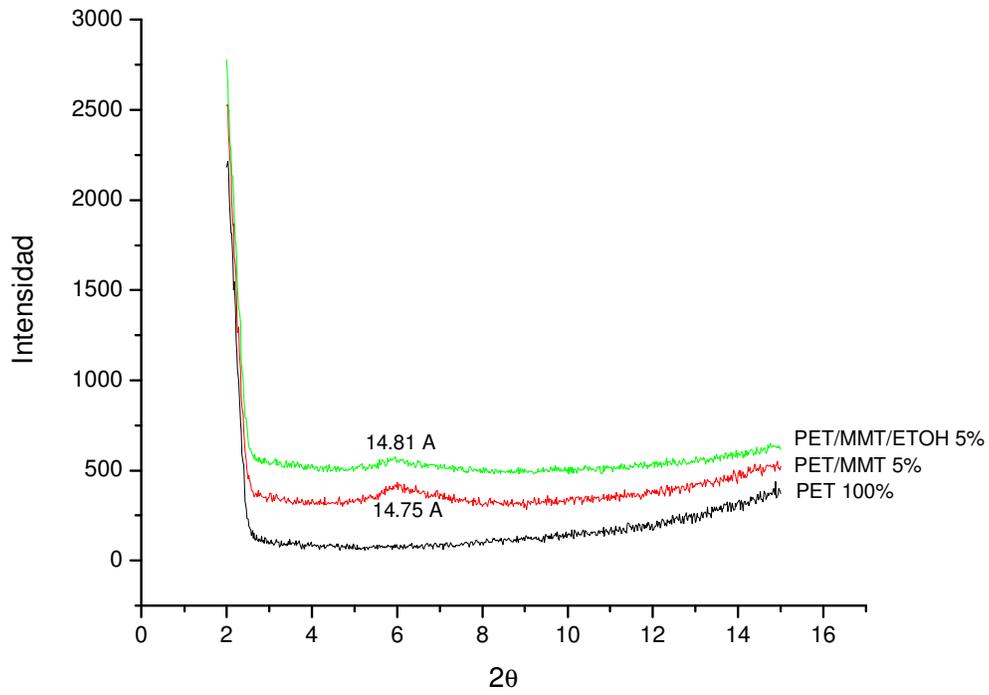


Figura 33. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 5%.

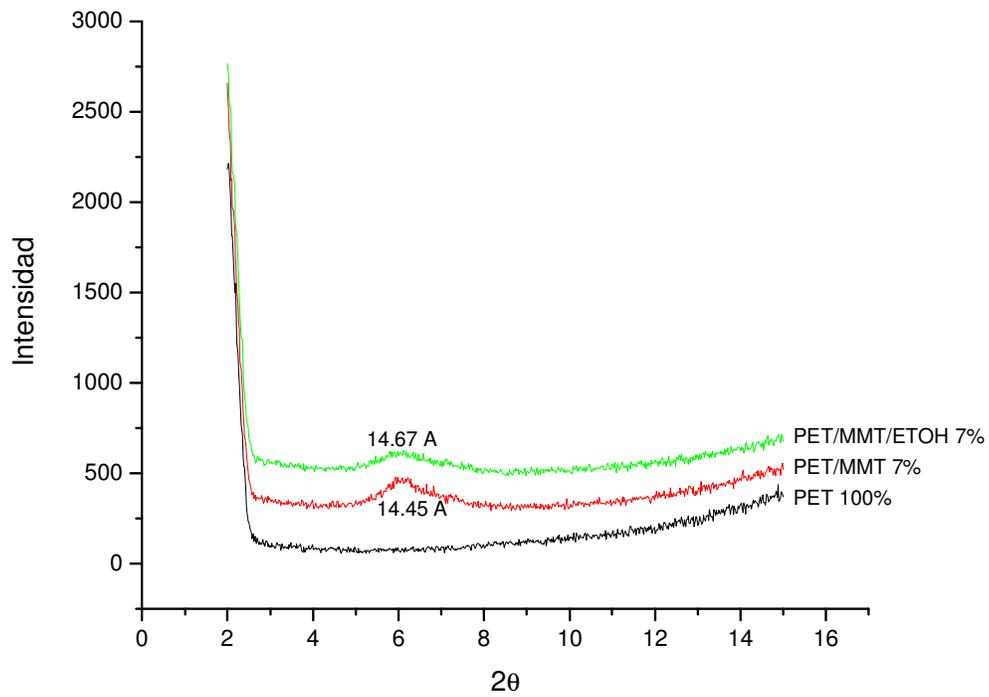


Figura 34. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 7%.

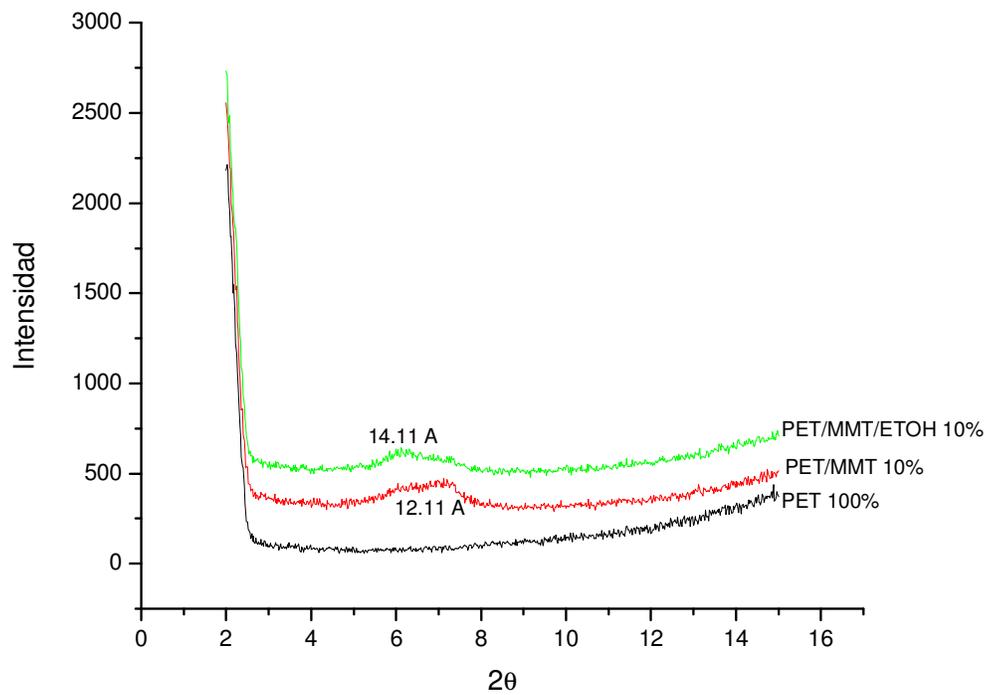


Figura 35. Difractogramas de mezclas de PET y MMT al 10%.

Pruebas mecánicas

En la figura 36 se observa como con un pequeño porcentaje de arcilla disminuye el módulo elástico del polímero de 802 MPa hasta 550 MPa, pero conforme se va aumentando la proporción de arcilla hasta el 10%, se logra un aumento del módulo hasta 885 MPa, equivalente al 10.37% del valor inicial del módulo.

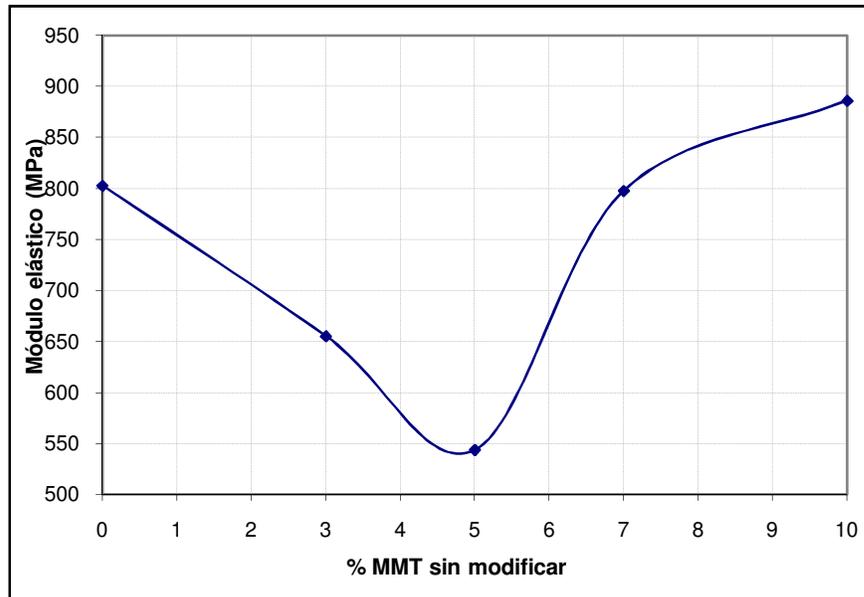


Figura 36. Módulo elástico del PET en función de la concentración de montmorilonita sin modificar.

En la figura 37 se observa que con un 5% de arcilla previamente modificada se logra un aumento del módulo elástico de 800 MPa hasta 845 MPa, equivalente a 5.3% de aumento.

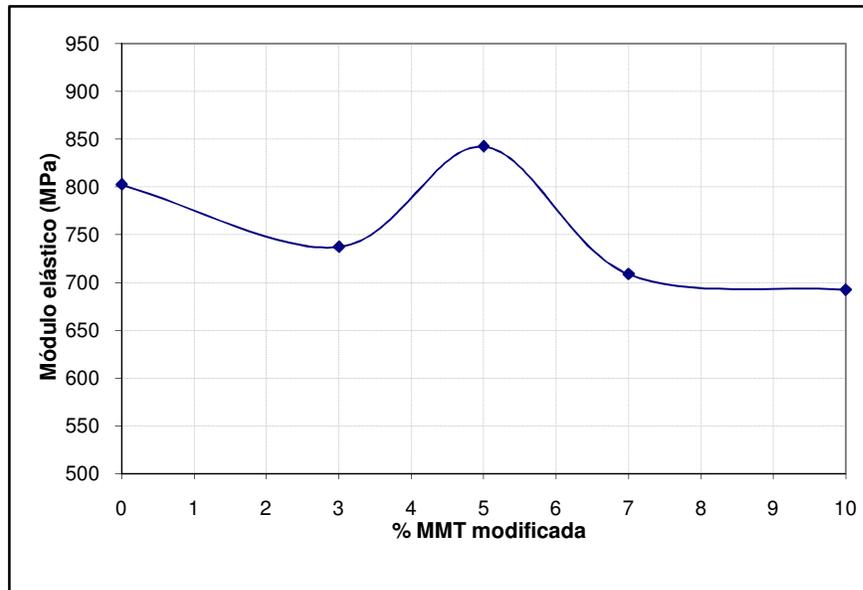


Figura 37. Módulo elástico del PET en función de la concentración de montmorilonita modificada.

En la figura 38 se ve como con un 3% de arcilla sin modificar se aumenta la tensión en la carga máxima de 41.22 a 43 MPa, equivalente a un 4.13% de aumento, pero a partir de este punto, esta tensión disminuye hasta 16.54 MPa, esto es, 59.87%.

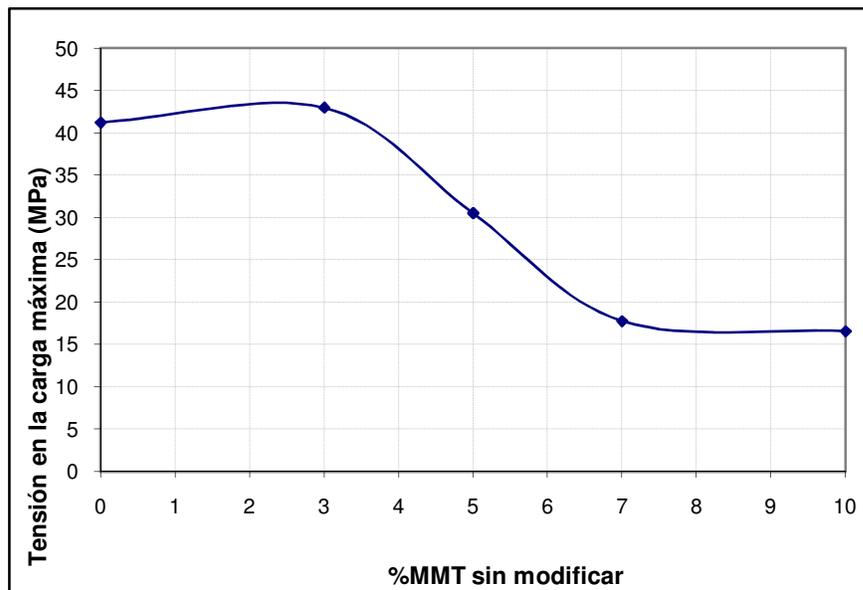


Figura 38. Tensión en la carga máxima del PET en función de la concentración de montmorilonita sin modificar.

En la figura 39 se aprecia una disminución drástica de la tensión en la carga máxima de 41.22 a 24.59 MPa, proporcional a 40.35%, para las muestras con 3% de arcilla modificada y continua disminuyendo y hasta 18.08 MPa para el polímero con 10% de arcilla modificada, teniendo finalmente una disminución del 56.13% en la tensión.

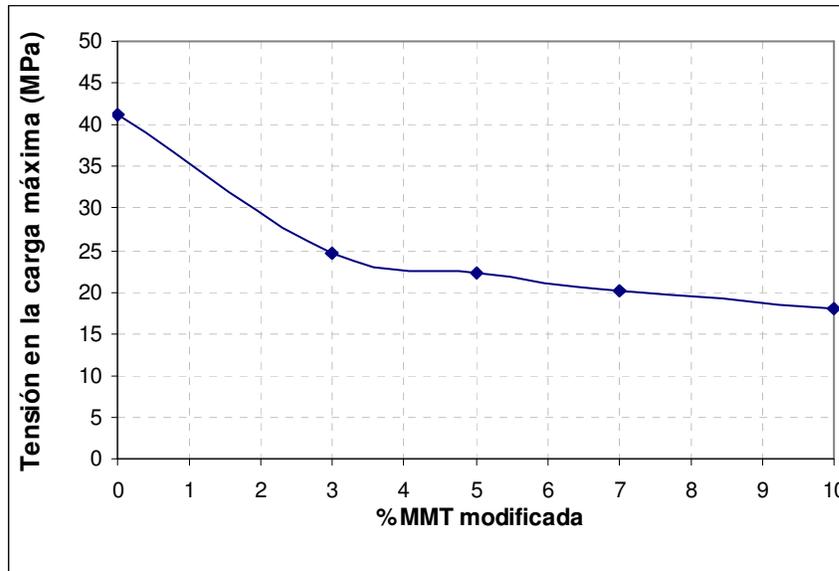


Figura 39. Tensión en la carga máxima del PET en función de la concentración de arcilla modificada.

Como consecuencia de las condiciones del proceso de inyección, las propiedades mecánicas se encuentran en competencia con la cristalización del polímero, dado que la arcilla resultó ser un agente nucleante muy efectivo para la cristalización del PET, a tal grado que aumentó la fragilidad del polímero, lo cual se nota a simple vista, esto es, parte de las probetas se fracturaban más fácilmente con sólo caer del molde. Esto empezó a ser notable a concentraciones de 7% y 10% de arcilla sin modificar y en todas las concentraciones de arcilla modificada.

Se puede observar que el módulo elástico de las mezclas de polímero con arcilla sin modificar disminuye primero denotando una disminución en la rigidez del polímero y posteriormente dicho módulo aumenta denotando un incremento de rigidez; para el caso del polímero con arcilla modificada, se vuelve más rígido a una concentración de 5% de arcilla y luego pierde rigidez. Esta disminución del módulo elástico es un comportamiento opuesto al que se esperaba. Probablemente se debe a una mala dispersión de la arcilla dentro del polímero, lo cual provoca que éste se deforme más fácilmente.

Propiedades térmicas

En las figuras 40 y 41 se muestran los termogramas de TGA (en color verde) y de DSC (en color azul), de las muestras tomadas de los bordes de las probetas procesadas con 3% de arcilla modificada y sin modificar. Los diagramas del resto de las muestras, así como del polímero virgen se encuentran en el apéndice de éste trabajo.

Los datos obtenidos de los termogramas de TGA fueron la temperatura de inicio de descomposición (T_d). Se tomó como referencia una pérdida del 5% de la masa ($T_{d5\%}$) y la temperatura de descomposición al 10% de pérdida de masa ($T_{d10\%}$).

De los diagramas de DSC se tomaron los datos de temperatura de cristalización (T_c), que corresponde a la primera curva exotérmica del diagrama y la temperatura de fusión (T_f), que corresponde a la curva endotérmica que aparece luego de la curva de cristalización.

Sample: AM PET 3% MMT N2 SDT
Size: 4.2310 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET3pMMT_N2_SDT(30-07-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 30-Jul-2008 11:51
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

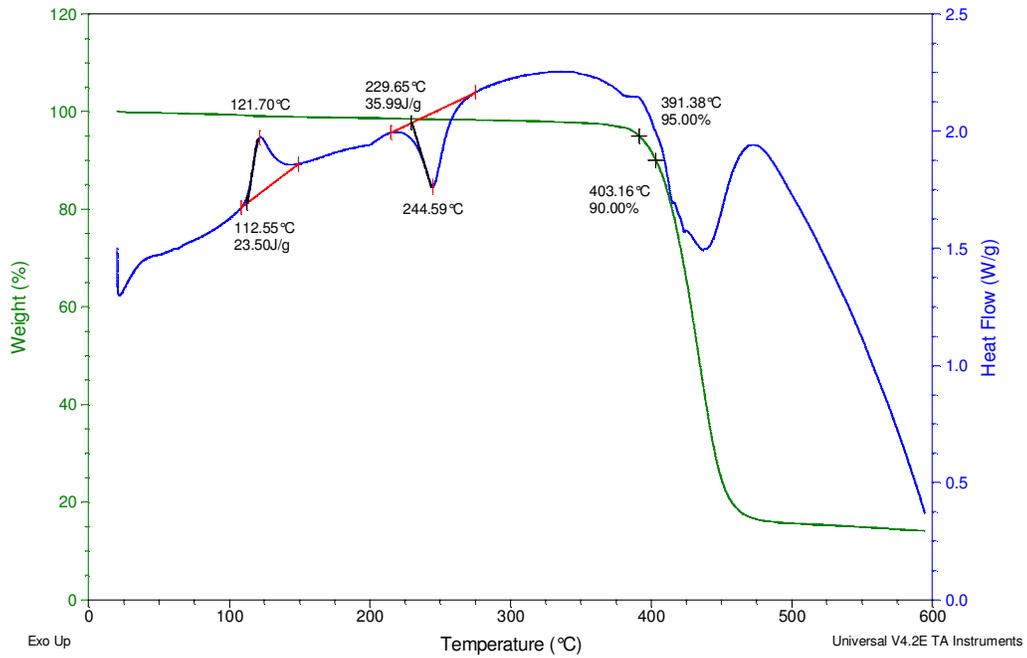


Figura 40. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 3%.

Sample: AM PET 3% MMT/EtOH N2 SDT
Size: 8.9310 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: AM_PET3pMMT-EtOH_N2_SDT(29-07-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 29-Jul-2008 11:49
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

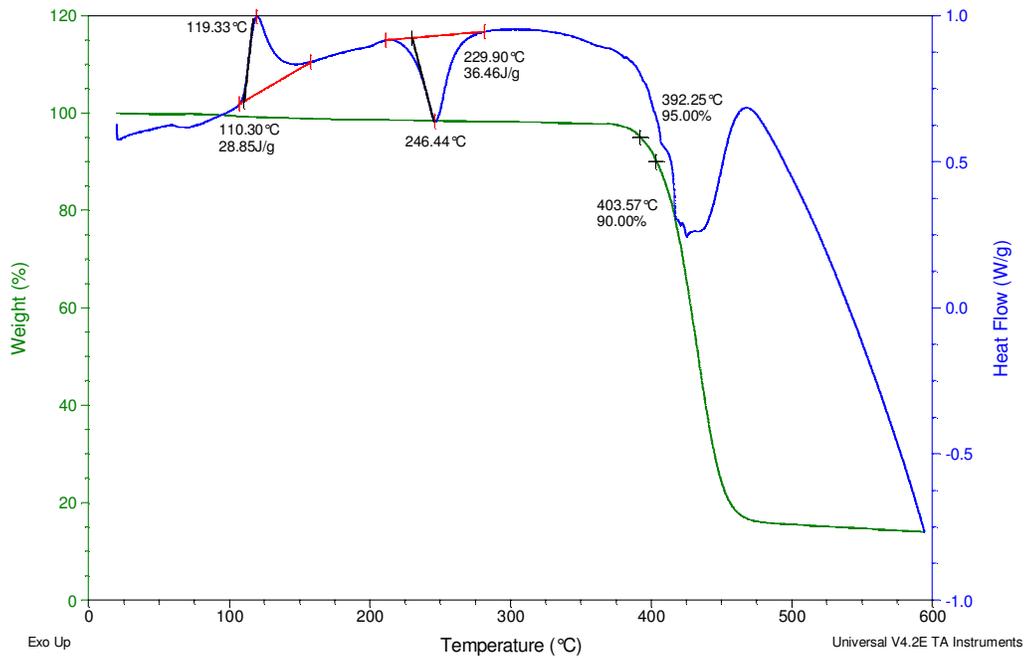


Figura 41. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 3%.

En la tabla 15 se muestra un resumen de los datos de temperatura de descomposición, cristalización y fusión de los nanocompuestos de PET.

Mezcla	T_{d5%} (°C)	T_{d10%} (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
PET virgen*	392.05	403.59	-----	231.36
PET 100%	383.05	399.53	121.11	244.87
PET/MMT 3%	391.38	403.16	121.70	244.59
PET/MMT 5%	385.97	399.32	121.35	244.96
PET/MMT 7%	375.64	399.59	118.92	245.56
PET/MMT 10%	383.11	401.11	119.89	245.81
PET/MMT/ETOH 3%	392.25	403.57	119.33	246.44
PET/MMT/ETOH 5%	387.84	401.03	120.16	245.42
PET/MMT/ETOH 7%	390.38	402.93	119.51	245.23
PET/MMT/ETOH 10%	382.95	399.56	118.38	246.11

Tabla 15. Resumen de resultados de propiedades térmicas de los nanocompuestos de PET.

En la tabla anterior se puede ver como una vez procesado el PET virgen sin nada de arcilla, disminuye su temperatura de descomposición en comparación con el mismo PET virgen de 392.05°C a 383.05°C en el inicio de la descomposición, y de 403.59°C a 399.53°C luego del 10% de pérdida de peso, esto debido a la ruptura de cadenas de polímero durante el procesamiento. Sin embargo, las mezclas de polímero con 3% de arcilla, tanto sola como modificada, muestran temperaturas de descomposición cercanas a las propias del PET virgen, siendo la mezcla con arcilla modificada la que más se acerca entre las dos. Esto habla de una mejora térmica en el material, ya que la temperatura de

* El valor de la temperatura de cristalización del PET virgen no se aprecia en el termograma de DSC debido a que el material no puede formar más cristales.

descomposición es similar que aquella en la cual el polímero no ha sido procesado y no existe ruptura de cadenas.

En el caso de las demás mezclas, las temperaturas de descomposición vuelven a disminuir en intervalos de 7 a 17 °C en $T_{d5\%}$ y de 2 a 4 °C en $T_{d10\%}$ para mezclas con arcilla sola, y de 2 a 10 °C en $T_{d5\%}$ y 1 a 4°C en $T_{d10\%}$ para mezclas con arcilla modificada, pero aún así, son las mezclas con arcilla modificada las que más se acercan a las propiedades del PET virgen.

En el caso de las temperaturas de cristalización, hay una disminución poco significativa para todos los nanocompuestos en general, aunque estas disminuciones indican que las muestras serán algo más susceptibles a cristalizar.

En las temperaturas de fusión se observa un aumento de 13.5 °C del PET al 100% con respecto al PET virgen, y a pesar de una disminución de 4 décimas en la T_f con 3% de arcilla sin modificar, empieza a presentarse un aumento de esta propiedad al aumentar la proporción de arcilla hasta llegar a 245.81 °C. Las mezclas con arcilla modificada no presentan un aumento proporcional de la T_f en función de la cantidad de arcilla, pero aún así se observa un mayor aumento de esta propiedad en comparación con las mezclas de arcilla sin modificar, esto es, hasta 246.44°C.

En las figuras 42 y 43 se muestran los diagramas de DCS (azul) y TGA (verde) de las muestras tomadas del cuello de las probetas fracturadas en pruebas mecánicas con 3% de arcilla modificada y sin modificar respectivamente. Los diagramas que complementan este conjunto de muestras se encuentran en el apéndice de este trabajo.

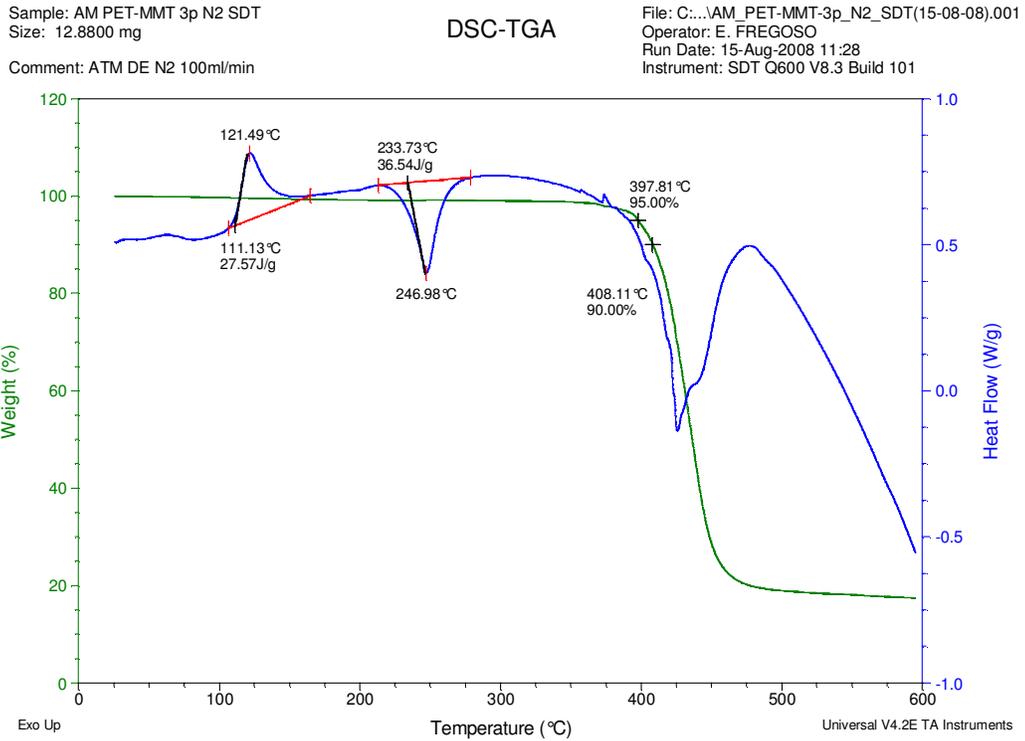


Figura 42. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 3%, semicristalino.

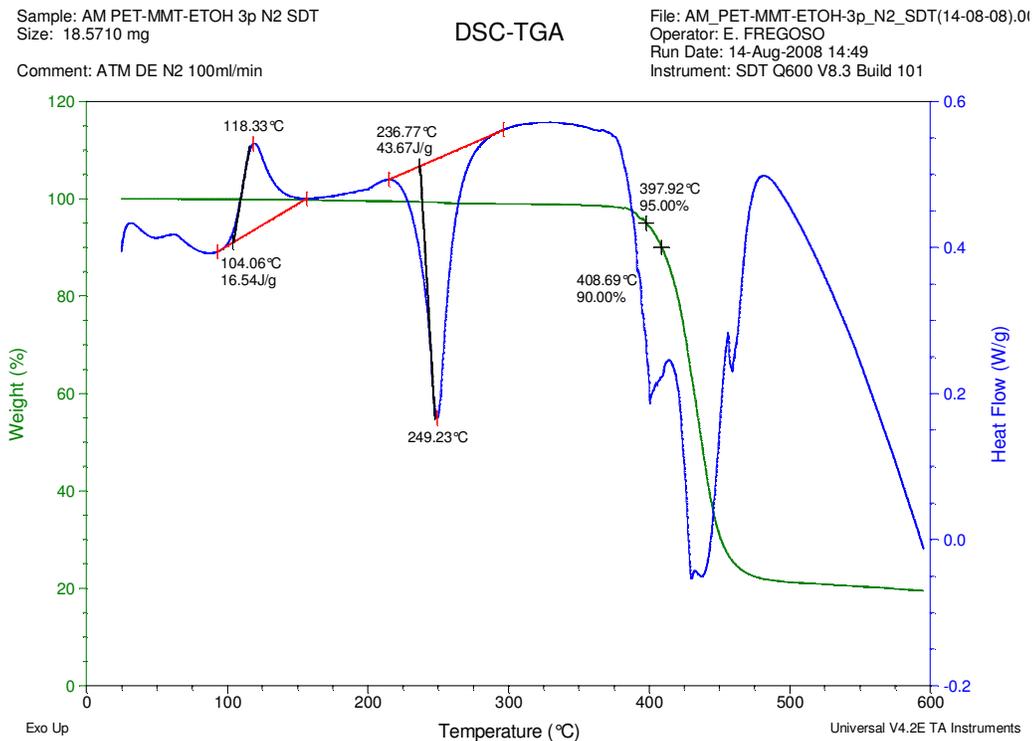


Figura 43. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 3%, semicristalino.

En la tabla 16 se resumen las propiedades térmicas referentes a las temperaturas de descomposición, cristalización y fusión de los nanocompuestos de PET semicristalinos. En la tabla 17 se muestran los valores de entalpías de fusión (ΔH_f) y cristalización (ΔH_c) de los nanocompuestos mencionados, además de la diferencia entre estas entalpías (ΔH_{sem}). También se presenta el porcentaje de cristalinidad de las muestras obtenido al dividir ΔH_{sem} entre la entalpía de fusión de la muestra 100% cristalina, que para el PET es de 126.77 J/g. Dado que es muy difícil obtener PET 100% cristalino, el dato se obtuvo por extrapolación de resultados obtenidos en cristales considerados unidades monoméricas de la cadena, según el trabajo de Cañadas [37].

Mezcla	T_{d5%} (°C)	T_{d10%} (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
PET virgen	392.05	403.59	-----	231.36
PET 100%	372.98	394.46	121.43	244.54
PET/MMT 3%	397.81	408.11	121.49	246.98
PET/MMT 5%	394.48	406.21	118.12	247.26
PET/MMT 7%	392.63	404.34	117.83	248.48
PET/MMT 10%	396.84	409.43	119.89	245.81
PET/MMT/ETOH 3%	397.92	408.69	119.33	246.44
PET/MMT/ETOH 5%	397.67	409.21	119.78	249.36
PET/MMT/ETOH 7%	396.92	409.57	118.46	249.46
PET/MMT/ETOH 10%	396.00	404.96	118.38	246.11

Tabla 16. Resumen de resultados de propiedades térmicas de los nanocompuestos de PET semicristalinos.

En las muestras semicristalinas con arcilla se nota un aumento de la temperatura de descomposición $T_{d5\%}$ de 4 a 5 °C y $T_{d10\%}$ de 5 a 6 °C en comparación con el PET virgen, a diferencia de la muestra sin arcilla que disminuye 19°C en $T_{d5\%}$ y 9°C en $T_{d10\%}$.

A excepción de la mezcla con 3% de arcilla sola que mantiene una temperatura de cristalización casi igual a la del PET al 100%, las demás mezclas presentan una disminución de hasta 3 °C en dicha propiedad. Se propicia así un aumento en la cristalinidad. En cuanto a la temperatura de fusión, se ve también un aumento de 1 a 4°C para las muestras con arcilla sin modificar y de 2 a 5 °C para las muestras con arcilla modificada.

Con base en estos resultados, se puede afirmar que la adición de arcillas al polímero aumenta las propiedades térmicas en cuanto a temperatura de descomposición y de fusión se refiere, sobre todo en las porciones cristalinas del material. Las muestras de las porciones amorfas tienen en promedio un 5% de cristalinidad. En general son los resultados con arcilla modificada los que presentan en conjunto mejoras superiores a las logradas con arcilla sin modificar.

Mezcla	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_{sem} (J/g)	% Cristalinidad
PET 100%	41.60	34.51	7.09	5.6
PET/MMT 3%	36.54	27.57	8.97	7.1
PET/MMT 5%	38.99	18.44	20.55	16.2
PET/MMT 7%	39.70	8.27	31.43	24.8
PET/MMT 10%	41.77	23.94	17.83	14.1
PET/MMT/ETOH 3%	43.67	16.54	27.13	21.4
PET/MMT/ETOH 5%	40.69	14.62	26.07	20.5
PET/MMT/ETOH 7%	40.96	13.02	27.94	21.7
PET/MMT/ETOH 10%	35.54	6.92	28.62	22.6

Tabla 17. Resumen de resultados de entalpías de fusión y cristalización de los nanocompuestos de PET semicristalinos.

Si comparamos los resultados de porcentaje de cristalinidad con los de tensión en la carga máxima, se puede ver que hay una relación entre la disminución de éste último dato con el aumento de la cristalinidad.

Así, a lo largo de estos resultados, se ha visto que las propiedades mecánicas del PET con 3% de arcilla sin modificar muestran un ligero aumento en cuanto a tensión en la carga máxima se refiere, y en el resto de las mezclas disminuye, sobre todo en aquellas con arcilla modificada, mientras que en propiedades térmicas, son en estas últimas mezclas en las que se notan mayores mejoras.

Hay que tomar en cuenta el aumento considerable de cristalinidad en las muestras con arcilla modificada, 21.5% de cristalinidad en promedio sin importar la concentración, en comparación a los datos de las muestra con arcilla sin modificar, que van aumentando desde 7.1% para 3% de arcilla hasta 24.8% para 7% de arcilla. En base a lo anterior se puede considerar la posibilidad de que en las mezclas con arcilla modificada exista una porción de intercalación e incluso exfoliación mayor a la que se puede detectar por medio del difractómetro de rayos X. Así, se explica la mayor cristalización del nanocompuesto, al haber una mayor cantidad de centros de nucleación debido a una mayor dispersión de la arcilla. Esta consideración es válida si se toma en cuenta que las mezclas fueron extrudidas e inyectadas en las mismas condiciones, por tanto la única variable fue la presencia de alcohol en la arcilla.

Aun así hay que considerar el hecho de que el alcohol utilizado es demasiado volátil para las condiciones de extrusión y, por tanto, no se logra una exfoliación homogénea de la arcilla dentro del polímero. Esto es, al entrar la mezcla al tornillo de extrusión, que se encuentra a temperaturas de 260°C, se empieza a evaporar el etanol. Es en este caso que la intercalación de la arcilla es similar a aquella sin modificar. Sin embargo, existe una pequeña proporción de arcilla con etanol que logra ser mezclada con el polímero, lo cual propicia la exfoliación de las láminas de arcilla y por consecuencia, un mayor grado de cristalinidad del nanocompuesto durante la inyección.

Así, para tener un nanocompuesto de PET con arcilla modificada que tenga propiedades mecánicas y térmicas óptimas, se debe tener un mejor control de las condiciones de inyección para evitar un exceso de cristalización que pudiera afectar las propiedades mecánicas.

Ya que se observó que aun por extrusión, se logra una exfoliación de la arcilla modificada con etanol, se propone para pruebas posteriores la preparación del nanocompuesto por disolución, para así tener un mayor control de la evaporación del alcohol; además de mezclar por extrusión PET con arcilla modificada con alcoholes de mayor punto de ebullición, para ver si se logra una mejora en las propiedades mecánicas.

También cabe mencionar que, para pruebas posteriores, la comprobación de la exfoliación de la arcilla se puede efectuar al hacer análisis por difracción de rayos X de ángulo corto y por microscopía de transmisión de electrones. Es necesario, además, determinar la temperatura de deflexión del PET y de los nanocompuestos obtenidos para saber si se logró obtener un polímero más resistente a la carga a temperaturas por encima de los 100°C.

5. Conclusiones

De las tres arcillas mezcladas con alcoholes la montmorilonita y bentonita mostraron una expansión significativa del espacio interlamilar, mientras que la moscovita no sufrió cambios en esta propiedad.

El alcohol con el cual se logró una mayor expansión del espacio interlamilar de bentonita y montmorilonita fue el etanol. Por lo tanto, éste se eligió preparar el nanocompuesto.

Con base en los resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X de los nanocompuestos de PET con montmorilonita, no se aprecia una diferencia significativa en la expansión del espacio interlamilar de la montmorilonita dentro del nanocompuesto, si comparamos las muestras procesadas con arcilla modificada y las procesadas con arcilla sin modificar.

Basándose en cálculos de cristalinidad a partir de resultados calorimétricos, se propone que los aumentos en cristalinidad en el polímero con arcilla modificada con etanol son debidos a una mayor exfoliación de la arcilla, ya que la arcilla dispersa pudo haber actuado como agente nucleante.

En el caso de propiedades mecánicas, hubo un ligero aumento en el módulo elástico para PET con 10% de arcilla sin modificar y con 5% de arcilla modificada, además de un ligero aumento en la tensión en la carga máxima para PET con 3% de arcilla sin modificar.

En cuanto a propiedades térmicas se refiere, hubo un aumento en la temperatura de descomposición de hasta 6°C y en la temperatura de fusión de hasta 5°C, para muestras semicristalinas con 5% y 7% de arcilla modificada. En general se logró un ligero aumento en las propiedades térmicas. Este aumento es mayor en PET semicristalino con arcilla modificada, seguido de PET semicristalino con arcilla sin modificar, PET amorfo con arcilla modificada y PET amorfo con arcilla sin modificar.

6. Bibliografía

- [1] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. "Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids for ϵ -caprolactam". Journal of Material Research. Vol. 8, 1174-1178 (1993).
- [2] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. "Synthesis of nylon 6-clay hybrid". Journal of Material Research. Vol. 8, 1179-1184 (1993).
- [3] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T. "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid". Journal of Material Research. Vol. 8, 1185-1189 (1993).
- [4] Yong Yang, Zi-kang Zhu, Jie Yin. "Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods". Polymer Vol. 40, 4407-4414 (1999).
- [5] Jin-Hae Chang, Dae-Keun Park. "Nanocomposites of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate) with Organoclay". Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Vol. 39, 2581-2588 (2001).
- [6] Jin-Hae Chang, Dae-Keun Park. "Various organo-clays based nanocomposites of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)". Polymer Bulletin 47, 191-197 (2001).
- [7] C. Saujanya, Y. Imai, H. Tateyama. "Structure and thermal properties of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites". Polymer Bulletin 49, 69-76 (2002).
- [8] Davis Cher, Mathias Lon, Gilman Jeffrey. "Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites". Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 40, 2661-2666 (2002).
- [9] Rajendra Kalgaonkar, Jyoti Jog. "Copolyester/Layered Silicate Nanocomposites: The Effect of the Molecular Size and Molecular Structure of the Intercalant on the Structure and Viscoelastic Properties of the Nanocomposites". Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Vol. 41, 3102-3113 (2003).
- [10] Sasaki Akinobu, White James. "Polymer nanocomposites formation by the use of sodium montmorillonite dispersion in alcohol and cationic surfactant".
- [11] Jin-Hae Chang, Mu Kyung Mun. "Nanocomposite fibers of poly(ethylene terephthalate) with montmorillonite and mica: themomechanical properties and morphology". Polymer International Vol. 56, 57-66 (2007).
- [12] Guohu Guan, Chuncheng Li, Dong Zhang, Ye Jin. "The Effects of Metallic Derivatives Released from Montmorillonite on the Thermal Stability of Poly(ethylene terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science. vol. 101, 1692-1699 (2006)
- [13] Cheng Fang Ou, Mong Ting Ho, Jia Rung Li. "The Nucleating Effect of Montmorillonite on Crystallization of PET/Montmorillonite Nanocomposite". Journal of Polymer Research, vol.10, 127-132 (2003)
- [14] Cheng Fang Ou, Mong Ting Ho, Jia Rung Lin. "Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites with Organoclay". Journal of Applied Polymer Science, 91 (2004) 140-145 (2004).

- [15] Costache Marius, Heidecker M., Manias E., Wilkie Charles. "Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants". *Polymers for Advanced Technologies* 17, 764-771 (2006).
- [16] Guohu Guan, Chuncheng Li, Dong Zhang, Ye Jin. "Spinning and Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Organomontmorillonite Nanocomposite Fibers". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 95, 1443-1447 (2005).
- [17] Sánchez Solís Antonio, García Rejón Andrés, Estrada Mirna, Martínez Richa Antonio, Sánchez Guadalupe, Manero Octavio. "Properties of poly(ethylene terephthalate) - poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxylate) blends with montmorillonite clay". *Polymer International* 54, 1669-1672 (2005).
- [18] Patente japonesa 8-199048 (1996)
- [19] Besoain, Eduardo. "Mineralogía de Arcillas de Suelos" Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica, 1985. pp. 8, 225, 226, 384 - 400.
- [20] Domínguez, José Manuel. Schifter, Isaac. "Las arcillas: el barro noble". *La Ciencia desde México*. Vol. 109. Fondo de Cultura Económica. México, 1992. pp. 25-54.
- [21] Enciclopedia del Plástico 2000. Instituto Mexicano del Plástico Industrial. 2ª edición. México, 2000.
- [22] Callister, William. "Ciencia e Ingeniería de los Materiales." Editorial Reverté. España, 1997. Tomo 2, pp. 531-560.
- [23] Pinnavaia T. J., Beall G. W. "Polymer-Clay Nanocomposites". John Wiley and Sons. Inglaterra, 2000. Capítulo 5.
- [24] Márquez, Lorena. "Nanocompuestos Poliméricos. Reciclar PET, una realidad". *Revista Ambiente Plástico*. Marzo 13, 2006.
- [25] Neung Kim, Sanjay Malhotra, Marino Santos. "Modification of cationic nanoclays with ionic liquids". *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 29-35.
- [26] Pinnavaia T. J., Beall G. W. "Polymer-Clay Nanocomposites" John Wiley and Sons. Inglaterra. 2000. Capítulos 9 y 11.
- [27] Morton, Jones. "Procesamiento de plásticos". Limusa. México, 1999
- [28] Extrusión. <http://es.wikipedia.org>
- [29] Anguita Delgado, Ramón. "Moldeo por inyección. Parte 1ª. Teoría y Equipos". Editorial Blume. España 1975. pp. 9-12.
- [30] Delmonte, John. "Moldeo de plásticos. (Por compresión, por inyección y por extrusión)". 2ª. Ed. José Montesó. España 1967. pp. 17, 346-349, 442-446.
- [31] Laboratorio de Difracción de Rayos X, Facultad de Física. Pontificia Universidad Católica de Chile. <http://www.fis.puc.cl/~rayosx/teoria.html>
- [32] Lifshin, Eric. "X-ray Characterization of Materials". Wiley-VCH. Alemania, 1999. pp. 4, 8, 24, 25.
- [33] Callister, William. "Ciencia e Ingeniería de los Materiales." Editorial Reverté. España, 1997. Tomo 1, pp. 114-127.
- [34] ASTM D638-72 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [35] Arroyo Crivelli, Israel. "Nanocompuestos: obtención y caracterización de mezclas de polipropileno montmorillonita."

[36] Brown, Michael. "Introduction to Termal Análisis. Techniques and Applications". Chapman & may. Gran Bretaña, 1995. pp. 3-49.

[37] Cañadas Lorenzo, Juan Carlos. "Estudio del efecto de la cristalización fría y del envejecimiento físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente". Departamento de Física e Ingeniería Nuclear. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

URL: <http://www.tdx.cat/TDX-0303108-123731>

[38] Hatakeyama T., Quinn F. X. "Termal Análisis. Fundamentals and Applications to Polymer Science". John Wiley & Sons. Inglaterra, 1995. pp. 5-17, 38-63.

[39] Página de la Universidad Autónoma de Madrid. <http://www.uam.es>

Apéndice

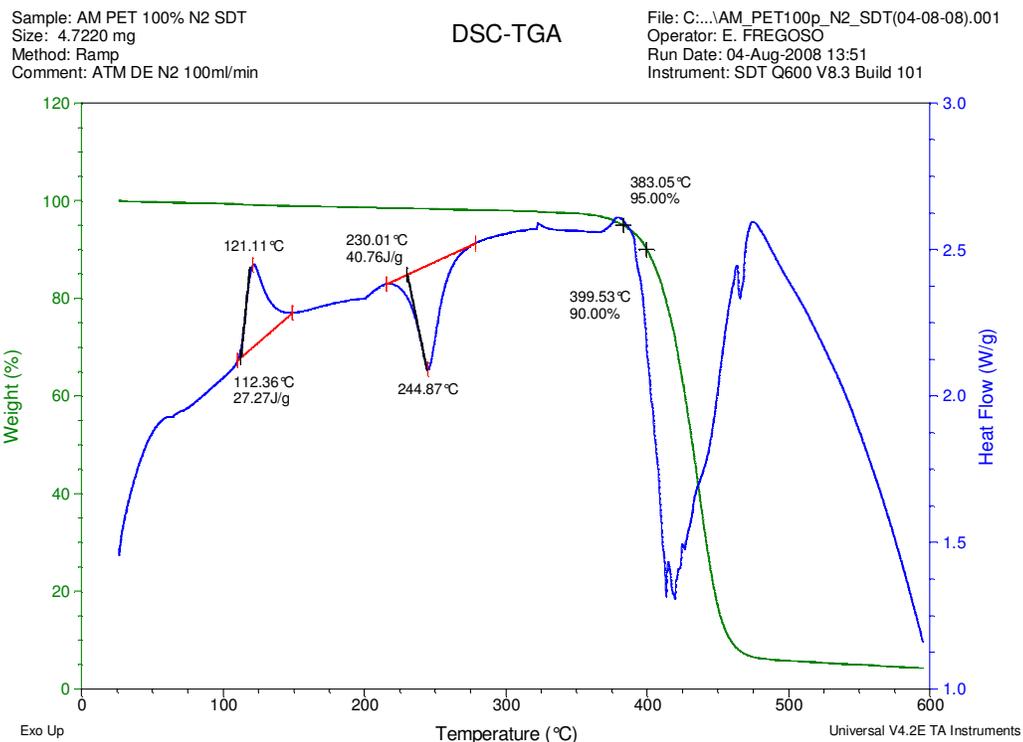


Figura 44. Termogramas de DSC y TGA de PET 100%.

Sample: AM PET 5% MMT N2 SDT
Size: 3.9590 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET5pMMT_N2_SDT(30-07-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 30-Jul-2008 13:12
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

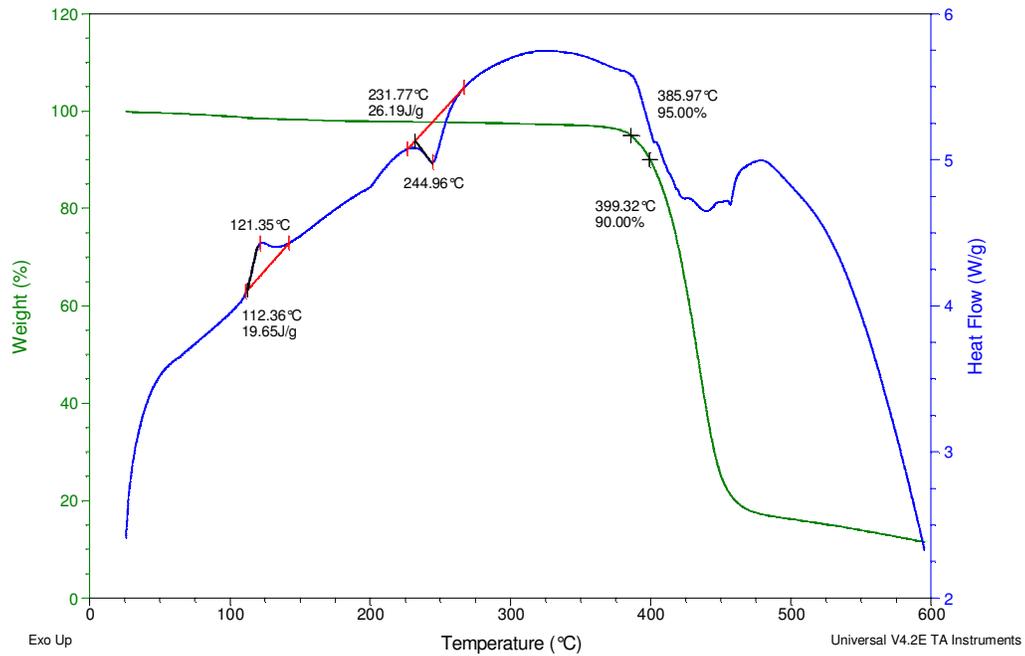


Figura 45. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 5%.

Sample: AM PET 5% MMT/EtOH N2 SDT
Size: 5.3240 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: AM_PET5pMMT-EtOH_N2_SDT(29-07-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 29-Jul-2008 13:29
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

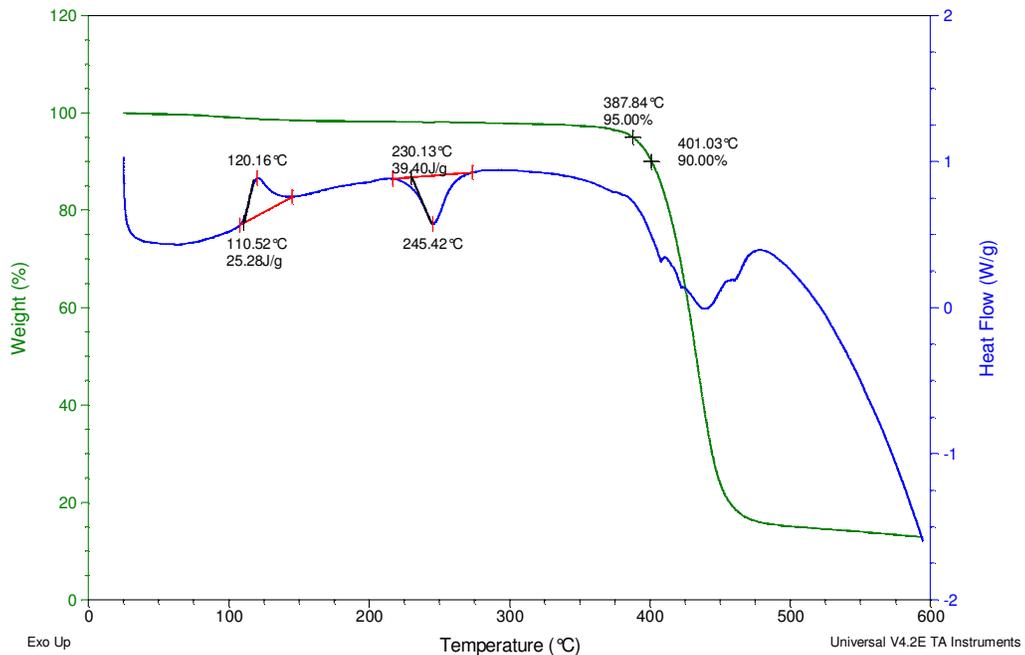


Figura 46. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 5%.

Sample: AM PET 7% MMT N2 SDT
Size: 3.5430 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET7pMMT_N2_SDT(30-07-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 31-Jul-2008 13:13
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

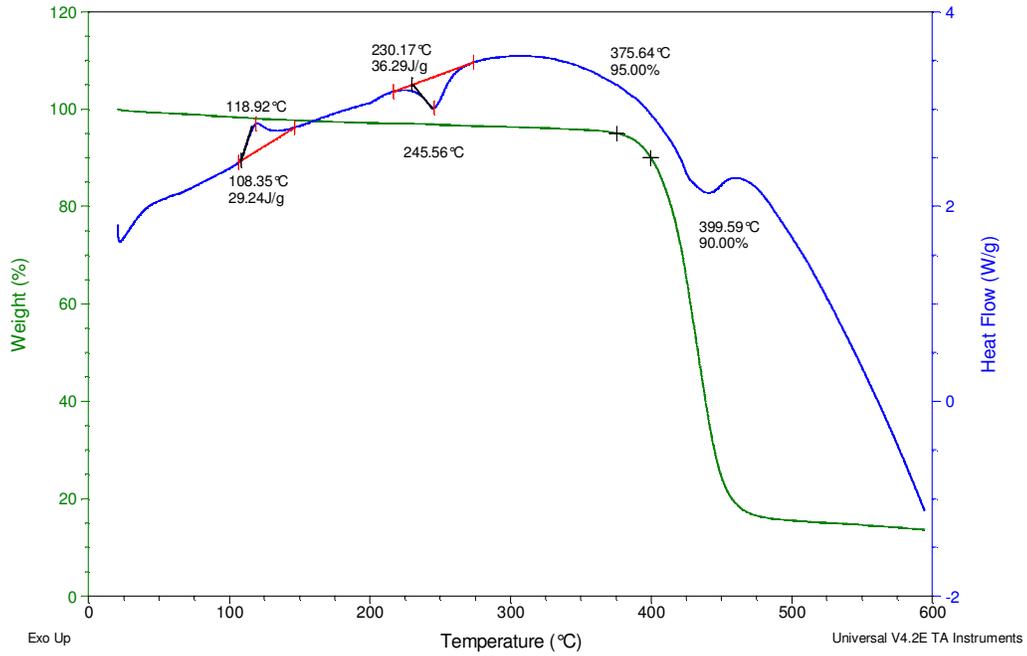


Figura 47. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 7%.

Sample: AM PET 7% MMT/EtOH N2 SDT
Size: 4.2160 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: AM_PET7pMMT-EtOH_N2_SDT(29-07-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 29-Jul-2008 16:08
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

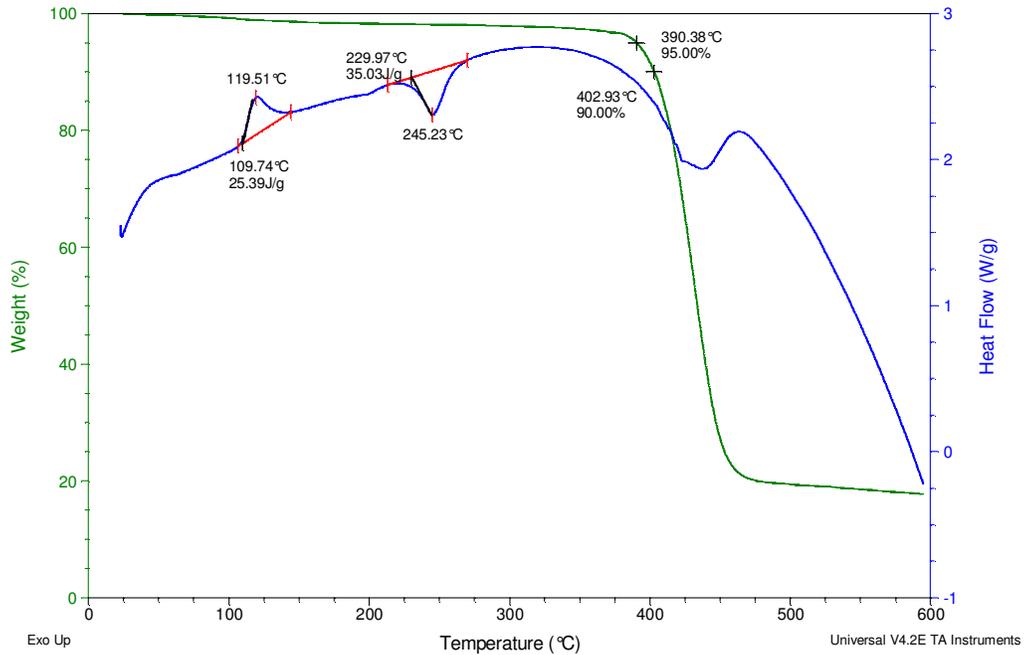


Figura 48. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 7%.

Sample: AM PET 10% MMT N2 SDT
Size: 4.0050 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET10pMMT_N2_SDT(1-08-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 01-Aug-2008 14:28
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

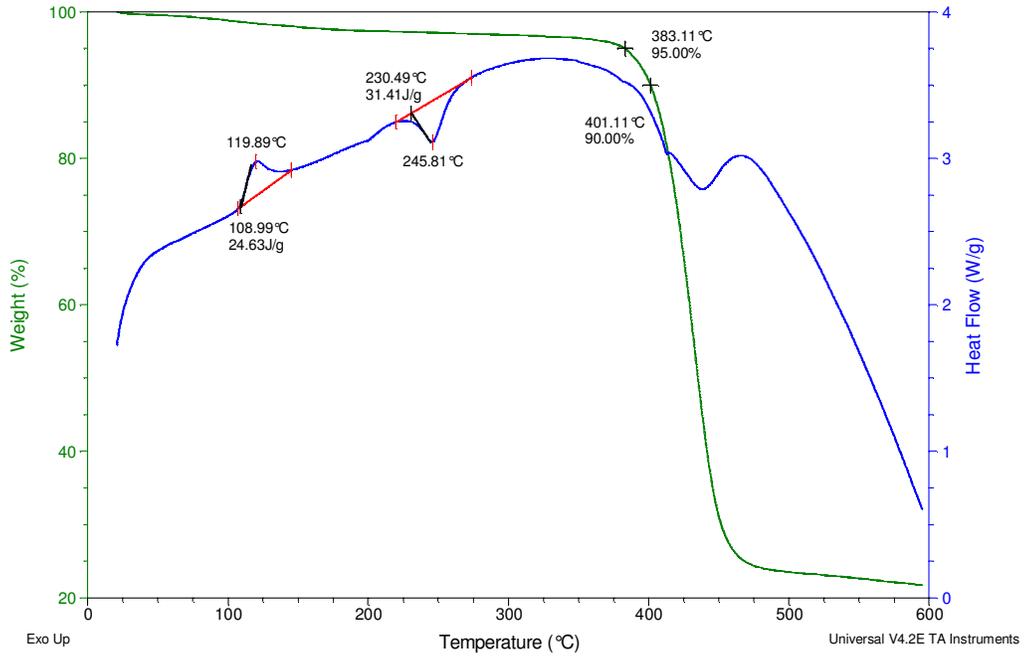


Figura 49. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 10%.

Sample: AM PET 10% MMT/EtOH N2 SDT
Size: 5.6890 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: AM_PET10pMMT-EtOH_N2_SDT(29-07-08).00
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 29-Jul-2008 17:48
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

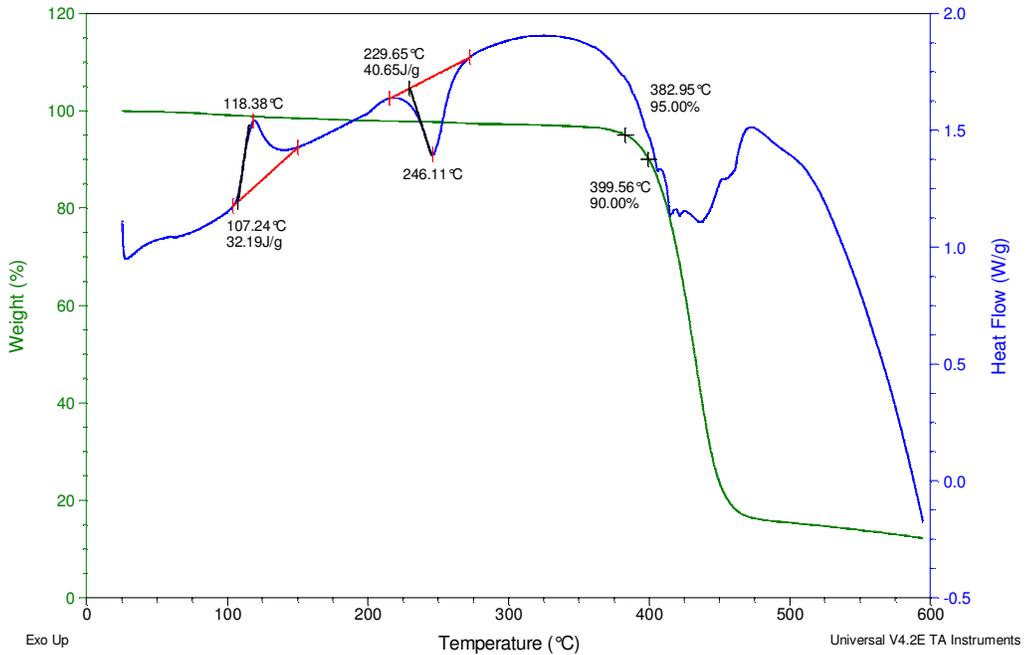


Figura 50. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 10%.

Sample: AM PET-MMT 5p N2 SDT
Size: 11.9270 mg
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET-MMT-5p_N2_SDT(18-08-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 18-Aug-2008 13:38
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

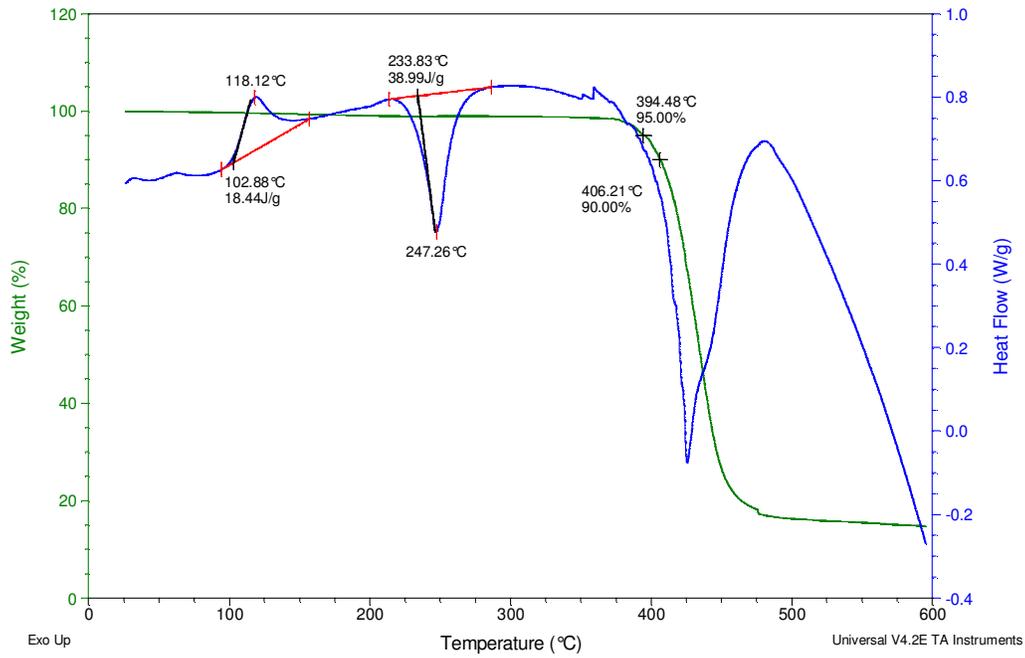


Figura 51. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 5%, semicristalino.

Sample: AM PET-MMT-ETOH 5p N2 SDT
Size: 18.4360 mg
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: AM_PET-MMT-ETOH-5p_N2_SDT(18-08-08).01
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 18-Aug-2008 18:03
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

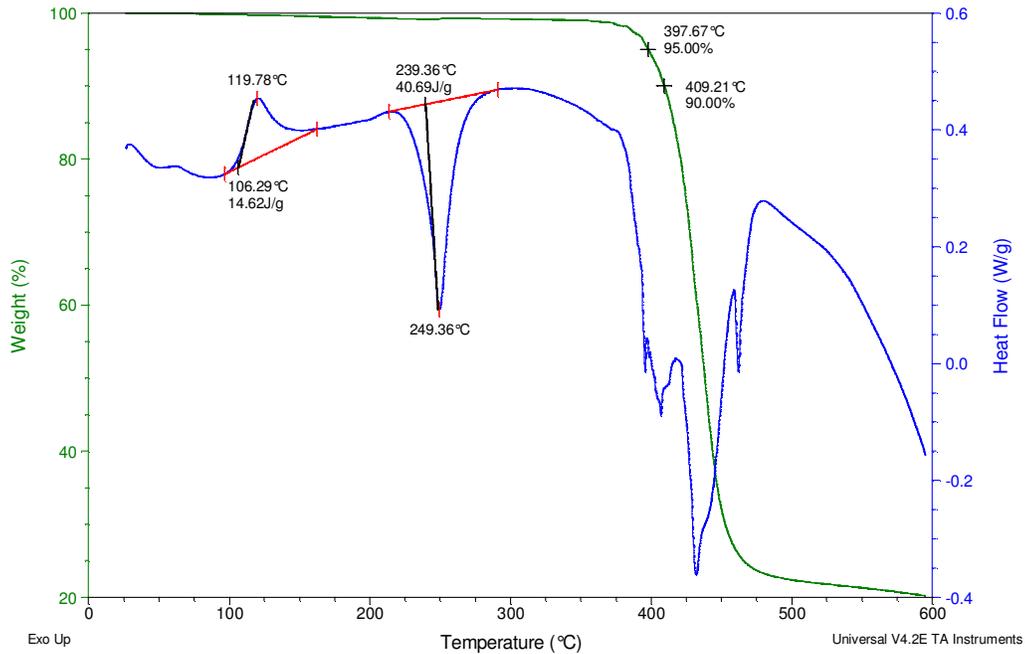


Figura 52. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 5%, semicristalino.

Sample: AM PET-MMT 7p N2 SDT
Size: 10.2820 mg
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET-MMT-7p_N2_SDT(18-08-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 18-Aug-2008 16:04
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

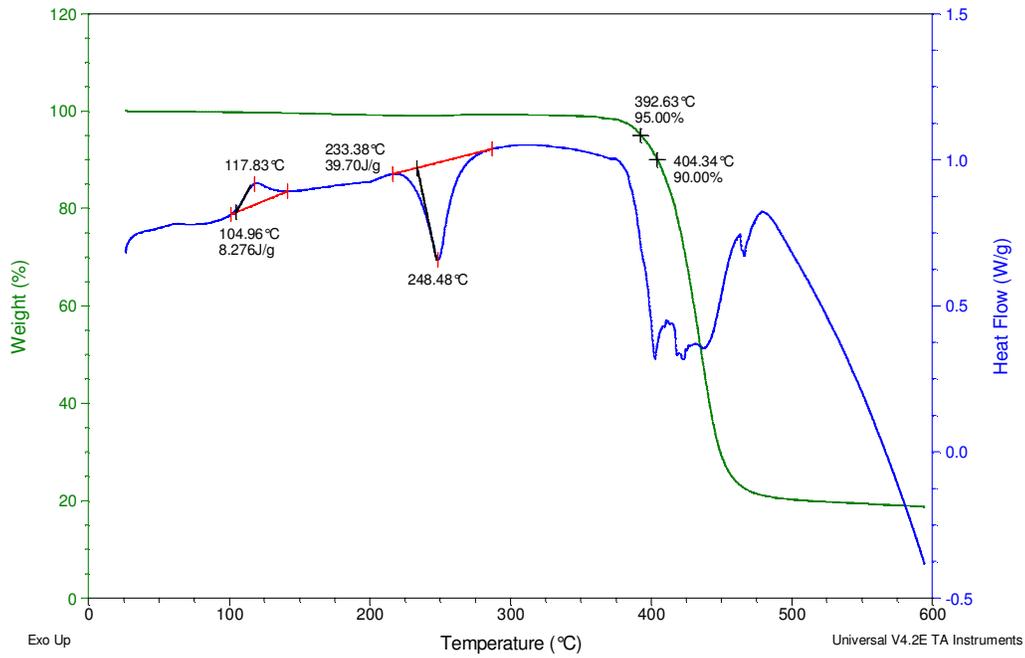


Figura 53. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 7%, semicristalino.

Sample: AM PET-MMT-ETOH 7p N2 SDT
Size: 19.2850 mg
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: AM_PET-MMT-ETOH-7p_N2_SDT(19-08-08).01
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 19-Aug-2008 12:34
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

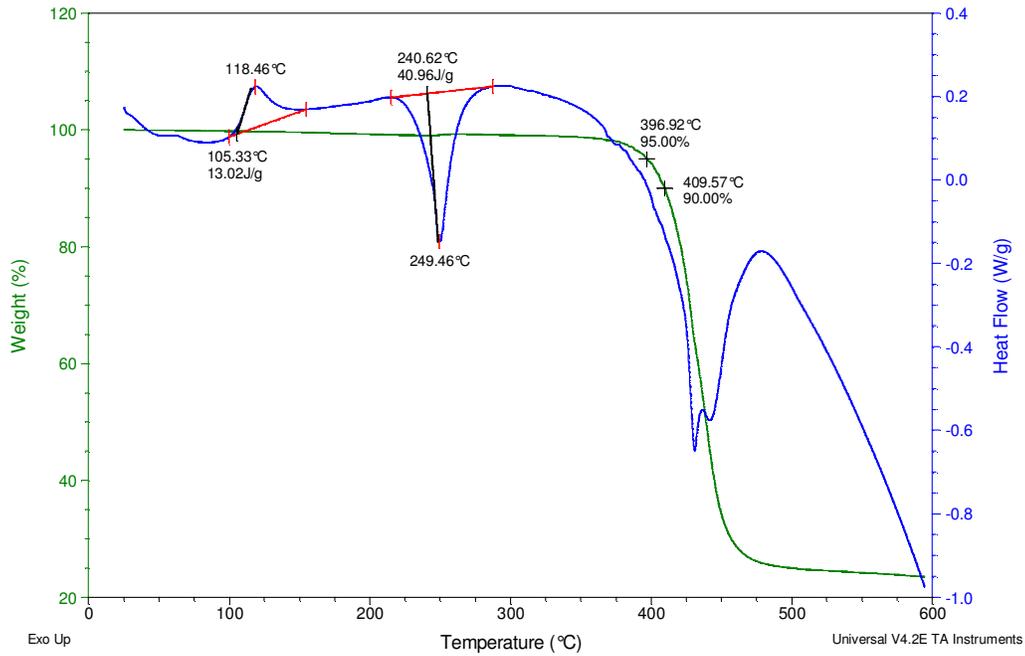


Figura 54. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 7%, semicristalino.

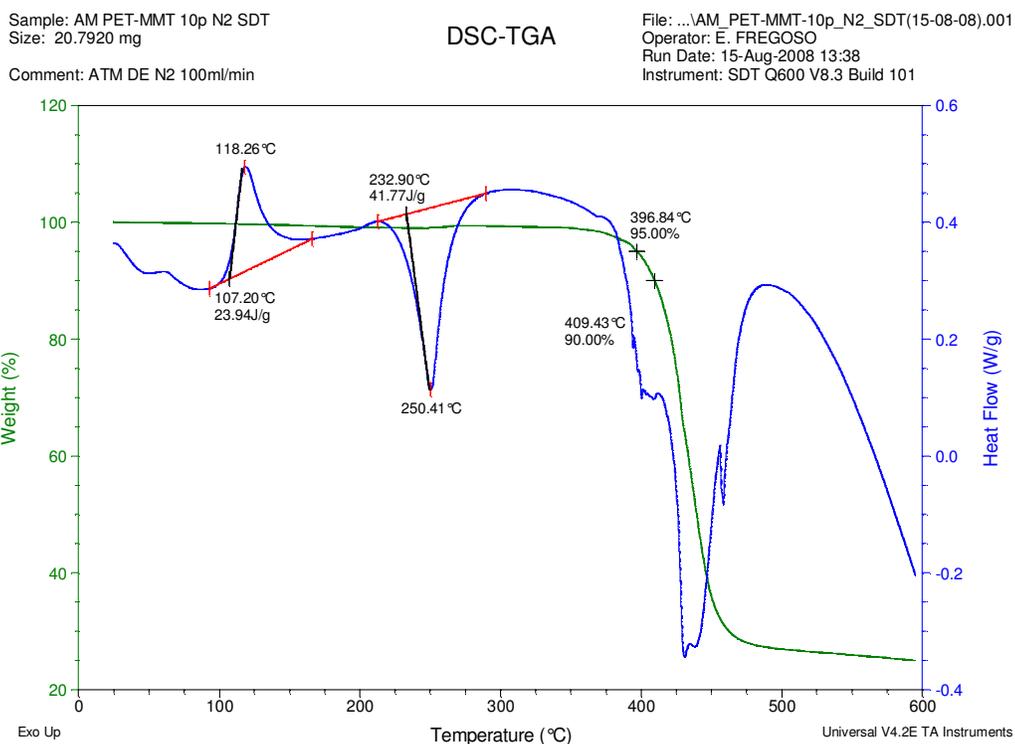


Figura 55. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT 10%, semicristalino.

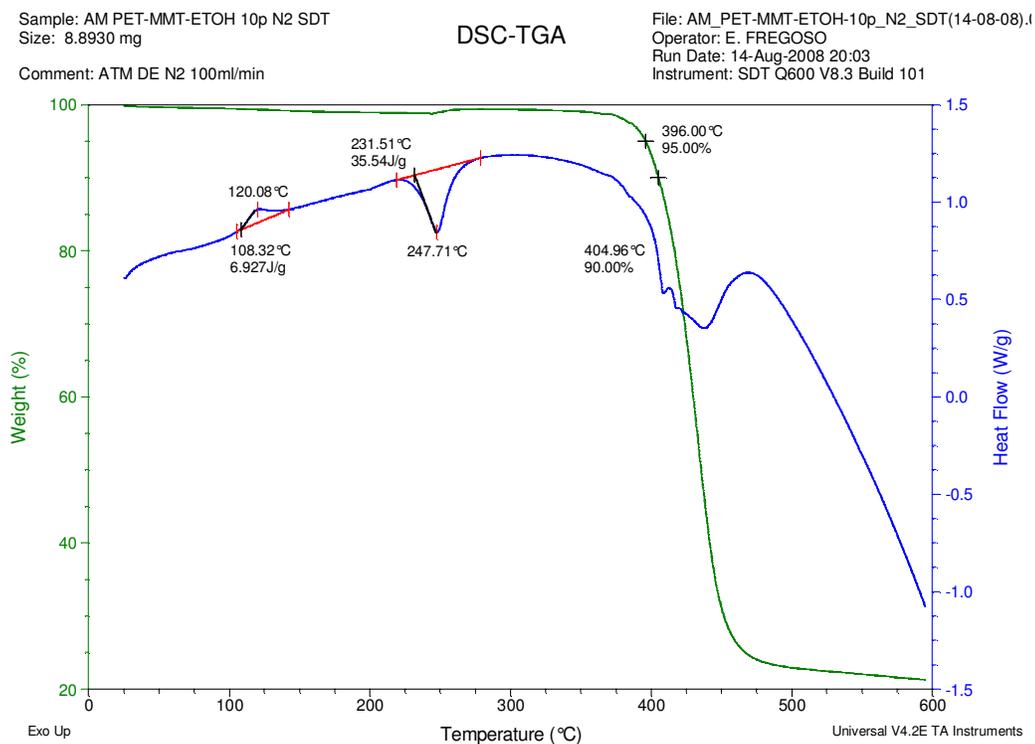


Figura 56. Termogramas de DSC y TGA de PET/MMT/EtOH 10%, semicristalino.

Sample: AM PET VIRGEN N2 SDT
Size: 5.0660 mg
Method: Ramp
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET_VIRGEN_N2_SDT(05-08-08).00
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 05-Aug-2008 16:07
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

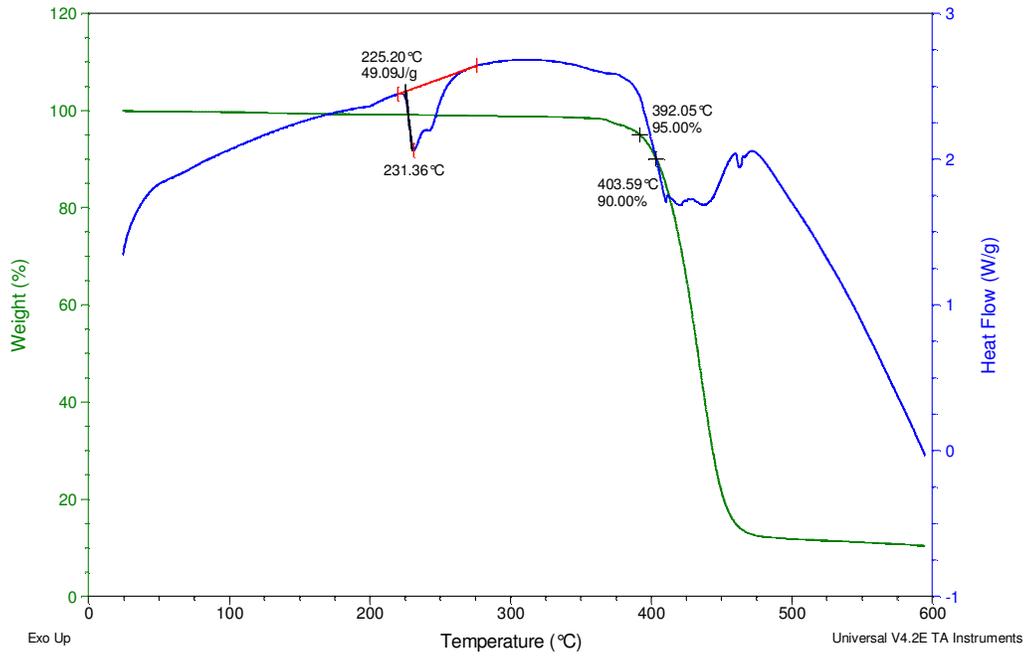


Figura 57. Termogramas de DSC y TGA de PET virgen.

Sample: AM PET 100% N2 SDT
Size: 20.1160 mg
Comment: ATM DE N2 100ml/min

DSC-TGA

File: C:\...AM_PET100p_N2_SDT(14-08-08).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 14-Aug-2008 13:06
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

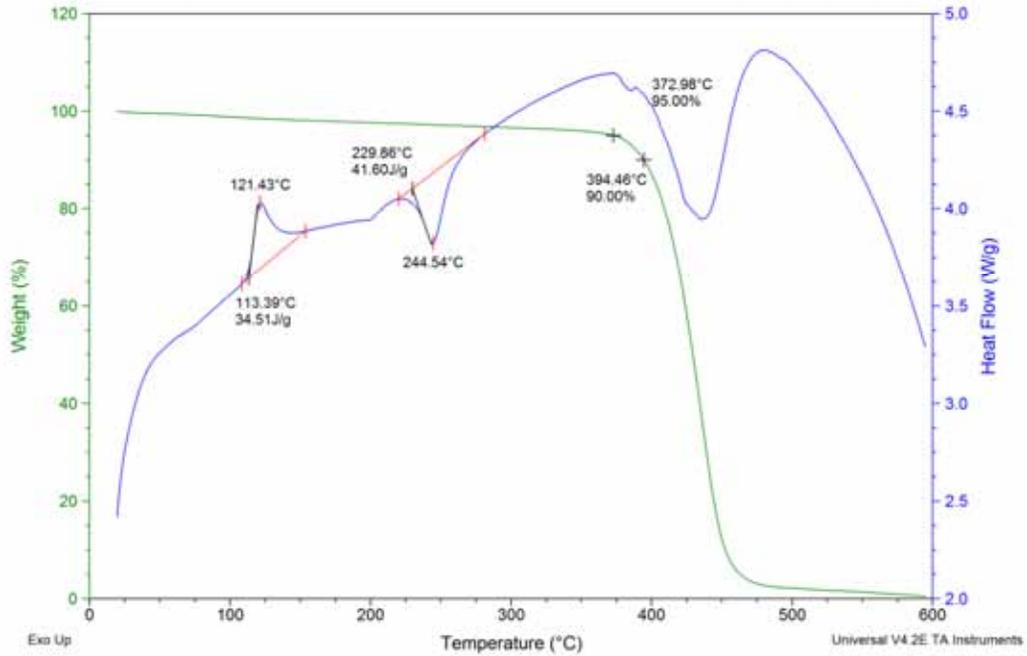


Figura 58. Termogramas de DSC y TGA de PET 100%, semicristalino.

