

00523
49



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y ARCILLAS
QUIMICAMENTE MODIFICADAS

TESIS CON
FALLA LE OR.GEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA



MEXICO,

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

JURADO ASIGNADO

FORO

PRESIDENTE:	PROF. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.
VOCAL:	PROF. ADOLFO GARCÍA OSUNA.
SECRETARIO:	PROF. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS.
1ER SUP.:	PROF. FRANCISCO LÓPEZ SERRANO.
2DO SUP.:	PROF. EDUARDO VIVALDO LIMA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES.

UNAM



DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS.

ASESOR DEL TEMA.



ISIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA.

SUSTENTANTE.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Gracias por crear espacios para la educación y la investigación más allá de la difícil labor de formarnos académica y socialmente. Es un privilegio ser parte. Por supuesto un agradecimiento a México por sostener esta institución.

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

Al brindarme las oportunidades para la realización de este proyecto de investigación.

DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS

Gracias por tu conocimiento transferido, por tu respuesta oportuna a cada pregunta, por tu apoyo, por impulsarme a pensar, por confiar, por enseñarme el valor del conocimiento y por creer en los nanos. Finalmente por abrirme las puertas y enseñarme otros mundos.

PROF. MARCO ANTONIO URESTI

Por su tiempo e interés reflejados en este trabajo.

PROF. ADOLFO GARCÍA OSUNA

Por el tiempo y la atención invertidos en la lectura y revisión de esta tesis.

ING. FAUSTO CALDERAS

Por tu labor en la elaboración de los ensayos reológicos, tu disposición, tus conocimientos transmitidos y ante todo tú amistad.

M.C. MIGUEL ANGEL CANSECO

Por su excelente apoyo en la realización de las pruebas térmicas al realizar las determinaciones de mis muestras y sobre todo la disposición a contestar mis preguntas. Por darme herramientas y enseñarme a usar el equipo de FT-IR.

IQ. LETICIA BAÑOS

Por su imprescindible labor en la realización de los difractogramas de Rayos X, ya que sin su apoyo no podría culminar este proyecto. Por su atenta y rápida respuesta. Muchas Gracias.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos

DRA. MIRNA ESTRADA

Por tu apoyo valioso en la intercalación de las moléculas orgánicas en la arcilla. Por tu motivación, plática, compañía y disposición. Por supuesto por que nos mostramos. Muchas gracias.

ING. CARLOS FLORES

Por tu presencia y asistencia durante la observación de las muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido.

DR. JOSÉ GUZMÁN

Por su tiempo para enseñarme a manejar el Microscopio Electrónico de Barrido.

DR. ALFREDO MACIEL

Por tu dedicación en la realización de las primeras pruebas mecánicas y por instruirme en el uso del equipo de pruebas universales INSTRON. Me sirvió mucho en tu ausencia.

KOSA PET - ING. JOSÉ LUIS RAMÍREZ DÍAZ - DIRECTOR COMERCIAL

Por las facilidades otorgadas al obsequiar de manera generosa y desinteresada la materia prima- PET -para realizar este proyecto. Muchas Gracias.

ING. ERNESTO SÁNCHEZ

Por su empeño brindado durante las pruebas mecánicas. Gracias por acompañarme. Puedo sentir su aprecio que es correspondido.

ALINA, KATYA, CARMEN VÁSQUEZ, CAÍN, SR. BALDO, ABRAHAM, SANDRA, ENRIQUE, ANEL, ALEX, JOSÉ LUIS.

Por estar presentes dispuestos ayudarme y/o apoyarme.

8800303

ÍNDICE

ÍNDICE

JURADO ASIGNADO.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
ÍNDICE.....	IV

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
OBJETIVOS.....	4
HIPÓTESIS.....	4

1

1. GENERALIDADES.....	5
1. POLÍMEROS.....	5
1.) Polímeros.....	5
1.1) Estructura de los polímeros.....	6
1.2) Cristalización.....	8
1.3) PET.....	9
2. SILICATOS.....	12
2.) Silicatos.....	12
2.1) Estructura.....	13
2.2) Clasificación.....	14
2.3) Arcillas.....	15
2.4) Filosilicatos.....	16
2.4.1) Clasificación.....	16
2.4.2) Estructura.....	17
2.5) Grupo de las esmectitas.....	18
2.5.1) MONTMORILLONITA.....	19
2.5.1.1 Estructura.....	19
3. MODIFICACIÓN QUÍMICA.....	23
4. NANOCOMPUESTOS.....	27
4.1) Nanocompuestos con polímeros.....	27
4.2) Síntesis de Nanocompuestos Poliméricos.....	28
4.3) Dispersión, Intercalación y exfoliación de la arcilla.....	29
4.4) Nanocompuestos con PET.....	31

2

2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN.....	33
1. PROCESAMIENTO.....	33
1.1) Proceso de extrusión.....	33
1.2) Proceso de Moldeo por Inyección.....	35
1.3) Propiedades Mecánicas.....	36
1.4) Propiedades Reológicas.....	39
1.5) Propiedades Térmicas.....	41
1.6) PERMEABILIDAD.....	42
1.7) RESISTENCIA A LA FLAMA.....	43
2. CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	44

ÍNDICE

2.1) Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier	44
2.2) Difracción de Rayos X	45
2.3) Microscopía Electrónica de Barrido	47
<hr/>	
3	
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
Materias Primas y Reactivos Químicos	48
Equipo	49
PET + Aditivos orgánicos (sin arcilla).....	50
Preparación de la arcilla químicamente modificada.....	50
Preparación de las formulaciones para la síntesis del compuesto	52
I. Nanocompuestos a diferentes velocidades de extrusión	53
II. Nanocompuestos obtenidos a diferentes porcentajes de arcilla	53
III. Determinación del espacio interlaminar	54
IV. Nanocompuestos con arcilla-Mah+ arcilla-Penta y diferentes alquilaminas	54
V. Nanocompuestos físicamente agregados	54
VI. Mezclas de PET y las diferentes alquilaminas.....	54
VII. Reacciones Mah-Penta.....	54
VIII. Prueba de resistencia a la flama	55
Caracterización	55
TABLAS DE FORMULACIONES.....	56
<hr/>	
4	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
MEZCLAS DE PET Y ADITIVOS	59
I. NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS A DIFERENTES RPM	61
II. NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ARCILLA	67
III. ABERTURA DE LAS DISTANCIAS INTERLAMINARES.....	73
IV. NANOCOMPUESTOS CON MONTMORILLONITA-MAH + MONTMORILLONITA-PENTA Y DIFERENTES ALQUILAMINAS.....	76
V. NANOCOMPUESTOS CON ADITIVOS ADICIONADOS FÍSICAMENTE.	84
VI. NANOCOMPUESTOS CON ARCILLA Y ALQUILAMINAS ADICIONADAS FÍSICAMENTE A LA MEZCLA ..	88
VII. ANÁLISIS TÉRMICO	89
RETARDANCIA A LA FLAMA.....	98
RECOMENDACIONES.....	99
<hr/>	
CONCLUSIONES.....	100
<hr/>	
GLOSARIO.....	102
ANEXO I - DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	106
ANEXO II - ESPECTROS DE IR.....	122
ANEXO III - TERMOGRAMAS DSC/TGA	126/131
<hr/>	
BIBLIOGRAFÍA.....	137
<hr/>	

RESUMEN

NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y ARCILLAS QUÍMICAMENTE MODIFICADAS.

RESUMEN

La síntesis de nanocompuestos con polímeros es un método con el que se puede mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones.

Se obtuvieron nanocompuestos poliméricos a partir de poli(etilentereftalato) (PET) y una serie de arcillas como montmorillonita sódica pura y químicamente modificada. Se utilizó montmorillonita por tener una capacidad de intercambio catiónico adecuado para la intercalación de la matriz polimérica. La modificación química se realizó tanto en medio orgánico como acuoso, con anhídrido maléico, pentaeritritol y diferentes alquilaminas. Después de realizar el mezclado por medio de un proceso de extrusión e inyección, se evaluó el procesamiento y propiedades de los productos obtenidos por medio de la caracterización mecánica, térmica, espectroscópica y microscópica.

Las mejores formulaciones fueron PET extrudido con 1 y 2% de arcilla-pentaeritritol + arcilla-anhídrido maléico y PET extrudido al 1% de arcilla-dodecilamina y decilamina. Estos resultados contribuyen al estudio y desarrollo de nuevos materiales, ya que presentan mejores propiedades físicas y químicas que el polímero convencional. Además proporcionan una mayor información y aportación de nuevo conocimiento al creciente campo de los nanocompuestos.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los *nanocompuestos* son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras en donde al menos una de las fases está en la escala nanométrica (10^9 nm). El campo de los nanocompuestos tiene como objetivo generar estructuras con una nueva organización molecular, las cuales exhiben nuevos fenómenos, propiedades físicas, químicas y biológicas. Los materiales formados por nanoestructuras exhiben conductas diferentes a los materiales convencionales. Esto se debe principalmente al tamaño de la unidad estructural (arcilla) y a su relación superficie-volumen^[1].

Las partículas de tamaño nanométrico empleadas en la obtención de nanocompuestos son las arcillas. Las arcillas son empleadas como aditivos por que son materiales que están compuestos por placas de silicatos que pueden ser intercaladas con moléculas orgánicas^[2,3]. Numerosas son las bondades y aplicaciones de este sólido, producto de las modificaciones que sufre la estructura laminar al entrar en contacto con otras especies químicas (o al someterse a condiciones termodinámicas específicas), por ejemplo agua, moléculas orgánicas y polímeros inorgánicos de tamaño variable.

La estructura de los nanocompuestos depende del grado en que los compuestos orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles y de las interacciones entre polímero y silicio. Lo que produce materiales con propiedades mecánicas superiores^[4].

Se ha encontrado que los nanocompuestos presentan un extraordinario aumento en la resistencia a la flama. Además, debido a su estructura de láminas de silicato dispersas en la matriz polimérica, se ha logrado una reducción en la permeabilidad^[42,44]. Los nanocompuestos poliméricos dan origen a materiales cuyas propiedades físicas han demostrado ser superiores al compuesto convencional.

La síntesis de los nanocompuestos poliméricos ha atraído considerablemente la atención debido a que podemos mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones.

INTRODUCCIÓN

Sin embargo, el uso de PET, para la fabricación de nanocompuestos no ha presentado el resultado deseado debido a su tendencia innata a cristalizar y a que las partículas de arcilla que generan *puntos de nucleación*. La arcilla afecta el proceso de transformación obteniéndose polímeros con viscosidades que no son útiles para la producción de botellas^[33]. También, se ha encontrado que la mezcla en fundido de PET con una cantidad mayor a 2.0 % en peso de arcilla causa una severa degradación al polímero. Las botellas producidas con este polímero de bajo peso molecular tienen propiedades muy pobres. Además, el efecto nucleante de la arcilla produce una rápida cristalización de la preforma, por lo cual la botella es imposible de ser soplada^[34].

En este estudio se analizarán y determinarán los parámetros de procesamiento, aditivos e intercalantes químicos que generen un nanocompuesto a base de PET y arcilla montmorillonita.

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar nanocompuestos a base de PET con arcillas químicamente modificadas.

Objetivos particulares

- Ⓢ Intercalar diferentes alquilaminas, pentaeritritol y anhídrido maleico en la arcilla montmorillonita.
- Ⓢ Formular nanocompuestos empleando montmorillonita con diversos agentes intercalantes.
- Ⓢ Encontrar las condiciones de procesamiento de las mezclas de PET con sus respectivas formulaciones.
- Ⓢ Caracterizar los materiales obtenidos.
- Ⓢ Extender el conocimiento y área de estudio de los nanocompuestos poliméricos.

HIPÓTESIS

Los nanocompuestos a base de PET-arcilla obtenidos por extrusión han demostrado propiedades mecánicas muy pobres. Estas deficiencias son causadas por el efecto nucleante de la arcilla que influye en el proceso de cristalización del polímero y por la posible degradación que sufre éste^[2]. La intercalación de arcilla montmorillonita con agentes que pueden interactuar química y/o físicamente con el polímero huésped producirá compatibilidad entre las fases (PET-arcilla), obteniéndose así, nanocompuestos que presenten propiedades físicas superiores en relación a la matriz polimérica.

1. GENERALIDADES

En esta sección se exponen los conceptos básicos para el estudio de nanocompuestos poliméricos. Se detallan las materias primas que los conforman y su compatibilización; el PET como matriz polimérica y la montmorillonita como nanopartícula. De igual manera la modificación química, que sufre la arcilla y las generalidades del campo de los nanocompuestos.

1. POLÍMEROS

La palabra *polímero* se deriva del griego “πολι”, muchos y “μερος”, partes. La base de estas macromoléculas son las moléculas de bajo peso molecular (*monómeros*) unidas repetidamente a través de enlaces químicos covalentes^[5]. Las unidades de repetición influyen notablemente en las propiedades del polímero.

Algunos polímeros naturales y muchos de los polímeros sintéticos son *homopolímeros*, esto es, polímeros obtenidos de un solo tipo de monómero, por ejemplo el polietileno, el PVC o el polipropileno. También existe un gran número de polímeros formados por unidades de repetición distintas denominados *copolímeros*. Esta combinación de monómeros distintos se realiza para modificar las propiedades de los polímeros con el fin de darles nuevas aplicaciones.

Considerando su síntesis existen dos tipos generales de reacciones de polimerización: *condensación* y *adición*. Un polímero de *adición* tiene el mismo tipo de átomos en su unidad repetitiva que en el monómero que le dio origen. La polimerización por adición ocurre mediante reacciones en cadena en las que participan radicales libres o intermediarios iónicos. Por el contrario, los polímeros de *condensación* se obtienen mediante la eliminación de moléculas sencillas (como el agua) de los compuestos bifuncionales o polifuncionales que son los monómeros. La reacción ocurre mediante una condensación intermolecular por pasos.

1.1) ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

La estructura es consecuencia de la manera en que se unen los monómeros, la constitución de los mismos y las interacciones que se dan entre las cadenas formadas. También es un aspecto importante para diferenciar un polímero de otro. Los polímeros pueden clasificarse de acuerdo a su *estructura* en:

- ❖ **Amorfos:** Se caracterizan por que sus cadenas se enmarañan de manera desordenada. En la Figura 1.1 se observan algunos ejemplos de la estructura que pueden tener los polímeros amorfos.



Fig. 1.1 Representación de un polímero amorfo y las estructuras que pueden tener según su ramificación molecular. [R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*, 1995]

- ❖ **Cristalinos:** Son aquellos que presentan cierta regularidad y orden en el plegamiento de sus cadenas. En la Figura 1.2 se representa una estructura cristalina ordenada.

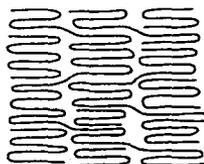


Fig. 1.2 Representación de una estructura cristalina y ordenada. [R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*, 1995].

Como otras propiedades, el comportamiento térmico es función de la estructura del polímero. De acuerdo a su comportamiento térmico los polímeros se clasifican en *termoplásticos* y *termofijos*.

- *Termofijos:*

- se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas.
- son materiales reticulados.
- no son moldeables.
- resisten altas temperaturas.
- no se disuelven y raramente se hinchan.

- *Termoplásticos:*

- son macromoléculas lineales o ramificadas.
- macromoléculas unidas por fuerzas intermoleculares.
- se transforman de sólido a líquido por acción del calor.
- se disuelven o se hinchan al contacto con solventes.
- a temperatura ambiente son blandos o duros, frágiles y rígidos de acuerdo a su estructura.

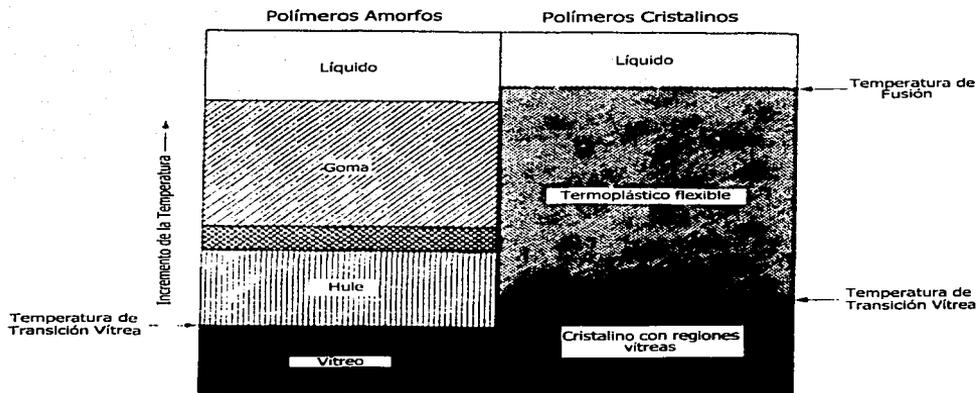


Fig. 1.3 Diferentes comportamientos exhibidos en polímeros amorfos y cristalinos. [Harry R. Allcock F. *Contemporary Polymer Chemistry*. 1990].

La temperatura a la que se produce la movilidad de los segmentos de la cadena a causa de la rotación libre de los enlaces covalentes es una temperatura característica llamada *temperatura de transición vítrea* (T_g) (Fig. 1.3).

1.2) CRISTALIZACIÓN

El polímero fundido puede cristalizar formando dos regiones: la *región cristalina* y la *amorfa*. En la región amorfa las cadenas se enmarañan en completo desorden, mientras que en la región cristalina las cadenas están dobladas varias veces en zig-zag y se encuentran alineadas formando agrupaciones llamadas *cristalitos*. También es posible tener cristales aislados llamados *lamelas* (capas formadas por cadenas poliméricas dobladas muchas veces sobre ellas mismas) si el polímero cristaliza de una solución diluida (Fig 1.4a). Existen cristalitos que actúan como moléculas conectoras entre las regiones. Es frecuente que los cristalitos se agrupen radialmente en torno a un punto de nucleación formando *esferulitas* (Fig. 1.4b). La nucleación puede deberse a una concentración de cristalitos en un punto o a la presencia de alguna impureza.



Fig. 1.4 Muestra de Polietileno de baja densidad. Estructuras cristalinas: (a) Lamela [Harry R. Allcock F. *Contemporary Polymer Chemistry*, 1990]. (b) Esferulitas [Marentette J.M., Brown G.R. *Polymer Spherulites*. Journal of Chemical Education, 1993].

El número y el tamaño, así como la proporción de material amorfo, puede controlarse mediante la velocidad de enfriamiento. El enfriamiento rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad.

Los cristalitas también pueden agruparse generando *fibrilas*, su formación depende de factores como la flexibilidad de las cadenas y las interacciones entre ellas, el peso molecular, la velocidad de enfriamiento y en muchos casos el tipo de esfuerzo a que se somete el material durante el procesamiento.

La velocidad de cristalización depende de factores como la flexibilidad de las moléculas, las condiciones de la cristalización y el grado de cristalización^[6].

Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización en polímeros:

- La regularidad de la estructura molecular que hace posible el acomodamiento de las moléculas en una red cristalina.
- La polaridad de las moléculas. Ésta aumenta la atracción entre cadenas adyacentes y en consecuencia la atracción que tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y a mantenerlas firmemente en él ^[7].

Pueden existir polímeros que sean totalmente amorfos pero no hay polímeros totalmente cristalinos.

1.3) PET

En 1946 se inició la producción de poli(etilentereftalato) (PET), destinado a la producción de fibras textiles. A mediados de la década de los 50 se utilizó para hacer películas. En 1969 mediante aditivos y procesos adecuados se consiguió fabricar el C-PET semicristalino (alto grado de cristalinidad), blanco-opaco, con estructura microcristalina uniforme. Posteriormente, se logró fabricar el grado amorfo completamente transparente A-PET. A mediados de los 70 surge como un material útil para la elaboración de botellas y envases^[8].

El poli(tereftalato de etileno) se clasifica dentro de las llamadas resinas poliéster. Se produce a partir de dos compuestos principalmente: ácido tereftálico y etilenglicol, aunque también puede obtenerse utilizando tereftalato de dimetilo en lugar del ácido (Esquema 1.1).

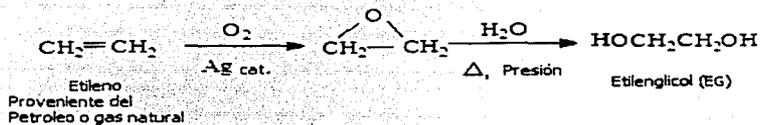
Existen diferentes grados de PET, los cuales se diferencian por su peso molecular y cristalinidad. Los que presentan menor peso molecular se denominan grado fibra, los de peso molecular medio, grado película y de mayor peso molecular, grado ingeniería. Las aplicaciones ingenieriles de las resinas de PET incluyen botellas fabricadas por moldeo o por soplado, películas y artículos fabricados por termoformado y extrusión (resinas para moldeo). Existe otro tipo de resina de PET usada para filamentos textiles y fibras industriales^[9].

El PET tiene sus aplicaciones más importantes dentro de los siguientes sectores:

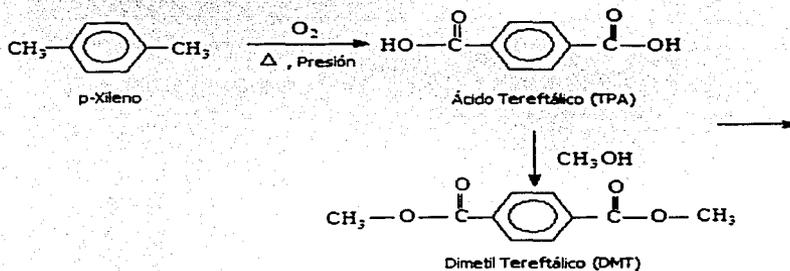
- Envase y empaques para alimentos o bebidas (botellas, tarros, frascos)
- Electrodomésticos (carcazas, etc.)
- Electro-electrónico (transformadores, capacitores, circuitos, etc.)
- Fibra textil e industrial (telas tejidas, cordeles, hilos, etc.)
- Industria automotriz
- Película, ya que es un material con un buen balance de propiedades de barrera a gases como CO₂, O₂ y N₂, aunada a su resistencia química y mecánica.

Ruta de síntesis

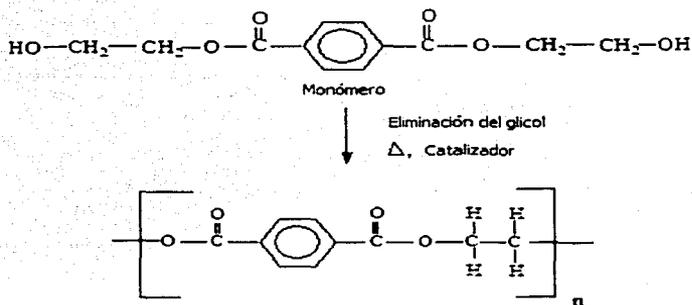
- i. Por medio de una oxidación obtenemos



- ii. Una reacción de oxidación genera:



- iii. El TPA o DMT son precursores en la formación de la cadena polimérica, en la reacción de condensación.



PET

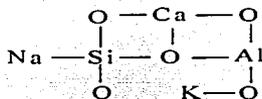
Esquema 1.1 Síntesis del PET

2. SILICATOS

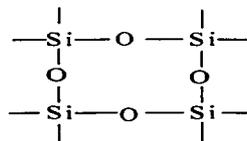
Alrededor de un 95% de la corteza terrestre está constituida por silicatos. Se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y su unidad fundamental es el grupo tetraédrico $(\text{SiO}_4)^{4-}$. El tetraedro de silicio está formado por un ion silicio situado en el centro de cuatro oxígenos dispuestos simétricamente en la dirección de las valencias del silicio. La unión de estos elementos es de carácter covalente, siendo la distancia entre los oxígenos de 2.6 Å y entre los oxígenos y silicio de 1.62 Å. El Si^{4+} se enlaza con cuatro oxígenos. Cada oxígeno tiene dos cargas negativas, la mitad de sus requerimientos de valencia se satisface con el silicio al cual se une, y el excedente de carga puede satisfacerse:

- con una fuente externa de cationes (K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} u otros)
- a partir de otro átomo de silicio perteneciente a un grupo tetraédrico adyacente.

a)



b)



Existen dos reglas básicas que indican cómo unir dos o más tetraedros (Reglas de Pauling):

- La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
- Los cationes (carga positiva) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, de modo que los arreglos coordinados dependen de los tamaños entre el catión y el anión respectivo.

2.1) ESTRUCTURA

La unión de varios tetraedros generan hojas que se extienden, dando origen a estructuras laminares. Las puntas de los tetraedros forman un mismo plano, de igual manera los átomos de silicio situados en el centro y los oxígenos de las bases, forman una hoja tetraédrica (tipo T) (Fig.1.5).

Similarmenete se pueden formar cadenas octaédricas, (Del griego "οχτα", ocho; "εδρα", cara) formación típica de los compuestos de aluminio. Este arreglo es un hoja octaédrica (tipo O), representado en la figura 1.6.

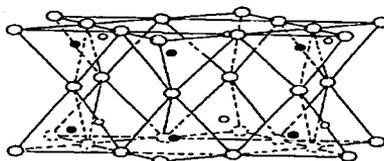
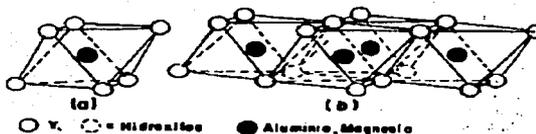


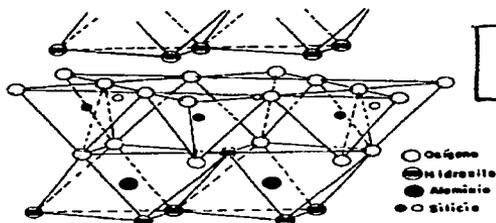
Fig 1.5 Lámina de tetraedros (T)



○ T, ○ Hidroxilos ● Aluminio, Magnesio

Fig 1.6 Lámina de octaedros (O)

Ahora bien, la unión de una hoja del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T-O, o lámina 1:1 (Fig. 1.7).



○ Oxígeno
 ○ Hidroxilo
 ● Aluminio
 ○ Silicio

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 1.7 Lámina T-O [Dominguez, Schifter. *Las arcillas: El barro noble*. 1992]

GENERALIDADES

Al aumentar el grado de polimerización de las estructuras se van formando unidades cada vez más complejas (Fig. 1.8).

2.2) CLASIFICACIÓN

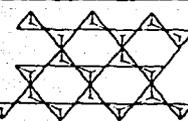
SILICATOS	Grupos Estructurales	Representación de la estructura	Relación Si : O	Unidad	Ejemplos
NEO-SILICATOS	Independientes	 	1 : 4	$(SiO_4)^{-4}$	Olivino
SORO-SILICATOS	Dobles	 	2 : 7	$(Si_2O_7)^{6-}$	Akermanita
CICLO-SILICATOS	Anillos	 	1 : 3	$(Si_3O_9)^{6-}$ $(Si_6O_{18})^{12-}$	Berlita Berilo
INO-SILICATOS	Cadenas Simples		1 : 3	$(SiO_3)^{2-}_n$	Piroxenos
	Cadenas dobles		4 : 11	$(Si_4O_{11})^6_n$	Anfiboles
FILO-SILICATOS	Hojas		2 : 5	$(Si_4O_{10})^4_n$	Mica
TECTO-SILICATOS	Redes Tridimensionales	 	1 : 2	$(SiO_2)_n$	Cuarzo

Fig 1.8 Clasificación de los silicatos [Besoain E. *Mineralogía de las arcillas*. 1985].

Las estructuras presentadas en la Figura 1.8 son capaces de sustituir al átomo de silicio, situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el Al^{3+} , generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa, en el

tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse. Este mecanismo permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Esto es un ejemplo de lo que ocurre en la parte química, es decir, los arreglos cristalinos y las sustituciones. El fundamento de las propiedades químicas de una sustancia es la física que ocurre a escala molecular.^[10]

2.3) ARCILLAS

La palabra arcilla proviene del latín "*argilla*" y ésta del griego "*αργος*" o "*αργιλος*" blanco, por el color del material. Las *arcillas* son cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras. Se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados. La textura de las arcillas implica no sólo el tamaño de los gránulos, sino la forma como están unidos, su orientación en el espacio y compactación.

Las arcillas son una rama de los silicatos y su formación obedece a tres mecanismos principales: herencia, neoformación y transformación. El primer mecanismo indica que el material arcilloso fue derivado directamente de una roca madre (lagos y mares)^[13]. Los otros dos mecanismos implicaron una reacción química.

Las arcillas del tipo montmorillonita y sus formaciones más abundantes se localizan al norte del país, en el estado de Durango, aunque también existen depósitos importantes en Puebla, Zacatecas, Oaxaca, Guanajuato y Veracruz.

Entre las características principales se pueden citar las siguientes:

- ☐ Las arcillas están formadas por cristales muy pequeños.
- ☐ Tienen la capacidad de intercambiar iones.
- ☐ Son capaces de variar su composición química interna.
- ☐ Pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar.
- ☐ La superficie de las láminas presenta una actividad química considerable.
- ☐ Los cambios físicos, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles.

Se ha demostrado que hay varios niveles de organización en las arcillas minerales. Las partículas más pequeñas son del orden de 10 nm y están compuestas de apilamientos de placas paralelas con un promedio de diez por partícula^[11].

2.4) FILOSILICATOS

De la clasificación de los *silicatos* sólo se hará mención a los *filosilicatos*, minerales de arcilla, que se encuentran abundantemente representados en todos los suelos y más de la mitad de los minerales de arcilla de la corteza terrestre son illitas, seguidos en orden de abundancia relativa por la montmorillonita, minerales de capas mixtas, cloritas, caolinitas, paligorskita y sepiolita^[12].

2.4.1) CLASIFICACIÓN

Los filosilicatos se clasifican^[13] de acuerdo a su estructura de acuerdo a la Tabla 1.1.

		DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
BILAMINARES T:O 1:1			Caolinita		Antigorita
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		
		Montmorillonita		Saponita	
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		
	Illitas				
		Moscovita		Biotita	
MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita		
			Lepidolita		
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

Tabla 1.1 Clasificación de los filosilicatos. [Romo A., *Nanocompuestos con Polímeros*. 2002]

Las fuerzas que asocian los constituyentes de las capas (cationes, oxígenos e hidroxilos) son de naturaleza iónica-covalente, de manera que el conjunto es muy estable. Por el contrario, las fuerzas intermoleculares que unen capas sucesivas son mucho menos intensas (*fuerzas de Van der Waals* y *puentes de hidrógeno*), hecho que permite separar las diferentes capas como láminas superpuestas.

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas y micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de cargas se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), de cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmeclitas) o de grupos hidroxilos coordinados octaédricamente (Fig. 1.11)^[14].

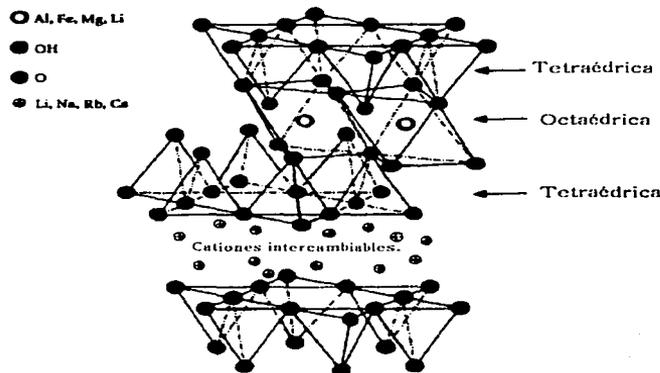


Fig. 1.11 Estructura T:O:T. Se muestran los cationes intercambiables de las láminas de los filosilicatos [Giannelis, et al. *Advances in Polymer Science*, 1999].

2.5) GRUPO DE LAS ESMECLITAS.

La fórmula base para el grupo es $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Este grupo incluye especies dioctaédricas como la montmorillonita, la nontronita, la beidelita y trioctaédricas como la sauconita, la saponita y la hectorita (Tabla.1).

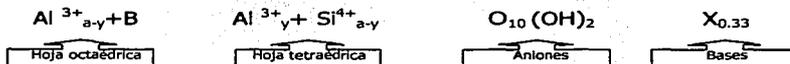
Frecuentemente las partículas de estos minerales son de tamaño muy pequeño (100-200Å).

Las unidades de esmectita no son neutras. Existe una deficiencia de carga positiva por sustitución parcial de iones Al^{3+} por cationes divalentes en posición octaédrica o sustitución parcial de iones Si^{4+} por Al^{3+} en posición tetraédrica. Este déficit de carga es la base de la elevada capacidad de intercambio de cationes^[15].

2.5.1) MONTMORILLONITA

El nombre de montmorillonita proviene del material original, descrito por Damour y Salvétat en 1874 en la localidad de Montmorillon, Francia ^[12]. Es una arcilla pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7 g/cm³, de acuerdo al grado de hidratación.

La composición química de una arcilla esmectita, tipo montmorillonita es:



B = catión: Fe, Mg, Cr, Mn, Li

2.5.2) ESTRUCTURA

La estructura de la montmorillonita la determinó un grupo de investigadores alemanes, entre ellos Hofmann^[16] (Fig. 1.12).

La estabilidad de los aluminosilicatos está muy relacionada al tamaño del ion que llena el espacio dejado por el apilamiento de los oxígenos en la red cristalina.

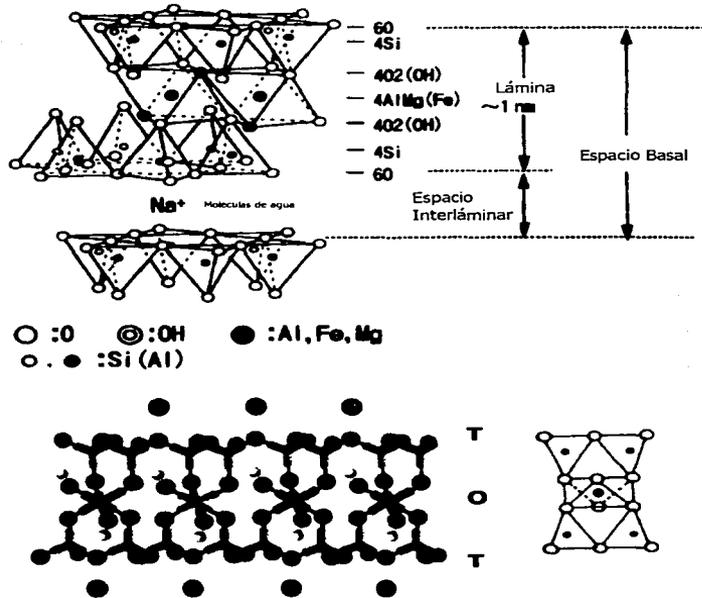


Fig 1.12 Representación estructural de la montmorillonita. Se observan dos hojas de tetraedros de silice, cuyos oxígenos forman parte de la capa octaédrica de aluminio. Las hojas tetraédricas y octaédricas se combinan de tal manera que uno de los oxígenos del tetraedro y los dos planos de OH forman un plano común. [Pinnavaia T.J., Beall G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*. 2000].

La sustitución de aluminio (hoja O) y silicio (hoja T) por un catión de menor carga eléctrica, origina una deficiencia de carga eléctrica responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas:

1) La *capacidad de intercambio iónico*.

La capacidad de intercambio iónico se puede definir como la suma de todos los cationes de intercambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es

equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas.

- > Por sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- > Por enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- > Por disociación de los grupos hidroxilo accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los otros dos tipos varían en función del pH y de la actividad iónica y corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina.

La Tabla 1.2 muestra los valores de capacidad de intercambio en miliequivalentes para las distintas arcillas presentadas.

Tabla 1.2 Capacidad de intercambio catiónico de algunas arcillas.

Arcilla	CII (meq / 100g)
Caolinita	3-5
Halloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Sepiolita/ Paligorskita	20-35

2) Capacidad de Absorción.

La absorción de moléculas polares como el agua, así como otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar. Por lo tanto la estructura y el grado de *sustitución catiónica* determinan en gran medida las propiedades de la arcilla. La

capacidad de absorción está directamente relacionada con las características morfológicas (*superficie específica* y porosidad).

Absorción. La absorción de agua de arcillas es mayor del 100% con respecto al peso. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento (vence la atracción electrostática). Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento.

Sustitución catiónica: La sustitución de cationes se lleva a cabo mediante mecanismos muy sencillos. Este mecanismo se genera al introducirse moléculas polares en el espacio interlaminar, dando lugar a la expansión de las capas (Fig. 1.13).

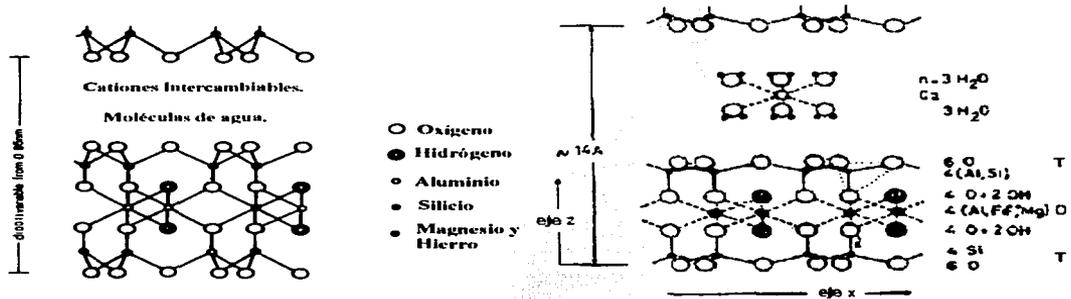


Fig. 1.13 Expansión de las capas de una esmectita. La admisión de moléculas polares entre las capas, determina una expansión en la dirección del eje z, que es función del tamaño de la molécula introducida [Ralph E. Grim, *Clay Mineralogy*, International Series in The Earth and Planetary Sciences, 1968].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

* La **absorción** se trata fundamentalmente de procesos como la retención por capilaridad (no se limita a la superficie). La **adsorción** se presenta cuando existe una interacción de tipo físico o químico entre el adsorbente (arcilla), y el líquido o gas adsorbido.

3. MODIFICACIÓN QUÍMICA

Numerosas son las bondades y aplicaciones de la arcilla, producto de las modificaciones que sufre la estructura laminar al ponerse en contacto con otras especies químicas, por ejemplo el *agua*, las *moléculas orgánicas* y los *polímeros inorgánicos* de tamaño variable.

Agua como especie química intercalante

El agua se asocia fácilmente a la superficie de las láminas de arcilla y también unas a otras, logrando una densidad y una viscosidad aún mayor que la del agua en estado natural y extendiéndose en varias capas (hinchamiento). Por lo anterior la arcilla presenta el fenómeno de *tixotropía*.

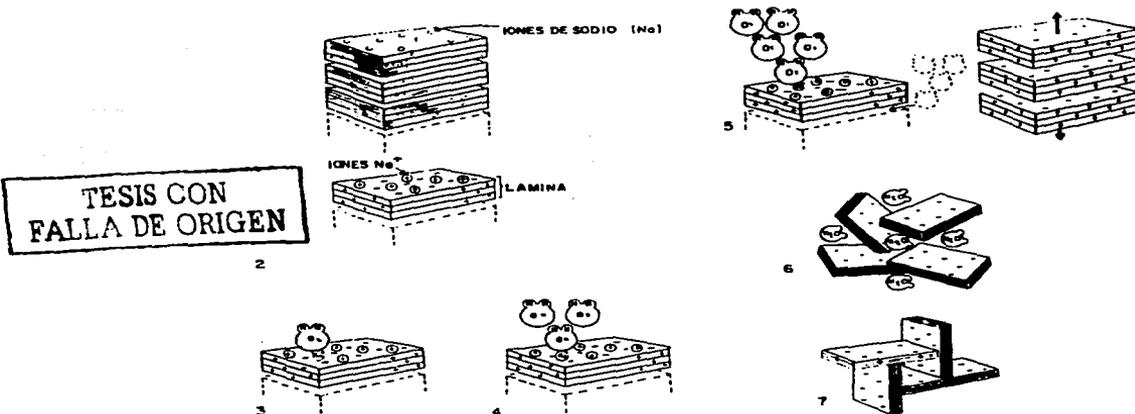


Fig 1.14 Etapas secuenciales de la intercalación de moléculas de agua. [Domínguez, Schifter. *Las arcillas: El barro noble*, 1992]

La Fig. 1.14 muestra las etapas secuenciales de intercalación. En el estado deshidratado algunos cationes son adsorbidos electrostáticamente en el espacio interlaminar [1]. Las cargas negativas en la arcilla se acumulan en las superficies planas de las laminillas [2]. Las moléculas de agua son atraídas hacia la superficie [3,4]. Las láminas se repelen entre sí separándose y expandiendo el espacio interlaminar, originando el hinchamiento (repulsión electrostática)[5]. Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, luego el agua es eliminada mediante algún procedimiento de secado, lo cual origina una contracción del volumen de la hojuela [6]. Alcanzado el equilibrio de hidratación, la estructura interna hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente [7].

Compuesto orgánico como especie química intercalante

Las arcillas son usadas como aditivos por que son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas^[2,3]. Las especies orgánicas que penetran en el espacio interlaminar son abundantes.

Se ha visto que las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía según:

- 1. El tamaño de la cadena orgánica (el número de átomos de carbono).

Por ejemplo, a partir de una estructura como la esmectita sódica, cuyo espacio interlaminar tiene una separación inicial entre los centros de las dos láminas contiguas de 9.5Å aprox., es decir, se encuentra colapsado en el estado anhidro, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalar moléculas orgánicas. La separación interlaminar varía según la molécula intercalante^[17,11] (Tabla 1.3). Los cationes de amonio cuaternario son los principales intercalantes.

GENERALIDADES

Tabla 1.3 Valores de la distancia interlaminar al intercalarse diferentes moléculas orgánicas.

Molécula	Separación interlaminar (Å)
$(\text{CH}_3)\text{NH}^+_3$	12.0
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+_2$	12.2
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	13.0
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	13.5

● 2. La carga eléctrica de las láminas.

La expansión del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica depende de la carga eléctrica de la lámina (Fig. 1.15).

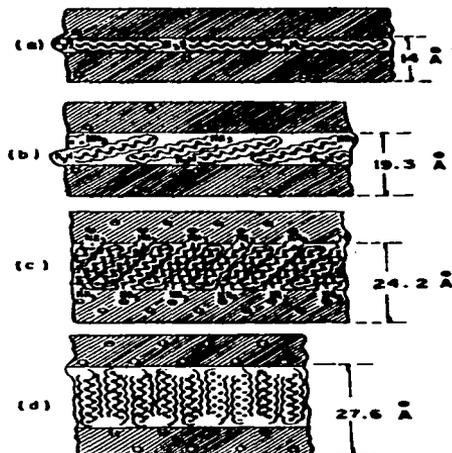


Fig. 1.15 Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente [Dominguez, Schifter. *Las arcillas: El barro noble*, 1992]

GENERALIDADES

La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. Así cuando la carga es baja la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena puede llegar a colocarse perpendicularmente a las láminas, la cual favorece la estabilidad, ya que forma enlaces por los dos extremos mediante los átomos de hidrógeno del grupo NH y los átomos de oxígeno que se encuentran en los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla. Esto permite explicar que no siempre las moléculas de gran tamaño inducen una variación considerable en la distancia interlaminar, mientras que otras provocan variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración.

Se han encontrado varias aplicaciones como la resistencia a la descomposición, ya que la molécula intercalada, y algunos complejos orgánicos, adquieren gran estabilidad^[19].

Aprovechando la capacidad de intercambio iónico que poseen las arcillas, es fácil el intercambio de los iones interlaminares por iones de amonio. Así, en este caso, la montmorillonita-Na⁺ puede sufrir un intercambio iónico con RNH₃⁺Cl⁻ para producir montmorillonita modificada. Al intercambiar los cationes de la arcilla, por los cationes de alquilamonio, se incrementa el espacio interlaminar.

El proceso de intercalación es un proceso de equilibrio químico lento:



Recientemente, las arcillas modificadas con iones alquilamonio han sido utilizadas como membranas artificiales, sensores químicos y como refuerzos en compuestos de matrices poliméricas. En todas estas aplicaciones el comportamiento y las propiedades de los híbridos dependen, en gran medida, de la estructura y del entorno molecular de la fase orgánica entre las láminas^[18].

4. NANOCOMPUESTOS

Los *nanocompuestos* son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica. Su comportamiento se debe principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a su relación superficie-volumen.

Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden clasificarse en tres grupos principales:

- ◆ Poliméricos.
- ◆ Metálicos.
- ◆ Cerámicos.

Las nanopartículas se pueden clasificar en: lamelares, fibrilares, esféricas y otras. En nanocompuestos los materiales químicamente diferentes son combinados a escala nanométrica y las partículas son muy pequeñas para producir concentraciones de esfuerzos.

4.1) NANOCOMPUESTOS CON POLÍMEROS

Los *nanocompuestos poliméricos* son nuevos materiales que incluyen en su composición arcillas minerales con el fin de lograr superficies suaves y propiedades mecánicas mejoradas, además de mostrar resistencia a la flama y al desgaste.

La estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los compuestos orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles. Teniendo interacciones entre el polímero y silicio se producen materiales con propiedades mecánicas superiores^[19].

Factores estructurales, como dimensionalidad, composición y propiedades de la interfase tienen gran influencia en su comportamiento. El primero de estos factores, la *dimensionalidad*, implica el tamaño y la distribución, así como la morfología. La composición química de las fases se relaciona directamente con el uso final de los

materiales que requieren un manejo y proceso específicos. En el comportamiento del material también se deben de tomar en cuenta la *composición* y la pureza de las fases, así como la estequiometría en la combinación de las mismas. El tercer factor estructural consiste en el *número y la naturaleza de las interacciones entre las fases constituyentes*, ya que el número de interfases en materiales nanoestructurados suele ser elevado. Todos estos factores se deben tomar en cuenta en la síntesis de estos materiales.

4.2) SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

La *síntesis* de nanocompuestos involucra un proceso de varios pasos. El paso crítico en la elaboración de nanocompuestos con una dispersión homogénea es la comprensión de la química de superficies e interfases, cuyo propósito es lograr compatibilidad (afinidad) entre las fases.

Existen muchos procesos y métodos de síntesis que han sido utilizados para la elaboración de nanocompuestos. Actualmente la técnica para preparar nanocompuestos polímero-cerámicos es insertar cadenas poliméricas entre pequeñas láminas de arcillas o en materiales laminados.

Las arcillas se usan como una alternativa de componentes inorgánicos para la construcción de nanocompuestos híbridos ya que poseen enlaces Si-O estables y relaciones de longitud-espesor muy altos. La superficie de sus láminas puede ser modificada y su galería puede ser intercalada por polímeros^[20]. La clave de la tecnología es el método de intercalación de la arcilla.

Los silicatos que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar nanocompuestos de dos tipos: *estructuras intercaladas* en las cuales la separación entre las capas de silicato se incrementa pero es relativamente constante y/o *nanocompuestos exfoliados* en los cuales capas de silicato y apilamientos están dispersos a través de todo el polímero, con orientación al azar^[21].

La síntesis de nanocompuestos con polímeros es un método con el que se puede mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones.

4.3) DISPERSIÓN, INTERCALACIÓN Y EXFOLIACIÓN DE LA ARCILLA.

La *dispersión* de arcillas en una matriz polimérica puede dar como resultado la formación de tres tipos de materiales compuestos^[22,23] (Fig. 1.16).

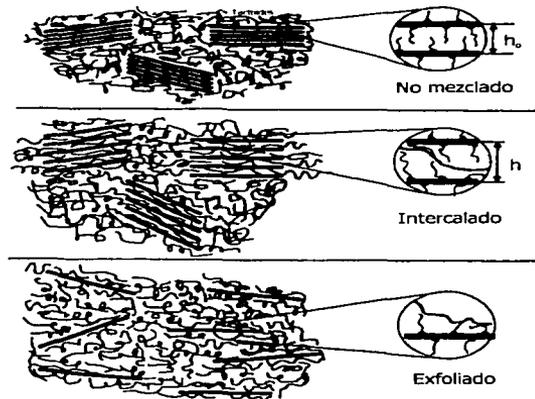


Fig. 1.16 Representación esquemática de los tipos de dispersión de nanocompuestos polímero-arcilla [Ramanan Krishnamoorti, Jiayang Ren; *Journal of Chemical Physics*, 2001].

El primer tipo es el *compuesto convencional*, es decir, el que contiene arcilla en forma de *tactoides* que son capas o láminas aglomeradas de la arcilla, sin intercalación. En este caso, los tactoides se dispersan como una fase segregada, obteniéndose propiedades mecánicas pobres del material resultante^[24].

GENERALIDADES

El segundo tipo es un nanocompuesto *intercalado* *polímero-arcilla* el cual se forma por la inserción de una o más capas moleculares del polímero en la galería de la arcilla, en éste, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante.

Las cadenas extendidas del polímero están intercaladas entre las capas de silicato de una manera repetitiva lo que produce un compuesto bien ordenado, aunque estas estructuras ordenadas tienen un ancho de pocas capas moleculares. Las capas de silicato de un nanocompuesto exfoliado están separadas por distancias promedio que dependen de la concentración de la misma^[25].

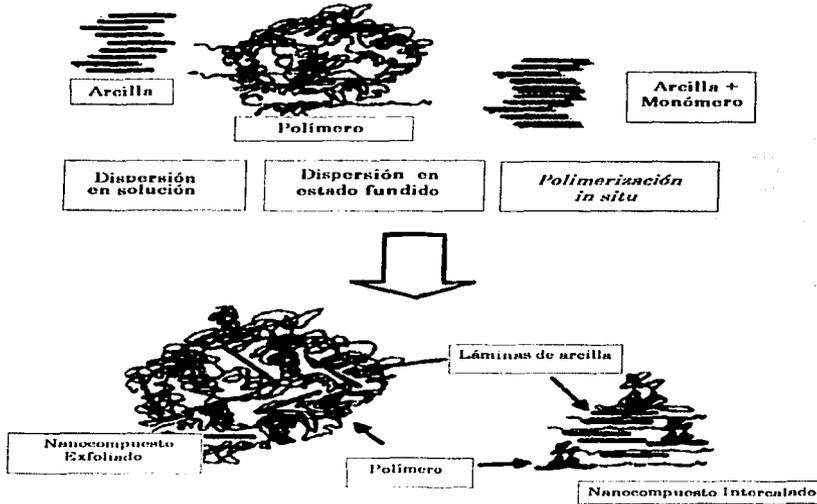


Fig. 1.17 Representación esquemática de la síntesis de nanocompuestos poliméricos con arcillas (dispersión en solución, dispersión en estado fundido y polimerización *in situ*). [Hatsuo I., et al. *Chemistry of Materials*. 12, 2000].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El tercer tipo es un nanocompuesto *polímero-arcilla exfoliado*, en el cual las láminas de arcilla están altamente dispersas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado mejora las propiedades, debido a la dispersión homogénea de la arcilla y el área interfacial que se logra entre el polímero-arcilla^[26,27,28] (Fig. 1.17).

La *exfoliación* de las arcillas puede producirse por alguno de los siguientes procesos:

- Polimerización de un monómero en la presencia de una arcilla modificada.
- Formulación de polímeros en estado fundido con una arcilla modificada.
- Suspensiones exfoliadas, seguido de su polimerización o formulación en fundido.
- Condiciones del proceso de extrusión.
- Otros métodos.

La *purificación* de la arcilla es indispensable, ya que sus propiedades son modificadas por partículas extrañas. Se recomienda que la arcilla tenga menos de 5% en peso de impurezas ya que un porcentaje mayor afecta de manera negativa las propiedades^[29].

La *compatibilidad* entre las capas de arcilla y la matriz polimérica se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico. Esto incrementa la organofiliencia de la superficie de la capa de la arcilla y mejora el mojado con la matriz polimérica^[1], lo cual favorecerá la dispersión y exfoliación originando mejores propiedades en los materiales y en su procesamiento. La eficiencia del nanocompuesto está basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz^[30].

4.4) NANOCOMPUESTOS CON PET

En 1999 La Compañía Eastman desarrolla un proceso para la obtención de nanocompuestos a base de PET para envases de bebidas carbonatadas. Sin embargo la presencia de la arcilla en la polimerización afectó el proceso y se obtuvieron polímeros de bajo peso molecular con intervalos de viscosidad, que no son útiles para la producción de

botellas. Posteriormente Eastman empleó la mezcla en fundido de PET con una cantidad mayor a 2.0 % en peso de arcilla, la cual causó una severa degradación al polímero. Las botellas producidas con este polímero de bajo peso molecular tienen propiedades muy pobres. Además, el efecto nucleante de la arcilla produce una rápida cristalización de la preforma, por lo cual la botella es imposible de ser soplada. Los compuestos por extrusión no tienen las propiedades suficientes para ser aplicados en la manufactura de botellas^[31,32].

En otro estudio se observó que las propiedades de los nanocompuestos son al menos comparativamente mejores que las de la matriz polimérica. Sin embargo se presenta gran degradación en el polímero, la cual probablemente sea resultado del contenido de arcilla o de las partículas aglomeradas y/o por la formación de una interfase débil entre las partículas de arcilla y la matriz de PET^[33].

Los problemas inherentes de procesamiento de nanocompuestos son principalmente debidos a su configuración química la cual lo hace un polímero cristizable. Las pequeñas partículas de tamaño nanométrico de las arcillas actúan como agentes nucleantes generando una mayor rapidez de cristalización y cambios en la conducta reológica.

2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN.

1. PROCESAMIENTO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.1) PROCESO DE EXTRUSIÓN

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de transformación de plásticos. Entre los productos que se pueden manufacturar se encuentran: tubería, manguera, fibras, películas y un número ilimitado de perfiles. El proceso de extrusión se utiliza, además, para mezclar y formular compuesto de plástico y producir materia prima para otros procesos, como por ejemplo, gránulos de concentrado o de compuesto.

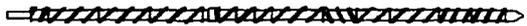
El corazón de un extrusor es un husillo que gira dentro de un cilindro y es capaz de empujar un material a una velocidad específica, bajo ciertas condiciones de operación (Fig. 2.1).

(a)

(b)



Esfuerzo de corte bajo



Esfuerzo de corte medio



Esfuerzo de corte alto



Esfuerzo de corte bajo



Esfuerzo de corte medio



Esfuerzo de corte alto

Fig. 2.1 Tipos de husillos utilizados en un proceso de extrusión:
(a) husillo simple (b) doble husillo.

Cuando un material termoplástico se alimenta al extrusor, el husillo lo empuja hacia delante a lo largo del cilindro, donde se calienta y se transforma en fluido, el cual se hace pasar a través de un dado que proporciona el perfil deseado^[34](Fig. 2.2).

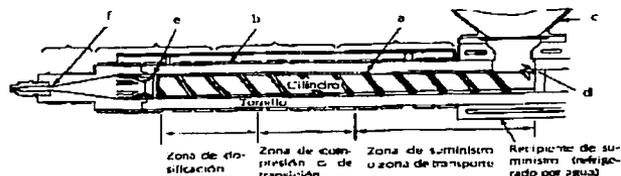


Fig. 2.2 Equipo de extrusión [R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*. 1995].

También, si dos polímeros diferentes, o un polímero y un fluido, pigmento, o carga se alimentan al extrusor, la máquina lleva a cabo la función adicional de mezclado^[35]. Se logra una aceptable homogeneidad o uniformidad de composición y hasta cierto grado de estructura morfológica, que es el propósito del mezclado^[36].

La extrusión reactiva es el método utilizado para mezclar polímeros al mismo tiempo que se llevan a cabo reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros y/o monómeros polimerizables, lo cual nos ofrece características ventajosas como son: control de temperaturas, excelente distribución y dispersión de la mezcla, control sobre el tiempo de residencia, reacción bajo presión, proceso continuo, etc.^[37].

Con respecto a la producción de nanocompuestos el proceso de extrusión se ha utilizado. En éste, la obtención de una exfoliación completa y una dispersión homogénea de las partículas de arcilla en la matriz polimérica depende del grado del esfuerzo de corte y esfuerzo elongacional alcanzado en el proceso.

Además, empleando el patrón de difracción de rayos X se puede demostrar que el grado de exfoliación aumenta conforme el corte se incrementa, hasta lograr un material totalmente exfoliado (Fig. 2.3).

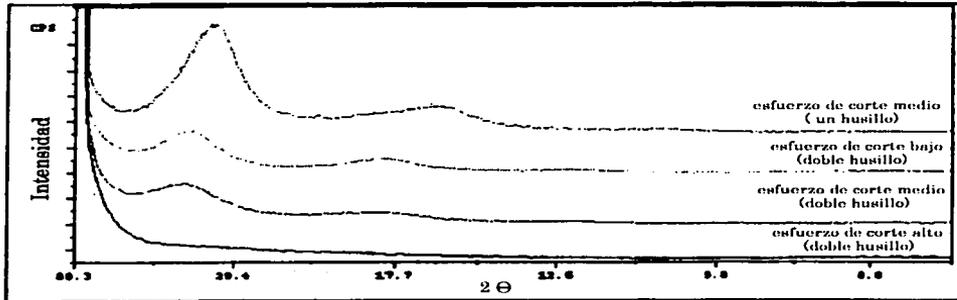
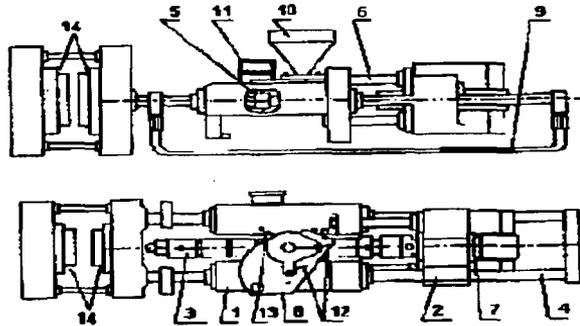


Fig. 2.3 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuestos sometidos a distintos procesos de extrusión, obteniéndose diferentes grados de exfoliación [Burnside, S.D; Giannelis, E.P; *Journal of Polymer Science*. 2000].

1.2) PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN

Es un proceso de moldeo rápido de termoplásticos. Este tipo de prensas consta de un dispositivo de alimentación que suministra el material de moldeo a un cilindro caliente donde el polímero se funde y comprime mediante un husillo (pistón o tornillo). El material fundido avanza hacia un distribuidor y el fundido se inyecta en un molde de dos mitades frías y cerradas, bajo presión por una fuerza hidráulica sobre el husillo. La pieza de plástico enfriada es expulsada al abrir el molde y el ciclo se repite (Fig. 2.4).

Las propiedades de los polímeros no sólo están relacionadas con su naturaleza química, sino también con factores tales como la distribución y magnitud de la cristalinidad, la distribución de longitudes de cadena, la naturaleza y cantidades de aditivos, por nombrar unos cuantos. Estos factores modifican en alguna medida las propiedades físicas y químicas de los polímeros tales como resistencia al desgarre, resistencia química, dureza, flamabilidad, etc.



1. Cilindro de desplazamiento; 2. Carcasa del engrane; 3. Unidad de plastificación
 4. Columna; 5. Vástago; 6. Cilindro de inyección; 7. Accionamiento y alojamiento
 8. Alimentación de material; 9. Soporte; 10. Tolva; 11. Interfase, Termopar y
 resistencias; 12. Palanca de bloque; 13. Palanca de giro; 14. Molde
 Fig. 2.4 Equipo de inyección

1.3) PROPIEDADES MECÁNICAS

Los polímeros son materiales *viscoelásticos* y sus propiedades dependerán de la temperatura, humedad, velocidad de prueba e historia de las muestras. Las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación.

El ensayo de materiales más común es la prueba de tensión o tracción, mediante la cual se aplican cargas de tensión a una muestra. Los extremos de la probeta se fijan en las mordazas del montaje, a fin de que la ruptura de la muestra se presente en la región central de diámetro menor y uniforme (Fig. 2.5).

El equipo mide la fuerza necesaria para obtener una deformación constante sobre el espécimen. También determina la elongación de la probeta producida por esta fuerza. Los valores de fuerza son convertidos a esfuerzo al dividirla entre el área transversal.

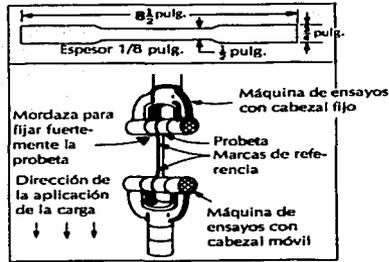


Fig 2.5 Ensayo de tracción típico [Reproducido de R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*, 1995].

El diagrama de esfuerzo-deformación es característico del material y proporciona información sobre las propiedades mecánicas y su comportamiento (Fig. 2.6).

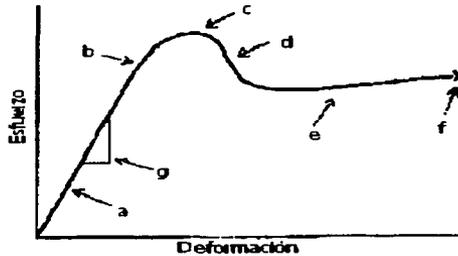


Fig. 2.6 Curva esfuerzo-deformación
a. Zona elástica; b. Punto de cedencia; c. Esfuerzo máximo
d. Región de ablandamiento; e. Región de endurecimiento
f. Punto de rotura; g. Módulo de elasticidad

El primer trazo corresponde a una línea recta desde el punto *a* al *b*. En esta región el esfuerzo y la deformación son directamente proporcionales y el comportamiento es lineal. El módulo de elasticidad, también llamado Módulo de Young o de tensión es la pendiente del diagrama esfuerzo-deformación en la región lineal y su valor depende del material particular que se utilice. Valores elevados de Módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. Al acrecentar la carga, la deformación

aumenta más rápidamente a cada incremento en esfuerzo. La curva asume luego una pendiente cada vez más pequeña hasta un punto máximo. El esfuerzo en el punto *b* se denomina punto de cedencia y el *c* punto máximo. Se le denomina resistencia a la tensión. A partir de este punto se presenta un alargamiento hasta el punto de fractura. La fractura se puede presentar de manera frágil o dúctil; punto *f* (Fig. 2.7).



Fig. 2.7 Curvas esfuerzo-deformación típicas de fractura frágil y dúctil. Los materiales que soportan grandes deformaciones plásticas antes de su falla se clasifican como dúctiles.

El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de cómo se realice el ensayo y del estado físico del material. En general, los polímeros se clasifican en 5 categorías (Fig. 2.8).

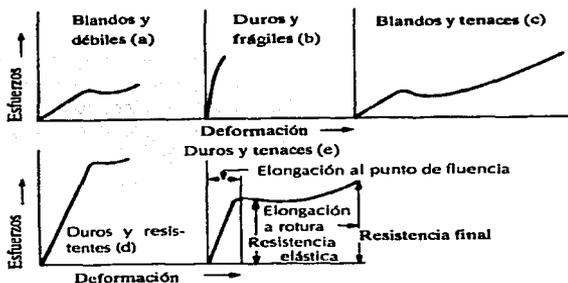


Fig 2.8 Curvas de esfuerzo-deformación para varios tipos materiales poliméricos.

La resistencia a la tensión es la capacidad que presentan los polímeros a oponerse a los esfuerzos de estiramiento, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área transversal que resiste una muestra antes de ceder.

La deformación por estiramiento es la deformación de una probeta causada por la aplicación de cargas determinadas. En concreto, es la variación de longitud de la muestra dividida por la longitud inicial.

La elongación a fractura (deformación) es la máxima extensión que alcanza una probeta hasta la ruptura, reportándose en porcentaje.

1.4) PROPIEDADES REOLÓGICAS

La reología se dedica al estudio de la deformación y el flujo de los materiales. Del griego *rheos*, que significa corriente o flujo.

En el estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son éstas las que gobiernan el comportamiento del flujo cuando los plásticos son procesados^[38].

La T_g representa la temperatura en la que ocurre un cambio de comportamiento reológico, antes de la T_g el polímero se comporta como un material vítreo, después de la T_g el material comienza a comportarse como un material viscoelástico.

Para estudios de fundidos de termoplásticos, se usan los viscosímetros rotacionales con configuración de cono y plato (Fig. 2.9) o discos paralelos. Sus ventajas son la rapidez de corte constante a lo largo de la muestra y la poca cantidad requerida para la medición. La limitación básica de este equipo es que están restringidos a emplearse a baja rapidez de corte unidireccional.

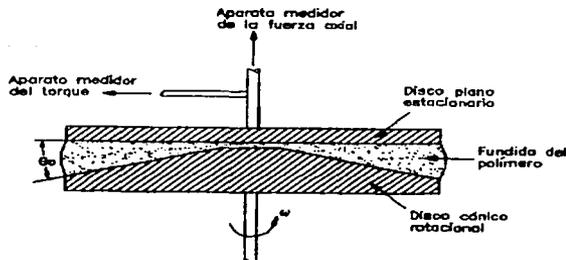


Fig. 2.9 Diagrama esquemático que muestra las partes principales de un viscosímetro de cono y plato.

Al graficar rapidez de corte contra viscosidad se observa que esta última no depende de la rapidez de corte. (Fig.2.10).

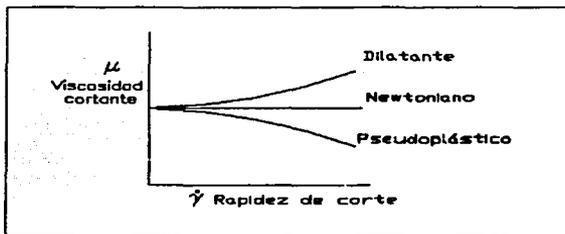


FIG.2.10 Esquema de la gráfica $\dot{\gamma}$ vs μ .

Fluido newtoniano: Este es el modelo más simple que describe el comportamiento de fluidos reales. Tales fluidos se caracterizan por una viscosidad constante que es independiente de la rapidez de corte. Este modelo es una descripción adecuada para muchos líquidos de bajo peso molecular tales como el agua y la mayoría de los líquidos orgánicos.

Dilatante: Para esta clase de fluidos la viscosidad aumenta al aumentar la rapidez de corte.

Pseudoplástico: Para estos materiales la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte. Esta es la respuesta más común para los fundidos de polímero. No se

puede especificar la viscosidad del material sin especificar la rapidez de corte y la temperatura.

Existe cierta clase de materiales donde la viscosidad cambiará durante el experimento aún a rapidez de corte constante, estos efectos no son debidos a la elasticidad sino que son causa de cambios estructurales que ocurren en el tiempo que dura el experimento.

1.5) PROPIEDADES TÉRMICAS

El análisis térmico permite medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los sistemas como una función dinámica de la temperatura.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC*) es una técnica de análisis térmico frecuentemente usada para determinar el comportamiento de la muestra en función de la temperatura. Cualquier diferencia de energía (ΔH entalpía) entre la muestra y una referencia se registra, obteniéndose así un termograma dH/dT (Fig 2.11).

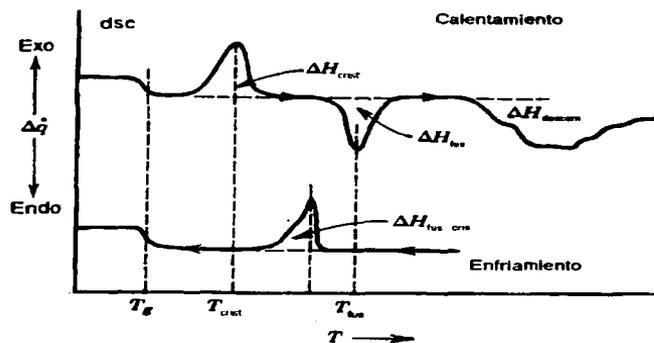


Fig. 2.11 Termograma obtenido por DSC

* Por sus siglas en inglés DSC: Differential Scanning Calorimeter

En la Termogravimetría (TGA*) se usa una balanza muy sensible para seguir la variación de peso de un polímero en función de tiempo y de la temperatura.

Además del DSC y TGA existen otras técnicas para realizar análisis térmico, entre las que se encuentran el Análisis Térmico Diferencial (DTA), que toma como variable a la temperatura; el Análisis termomecánico (TMA) y Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) a el volumen^[39].

Los nanocompuestos preparados a partir de polímeros y arcillas son materiales que en la mayoría de los casos han mejorado las propiedades térmicas del polímero virgen. Además estos sistemas han presentado propiedades de retardancia a la flama.

1.6) PERMEABILIDAD

Las propiedades de barrera son muy importantes sobre todo en el sector de envase y empaque, donde se necesita impedir el paso de algunos gases, como oxígeno, nitrógeno o CO₂.

Los nanocompuestos formados por láminas de silicato dispersas en la matriz polimérica hacen posible una reducción en la permeabilidad. Tres aspectos importantes deben ser tomados en consideración para la obtención de este efecto: la dispersión de las placas debe estar orientada en el sentido del flujo del material, la relación de longitud / espesor de las placas y el tipo de arcilla, y por último la reducción del volumen libre^[40,30]. La explicación de la mejora de este fenómeno puede ser explicada por la trayectoria que sigue el gas a través de la película denominado camino tortuoso (ver Fig. 2.12)^[41].

El coeficiente de permeabilidad relativa se calcula como:

$$P_R = d / d' = (1 + pf / 2)^{-1}$$

donde f es la fracción volumen de placas y P es la relación longitud/ espesor, $p = L / e$.

* Por sus siglas en inglés TGA: Thermogravimeter Analyser

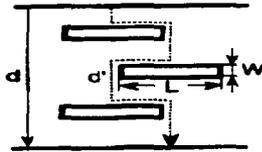
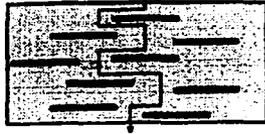


Fig. 2.12 Modelo propuesto para el patrón de difusión en zigzag en un nanocompuesto exfoliado polímero-arcilla cuando se usa para barrera a los gases [LeBaron P, Pinnavaia T. *Applied Clay Science*, 1999].

Patrón de difusión de un gas.

$$d' = d + d' L V_f / 2 W$$

d' : espesor de la lámina + espacio interlaminar.

L : longitud de la lámina.

W : anchura de la lámina.

V_f : fracción volumen de la arcilla.

Factor de tortuosidad.

$$t = d' / d$$

$$= 1 + L V_f / 2W$$

Coefficiente de permeabilidad.

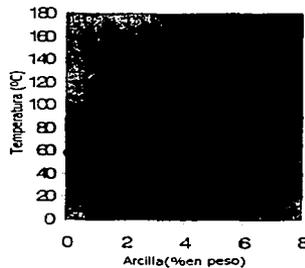
$$P_c = P_p / t$$

$$= P_p / (1 + L V_f / 2W)$$

P_p : coeficiente de permeabilidad de una matriz polimérica.

1.7) RESISTENCIA A LA FLAMA

Durante el desarrollo experimental de nanocompuestos se encontró un extraordinario aumento en la resistencia a la flama^[42]. Los compuestos exfoliados e intercalados mejoran algunas de las propiedades físicas, aunque aún no se ha determinado cual de las dos estructuras presenta las mejores propiedades de retardancia de flama (Fig 2.13). El efecto de retardancia a la flama se relaciona directamente con la formación de una capa de carbón en la superficie de combustión. Este efecto es general para cualquier tipo de nanocompuesto^[43]. Durante la degradación del material una capa de material protector es formado y debido a esto la difusión de combustible se ve disminuida^[44].



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 2.13 Temperatura de deflexión en relación al contenido de arcilla. [Pinnavaia T.J., Beall G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*. 2000].

2. CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

2.1) ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER

La mayoría de las moléculas no son rígidas. En ellas pueden presentarse movimientos longitudinales, de flexión y de rotación. Cuando la frecuencia de la radiación infrarroja que incide a una solución o a un cristal de un compuesto corresponde con la frecuencia de un movimiento molecular esta se absorbe. Trazando una curva de porcentaje de transmisión contra la frecuencia es posible obtener una gráfica de las cantidades relativas de los movimientos moleculares (longitud y flexión) de los diferentes átomos de la molécula. Para originar una absorción en el infrarrojo, un movimiento debe involucrar un cambio en el momento dipolar del enlace de la molécula^[45] (Fig. 2.14).

Para preparar la muestra el sólido puede pulverizarse y mezclarse con KBr. La mezcla resultante se comprime a presión elevada para formar una pastilla transparente, la cual se usa como celda.

En el campo de los nanocompuestos esta técnica se ha utilizado para determinar la interacción entre las placas de la arcilla, el agente intercalante y el polímero^[30].

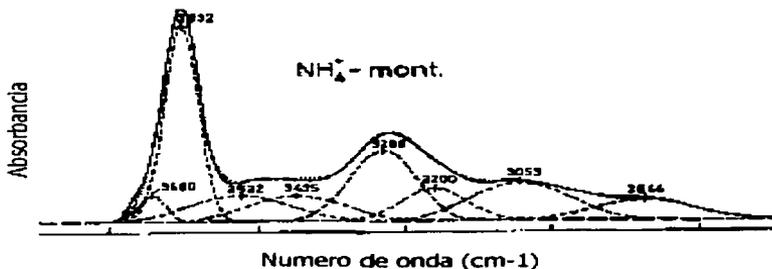


Fig 2.14 Espectro IR en la región de 4000-2600 cm^{-1} del compuesto NH_4^+ - montmorillonita [Aranda, Ruiz-Hitzky. *Applied Clay Science*, 15. 1999^[46]]

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

2.2) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

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

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Para que se lleve acabo la difracción de rayos X es necesario que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Por lo cual, se satisface la siguiente relación:

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

donde λ es la longitud de onda, d es la distancia entre las capas y θ es el ángulo de incidencia.

Esta relación se conoce como la Ley de Bragg.

Para materiales nanocompuestos esta técnica ha sido utilizada ampliamente. Los picos de difracción que se observan en la región baja indican el espaciamiento $d_{(001)}$ (espacio basal) de estructuras modificadas (Fig.2.15), estructuras ordenadas-intercaladas y ordenadas-delaminadas (exfoliadas) de materiales nanocompuestos^[47](Fig. 2.16). Un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal $d_{(001)}$ en el espectro de rayos X (Fig.2.17).

CARACTERIZACIÓN

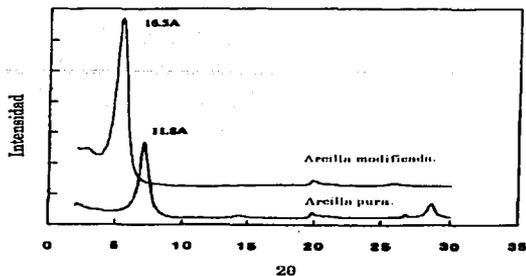


Fig. 2.15 Difractograma de rayos X de Na⁺-Montmorillonita y Montmorillonita modificada con un ion alquilamonio. [Tabtiang A, Lumlong S, Venables RA. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 2000.]

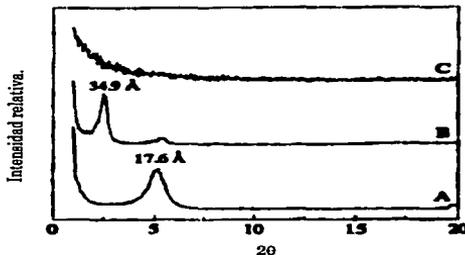


Fig. 2.16 Patrón de Difracción de Rayos X. (A) una arcilla organofílica CH₃(CH₂)₁₅ NH₃⁺-Montmorillonita (B) una arcilla hinchada (C) nanocompuesto exfoliado.

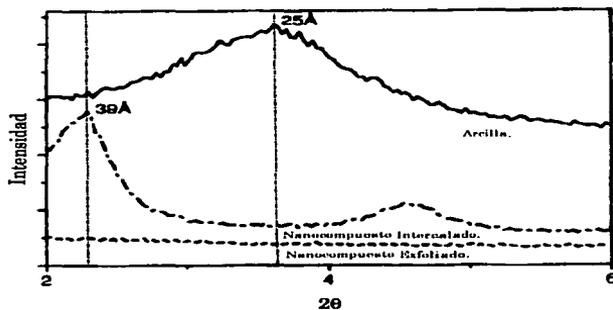


Fig. 2.17 Patrón de difracción de rayos X de un nanocompuesto intercalado y exfoliado. [Burnside, S.D; Giannelis, E.P; *Journal of Polymer Science*, 2000].

2.3) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto y dado que éstos tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Disponen de un cañón que emite electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM).

En el microscopio electrónico de barrido el haz de electrones realiza un barrido en una rejilla. El lente objetivo enfoca el haz en el espécimen, cuando el haz toca la muestra durante unos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite. El barrido se puede llevar a cabo 30 veces por segundo.

Para materiales nanocompuestos con estructura desordenada no se observan picos de difracción si se utiliza la técnica de difracción de rayos X, debido a la pérdida de registro estructural de las capas o al gran espaciamiento ($>10\text{nm}$), o a ambas; lo que es una desventaja de esta técnica, ya que las nanoestructuras desordenadas también pueden estar intercaladas o exfoliadas. Por lo tanto, la utilización de los microscopios electrónicos combinados con la difracción de rayos X será de mayor ayuda para la caracterización de estos materiales^[48].

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta el desarrollo experimental empleado para la realización de este trabajo.

SECUENCIA PARA OBTENER NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS.



MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS QUÍMICOS

- Polímero Poli(etilentereftalato) (PET) en forma de pellets, de la compañía Celanese Mexicana (actualmente KOSA), con una densidad específica de 1.425 g/cm^3 , viscosidad intrínseca de 0.85 dl/g , punto de fusión de 230°C , cristalización de 35% determinada por DSC, peso molecular promedio $M_w = 26000$.
- Arcilla Montmorillonita (PGN) de la compañía Nanocor, Inc.

Propiedades Físicas

Propiedad	Montmorillonita
• Tamaño de partícula en edo. seco (μ)	• 16-22
• Relación diámetro-espesor	• 300-500
• Color	• Canela (Tan)
• Humedad (%)	• 12
• pH	• 9-10
• Capacidad de intercambio catiónico	• 135 meq/100g $\pm 10\%$

Composición Química

Elemento	Montmorillonita	Elemento	Montmorillonita
• O	• 48.7	• S	• 0.56
• Na	• 2.14	• K	• 0.29
• Mg	• 1.65	• Ca	• 0.60
• Al	• 12.35	• Ti	• 0.10
• Si	• 29.65	• Mn	• 0.02
• P	• 0.03	• Fe	• 3.98
Total		100.0%	

- **Polidimetilsiloxano**

Reactivo Aldrich	P.M. (g/mol)	P.f. (°C)	P.e.(°C)	Observaciones
• Anhídrido Maléico	98	60	197-199	Sensibilizante, tóxico
• Pentaeritritol	136.15	255-259		Tóxico
• Decilamina	157.2	14-16	216-249	Tóxico, corrosivo
• Dodecilamina	185.36	28-30	247-249	Corrosivo, Sol. dañino
• Tetradecilamina	213.4	40-42	162	Irritante
• Octadecilamina	269.52	55-57		Corrosivo

Equipo

- Equipo para extrusión TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio modelo TW 100 con longitud de husillo de 331mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7mm. Barril con diámetro inicial de 31.7mm, diámetro final de 20mm y diámetro exterior de 34.9mm
- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D =20.
- Deshumidificador marca Pagani
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Molino de arcillas y polimeros de la marca Störung Janke & Kunkel. Analysenmühle, modelo A10 s2.
- Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125.
- Equipo de Análisis termogravimetric Dupont Instruments, modelo 951 Thermogravimetric Analyser.
- Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.
- Adquisidor de datos Ternal Análisis 2100, TA Instruments.
- Equipo de Infrarrojo con transformada de Furier Nicolet, modelo 510P FT-IR spectrometer. Software OMNIC.
- Equipo de Rayos X marca Bruker Axs. Modelo D8 Advance con monocromador de grafito. Software DIFF plus B_S 200
- Equipo para recubrir las muestras de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110. Jeol.

- Microscopio Electrónico de Barrido marca Leica, modelo Stereoscan 440.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR1000-N de la marca TA Instruments, con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y abertura entre platos de 750 μm .

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Aditivos orgánicos sobre PET

Se realizaron mezclas a base de PET con los aditivos orgánicos antes de ser intercalados en la galería de la arcilla.

Formulaciones

Muestras de aditivos <u>sin arcilla</u> en la matriz polimérica
PET + ...
Pentaeritritol
Anhídrido Maléico
Penta + Mah

Para ello se prepararon muestras de 500g: 2% en peso de anhídrido maléico (Mah) y 25% en peso en base al peso de Mah usado. El efecto de los reactivos químicos con la matriz polimérica se determinó a través de la comparación de propiedades mecánicas a tensión en probetas que se fabricaron con el material extrudido en un proceso de inyección.

Preparación de la arcilla químicamente modificada

Montmorillonita intercalada con anhídrido maléico

- En un matraz de bola de 500 ml se coloca en posición de reflujo acetona con hidróxido de potasio durante 5 hrs. aprox. en atmósfera inerte para obtener acetona purificada a 50 °C.
- Esta acetona se coloca nuevamente en reflujo con pentóxido de fósforo para obtener acetona anhidra. (Cuando la acetona no queda la suficientemente anhidra se le agrega carbonato de potasio y se destila nuevamente a 50 °C^(49,50)).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

- El anhídrido maléico (39.7 g[§]) se disuelve con la acetona previamente destilada.
- Se agrega la arcilla (300 g) y se agita.
- Se calienta hasta evaporar la acetona, la cual es acarreada con un flujo de nitrógeno.
- Se seca a vacío.

Montmorillonita intercalada con pentaeritritol

- En agua destilada (aprox. 4L) a 80°C se dispersan 300g de arcilla bajo agitación mecánica.
- Se prepara una solución de 51g (0.379mol) de pentaeritritol en 500ml de agua.
- La solución se agrega a la dispersión de arcilla. Esta mezcla se agita de 30 a 60 min.
- Se filtra y se evapora el agua a 60 °C.
- Se muele en un molino para sólidos con ambiente criogénico (N₂ líquido).

Montmorillonita intercalada con alquilamina

Para fines prácticos hablaremos de la dodecilamina, sin embargo el procedimiento es análogo para el resto de las aminas.

- Se pesa 12.5 g de dodecilamina y 50 g de arcilla montmorillonita[§].
- Se calienta agua destilada (6L aprox.).
- Se homogeniza la arcilla con un agitador mecánico de alto corte.
- Se vierte la arcilla en el recipiente con agua a 80 °C y se agita mecánicamente.

§ Para calcular los gramos de anhídrido maléico a intercalar en la arcilla se realizaron los cálculos siguientes:

1. *P.M. equivalente de Mah* = Peso Molecular de Mah 98.06g / 1 equivalente = 98g Mah
2. *No. de equivalentes en 1g de Mah* = 1g Mah / P.M. equivalente de Mah 98g Mah = 0.0102 eq.
= 10.2 meq. en 1 g de Mah
3. Para 100g de arcilla se tienen 135 meq ∴ en 300g tenemos 405 meq.
4. Si 1g de Mah son 10.2 meq, 405 meq son 39.75g de Mah.

§ Para calcular los gramos de dodecilamina a intercalar en la arcilla se realizaron los cálculos siguientes:

5. *P.M. equivalente de amina C₁₂* = Peso Molecular de C₁₂ 185g / 1 equivalente = 185g C₁₂
6. *No. de equivalentes en 1g de C₁₂* = 1g C₁₂ / P.M. equivalente de C₁₂ 185g C₁₂ = 0.0054 eq.
= 5.4 meq. en 1 g de C₁₂
7. Para 50g de arcilla se tienen 67.5 meq.
8. Si 1g de C₁₂ son 5.4 meq, 67.5 meq son 12.5g de dodecilamina.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

- o En un vaso de precipitados de 250 mL se coloca agua destilada a 80°C, y se agrega la alquilamina. La mezcla se vuelve turbia. Posteriormente se agrega HCl para solubilizar la alquilamina.
- o La solución de amina se vierte en el recipiente de la arcilla con agitación vigorosa y ésta se mantiene de 30 a 60 min.
- o Transcurrido este tiempo se deja reposar y la arcilla a la que se le intercaló la molécula orgánica flota sobre la superficie del agua destilada.
- o Se filtra
- o Se lava con agua caliente
- o Se seca a temperatura baja.
- o Se muele en un molino de alta velocidad.

El siguiente cuadro muestra la cantidad de las diferentes alquilaminas empleadas para llevar a cabo la respectiva modificación química de la arcilla.

Decilamina	Dodecilamina	Tetradecilamina	Octadecilamina
14.4 g	12.5 g	18.2 g	10.6 g

Preparación de las formulaciones para la síntesis de los nanocompuestos

Es importante hacer mención que la humedad influye en las propiedades físicas del material. En este caso la humedad en el proceso de extrusión a 270 °C rompe la cadenas poliméricas del PET, por tal razón se debe secar el material antes de su uso, aproximadamente durante 12 horas a 110°C.

El PET seco fue utilizado para obtener las muestras en dos procesos: el de extrusión y el de inyección, para su posterior caracterización mecánica.

- I. En la *primera etapa* se establecieron las condiciones de trabajo y procesamiento, después de calcular los porcentajes indicados para obtener el nanocompuesto (Cuadro 3.1).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para cada muestra se pesaron 600g de PET y 6 g de arcilla Montmorillonita. Las mezclas se realizaron en un extrusor de doble husillo contrarrotatorio. Se controló la temperatura, las revoluciones por minuto (RPM) y la dosificación del material.

Cuadro 1.1 Formulaciones al 1% de arcilla a diferentes velocidades de extrusion

Muestras obtenidas de película			
PET+...	Velocidad RPM	Temperatura (°C)	
		Zonas:	
		1	2 - 3 - 4
PET	50	240 - 265	260 - 245
PET	100	240 - 260	255 - 245
1% Montmorillonita	50	240 - 265	260 - 245
1% Montmorillonita	100	240 - 260	255 - 245
1% Montmorillonita	150	240 - 265	260 - 245
1% Montmo-mah	50	240 - 265	260 - 245
1% Montmo-mah	100	240 - 260	255 - 245
1% Montmo-mah	150	240 - 265	260 - 245
1% Montmo-penta	50	240 - 265	260 - 245
1% Montmo-penta	100	240 - 260	255 - 245
1% Montmo-penta	150	240 - 265	260 - 245

*porcentaje en peso.
 Montmo = Montmorillonita
 Mah = anhídrido maléico
 Penta = Pentaeritritol

Las películas así producidas fueron cortadas con un suaje para obtener probetas de tensión de acuerdo a la norma ASTM-D1708-84. Las medidas de las probetas fueron $l_0=17.5$ mm y 5 mm de ancho. La prueba fue realizada a una velocidad de 10mm/min.

II. En la *segunda etapa* se procedió a mezclar los diferentes porcentajes de arcillas químicamente modificadas con la matriz polimérica.

Las muestras se prepararon con 500g de PET y 1, 2 y 3% en peso de la Montmorillonita y montmorillonita modificada químicamente con Penta y Mah. Las condiciones de operación establecidas fueron: velocidad del husillo 50 RPM, temperatura

de 240°C para la zona 1, 265 y 270 °C para la zona 2 y 3 respectivamente. La zona 4 (dado) no se utilizó.

Las muestras obtenidas del proceso de extrusión se molieron en un molino de cuchillas y posteriormente se inyectaron en el equipo de moldeo por inyección.

Condiciones de procesamiento

Velocidad de inyección 5 cm/seg

Parada de dosificación 74 cm³

Tiempo de enfriamiento 75 seg

Contrapresión 600 psi

Revoluciones 100 RPM

Temperatura de todas las zonas 275°C

Temperatura del molde 7°C

A las probetas inyectadas se le evaluaron las propiedades mecánicas según la norma ASTM-D638-91 con medidas de $l_0=60$ mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm, a una velocidad de prueba de 50mm/min. Las condiciones de las pruebas deben ser a $23\pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del $50\pm 5\%$.

- III. Se determinó la abertura del espacio interlaminar de la galería de la Montmorillonita y de la arcilla químicamente modificada con los diferentes intercalantes a través de la técnica de Difracción por Rayos X.
- IV. En la *cuarta etapa* se prepararon mezclas de PET con Montmo-Mah más Montmo-Penta, diferentes alquilaminas intercaladas en la Montmorillonita y algunas de sus combinaciones.
- v. En la *última etapa* se realizaron mezclas a base de PET con las diferentes alquilaminas (reactivos químicos sin arcilla). Así mismo se prepararon nanocompuestos de PET mezclado con 1% en peso de la Montmorillonita (sin intercalación química) y cada una de las alquilaminas. Los reactivos fueron adicionados físicamente durante la alimentación de estos en el proceso de extrusión.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Formulaciones

Muestras de aditivos <u>sin arcilla</u> en la matriz polimérica	Muestras de aditivos agregados <u>sin intercalar</u> en la matriz polimérica
PET + ...	PET + ...
1% amina C10	1% Montmo + amina C10
1% amina C12	1% Montmo + amina C12
1% amina C14	1% Montmo + amina C14
1% amina C18	1% Montmo + amina C18

VII. Se analizaron los procesos reactivos mediante el monitoreo de algunas reacciones por medio de termogramas (DSC y TGA), los cuales se realizaron con velocidad de calentamiento de 10°C/min en presencia de una atmósfera de nitrógeno. De igual manera los reactivos se sometieron a estas técnicas.

Reacciones

❖	PET+ Mah;
❖	PET+Penta;
❖	PET+Mah+Penta;
❖	Mah+penta
❖	Reactivos

VIII. Se llevó a cabo una prueba de resistencia a la flama, colocando las probetas a un ángulo de 35°, sometiéndolas a la flama hasta la combustión de una pulgada de material.

La caracterización de estos compuestos se llevo a cabo por medio de propiedades mecánicas (pruebas de tensión de acuerdo a la norma ASTM-D638), reológicas, térmicas (DSC y TGA), espectroscópicas con las técnicas de Difracción de rayos X e Infrarrojo con Transformada de Fourier (las muestras se pulverizaron en un molino de alto corte para sólidos en ambiente criogénico) y microscópicas (las muestras empleadas se fracturaron de manera criogénica con nitrógeno líquido y posteriormente se recubrieron de oro en un equipo Fine Coat Ion Sputter JFC-110 de la marca Jeol).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

TABLAS DE FORMULACIONES

Tabla 3.1 Cantidades de reactivos en las formulaciones de arcilla-Mah + arcilla-Penta químicamente modificadas.

Formulación ¹	PET (g)	Montmo-Mah (g)	Montmo-Penta (g)	Montmo-amina (g)	Polidimetilsiloxano ² (g)
PET+1% Montmo-Mah+Montmo-Penta	495	3.33	1.66		
PET+1% Montmo-Mah+Montmo-penta c/polidimetilsiloxano	495	3.33	1.66		2.5
PET+2% Montmo-Mah+Montmo-Penta	490	6.66	3.33		
PET+2% Montmo-Mah+Montmo-Penta c/polidimetilsiloxano	490	6.66	3.33		2.5
PET+2% Montmo-aminaC18+Montmo-Mah+Montmo-Penta	490	1.97	0.47	7.6	

Tabla 3.2 Cantidades de reactivos en las formulaciones empleadas para la modificación química de la arcilla con las diferentes alquilaminas y aditivos orgánicos.

Formulación	PET (g)	Montmorillonita-alquilamina (g)	Mah ³ (g)	Penta ³ (g)	Polidimetilsiloxano (g)
PET+ 1% Decilamina Montmo-	495	5.0			
PET+ 2% Decilamina Montmo-	490	10.0			
PET+ 1% Dodecilamina Montmo-	495	5.0			
PET+ 2% Dodecilamina Montmo-	490	10.0			

¹ 1% = [2/3 en peso de Montmo modificada con Mah + 1/3 en peso de Montmo modificada con Penta].

² 0.5% en peso de polidimetilsiloxano

³ Cálculos realizados para obtener los gramos a utilizar en las formulaciones:

Relación general: [PET = 97.7%; Arcilla = 2%; Mah = 0.245%; Penta = 0.061%] = 100% en peso

Si consideramos: 2% de arcilla*125meq de la arcilla (comercial)/100g de la arcilla = 2.5 meq en 2 g de arcilla

1g de Mah = 10.2meq

2.5 meq*10.2 meq Mah = 0.24 g Mah

0.24g Mah*4 g de arcilla en la formulación = 0.96g de Mah *25% = 0.24 g de Penta

0.24g Mah*8 g de arcilla en la formulación = 1.92g de Mah *25% = 0.48 g de Penta

DESARROLLO EXPERIMENTAL

PET+ 1% Tetradecilamina	Montmo-	495	5.0			
PET+ 2% Tetradecilamina	Montmo-	490	10.0			
PET+ 1% Octadecilamina	Montmo-	495	5.0			
PET+ 2% Octadecilamina	Montmo-	490	10.0			
PET+1% aminaC12+Mah+Penta	Montmo-	395	4.0	0.96	0.24	
PET+2% aminaC12+Mah+Penta c/polidimetilsiloxano	Montmo-	389.6	8.0	1.92	0.48	2.5
PET+2% aminaC18+Mah+Penta	Montmo-	389.6	8.0	1.92	0.48	
Montmo-amina-Mah						
			(g)			
PET+1% aminaC12-Mah	Montmo-	495	5.0			
PET+1% aminaC12-Mah c/polidimetilsiloxano	Montmo-	495	5.0			2.5
PET+2% aminaC12-Mah	Montmo-	490	10.0			
PET+2% aminaC12-Mah c/polidimetilsiloxano	Montmo-	490	10.0			2.5
PET+2% aminaC18-Mah + Penta	Montmo-	490	9.52		0.48	
PET+1% aminaC18-Mah	Montmo-	495	5.0			
PET+2% aminaC18-Mah	Montmo-	490	10.0			

Tabla 3.3 Cantidades de reactivos en las formulaciones empleadas físicamente agregadas.

Formulación	PET (g)	Montmorillonita (g)	Mah (g)	Penta (g)	Amina (g)	Polidimetilsiloxano (g)
PET+1% Montmo+Mah	495	4.04	0.96			
PET+1% Montmo+Mah c/polidimetilsiloxano	495	4.04	0.96			2.5
PET+2% Montmo+Mah	490	8.08	1.92			
PET+2% Montmo+Mah c/polidimetilsiloxano	490	8.08	1.92			2.5
PET+1% Montmo+Penta	495	4.76		0.24		
PET+1% Montmo+Penta c/polidimetilsiloxano	495	4.76		0.24		
PET+2% Montmo+Penta	490	9.52		0.48		
PET+2% Montmo+Penta c/polidimetilsiloxano	490	9.52		0.48		
PET+1% Montmo+Penta	495	3.8	0.96	0.24		
PET+1% Montmo+Penta c/polidimetilsiloxano	495	3.8	0.96	0.24		2.5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

PET+2% Montmo+Penta	490	7.6	1.92	0.48	
PET+2% Montmo+Penta c/polidimetilsiloxano	490	7.6	1.92	0.48	2.5
PET+1% aminaC12+Mah+Penta	395				

Tabla 3.4 Cantidades de reactivos en las formulaciones para PET y los aditivos orgánicos (sin arcilla).

Formulación⁴	PET (g)	Mah (g)	Penta (g)	Alquilamina (g)
PET+1% Decilamina	495			1.06
PET+1% Dodecilamina	495			1.25
PET+1% Tetradecilamina	495			1.44
PET+1% Octadecilamina	495			1.88

⁴ Cálculo para obtener la cantidad de amina:

100g arcilla - PM de cada amina * meq

5g arcilla (1%) - x

Por ejemplo: 185.36 g - 1eq

x - 135 eq (para la arcilla) = 25023.6 eq = 25 meq = 25 g

Para 100g arcilla - 25g amina

Para 5g de arcilla= 1.25 g de amina.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los principales objetivos que se busca alcanzar con la síntesis de nanocompuestos es la obtención de materiales que tengan mejores propiedades físicas y químicas comparadas con el polímero precursor, con las características necesarias para un buen procesamiento. Esto se puede lograr si se formulan nanocompuestos a través del uso de nanopartículas (como la arcilla químicamente modificada con aditivos orgánicos) y condiciones de procesamiento específicos.

Las mejoras en el proceso de compatibilización de fases (dispersión, intercalación y exfoliación) le conferirán propiedades físicas superiores.

Se obtuvieron una serie de nanocompuestos a base de distintas formulaciones, a los que se les evaluaron sus propiedades mecánicas. Mediante el empleo del equipo de extrusión e inyección se pudieron obtener las probetas para realizar las pruebas mecánicas de tensión de acuerdo a la norma ASTM-D1708-84 (muestras obtenidas de película) y ASTM-D638-91 (muestras de probetas inyectadas). Las pruebas mecánicas de los nanocompuestos obtenidos permiten determinar valores numéricos para las propiedades mecánicas con el objeto de clasificar estos materiales.

MEZCLAS DE PET Y ADITIVOS (SIN ARCILLA)

Se realizaron mezclas a base de PET con los aditivos orgánicos (sin arcilla), la Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos para estas formulaciones. Estas mezclas no contienen arcilla. En general las propiedades mecánicas de estas muestras son superiores a las que presenta el PET virgen. Si se observa el esfuerzo a la tensión se tiene que para todos los aditivos el valor es 57 MPa. Mientras que la deformación se incrementa con cualquiera de los compuestos orgánicos, pero sobre todo en la muestra que contiene Penta. Esto se puede atribuir a los grupos oxidrilos (-OH) presentes en las moléculas de pentaeritritol que pueden interactuar con los grupos terminales de las moléculas de PET y/o los radicales libres generados en la ruptura de cadenas por el efecto de la degradación

termo-mecánica del polímero, provocando ramificaciones y entrecruzamientos de las cadenas del polímero.

TABLA 4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS PARA LAS FORMULACIONES DE PET CON LOS ADITIVOS ORGÁNICOS (SIN ARCILLA) EN MATRIZ POLIMÉRICA, EXTRUDIDOS A 240-265-270 °C E INYECTADOS A 285°C.

Formulación	Deformación al pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET+...					
PET	7	47.5	150	25.7	1091
PET + Penta	8.6	57	529	30	1033
PET + Mah	8.6	57	343	25	1141
PET+ Penta + Mah	8.6	57	381	23	1142

El valor de Módulo de Young de esta muestra (PET + Penta) decae, con respecto a los otros aditivos, incluso sobre el PET. El Módulo es la relación de esfuerzo entre deformación, con una deformación más grande, es de esperar un modulo menor que el del resto de los aditivos. Con el Mah la deformación es menor. Cabe señalar que en la mezcla PET+Penta+Mah, el Penta contrarresta el efecto del Mah; pues aunque el módulo es igual, la deformación aumenta.

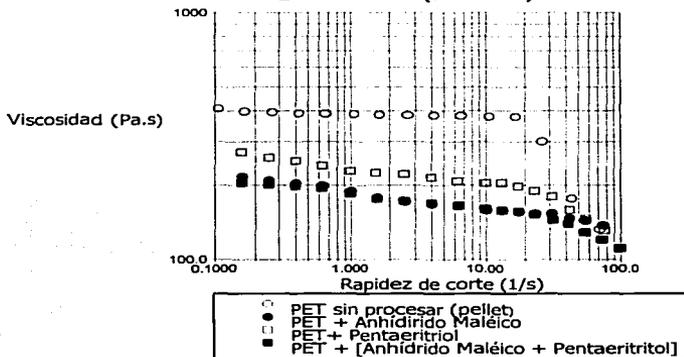
Debido a que estas muestras no tienen arcilla, no presentan fracturas frágiles. El material soporta grandes deformaciones plásticas antes de su falla generando una fractura dúctil.

Con estos resultados se determinó que los aditivos utilizados en este trabajo incrementan las propiedades mecánicas del PET. Aunque todavía no se le integra la arcilla que le conferirá al material otras de las propiedades y características que se buscan.

Respecto al comportamiento reológico y como se observa en la Figura 4.1, los puntos que representan el comportamiento del PET solo tienen una conducta newtoniana a bajos niveles de corte. Al adicionar Mah, Penta y la combinación de ambos la viscosidad de todas estas mezclas disminuye y la pendiente de la curva cambia indicando una desviación de la conducta newtoniana. Las moléculas por el efecto de los aditivos, adquieren una mayor movilidad en el estado fundido y este hecho repercute en las

condiciones de proceso de extrusión ya que se presenta una pérdida de la capacidad de jalado en el proceso (melt strength) en la salida del extrusor. Por el contrario este efecto redundaría en mejores tiempos de llenado y menores presiones en el proceso de inyección. Por ejemplo, la presión requerida para inyectar PET, en un molde para fabricar probetas para ensayos de tensión y con dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D638, presenta valores promedio de 5900 psi. Para compuestos con Montmo-Mah (1%) disminuye hasta los 3600 psi y para Montmo-Penta la disminución alcanza los 2000psi.

Fig. 4.1 Efecto de los aditivos Mah y Penta con respecto a la viscosidad. PET + Aditivos (sin arcilla)



I. NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS A DIFERENTES RPM

En la Tabla 4.2 se tiene la primera serie de nanocompuestos poliméricos obtenidos por jalado a diferentes revoluciones por minuto. La importancia de estos datos fue obtener la información necesaria para plantear las condiciones de trabajo. Dado que estas muestras fueron obtenidas como película, los valores de las propiedades mecánicas tienen deformaciones altas en comparación al resto de las muestras obtenidas por probetas inyectadas (las cuales más adelante se analizarán) debido a la orientación de las moléculas durante el jalado. Estos valores de deformación son muy parecidos a los del PET. En el caso del PET las propiedades mecánicas decaen cuando se pasa de 50 a 100 RPM. Esto es porque el polímero se degrada y las cadenas poliméricas que lo forman se

rompen. Ahora si se observa el resto de las muestra no presentan este comportamiento. Para el 1% de Montmorillonita, la mezcla extrudida a 100 RPM es la que presenta los mejores resultados mecánicos, sin embargo para las formulaciones de arcilla con Mah (1%) la mejor es la extrudida a 50 RPM. Esta muestra tiene deformación de 477(%) para 100 RPM y 473 (%) para 50 RPM, pero si se observa su comportamiento en general, el módulo es mucho mayor a 50 RPM que a 100 RPM. Del mismo modo para las muestras al 1% de arcilla-Penta, la mezcla extrudida a 50 RPM es la mejor. En todos los casos a 150 RPM no se aprecian mejoras en los valores.

En cuanto a los aditivos la arcilla intercalada con las moléculas orgánicas presenta mejores resultados que si no esta intercalada. Esto es interesante, ya que aprovechar la organofilicidad de la arcilla para modificarla químicamente le confiere mejor compatibilidad con el PET, lo cual se ve traducido en mejores propiedades.

Por otro lado si observamos los espectros de difracción de rayos X (Anexo I) tenemos que todas las muestras estas exfoliadas. Aunque se debe considerar que con esta técnica solo se determina el orden estructural a ángulos menores a 10° (corto alcance). Por ello se utilizó la microscopía electrónica como una herramienta más en la caracterización de estos compuestos.

En las siguientes imágenes de la arcilla intercalada con Penta, se puede apreciar la morfología que presenta el material procesado a diferentes velocidades. Todas las imágenes están a 3000 aumentos y pueden ser comparadas. Para la muestra a 50 RPM la fractura presenta una superficie lisa con pequeñas partículas de arcilla. Estas partículas también se observan en las muestras a 100 y 150 RPM. Estos aglomerados de arcilla producen fracturas y la superficie de la fractura es más accidentada (Fig. 4.2, 4.3 y 4.4).

TABLA 4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE TENSIÓN DE LAS DIFERENTES MUESTRAS DE MONTMORILLONITA CON LA MATRIZ POLÍMERICA. MUESTRAS OBTENIDAS EN PELÍCULA

Formulación	RPM	Temperatura de Extrusión (°C)	Deformación al pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Rx ⁵
PET+...								
PET	50	240 - 265 - 260 - 245	5.2	80.6	519	76	1763	
PET	100	240 - 260 - 255 - 245	5.3	68	440	58	1498	
1% Montmorillonita	50	240 - 265 - 260 - 245	5.0	64	422	53	1289	Exfoliada
1% Montmorillonita	100	240 - 260 - 255 - 245		66	457	66	1364	Exfoliada
1% Montmorillonita	150	240 - 265 - 260 - 245	5.1	67	371	52	1592	Exfoliada
1% Montmo-mah	50	240 - 265 - 260 - 245	5.3	67	473	65	1610	Exfoliada
1% Montmo-mah	100	240 - 260 - 255 - 245	5.7	63	477	64	1323	Exfoliada
1% Montmo-mah	150	240 - 265 - 260 - 245	5.3	60	406	33.5	1353	Exfoliada
1% Montmo-penta	50	240 - 265 - 260 - 245	5.4	76	445	60	1664	Exfoliada
1% Montmo-penta	100	240 - 260 - 255 - 245	4.7	68	389	69	1385	Exfoliada
1% Montmo-penta	150	240 - 265 - 260 - 245	5.7	69	439	64	1494	Exfoliada

⁵ Datos obtenidos de los espectros de rayos x. Véase Anexo I

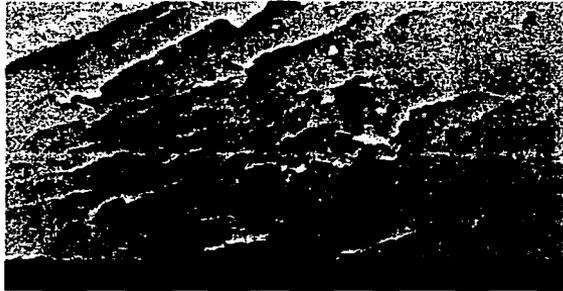


Fig. 4.2 Microscopía PET+1% Montmorillonita intercalada con penta. Mezcla extrudida a 50 rpm (3000x)



Fig.4.3 PET + 1% Montmorillonite intercalada con penta. Mezcla extrudida a 100 rpm (3000x)



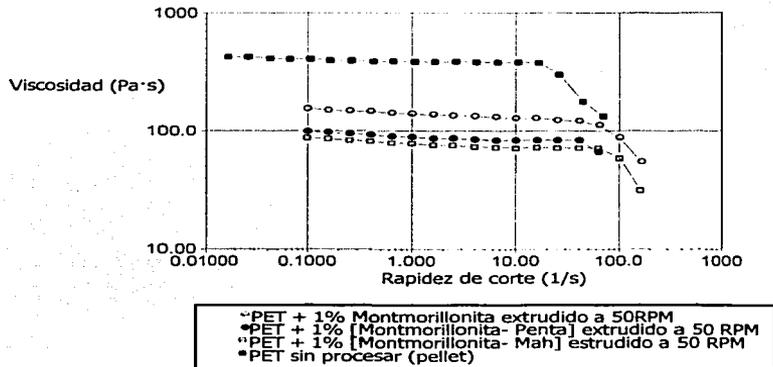
Fig. 4.4 PET + 1% Montmorillonite intercalada con penta. Mezcla extrudida a 150 rpm (3000x)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados de los ensayos reológicos. La determinación reológica fue obtenida a través de un reómetro de platos paralelos a la temperatura de 270°C. Antes de la prueba, las muestras se colocaron en la estufa durante 24 hrs., con el fin de eliminar la humedad.

Fig. 4.5 Viscosidad en relación a la rapidez de corte. PET +1% de Montmorillonita modificada químicamente.



En cuanto a las propiedades reológicas se observa que con cualquiera de los aditivos los valores de viscosidad se reducen. Las menores viscosidades se obtienen cuando se utilizan velocidades de 50 RPM. La influencia de los esfuerzos elongacionales en la muestra fundida es mayor que la inducida por los esfuerzos de corte en comparación con el PET. Todos los aditivos y arcillas disminuyen la viscosidad del PET porque actúan como lubricantes y la partícula nanométrica al orientarse en el sentido del flujo necesita un menor esfuerzo para moverse.

En la Fig.4.5 a 50 RPM, la muestra con 1% Montmo-Mah es la que tiene más baja viscosidad, seguida del Penta y después la de 1% Montmorillonita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 4.6. Viscosidad en relación a la rapidez de corte. PET mezclado con diferentes arcillas modificadas al 1% en peso extruido a 100 rpm y 245 °C. Temperatura de prueba reométrica de 270°C

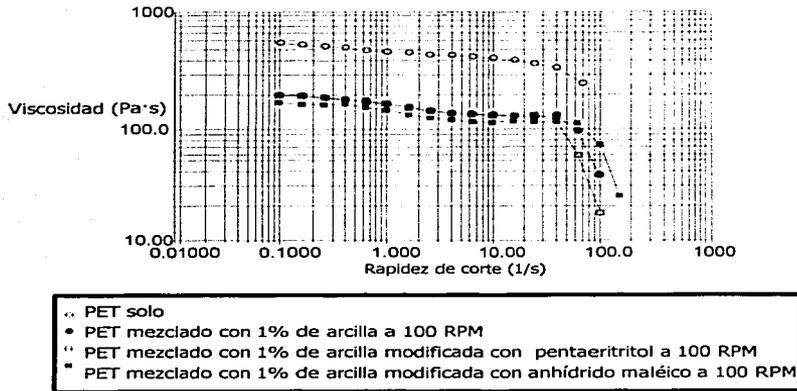
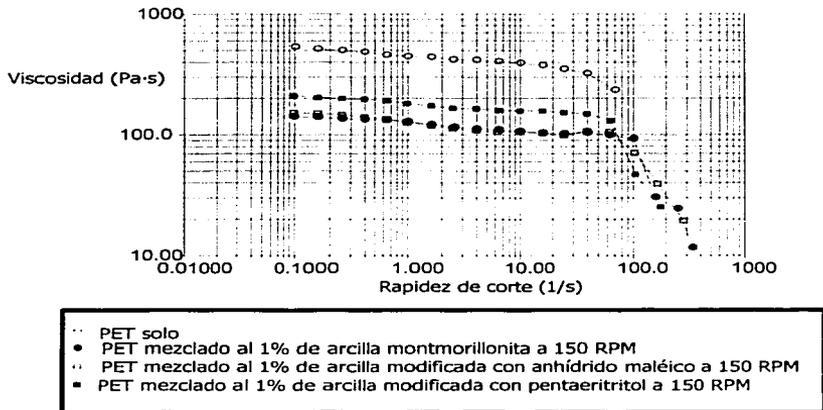


Fig.4.7. Viscosidad en relación a la rapidez de corte. PET mezclado con diferentes arcillas modificadas al 1% en peso extruido a 150 RPM y 245 °C.



Para 100 RPM (Fig. 4.6) prácticamente las mezclas de Montmorillonita y Montmo-Penta están iguales y ligeramente abajo 1% Montmo-Mah. Por último para 150 RPM (Fig. 4.7), las mezclas que tienen comportamiento muy parecidos son 1% Montmorillonita y 1% Montmo-Mah y por encima de estas viscosidades 1% Montmo-Penta. En las tres diferentes velocidades de tornillo la formulación con Mah es la que presenta valores de viscosidades más bajos.

En concreto, los datos obtenidos muestran que las formulaciones obtenidas con velocidades del tornillo a 50 RPM, exhiben mejores propiedades mecánicas que las tratadas a 100 y 150 RPM (Tabla 4.2). La dispersión y distribución de las arcillas en la matriz polimérica varió de acuerdo a las RPM y a los aditivos utilizados.

II. NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ARCILLA.

Uno de los principales problemas que se han encontrado en el procesamiento de PET con arcillas es la formación y concentración de estructuras cristalinas formadas debido al efecto nucleante que las partículas nanométricas producen. En la Tabla 4.3 se muestra los valores de las propiedades mecánicas obtenidas para la mezcla de PET con arcillas a diferentes concentraciones.

Para obtener estas muestras la arcilla intercalada y el polímero fueron agregadas con un equipo dosificador al extrusor doble husillo. Posteriormente fueron inyectadas para obtener probetas a las que se les determinaron sus propiedades mecánicas. En estas formulaciones varias muestras fueron rígidas. De manera general, en todos los casos (Montmorillonita, Montmo-Mah y Montmo-Penta) el valor de esfuerzo a la tensión decaea con el porcentaje en peso de arcilla; por otro lado el módulo de Young se incrementa conforme al porcentaje de arcilla.

El módulo elástico o de Young se incrementa conforme el porcentaje de arcilla. Los plásticos de alto módulo son rígidos y tienen muy poca deformación. Mayor módulo se atribuye al gran número y espaciamiento regular de los espacios intermoleculares en las estructuras cristalinas. Un polímero parcialmente cristalino, generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material con estructura amorfa. En los polímeros

amorfos, el número de estas interacciones es menor y su espaciamiento es errático, así que al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente, como es el caso de la formulación con Penta (1% arcilla) que se deformó 119 (%). Es la que mejor resultado presentó, tanto en deformación como en módulo. Aunque los valores de deformación al rompimiento de los nanocompuestos son menores que las que presenta el polímero virgen, con la introducción de la arcilla al compuesto, se tienen ventajas como la resistencia a la flama, incremento en las propiedades de barrera, resistencia al desgaste entre otras.

El efecto que presentan estos materiales se puede atribuir a las partículas de arcilla que son agentes de nucleación iniciadores de cristalización; por lo cual el 3% de arcilla presenta una fractura a valores de deformación muy bajos.

En conclusión y de acuerdo a los resultados que se muestran en la Tabla 4.3 a mayor cantidad de arcilla corresponde un mayor módulo pero una menor deformación al rompimiento. El nanocompuesto se convierte en un material frágil (Fig 4.8). La única formulación que presenta deformación es el compuesto con 1% de Mont-Penta. Las mejores concentraciones fueron al 1% de Montmo-Penta y 2% de Montmo-Mah. Formulaciones con 3% de arcilla no son idóneas para nuestro objetivo y utilizando estos reactivos no presentan resultados útiles para este trabajo y por ello solo se utilizarán concentraciones de arcilla de 1 y 2% para la siguiente etapa del estudio.

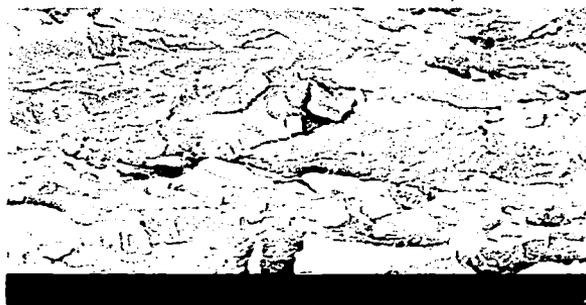


Fig. 4.8. PET + 2% Montmorillonita (fractura frágil) -1000x

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TABLA 4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FORMULACIONES A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ARCILLA EN PESO. MUESTRAS OBTENIDAS DE PROBETAS INYECTADAS A 275°C.

Formulación	RPM	Temperatura de Extrusión (°C)	Deformación al pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Rx
PET+...								
PET	50	240 - 265 - 270	6.6	47.5	150	25.7	1091	
PET+...								
1% Montmorillonita	50	240 - 265 - 260 - 245	6.6	62.0	35.8	33.2	1379	Exfoliada
2% Montmorillonita	50	240 - 265 - 270	3.4	41.5	3.4	41.5	1443	Exfoliada
3% Montmorillonita	50	240 - 265 - 270	2.4	32.0	5.3	22.9	1614	Exfoliada
1%Montmo-mah	50	240 - 265 - 260 - 245	3.8	43.1	3.8	43.1	1287	Exfoliada
2%Montmo-mah	50	240 - 265 - 270	3.1	37.3	3.1	37.3	1441	Exfoliada
3%Montmo-mah	50	240 - 265 - 270	1.9	24.9	2.3	22.1	1540	Exfoliada
1%Montmo-penta	50	240 - 265 - 260 - 245	6.8	59.2	119.2	32.1	1246	Exfoliada
2%Montmo-penta	50	240 - 265 - 270	2.9	32.2	2.9	36.5	1373	Exfoliada
3%Montmo-penta	50	240 - 265 - 270	1.7	24.1	1.7	24.1	1586	Exfoliada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 4.9. Viscosidad en relación a la rapidez de corte. PET mezclado a diferentes porcentajes (%) de arcilla Montmorillonita- Na⁺ extrudido a 50 RPM. Temperatura de prueba reométrica de 270°C.

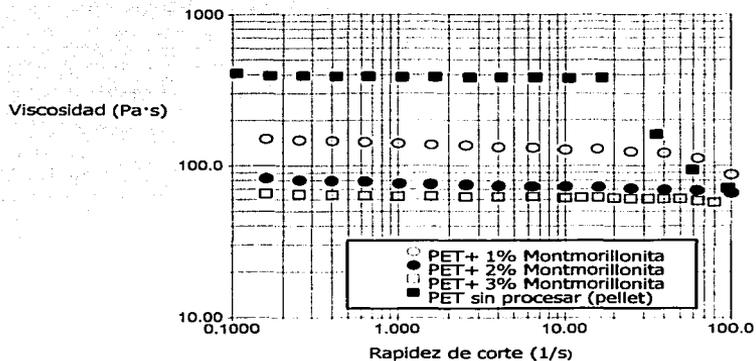
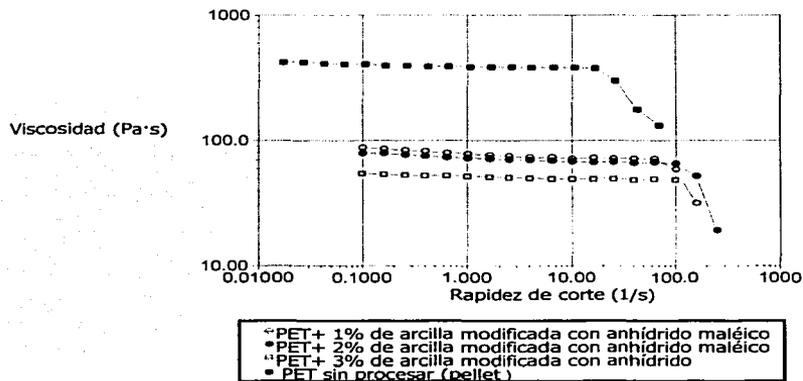


Fig. 4.10. Viscosidad en relación a la rapidez de corte. PET mezclado a diferentes porcentajes (%) de arcilla modificada con anhídrido maléico y extrudido a 50 RPM.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 4.11 Viscosidad en relación a la rapidez de corte. PET mezclado a diferentes porcentajes de arcilla modificada con pentaeritritol a 50 rpm Temperatura de prueba reométrica de 270°C

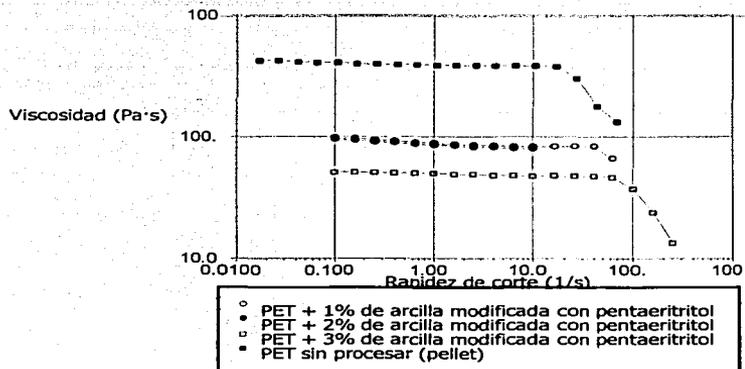
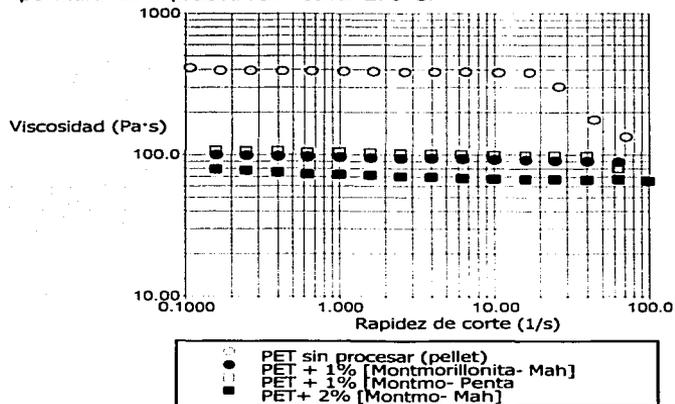


Fig. 4.12 Efecto de las arcillas intercaladas con Penta y Mah. Muestras extrudidas a 50 RPM y 270°C. Temperatura de la prueba reométrica 270°C.



En cuanto a las propiedades reológicas (Fig. 4.9, 4.10 y 4.11). En todas las formulaciones con arcilla y arcilla modificada la viscosidad disminuye al incrementar los

porcentajes de arcilla. Este comportamiento es interesante y posiblemente causado por una disminución de la energía interfacial entre los sólidos cerámicos y la matriz polimérica en estado fundido. Además, estas placas cerámicas, dada su energía superficial y polaridad atraen a los polímeros de alto peso molecular (las cadenas poliméricas más largas), como si fueran pequeños imanes. Las cadenas se adsorben en el sólido. Este conjunto queda embebido en el polímero fundido, rodeado por las cadenas de peso molecular más pequeños y la viscosidad disminuye (se disminuye la resistencia a fluir). La arcilla tiene un efecto plastificante. Estas arcillas causan una disminución de la viscosidad pero conservan el carácter newtoniano del PET aun a valores de rapidez de corte de 1000 1/s (Fig. 4.12). La conducta de la viscosidad en estos compuestos es semejante a la conducta de los compuestos con arcilla sin modificar lo que muestra que la arcilla mantiene el carácter newtoniano del polímero, sin importar el agente intercalante.

III. ABERTURA DE LAS DISTANCIAS INTERLAMINARES.

El cuadro siguiente indica las distancias interlaminares de las arcillas utilizadas, determinadas por rayos x.

TABLA 4.4. VALORES DE LAS DISTANCIAS INTERLAMINARES DE LAS ARCILLAS.

MUESTRA	d_{001} (Å)
Montmorillonita	12.46
Montmo-penta	14.5
Montmo-mah	12.4
Montmo-C10-NH ₂	17.1
Montmo-C12-NH ₂	17.8
Montmo-C14-NH ₂	17.6
Montmo-C18-NH ₂	23.0
Montmo-C12NH ₂ -Mah	14.8
Montmo-C18NH ₂ -Mah	17.3

La manera más fácil de producir un nanocompuesto es abrir su estructura por medio de la intercalación. Así entonces mientras el agente intercalante separa las láminas de arcilla más fácilmente la intercalación e inserción de moléculas de polímero y exfoliación se pueden llevar a cabo. Los agentes intercalantes utilizados fueron el Penta, Mah y diferentes alquilaminas de 10, 12, 14 y 18 carbonos en la cadena alquílica de la molécula.

Se conoce que al intercalar y exfoliar la matriz polimérica con la arcilla se pueden obtener materiales con mejores propiedades. Dado este comportamiento se intercalaron compuestos orgánicos como el Mah y Penta, para los cuales ya se han señalado resultados. Si consideramos que el compuesto orgánico puede incrementar el espacio interlaminar, entonces con moléculas más grandes obtendremos mayores aberturas. Ejemplo de ello son las alquilaminas. Si modificamos químicamente la arcilla con decilamina (10 C) las láminas de arcilla se abren. Si se incrementa el número de carbonos entonces la abertura se incrementa. Los valores de las aberturas se pueden observar en la Tabla 4.4. La arcilla intercalada con la octadecilamina presenta el espacio interlaminar (d_{001}) mayor. Esto es de esperarse debido a que tiene el mayor número de carbonos.

Para examinar la intercalación de la arcilla se cuenta con una herramienta más, la espectroscopia de Infrarrojo. En el anexo II se exponen los espectros obtenidos. Por medio de los espectros se identifican los grupos funcionales presentes en las muestras. Se obtuvo el espectro de la Montmorillonita y posteriormente se comparó con el obtenido para la Montmorillonita intercalada. Debido a que la Montmorillonita tiene muchas señales, es difícil asignar cada uno de los picos. Sin embargo los grupos característicos del Mah y del Penta se pueden apreciar.

Se observó también que la intercalación cambia la morfología de la arcilla, pues a través del microscopio electrónico de barrido se observaron las imágenes de cada una de las arcillas (Fig. 4.13 - 4.21).

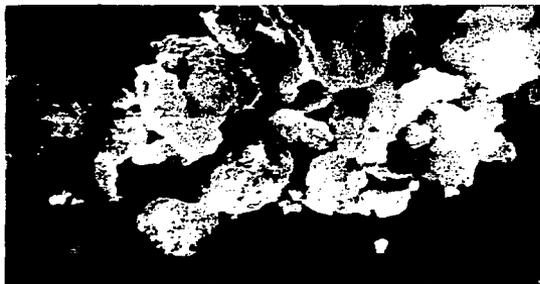


Fig. 4.13 Arcilla sin purificar – 10 000 x.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Fig. 4.14 Montmorillonita - 20 000x



Fig. 4.15 Montmorillonita seca (secado en la estufa) - 20 000x



Fig. 4.16 Montmorillonita químicamente modificada con mah (20 000x)

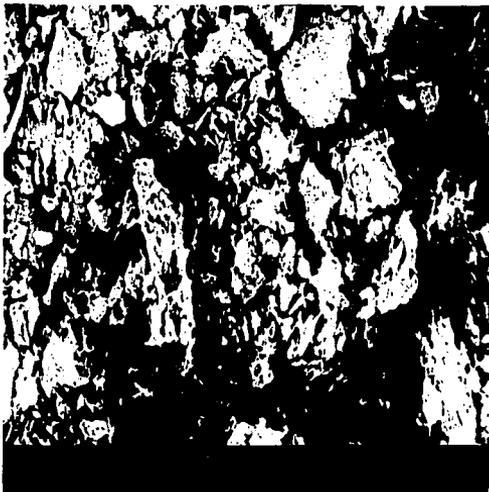


Fig. 4.17 Montmorillonita químicamente modificada con penta (1000x)

TESIS CON
FOLIO Nº 00258



Fig. 4.18 Montmorillonita intercalada con dodecilamina (5000x)



Fig. 4.19 Montmorillonita intercalada con decilamina (10 000x)

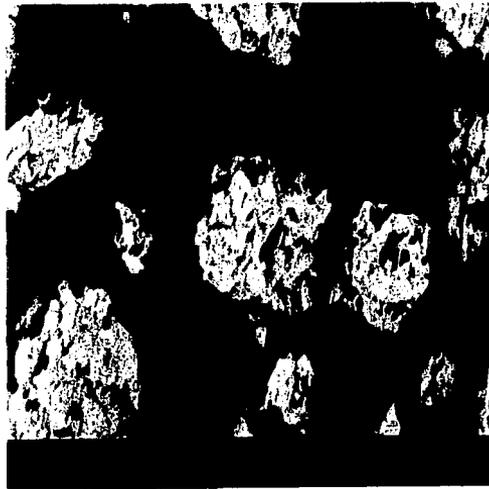


Fig. 4.20 Montmorillonita intercalada con tetradecilamina (5000 x)

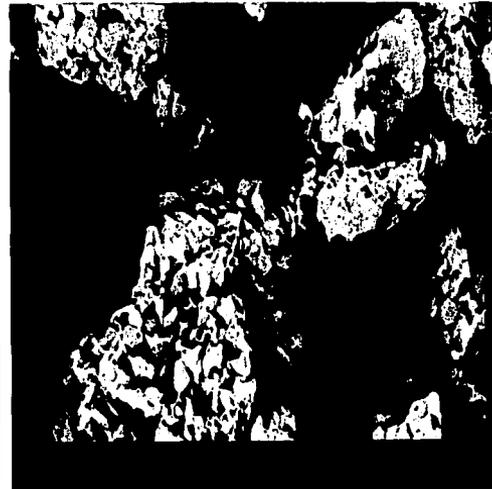


Fig. 4.21 Montmorillonita intercalada con octadecilamina (5000x)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. NANOCOMPUESTOS CON MONTMORILLONITA-MAH + MONTMORILLONITA-PENTA Y DIFERENTES ALQUILAMINAS.

Se prepararon mezclas de PET con Montmo-Mah más Montmo-Penta y las diferentes alquilaminas intercaladas en la Montmorillonita. Estas muestras se mezclaron en el extrusor doble husillo por medio del dosificador con una alimentación continua y constante. El material recibido se molió y se inyectó para obtener las probetas correspondientes que dieron los resultados presentados en la Tabla 4.5.

Es importante eliminar el exceso de humedad, pues las propiedades mecánicas son afectadas. Las muestras se colocaron en un deshumidificador durante 12 hrs aproximadamente.

Como se muestra en la Tabla 4.5 las primeras muestras son de PET con arcillas modificadas. Se mezclaron las dos arcillas modificadas en relación de 1/3 de Montmo-Penta más 2/3 de Montmo-Mah (de acuerdo a los mejores resultados que de los nanocompuestos presentados en la Tabla 4.3. donde las formulaciones 1% arcilla-penta y 2% arcilla-Mah se tomaron como referencia para mezclar las arcillas modificadas en base a su concentración en peso.) Se observaron propiedades superiores a las que se obtuvieron con Montmo-Penta o con Montmo-Mah en formulaciones por separado. Estas formulaciones son las que exhiben valores superiores respecto al resto del grupo. Todas las propiedades mecánicas (esfuerzo, módulo, deformación al rompimiento) están por encima del valor de PET virgen.

Estas formulaciones están exfoliadas y posiblemente sea una de las razones por las que se deforman estas muestras. Una arcilla esta exfoliada cuando las partículas que la integran se dispersan de una manera al azar en el polímero huésped. Si la dispersión y distribución de estas partículas no es la suficiente serán agentes nucleantes iniciadores de fracturas. Por medio de la técnica de difracción de rayos X se corroboró la exfoliación de estas muestras. De igual manera se observó la morfología por medio del microscopio electrónico de barrido. Las imágenes obtenidas muestran partículas muy pequeñas del orden de 300nm (y menores).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dados los resultados la formulación al 2% de arcilla modificada es superior que la de 1%. Sin embargo no olvidemos que la muestra con 1% de arcilla modificada es una de las mejores de todas las series de nanocompuestos obtenidos.

En las siguientes figuras se puede apreciar las micrográficas obtenidas para las superficies de los nanocompuestos Montmo-Mah+ Montmo-Penta. En ellas se aprecian superficies lisas con fracturas dúctiles. Por otro lado se pueden apreciar pequeñas partículas que corresponden a la arcilla (Fig.4.22-23), sin embargo para el espécimen al 2% no se observan tan claramente (Fig 4.24).



Fig. 4.22 PET+1%Montmo-mah+Montmor-penta (1000x) **Fig.4.23** PET+1%Motmo-mah+Montmo-penta (20Kx)

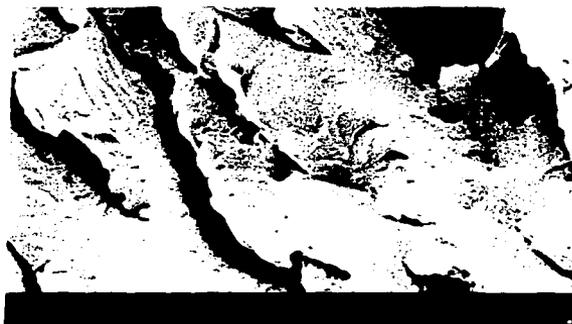


Fig. 4.24 PET + 2% Montmorillonita-mah + Montmorillonita-penta (20 000x)

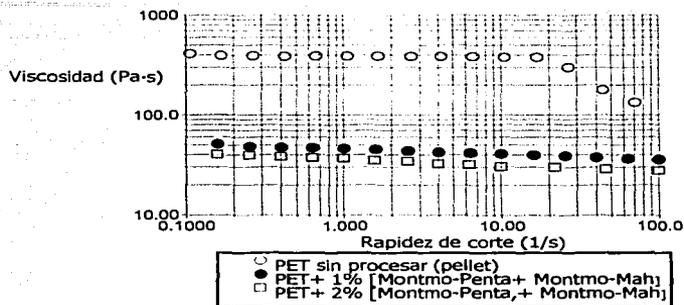
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TABLA 4.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS DIFERENTES MEZCLAS DE PET CON LA MONTMORILLONITA QUÍMICAMENTE MODIFICADA, EXTRUDIDAS A 50 RPM CON UN PERFIL DE TEMPERATURAS DE 240-265-270 °C E INYECTADAS A 275°C.

Formulación	Deformación al pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Rx	d001 (Å)
PET +...							
PET seco	6.8	47.5	150	25.7	1091		5.4
PET sin secar	7	61.5	71	21.9	1256		
1%arcilla-mah/arcilla-penta	6	60.5	259	27.9	1335	Exfoliada	
2%arcilla-mah/arcilla-penta	6.7	62	365	21	1299	Exfoliada	
1%arcilla-amina C10	6.7	63.9	171	22.3	1336	Exfoliada	
2%arcilla-amina C10	4.1	36.4	4.1	36.4	1466	No exf	23.1
1%arcilla-amina C12	6.8	64.2	197.8	31.8	1319	Exfoliada	
2%arcilla-amina C12	0.7	6.7	0.7	6.7	1375	No exf	22.2
1%arcilla-amina C14	4	46	19.5	40	1392	No exf	34
2%arcilla-amina C14	5.6	57	27.3	48	1344	No exf	31.5
1%arcilla-amina C18	5.7	58.4	37	43	1376	No exf	33.8
2%arcilla-amina C18	5	54.4	17	36	1423	No exf	32.5
1%arcillaC18-mah c/polidimetilsiloxano	5.3	57.0	5.3	57.0	1360	No exf	31.0
2%arcillaC18-mah s/	1.2	16.4	1.2	16.4	1800	No exf	32.6
2%arcillaC18+penta	1.7	20.9	1.7	20.9	1581	No exf	33.8
2%arcillaC18+ mah +penta	1.8	24.4	1.8	24.4	1635	No exf	31.8
2%arcillaC18+arc-mah+arc-penta	1.7	20	1.7	20	1438	Exfoliada	
2%arcillaC18-mah+ mah +penta	1.9	23	2.8	20.7	1541	No exf	31.8
2%arcillaC18-mah+arc-mah+arc-penta	1.45	18.8	1.45	18.8	1641	Exfoliada	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 4.25 Efecto de la arcilla-Mah+ arcilla-Penta en la viscosidad de nanocompuestos. Muestras extrudidas a 50 RPM - 270°C e inyectadas a 275°C. Temperatura de la prueba reométrica 270°C.



Por otro lado las determinaciones reológicas mostraron (Fig. 4.25), que la combinación de arcillas tiene un efecto aditivo en la disminución de la viscosidad, esto es, el efecto del Mah más el efecto del Penta produciendo compuestos con viscosidades tan bajas como 20-30 Pa·s (2% arcilla) en este intervalo de rapidez de corte. La conducta de los materiales tiende a ser menos newtoniana y prevalece la función de la disminución de la viscosidad con respecto al contenido de arcilla.

En la Tabla 4.5 también se examinan las formulaciones de PET extrudido con las diferentes aminas intercaladas con Montmorillonita.

En el PET (polímero de matriz cristalizable), la arcilla promueve una mayor cristalinidad, lo cual genera valores mayores de módulo a la tensión que el PET solo, como se observan en la mayoría de las formulaciones que contienen alquilaminas. Sin embargo, si la arcilla se ha exfoliado los cristales son de tamaño tan pequeño que la muestra se deforma y se fractura de manera dúctil. Ejemplo de esto es la formulación de PET+1%Montmo-dodecilamina y decilamina. Estas formulaciones se deforman más que el PET. La fractura que presenta el PET es lisa (Fig.4.26-27). La fractura de los nanocompuestos parece iniciada por los aglomerados de arcilla (Fig 4.28-30).

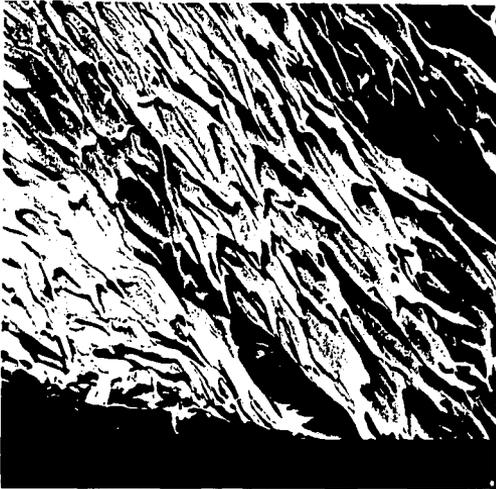


Fig. 4.26 PET (Zona deformada) - (1000x)



Fig. 4.27 PET - (10 000x)



Fig. 4.28 PET+ 1% Montmorillonita modificada con decilamina - (10 000x)

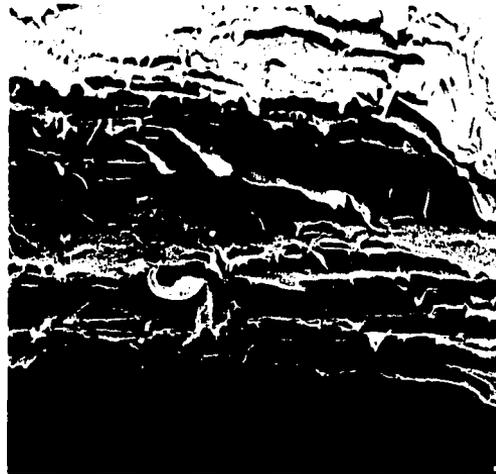


Fig. 4.29 PET+ 1% Montmorillonita modificada con dodecilamina - (800x).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

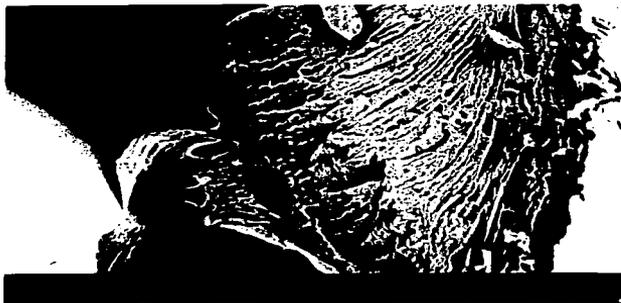


Fig. 4.30 PET+ 2% Montmorillonita modificada con dodecilamina -(800x).

De las alquilaminas usadas la de cadena más larga es la octadecilamina. Es la que abre más el espacio interlaminar. Esto llevó a pensar que la matriz polimérica tendría mayor intercalación y exfoliación dada la abertura de las láminas para obtener nanocompuestos con propiedades superiores. Sin embargo, los datos de las pruebas mecánicas de tensión muestran lo contrario.

Si se habla de las concentraciones al 1% de arcilla el módulo se incrementa conforme el número de carbonos en la cadena alquímica. Al 2% no se presentaron los resultados deseados pues durante su procesamiento el polímero se degradó y las muestras estaban muy frágiles. La cantidad de arcilla puede ser la explicación.

En general en las formulaciones de arcilla intercalada con octadecilamina no se deforman, pero el módulo se incrementa, de tal manera que es el valor más alto de toda la serie. El módulo del PET es 1091 MPa, mientras que con la arcilla-amina C18 es de 1800MPa.

El resto de la serie que son compuestos de arcilla y amina-C18 con los aditivos agregados físicamente no muestran propiedades favorables. Su resistencia a la tensión y su deformación son muy pobres, con módulos altos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al enfocarse en la exfoliación de las muestras, las formulaciones que se deforman son las que están exfoliadas. El resto tienen propiedades pobres (no exfoliadas). Las formulaciones agregadas al extrusor físicamente presentan aglomerados de arcilla, razón por la cual no se exfoliaron.

En las mezclas de polímeros es conveniente agregar aditivos que favorecen la mezcla. En este caso se agregó un aditivo para obtener una mejor dispersión: el polidimetilsiloxano. En la formulación con el polidimetilsiloxano se formaron aglomerados de arcilla, contrariamente a lo esperado, posiblemente por las fuerzas de atracción entre los oxígenos de las láminas de arcilla y el silicio del aditivo. Estos aglomerados son iniciadores de fractura. En la Fig. 4.31 se pueden apreciar estos aglomerados.



Fig. 4.31 PET + 1% Montmorillonita -amina C18-mah+ 0.5% polidimetilsiloxano (5000x)

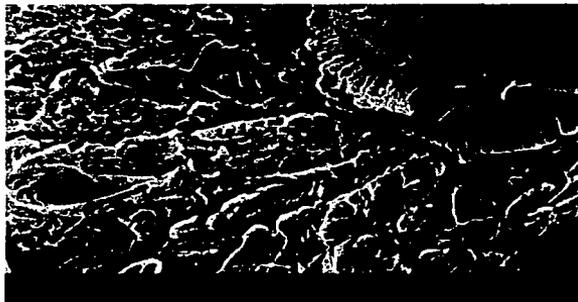


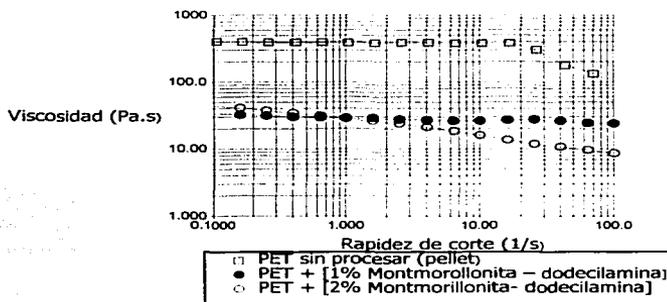
Fig. 4.32 PET + 1% Montmorillonita modificada con decilamina - (1000x)



Fig. 4.33 PET+ 1% Montmorillonita modificada con decilamina (20 Kx)

En la Fig. 4.32 y 4.33 se observan las distintas morfologías que puede presentar la superficie de los nanocompuestos al intercalar los distintos compuestos orgánicos. Con decilamina el material es más rugoso, mientras que con dodecilamina la superficie es lisa.

Fig. 4.34 Efecto de la intercalación de dodecilamina. Muestras extrudidas a 50 RPM - 270°C e inyectadas a 275°C. Temperatura de la prueba reométrica 270°C.



En la Figura 4.34 se presentan los resultados de las determinaciones reológicas para los nanocompuestos 1 y 2% de arcilla-dodecilamina. Como se muestra, la curva que representa al 1% de arcilla aunque tiene una pérdida de viscosidad con respecto al PET continua con carácter newtoniano. Los puntos de 2% de arcilla presentan el fenómeno de adelgazamiento por el corte aplicado alcanzando valores tan bajos como 8 Pa.s. En conclusión, la exfoliación de la arcilla en el polímero huésped influye directamente en la conducta reológica.

V. NANOCOMPUESTOS CON ADITIVOS ADICIONADOS FÍSICAMENTE (SIN MODIFICACIÓN QUÍMICA).

A continuación se muestran las formulaciones para la Montmorillonita y las especies químicas agregadas físicamente durante la alimentación del PET en el proceso de extrusión (Tabla 4.6).

Al mezclar físicamente los aditivos orgánicos, las probetas resultaron frágiles. Estas muestras presentan valores de modulo altos en comparación con los que se obtuvieron para formulaciones con arcillas químicamente modificada. Estos valores varía en promedio desde 1300 MPa para los nanocompuestos con arcillas modificadas químicamente hasta 1600 MPa para los físicamente mezclados. Es típico que para materiales compuestos que utilizan una carga que no es compatible con el polímero el valor del módulo se incrementa pero la deformación disminuya drásticamente. Mismo efecto que se observa en todas las formulaciones.

Los espectros de Difracción de Rayos X exhiben que la mayoría de las muestras están exfoliadas. Sin embargo, las imágenes obtenidas presentan algunas zonas en el que hay aglomerados de arcilla y otras donde solo se aprecia la superficie del polímero. No hay dispersión ni distribución en la arcilla (Fig.4.35).

El polidimetilsiloxano es un material sintético constituido por una estructura a base de silicio y oxígeno^[51]. Su composición química y sus propiedades llevaron a considerar la posibilidad de obtener compuestos con mayor exfoliación. Las pruebas mecánicas muestran valores muy pobres. Para obtener las probetas en algunos casos se repitió la mezcla pues fue difícil el procesamiento debido a su fragilidad. La aparición de pequeños poros en el material (iniciadores de fracturas) disminuyen los valores de deformación considerablemente. Pequeñas fisuras originadas en los poros de la matriz polimérica se observan en las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico (Fig. 4.36-4.39).

En conclusión el polidimetilsiloxano es iniciador de la fractura por la formación de pequeños poros en la matriz polimérica. Estas cavidades se presentan en todas las muestras, generando materiales de propiedades mecánicas mucho menores que las del PET.

TABLA 4.6. PROPIEDADES MECÁNICAS PARA MUESTRA INYECTADAS DE LA MONTMORILLONITA Y LOS ADITIVOS ORGÁNICOS AGREGADOS FÍSICAMENTE, EXTRUDIDOS A 240-265-270 °C Y 50 RPM E INYECTADOS A 285 °C.

Formulación	Deformación al pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Rx	d ₀₀₁ (Å)
PET+...							
PET seco	7	47.5	150	25.7	1091		
PET sin secar	5	48	14	26	1486		
PET+...							
1% Montmorillonita + mah	0.9	9.4	1.4	8.8	1410	Exfoliada	
1% Montmo+mah c/polidimetilsiloxano	1.57	22	1.99	21	1968.5	Exfoliada	
2% Montmorillonita + mah	1.6	19	1.8	18.5	1633	Exfoliada	
2% Montmo+mah c/polidimetilsiloxano	1.46	18.9	1.46	18.9	1610	Exfoliada	
1% Montmorillonita + penta	1.78	22	1.78	22	1582	Exfoliada	
1% Montmo+penta c/polidimetilsiloxano	1.8	20	1.8	20	1453	Exfoliada	
2% Montmorillonita + penta	1.5	20	1.5	20	1576	No exf.	12.4
2% Montmo+penta c/polidimetilsiloxano	1.5	22	1.5	22	1818	No exf.	12.7
1% Montmo+penta+mah	3.4	37	4	34	1487	Exfoliada	
1% Montmo+penta+mah c/polidimetilsiloxano	3.2	38.5	3.2	38.5	1439	Exfoliada	
1% Montmo+penta+mah	1.9	23	2.8	21	1649	Exfoliada	
2% Montmo+penta+mah c/polidimetilsiloxano	1.3	15	1.3	15	1646	Exfoliada	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1%arcilla-mah+arcilla-penta c/ polidimetilsiloxano	2.1	24.2	3	20.5	1613	Exfoliada	
2%arcilla-mah+arcilla-penta c/polidimetilsiloxano	1.3	17	1.3	17	1657	Exfoliada	
1%arcilla-aminaC12-mah	4.7	53	4.7	53	1378	Exfoliada	
1%arcilla-aminaC12-mah c/polidimetilsiloxano	3.5	39	3.5	39	1412	Exfoliada	
2%arcilla-aminaC12-mah	1.4	19.7	1.4	19.7	1828		
2%arcilla-aminaC12-mah c/polidimetilsiloxano	1.3	18	1.3	18	1698	Exfoliada	
1% arcilla-amina C12 c/polidimetilsiloxano	1.6	20.9	2.5	19.5	1602	No exf.	21.7
1%arcilla-amina C12+mah+penta	1.1	9.9	1.3	9.7	828		



Fig. 4.35 PET + 1% Montmorillonita + Penta + Mah - (6000x)

TESIS CON
 FALTA DE PAGINA

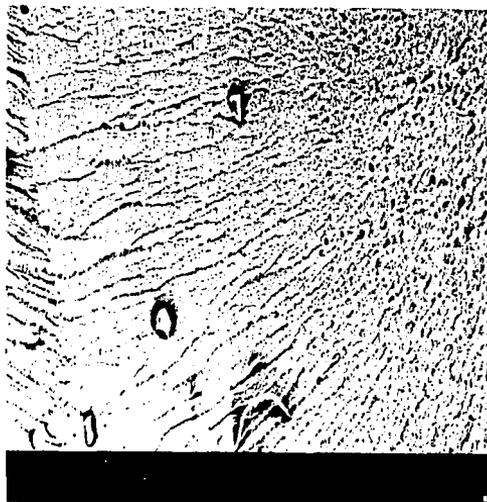


Fig. 4.36 PET+2% Montmo-aminaC12+0.5% polidimetilsiloxano (1000x)

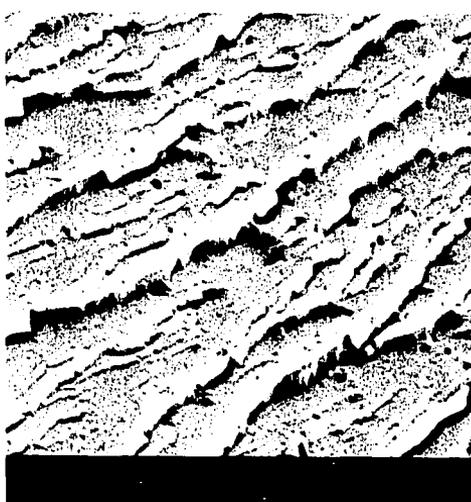


Fig. 4.37 PET+2% Montmo-aminaC12+0.5% polidimetilsiloxano (5000x)

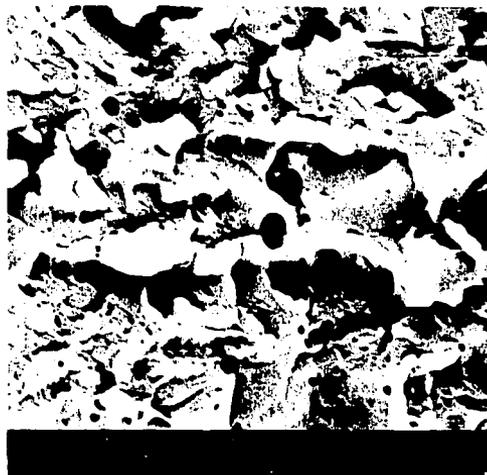


Fig. 4.38 PET+1% Montmo+penta+mah +0.5 % polidimetilsiloxano (5000x)



Fig. 4.39 PET+1% Montmo+penta+mah +0.5 % polidimetilsiloxano (10000x)

TESIS DE GRADUACIÓN
FALLA DE ORDEN

VI. NANOCOMPUESTOS CON ARCILLA Y ALQUILAMINAS ADICIONADAS FÍSICAMENTE A LA MEZCLA.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos de las formulaciones de PET mezclado con las diferentes alquilaminas y con 1% en peso de la Montmorillonita. Los reactivos fueron adicionados físicamente.

TABLA 4.7. PROPIEDADES MECÁNICAS PARA LAS MEZCLAS DE PET CON LAS DIFERENTES ALQUILAMINAS AGREGADAS FÍSICAMENTE, EXTRUDIDOS A 240-265-270 °C E INYECTADOS A 285°C.

Formulación	Deformación al pico (%)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Rx
PET seco	7.2	47.5	150	25.7	1091	
PET+...						
SIN ARCILLA						
1% amina C10	7.3	55.5	33	24	1320	
1% amina C12	7.1	61	30.5	21	1266	
1% amina C14	7.5	60	34	21	1243	
1% amina C18	7.3	61	35.4	21.8	1272	
CON ARCILLA						
1%Montmo+ amina C10	6.5	58	11.7	35	1314	Exfoliada
1%Montmo+ amina C12	5.5	6.1	8.5	42.6	1277.6	Exfoliada
1%Montmo+ amina C14	5	48.9	6.3	42.6	1318.6	Exfoliada
1%Montmo+ amina C18	4.6	44.7	4.7	44.5	1373	Exfoliada

Las formulaciones sin arcilla presentadas en la Tabla 4.7, exhiben valores de deformación entre 30 y 35 %, menores a los del PET, pero los valores de esfuerzo a la tensión son superiores, de igual manera el módulo se incrementa. Estas muestras no se deformen como las presentadas en la Tabla 4.1 (Penta y Mah) debido probablemente a las interacciones de los hidrógenos terminales de la amina (N-H) con el carboxilo (C=O) del PET, para formar $R-H_2NH^+O=C-R$, ramificando el polímero.

Por otro lado al agregar directamente la amina al extrusor esta se degrada. Las aminas tienen puntos de fusión bajos. El material es extrudido a 270°C. También a esto se puede atribuir la diferencia de propiedades entre el PET virgen y el PET con las aminas. Al degradarse la amina en la mezcla de PET puede formar poros que también son iniciadores de fractura, lo cual se puede apreciar en la siguiente imagen (Fig.4.40).



Fig. 4.40 PET + 1% decilamina (reactivo) - (500 x).

Al agregar las aminas y la arcilla físicamente al extrusor, se obtuvieron resultados con deformaciones que decaen desde 150 a 4.7%. El módulo se incrementa así como el esfuerzo a tensión. Como se mencionó, este efecto se atribuye a la degradación de la amina, a los aglomerados de arcilla que fueron agregados físicamente. Esto generó la falta de exfoliación, dispersión, distribución e intercalación del compuesto orgánico y la amina.

VII. ANÁLISIS TÉRMICO

En base a la Tabla 4.8 se tiene que la Montmorillonita-Na⁺ exhibe varias transiciones térmicas. El termograma por DSC presenta un pico endotérmico a los 149°C, lo que indica la evaporación del agua residual entre las láminas. El análisis por TGA muestra una pérdida de masa de aprox. 8% a 88°C (Fig. 4.41). El pretratamiento a que es sometida la muestra tiene mucha influencia en este procedimiento. Por ejemplo en la literatura presenta un máximo alrededor de 170°C y otro alrededor de 240°C, lo cual se interpreta como pérdida de capas de agua retenidas con distinta energía (Ver anexo III).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Probablemente la primera se debe a capas de agua de hidratación de los cationes de intercambio. La segunda reacción endotérmica se debe a la pérdida de grupos OH. A veces esta reacción es doble, lo que se atribuye a la expulsión de hidroxilos a temperaturas diferentes.

La Montmorillonita intercalada con dodecilamina sufre una pérdida de peso aprox. 5% a 65°C y alcanza 7% a 280°C (ver Fig.4.42), diez grados por encima del intervalo de temperatura de proceso (alrededor de 270 °C). Lo anterior asegura la presencia de la amina para interaccionar con la matriz polimérica durante el proceso de extrusión. Es de resaltar este efecto, pues el punto de fusión de la amina sola es de 16°C, por lo que se esperaría que a 270°C ya no hubiera amina. A 390-400°C se tiene otra pérdida de peso que alcanza el 20%. Para explicar este fenómeno se puede decir que la dodecilamina se mantiene entre las láminas de la arcilla, lo cual le confiere mayor estabilidad. Lo característico del TGA es la secuencia que sigue la descomposición del compuesto. El reactivo que esta en la superficie y en la parte más expuesta de las láminas es el primero en degradarse y de ahí se genera una secuencia de degradación escalonada. La pérdida también puede ser de agua como en el caso de la Montmorillonita.

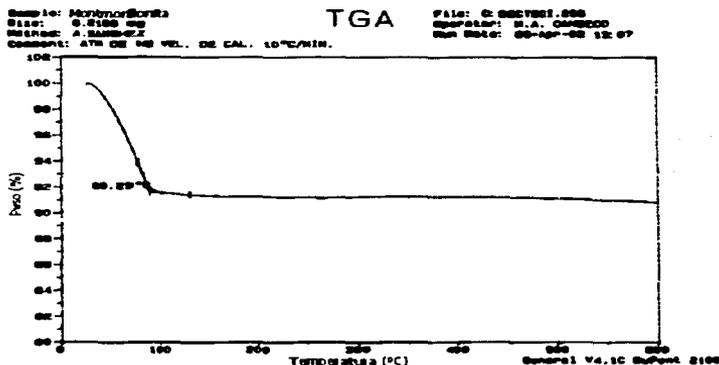


Fig. 4. 41 Termograma de la Montmorillonita

TABLA 4.1. DATOS OBTENIDOS DE LOS TERMOGRAMAS DE LAS ARCILLAS QUÍMICAMENTE MODIFICADAS, EL MAH Y EL PENTA.

REACTIVOS	TGA ⁶ (°C)							PERDIDA DE PESO (%)						DSC ⁷		
	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-	-7-	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-	PICO DE CRISTALI- ZACIÓN (°C)	PICO DE FUSIÓN (°C)	OTROS PICOS (°C)
PET														127	248.46	
Montmorillonita-Na+	88.3							9							149.03	
Montmo-mah ⁷	148.6	239.5	573.2	794.6				0	10	20	24	28		93.7/107.7	69.4	
Montmo-mah ⁸	118.4	154	323					5	12.5	18						
Montmo-penta	88.8	307.5						6	17.5					189.63	126*	
Montmo-amina C12	65.8	280.1	390					4	7	21				108		
Montmo-amina C12 ⁹	56.1	260						3	4							
Montmo-amina C12-Mah	27.7	114.2	163.8	299.5	386.3	547.7	789.3	0	5	14	18	27	30			
Anhídrido Maleico	60.4	122.9						2.2	96.3					57.5	123.2	
Pentaeritritol	217.2	310.0						2.4	88.3					193.2		
REACCIONES																
Mah 75%-Penta 25% ¹⁰	53.3	114.9	206.8 ⁵	268.4				1.6	74.8	78.7		93		56.7	161.4*	
Mah 75%-Penta 25% ¹¹															155.2	
															240.9	
PET + mah														130.8	246.6	
PET + penta														133.3	247.5	
PET + mah + penta														0	247.1	

⁶ Datos obtenidos de TGA y DSC. Vease anexo III

⁷ Sintetizada con 119meq

⁸ Sintetizada con 135 meq

⁹ Arcilla sintetizada en otro lote en diferentes condiciones de secado

¹⁰ Reacción ¹¹ Resto de la reacción.

*agua

#pico de reacción exotérmica

⁵ producto formado

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

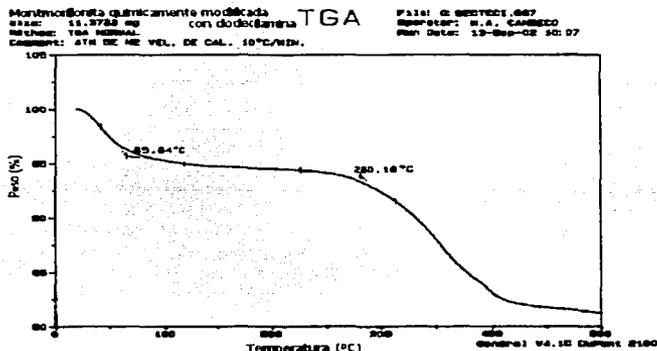


Fig. 4. 42 Termograma de la Montmorillonita intercalada con dodecilamina

De manera similar en el caso del nanocompuesto con decilamina a 270-280 °C la pérdida es tan solo del 10% sorprendentemente. Al observar la tetradecilamina y la octadecilamina también tienen una pérdida de peso muy baja de 2% a 270°C, 16% a 380°C, 2% a 240 °C y 27% a 390°C respectivamente, lo que indica que el reactivo intercalado esta presente en el momento de la extrusión (ver anexo III). Para determinar el efecto de la temperatura sobre el espaciamento de las láminas de la arcilla se evaluó este en las diferentes mesetas de pérdida de peso que presenta el TGA. El resultado fue la reducción del espacio entre las láminas. Las distancias interlaminares obtenidas por difracción de rayos X fueron¹²:

TEMP.DE CALENTAMIENTO (°C)	DECILAMINA (d ₀₀₁)	DODECILAMINA (d ₀₀₁)	TETRADECILAMINA (d ₀₀₁)	OCTADECILAMINA (d ₀₀₁)
25	17.1	17.8	17.6	23.0
230	16.1			
250		17.3		
270			17.4	22.0
380	12.8			
390		13.0	12.9	13.5

¹² Ver anexo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estos resultados indican la estabilidad de la estructura de la arcilla con moléculas orgánicas entre sus láminas, con respecto a la temperatura afecta de manera mínima.

Este fenómeno se puede apreciar en los espectros de IR obtenidos para las muestras que se sometieron al análisis térmico (DSC) (Anexo II). Esta técnica de caracterización muestra la intensidad de las señales que indican la cantidad de intercalante en las galerías con respecto al espectro de la arcilla sola. El compuesto obtenido presenta señales intensas para la amina, aunque fue calentada cerca de los 500°C. Esto es muestra de la presencia de la estabilidad de la amina al ser intercalada en las galerías de la arcilla (Fig. 4.43 y 4.44). Los picos característicos para la amina están en el intervalo de 3500-3300 cm^{-1} (NH_2) y 3000-2700 cm^{-1} (NH_2^+ , NH_3^+) señales presentes en ambos espectros. Mientras que el espectro de la arcilla sin intercalar no los presenta.

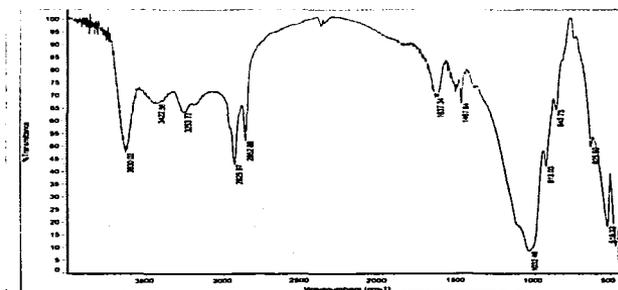


Fig. 4.43 Montmorillonita -dodecilamina (Temp.ambiente)

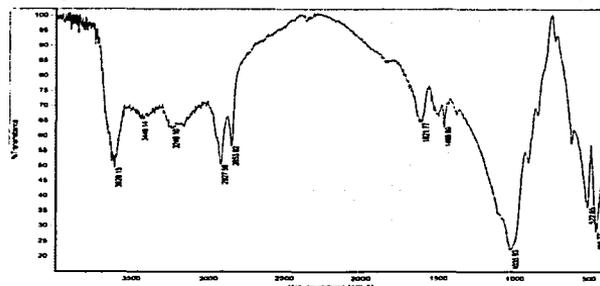


Fig. 4.44 – DSC - Montmorillonita -dodecilamina (500°C)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La octadecilamina es el compuesto que resiste más temperatura en intervalos de 200-300°C, sin embargo se degrada mucho más que la dodecilamina (pérdida de peso mayor). Lo cual explicaría porque en las formulaciones con octadecilamina el procesamiento no fue el deseado.

En la Tabla 4.8 también se analiza la reacción que se produce entre el Mah y el Penta. Se observa por DSC que el pico de fusión del Mah (57°C) (Fig.4.45) está presente pero el del penta (193°C) (Fig. 4.46) desaparece y se tiene ahora un pico exotérmico a los 152°C (Fig.4.47), producto de la reacción entre los dos componentes. Esto se corrobora con la primera pérdida de peso que sufre el anhídrido maléico y posteriormente el pentaeritritol (Fig 4.48).

Para la reacción entre el Mah y el Penta tenemos el espectro de IR que nos muestra las señales correspondientes del grupo éster formado en 1735 cm^{-1} y 1045 cm^{-1} (Fig 4.49).

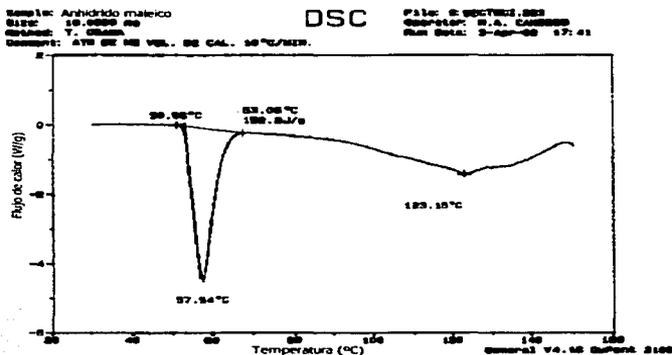


Fig.4.45 Termograma del anhídrido maléico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

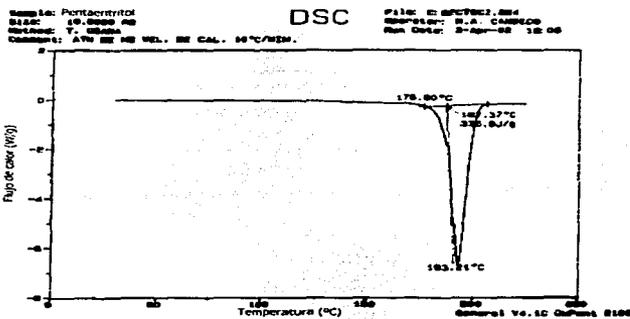


Fig. 4.46 Termograma del Pentaeritritol

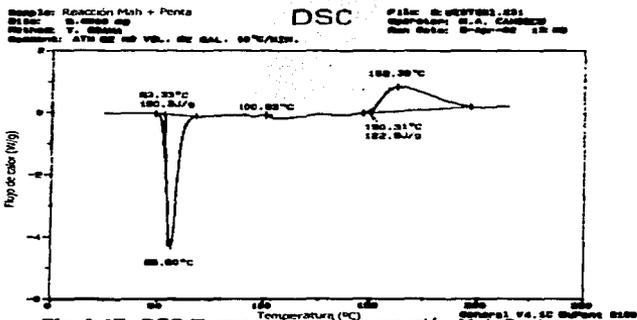


Fig.4.47 DSC Termograma de la reacción Mah-Penta

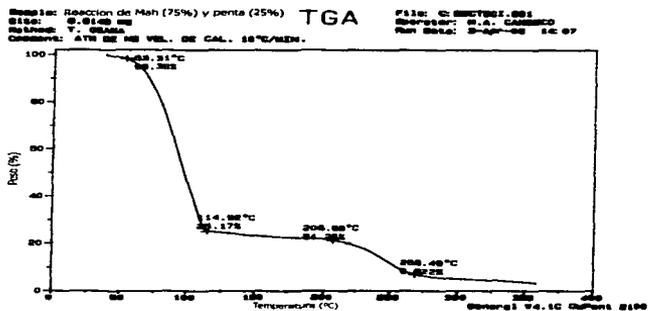


Fig.4.48 TGA Termograma de la reacción Mah-Penta

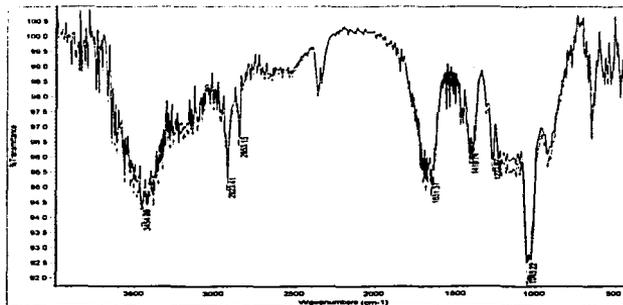


Fig. 4.49 Espectro de IR para el producto de la reacción Mah- Penta.

TABLA 4.9 PORCENTAJE DE CRISTALIZACIÓN (DSC).

Muestra	T _f	T _g	ΔH _f	Cristalización ^o		Rx
	(°C)	(°C)	(J/g)	(°C)	(%)	
PET	248.45	69.5	43.71	126.99	37.16	
PET+Penta	247.46	71.5	59.39	133.36	50.39	
PET+Mah	246.58	75	46.16	130.84	39.25	
PET+Mah+penta	247.11	73.56	53.09	no hay pico	45.14	
PET+1% Montmo+amina C10	249.29	75	38.17	no hay pico	32.45	No exf.
PET+1% Montmo+amina C12	248.15	76	37.99	no hay pico	32.3	No exf.
PET+1% Montmo+amina C14	248.95	75	34.49	no hay pico	29.32	No exf.
PET+1% Montmo+amina C18	248.91	77	34.43	no hay pico	29.27	No exf.
PET+2% Montmo+mah	248.44	74	27.07	no hay pico	23	No exf.
PET+2% Montmo+penta+mah+silicón	247.68	75	31.85	no hay pico	27.08	No exf.

En la Tabla 4.9 se exponen datos de muestras físicamente agregadas. La temperatura de fusión (T_f) es similar. No hay influencia de los diversos agentes en esta transición. Sin embargo, los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) son

^o El porcentaje de cristalinidad de un polímero se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f^o \text{ teórico de un cristal puro} = 117.6 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_f / \Delta H_f^o \text{ teórico} = \% \text{ de cristalinidad}$$

mayores que el del PET, al introducir los aditivos el inicio de la movilidad de las moléculas se presenta a una mayor temperatura, por las interacciones con la matriz polimérica.

El ΔH_f (el calor necesario para fundir un cristal) es mayor para los compuestos de con Penta, Mah y Penta+Mah, lo que indica que hay mayor porcentaje de cristalinidad (es más fácil el arreglo de las moléculas de PET del estado fundido al sólido). Por el contrario, cuando a estos se les ha agregado arcilla el valor de ΔH_f cambia, en este caso disminuye.

Las muestras con Penta y Mah presentan pico de cristalización. Se deduce que la rapidez de cristalización y configuración estructural cambia en estos compuestos ya que todas las muestras fueron dejadas cristalizar en las mismas condiciones (Temp. ambiente).

En las muestras donde no hay presencia de pico de cristalización es por que ya cristalizó todo el material que debía hacerlo. Estos valores son mayores al del PET. El porcentaje de cristalización aumenta para las muestras de Penta, Mah y Penta+Mah con respecto al PET. En las muestras que contienen arcilla disminuye el porcentaje y en los especímenes con 2% el porcentaje de cristalización es mucho menor. Si consideramos que las muestras no están exfoliadas es de esperarse aglomerados y cierta degradación del compuesto orgánico, como en el caso de las aminas que generan ciertos poros. En cambio si tenemos un material intercalado-ordenado generamos un compuesto con mayor porcentaje de cristalinidad

Se ha determinado que los especímenes con arcilla y aminas físicamente agregadas son más frágiles cuando se les aplica una fuerza de tracción o tensión. Ya que la arcilla cuando esta exfoliada es un agente de nucleación; se debe tomar en cuenta sus propiedades fisicoquímicas, el tamaño del cristal formado y por ende la velocidad de cristalización cambiará (en las mismas condiciones de enfriamiento). Por otro lado, cuando el espécimen no esta exfoliado los gránulos de arcilla servirán como puntos de concentración de esfuerzos limitando sus propiedades mecánicas. Entonces las propiedades del nanocompuesto dependen directamente de la afinidad entre las fases así como su distribución y dispersión.

Resistencia a la flama

Se ha reportado que el efecto de retardancia a la flama se relaciona directamente con la formación de una capa de carbón en la superficie de combustión^[42], y debido a esto la difusión de combustible se ve disminuida^[43].

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de la prueba de flamabilidad que se llevó a cabo sobre probetas de 2.5 cm de ancho y 3mm de espesor.

TABLA 4.10. TABLA DE RESISTENCIA A LA FLAMA

Muestra	Tiempo (seg)	Observaciones
PET(pellet)	69	Autoextinguible, gotea
PET extruido e inyectado	65	Autoextinguible, gotea (hilo)
PET+		
Mah (s/arcilla)	68	Autoextinguible, gotea
penta (s/arcilla)	73	Autoextinguible, gotea
Mah-penta (s/arcilla)	72	Autoextinguible, gotea
1% Montmorillonita	70	Autoextinguible, gotea
2% Montmorillonita	79	Autoextinguible, gotea
3% Montmorillonita	83	Autoextinguible
1% Montmo-penta	62	Autoextingue, gotea
1% Montmo-mah	50	Autoextigible, gotea mucho
1% Montmo-C10	71	Autoextinguible, gotea
1% Montmo-C12	64	Autoextinguible
1% Montmo-C14	73	Autoextinguible, gotea
1% Montmo-C18	78	Noautoextingue, gotea
1% C12 (s/arcilla)	61	Autoextinguible
1% [Montmo + C12]	82	Autoextinguible. Físicamente formulado
1% Montmo-C12 + 0.5% polidimetilsiloxano	82	Noautoextingue, humo
2% Montmo-C12	55	Autoextingue, no se deforma
1% [Montmo-mah+Montmo-penta]	71	Autoextingue, no se deforma
2% [Montmo-mah+Montmo-penta]	78	Autoextinguible, gotea. Físicamente formulado
1% [Montmo+mah+penta]	80	Autoextinguible, gotea
1% [Montmo-mah + Montmo-penta]+0.5% polidimetilsiloxano	57	Noautoextingue, humo, se deforma
1%[Montmo+mah+penta]+0.5%polidime-tilsiloxano	58	Noautoextingue, se deforma. Físicamente formulado

La flama se aplicó directamente a la probeta durante todo el tiempo de la prueba. El ángulo de inclinación del espécimen con respecto a la flama fue de 35 °C. Como se muestra, los especímenes con arcilla son más resistentes a la propagación del fuego. En cuanto al PET la probeta de pellet tiene mayor tiempo de resistencia a la flama que la del Pet extrudido e inyectado. El PET que ha sido procesado se degrada, pierde propiedades y a fuego directo la propagación de la flama tiene una velocidad mayor que la del PET testigo. Los valores más altos los presentan los compuestos: 1, 2 y 3% de Montmorillonita, 1% Montmo-C18, 1%[Montmo+C12], 2%[Montmo-Mah+Montmo-Penta], 1% y 2% [Montmo +Mah +Penta]. Mayor cantidad de arcilla en el nanocompuestos proporciona mejores resultados.

Los especímenes que se obtuvieron físicamente agregados resisten más a la flama que el PET. Las muestras con polidimetilsiloxano no se autoextinguen, aunque sí hay formación de una capa de carbón.

RECOMENDACIONES

Las materias primas, tanto el PET como las arcillas contienen humedad por lo que deben ser secadas por medio de un deshumidificador durante 12 horas aprox. a 110°C antes de preparar los nanocompuestos.

Es recomendable emplear un dosificador que agregue la arcilla y el polímero al extrusor doble husillo, para obtener productos con propiedades isotrópicas.

Una posible continuación de este trabajo es variar las concentraciones de arcilla-Mah + arcilla-Penta. También, para obtener mejores resultados en las muestras con Penta y Mah, se podrían variar las cantidades empleadas de cada uno de ellos. Además de realizar un estudio más profundo con respecto al producto formado de la reacción Mah-Penta, ya que el producto puede ser el agente de compatibilización entre las fases. Por otro lado un estudio sobre las propiedades de barrera que presentan estos nanocompuestos es de vital importancia. Al igual que el efecto del pH en la síntesis de estos materiales.

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este estudio desde un punto de vista muy general pueden ser resumidas:

Existen un gran numero de nanocompuestos poliméricos con diferentes polímeros como el caso de las poliamidas, poliuretanos, resinas epoxi, etc. que presentan un incremento en sus propiedades, sin embargo para el PET, que es un polímero de matriz cristalizable no se han obtenido buenos resultados, pues la arcilla puede actuar como agente nucleante haciendo a la muestra cristalina y frágil.

Dentro de la serie de nanocompuestos obtenidos, se presentaron compuestos con mejores propiedades que el PET virgen y otros el efecto contrario. Lo importante es conocer que la arcilla puede mejorar las propiedades del polímero.

La modificación química produce nanocompuestos con PET que presentan diferentes comportamientos, debido a las interacciones que tienen los grupos funcionales de las moléculas introducidas con la arcilla y estos a su vez con la matriz polimérica. Por ejemplo la intercalación de moléculas orgánicas entre las láminas de arcilla hace que sean más estables a la temperatura.

Se obtuvieron formulaciones con buenos resultados físico-mecánicos, superando a la matriz polimérica. Entre ellos están las formulaciones con 1 y 2% de arcilla-mah+arcilla-Penta y 1% arcilla intercalada con decilamina y dodecilamina. Hay formulaciones con propiedades similares a las del PET. Ejemplo de ello es 1% de Montmo-Penta. También se determinó que por medio del mezclado físico de la arcilla con los aditivos orgánicos el material se convierte en quebradizo y frágil, por lo cual la intercalación de moléculas orgánicas en la galería de arcilla juega un papel muy importante en la compatibilización de las fases, para la obtención de un material mejorado. La exfoliación de la arcilla repercute directamente en las propiedades del material como son propiedades mecánicas, térmicas y reológicas.

Las conclusiones y contribuciones de este trabajo experimental desde un punto de

vista particular se pueden resumir en los siguientes puntos:

- ↓ Se encontraron las condiciones de procesamiento para cada formulación de arcilla, obteniendo nanocompuestos a base de una matriz polimérica y arcillas químicamente modificadas.
- ↓ En los materiales nanocompuestos las propiedades mecánicas de la matriz de PET se mantienen y algunas formulaciones demuestran mejoras en las propiedades de tensión.
- ↓ La compatibilidad entre las fases polímero-arcilla depende de los aditivos orgánicos intercalados y de las condiciones de procesamiento.
- ↓ Los mejores porcentajes de arcilla en la matriz de PET fueron 1 y 2% para la arcilla químicamente modificada con Mah y Penta; y 1% para la arcilla intercalada con decilamina y dodecilamina.
- ↓ La mayor abertura de las láminas de Motmorillonita originada por la octadecilamina no presentó un nanocompuesto de propiedades físicas superiores al polímero virgen.
- ↓ Las moléculas orgánicas intercaladas en las láminas de la arcilla, presentan gran estabilidad térmica, incluso a valores elevados de temperatura (800°C).
- ↓ Al mezclar el Mah y Penta con PET, se lleva a cabo una reacción química. Estas especies químicas reaccionan al estar intercaladas en la arcilla.
- ↓ El polidimetilsiloxano no demostró ser un agente eficiente en la obtención de nanocompuestos.
- ↓ El contenido de arcilla le confiere resistencia a la flama al material.
- ↓ La adición de la arcilla al polímero modifica su comportamiento reológico, de tal manera que a mayor porcentaje de arcilla se disminuye la resistencia al flujo del polímero en estado fundido.
- ↓ La arcilla modifica la cristalización de la matriz polimérica. Si la arcilla se ha exfoliado los cristales son de tamaño tan pequeño que la muestra se deforma de manera dúctil. En el caso contrario se forman aglomerados que son iniciadores de fracturas.
- ↓ De manera personal, tengo más herramientas para comprender la ciencia de materiales nanoestructurados con polímeros y una nueva perspectiva de sus propiedades y posibles aplicaciones.

GLOSARIO

Adsorción: Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas o líquido a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente.

Absorción: Es el paso de una sustancia de una mezcla gaseosa a una solución líquida. No se limita a la superficie.

Análisis térmico diferencial (DTA): Método analítico instrumental térmico en el que se compara la velocidad de absorción de calor de un polímero con la de un patrón como el vidrio o el aluminio.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC): Método analítico instrumental térmico en el que se mide la diferencia entre el calor absorbido (dH/dT) por una muestra de un polímero y una referencia normalizada basándose en el consumo energético a medida que se aumenta la temperatura.

Cristalitos: Regiones cristalinas con ordenamiento parcial.

Compatibilidad: Es la habilidad de dos o más sustancias combinadas entre ellas para formar una composición homogénea con propiedades útiles, con una reactividad negligible entre los materiales en contacto.

Compatibilización: Es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla polimérica inmiscible, lo cual resulta en la creación de una aleación polimérica. 2) Proceso de modificación de una mezcla para obtener una dispersión estable y reproducible que conduce a las propiedades y morfología deseadas.

Deformación por estiramiento: Es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas. En concreto, es la variación de longitud de la muestra dividida por la longitud inicial.

Enlace Covalente: Formado por electrones compartidos de átomo unidos.

Enlace iónico: Enlace entre dos iones debido a la atracción eléctrica de cargas opuestas. Los enlaces iónicos se forman entre elementos fuertemente electronegativos y elementos fuertemente positivos.

Esfuerzo a la tensión: Es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento. Fuerza (Newtons) requerida para estirar la pieza prueba/ área de la sección transversal de la probeta (mm^2).

Fase: Es aquella región del sistema, la cual es completamente uniforme no solo en cuanto a su composición química, sino también en cuanto a su estado y propiedades fisicoquímicas.

Fibra: Hilos o filamentos delgados producidos por la extrusión de un polímero fundido a través de pequeños orificios en una matriz. Polímero con numerosos enlaces de hidrogeno intermoleculares.

Fuerzas de Van der Waals: Fuerzas de atracción entre moléculas debidas a interacciones dipolo-dipolo. Pertenecen a la categoría de fuerzas secundarias (2Kcal/mol) encargadas de mantener a las moléculas unidas en los estados líquidos y sólidos.

Fuerzas dipolares: Resultan de la atracción electrostática entre los átomos, con un dipolo permanente, produciendo así la polarización de la molécula. Su energía varía de 2 a 6 Kcal/mol.

Fuerzas Intermoleculares: Fuerzas de atracción entre las moléculas

Fuerzas Intramoleculares: Fuerzas que mantienen unidos a los átomos en una molécula.

Fluido newtoniano: Un fluido Newtoniano responde de manera uniforme a la fuerza que lo provoca y en el mismo sentido en que se aplica, sin modificar su viscosidad.

Fluido no newtoniano: Los fluidos no newtonianos tienen la característica de cambiar su viscosidad cuando se aplica una fuerza. Éste es el caso de los polímeros fundidos, los cuales varían su viscosidad cuando se aplica un esfuerzo cortante.

Grieta: Formada a partir de "crazes" y vacíos, es decir una fisura detectable a simple vista.

Hidratación: Admisión de agua. Las esmectitas anhidras adsorben agua expandiéndose, lo que significa la admisión de capas monomoleculares de agua entre las capas unitarias.

Inflamabilidad: Es la capacidad que presentan los plásticos para arder con mayor o menor intensidad cuando son expuestos a la flama, de acuerdo a su estructura química y dependiendo de la rapidez con que se consuma.

Módulo: Esfuerzo por unidad de deformación

Momento dipolo: En muchas moléculas los átomos, sus electrones y núcleos están dispuestos de tal modo que una parte de la molécula constituye un pequeño imán o dipolo. Cuando la molécula está sometida a campos eléctricos o magnéticos variables, éstos interactúan con el dipolo y la molécula está sometida a fuerzas de rotación de deformación. El momento dipolar se define como el producto de la carga por la distancia que existe entre las cargas en una molécula.

Nano: Prefijo que significa 10^{-9} unidades. $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$. $1\text{nm}=10\text{Å}$.

Permeabilidad: Es la cantidad de vapor de agua o gas que se difunde a través del espesor de pared de los plásticos. Los gases como el oxígeno, nitrógeno o CO_2 y el vapor de agua son medidos bajo condiciones normales de presión y temperatura en un metro cuadrado de película de un espesor determinado.

Plástico: Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos únicamente o auxiliados con una elevación de la temperatura.

Polaridad: La polaridad de los compuestos orgánicos se debe a un desplazamiento de los electrones compartidos entre los átomos de dos distintos elementos que constituyen la molécula, debido principalmente a las diferencias de número atómico.

Puente de Hidrógeno: Atracción débil (5Kcal/mol) entre un átomo de hidrógeno unido a un elemento electronegativo no compartido de otro átomo.

Resistencia a la Tensión: Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área. Se define como la máxima carga de tensión por unidad de área que resiste una muestra antes de deformarse.

Superficie específica o área superficial de una arcilla: Se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas

constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2 / g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esa propiedad.

Temperatura de deflexión: HDT (por sus siglas en inglés), es la temperatura que soporta un material antes de deformarse cuando está sujeto a una carga continua.

Termoestables: son polímeros de red tridimensional (enlaces cruzados) que no pueden moldearse por calentamiento.

Termogravimetría (TGA): La rapidez de cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo (dm/dT) se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo. Las áreas bajo las curvas así obtenidas son proporcionales al cambio de masa.

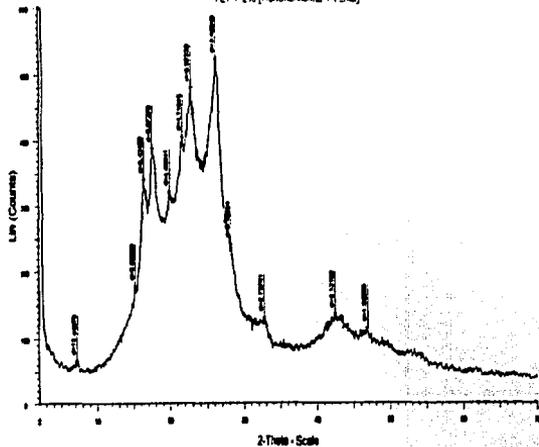
Termoplásticos: Son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse en un proceso físico reversible (números puentes de H).

Tixotropía: Es una disminución en la viscosidad aparente bajo esfuerzo de corte, seguida de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo. El esfuerzo es dependiente del tiempo.

Viscosidad: Es la medida de resistencia al flujo. Cualitativamente, la propiedad de un material a resistir la deformación, resistencia que, aumenta proporcionalmente con la rapidez de deformación. Cuantitativamente es una medida de esta propiedad definida como el cociente del esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte en flujo estacionario. A menudo usada como sinónimo de coeficiente de viscosidad o viscosidad aparente.

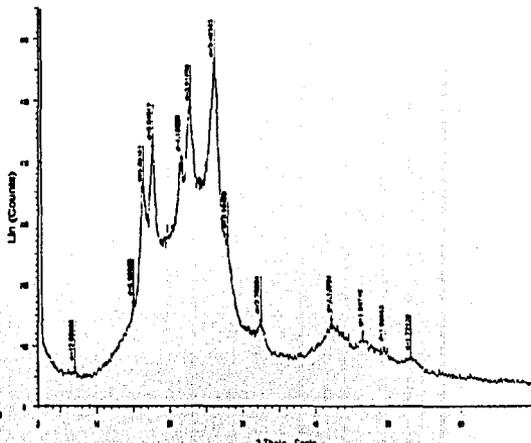
Viscoelasticidad: Es la tendencia de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos. Esta propiedad característica de todos los plásticos en mayor o menor grado, dicta que mientras éstos tienen características de sólido como la elasticidad, fuerza y estabilidad dimensional, también reúnen propiedades de líquido como un flujo dependiente del tiempo, temperatura, rapidez y cantidad de caudal.

PET + 2% (Montmorillonita + Penta)



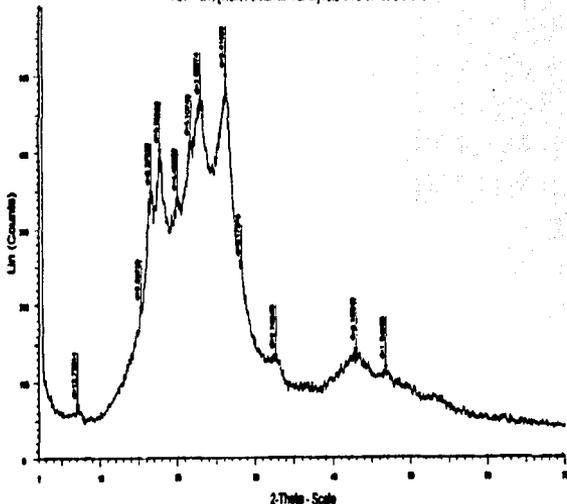
2-Theta - Scale

PET + 1% (Montmorillonita + Penta) + 0.5% Polimetilmetacrilato



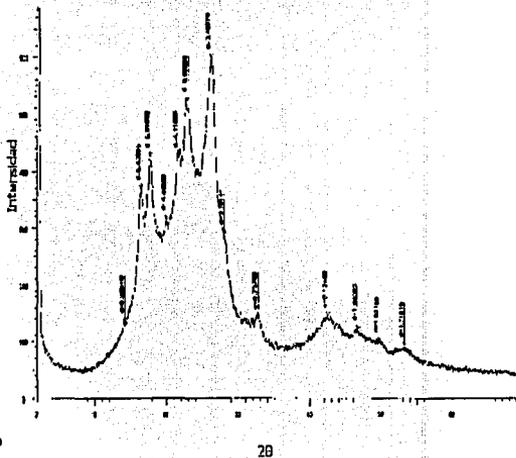
2-Theta - Scale

PET + 2% (Montmorillonita + Penta) + 0.5% Polimetilmetacrilato



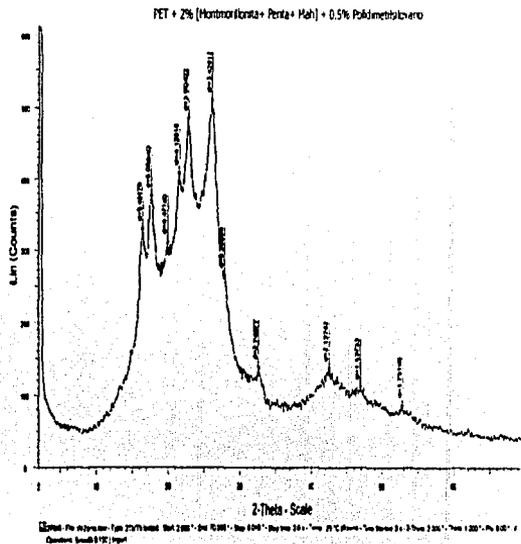
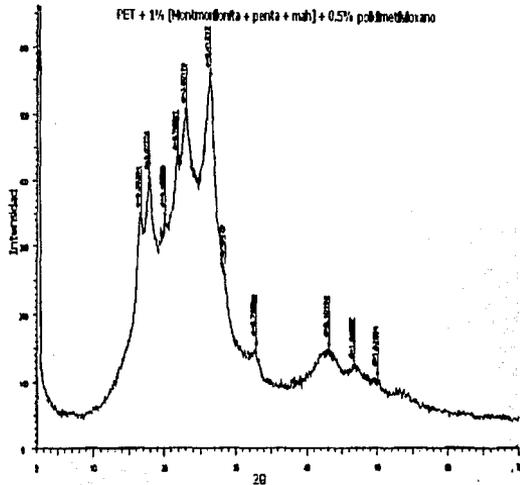
2-Theta - Scale

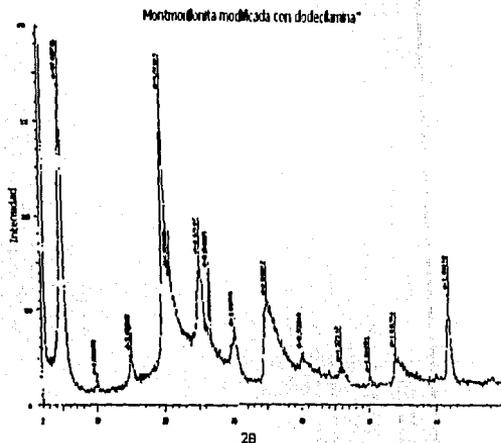
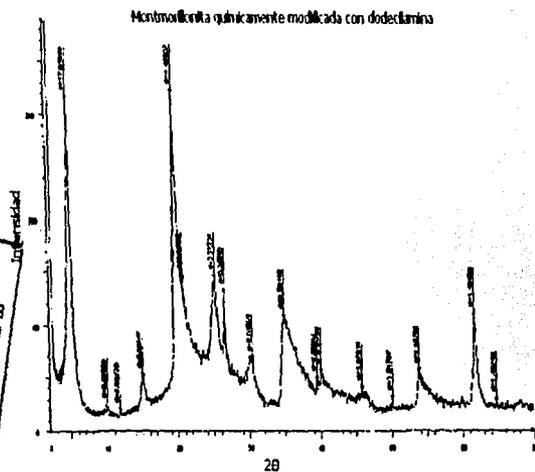
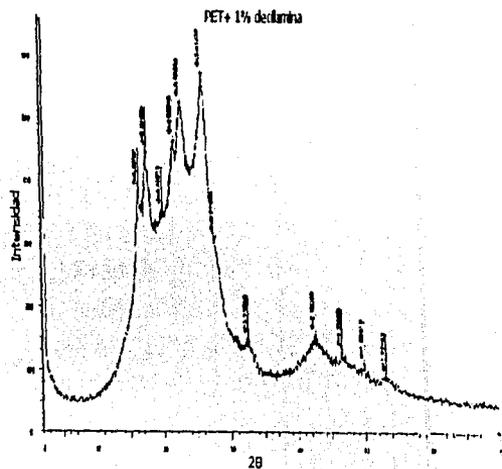
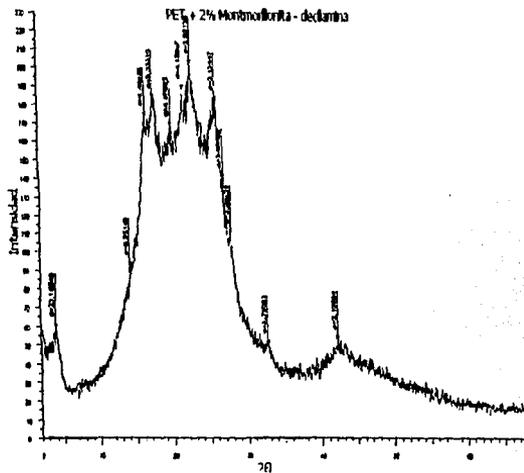
PET + 1% Montmorillonita + Penta + Mah



2-Theta

TESIS CON
 PALA TE GRAP

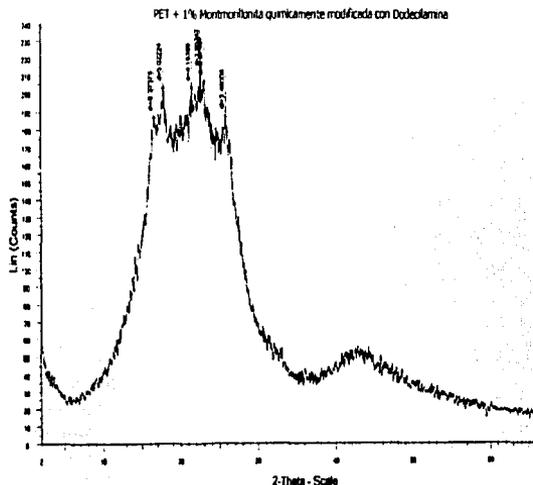




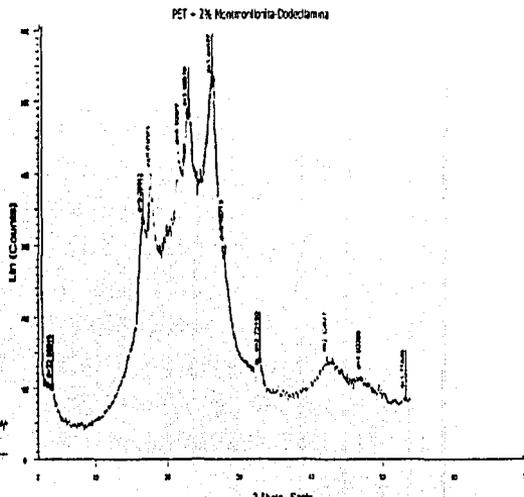
*Obtenido en otro lote con diferentes condiciones de reacción

TESIS CON
BOLA DE ORIGEN

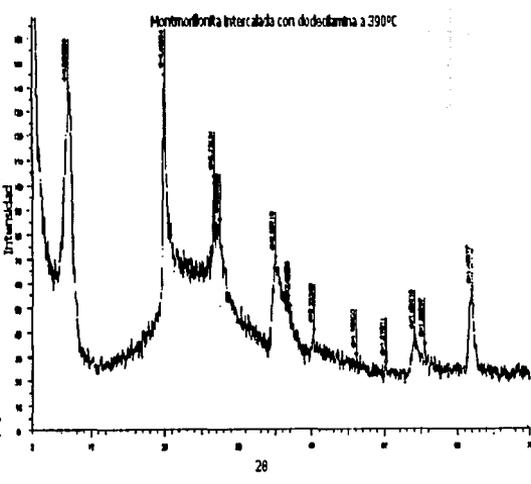
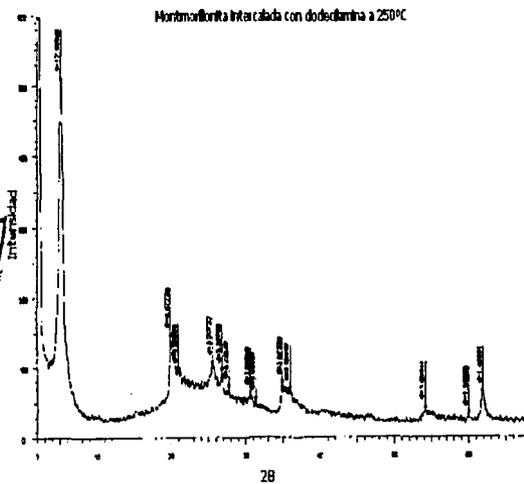
ANEXO I - Rx



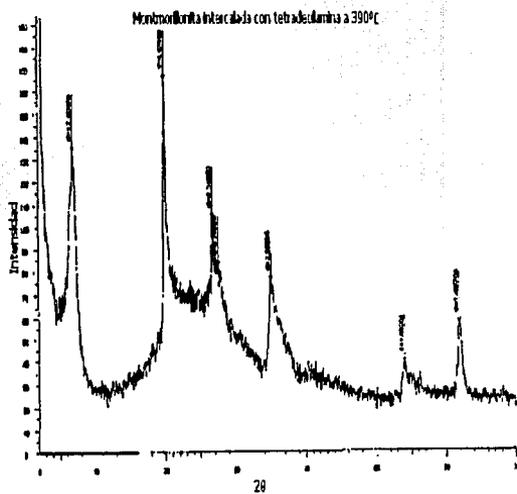
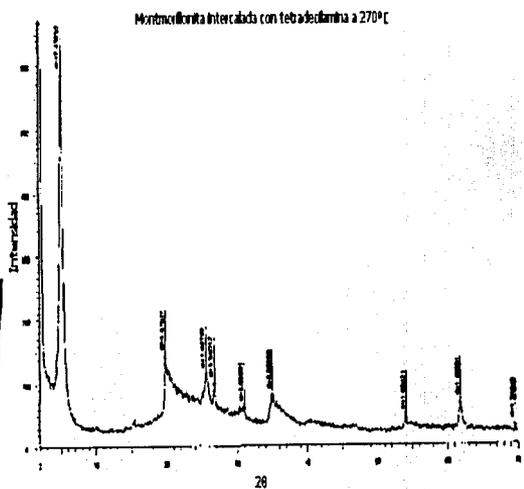
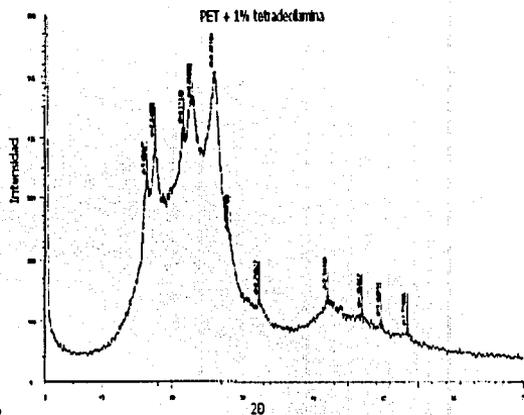
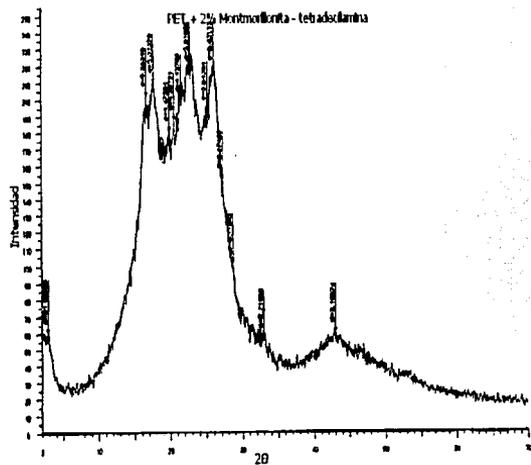
01410177a (Cu Kα) Scan Type: 2θ (1.0000) Scan Rate: 0.0200°/min Temp: 25.00°C Beam: 15.00 kV 10.00 mA Filter: Ni 2.00 mm Slit: 0.1500 mm Detector: Si (Li) 200 eV



01410177a (Cu Kα) Scan Type: 2θ (1.0000) Scan Rate: 0.0200°/min Temp: 25.00°C Beam: 15.00 kV 10.00 mA Filter: Ni 2.00 mm Slit: 0.1500 mm Detector: Si (Li) 200 eV

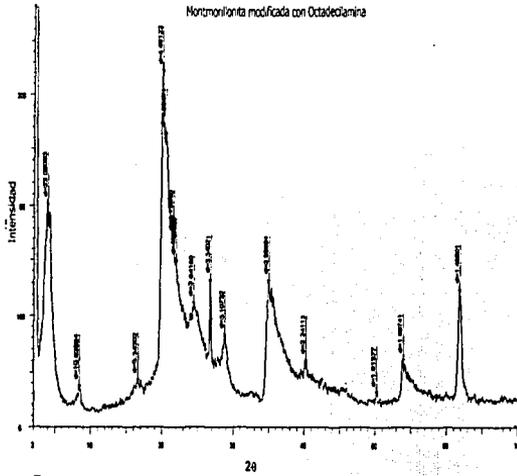


TESIS CON
 FALTA DE GRÁFICAS

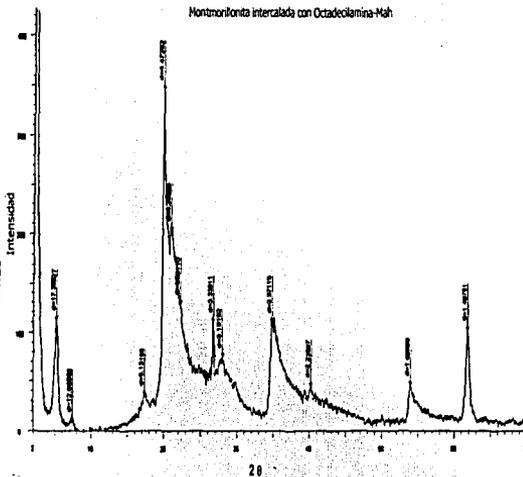
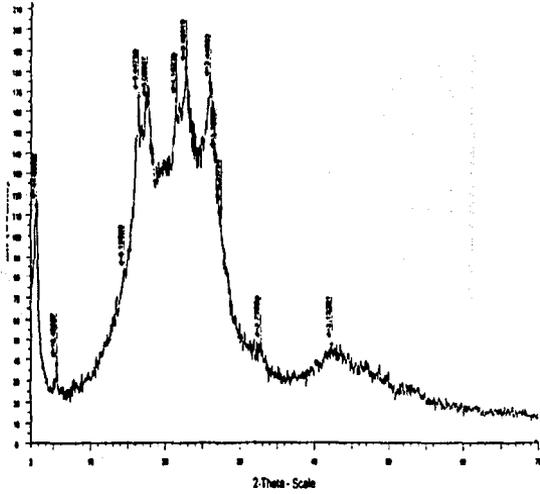


TESIS CON
 FALLA DE ORDEN

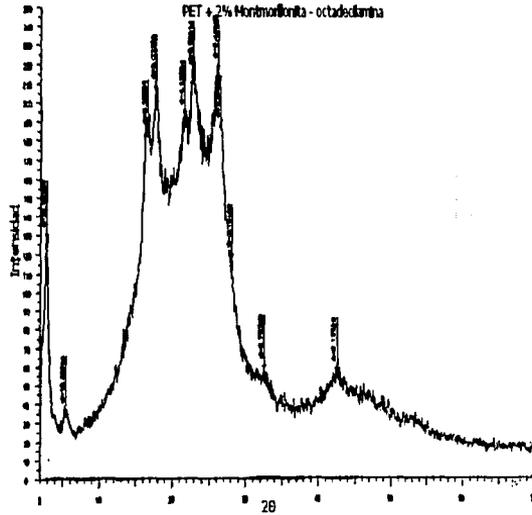
PET + 1% Montmorillonita químicamente modificada con octadecilamina



00-14-000 - Pd KCl1.54441 - Type 27070 - Scan 3.000° - End 70.000° - Step 0.100° - Slope 0.11 - Temp. 25.0°C (Peak) - Pres. 0.001 - 1 - 2 Theta 2.000° - Time 1.000° - Pd KCl1.5441 - CuKalpha - Scan 0.100° - Peak



00-14-000 - Pd KCl1.54441 - Type 27070 - Scan 3.000° - End 70.000° - Step 0.100° - Slope 0.11 - Temp. 25.0°C (Peak) - Pres. 0.001 - 1 - 2 Theta 2.000° - Time 1.000° - Pd KCl1.5441 - CuKalpha - Scan 0.100° - Peak



TFIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO I - RX

ANEXO II - ESPECTROS DE FT-IR

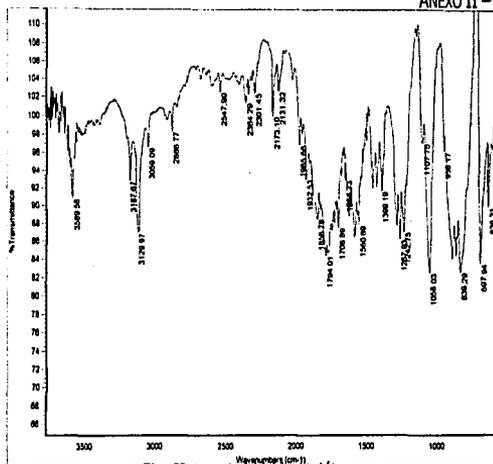


Fig. II.1 Anhídrido Maléico

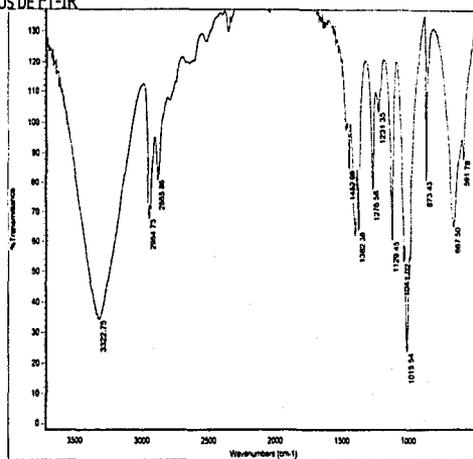


Fig. II.2 Pentaeritritol

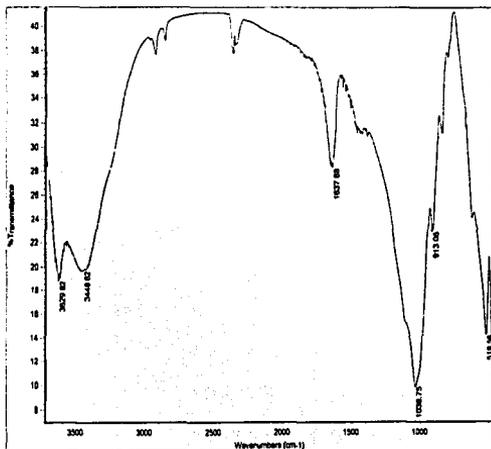


Fig. II.3 Arcilla Montmorillonita

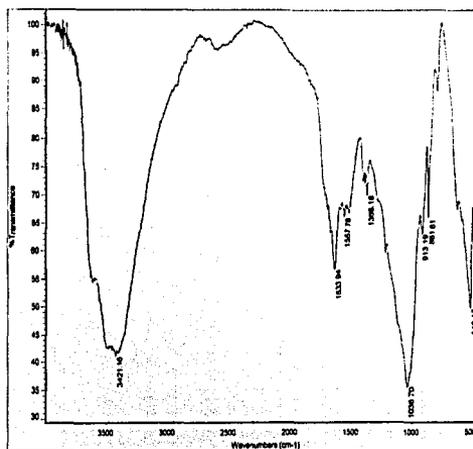


Fig. II.4 Montmorillonita químicamente modificada con Anhídrido Maléico

ANEXO II - IR

TESIS CON
 ESTATE CANCELADA

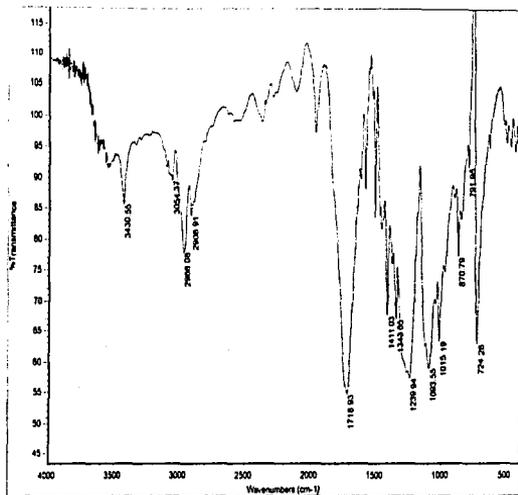


Fig. II.5 Montmorillonita químicamente modificada con Pentaeritritol

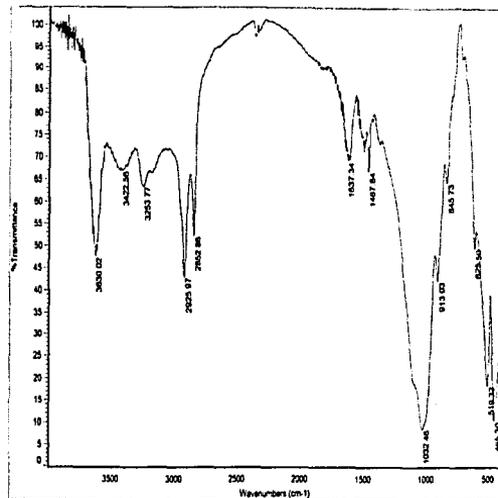


Fig. II.6 Montmorillonite - Dodecylamina

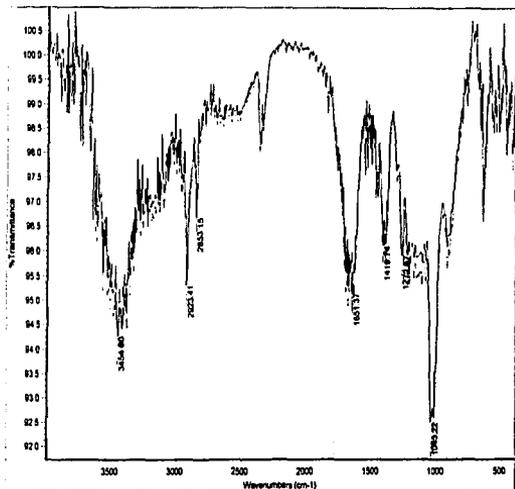


Fig. II.7 - DSC- Reacción Pentaeritritol- Anhídrido Maleico

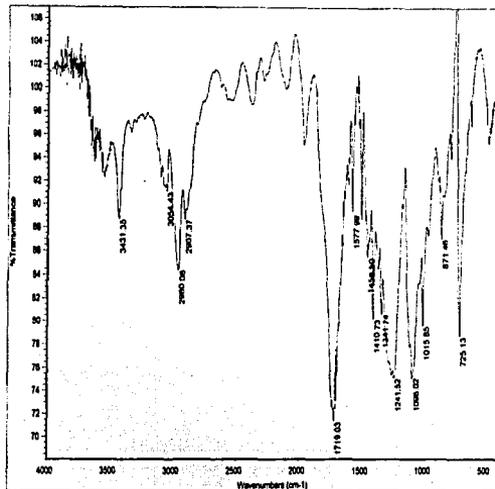


Fig. II.8 PET solo y seco (película)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

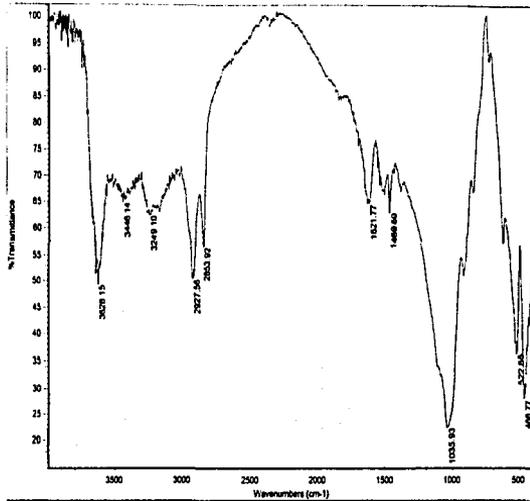


Fig. II.9 - DSC -Montmorillonita-dodecilamina

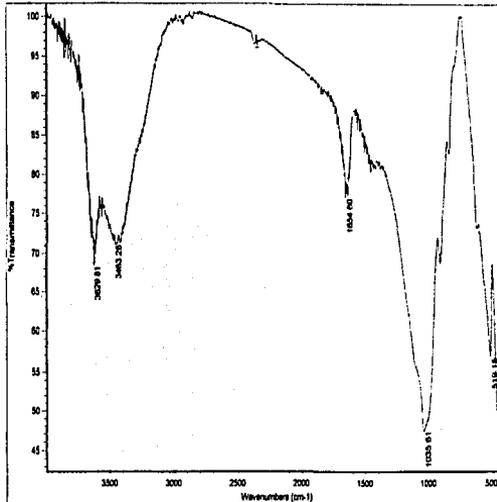


Fig. II.10- DSC -Montmorillonita

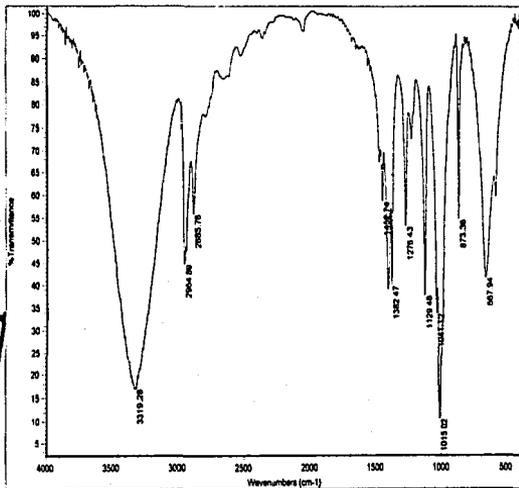


Fig. II.11 - DSC- Pentaeritrol

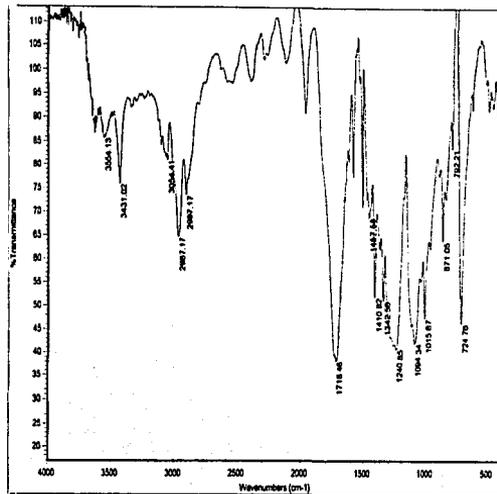


Fig. II.12 PET + 3% Montmorillonita

ANEXO II - IR

TESIS COM
 15 DE 2011

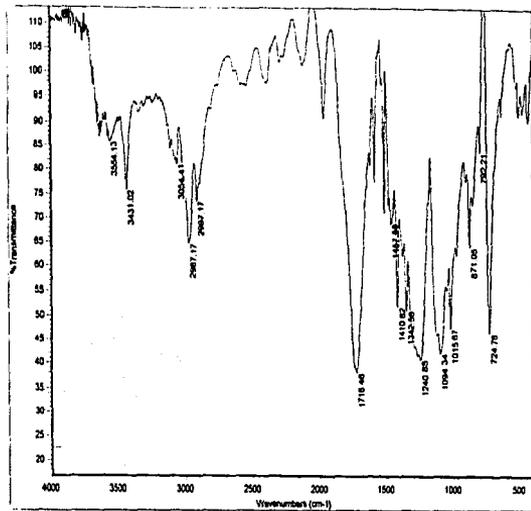


Fig. II.13 PET + 3% [Montmorillonita- Anhidrido Maléico]

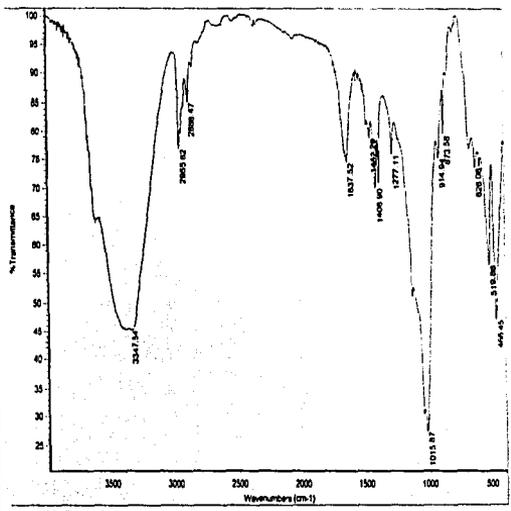


Fig. II.14 PET + 3% [Montmorillonita-Pentaeritritol]

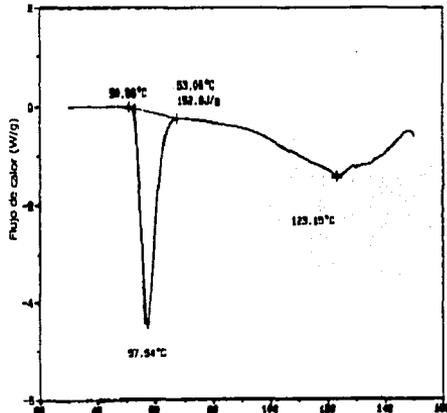
TEMS CON
 FALLA DE ORDEN

ANEXO III - TERMOGRAMAS - DSC - TGA

Muestra: Anhídrido maléico
 S19C: 10.0000 mg
 Método: T. DSC/DA
 Comment: ATH DE HE VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

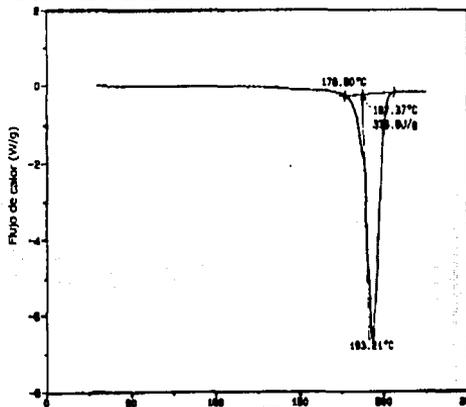
File: C:\DSC\T01.DSC
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 9-Apr-02 17:41



Muestra: Pentacitrinol
 S19C: 10.0000 mg
 Método: T. DSC/DA
 Comment: ATH DE HE VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

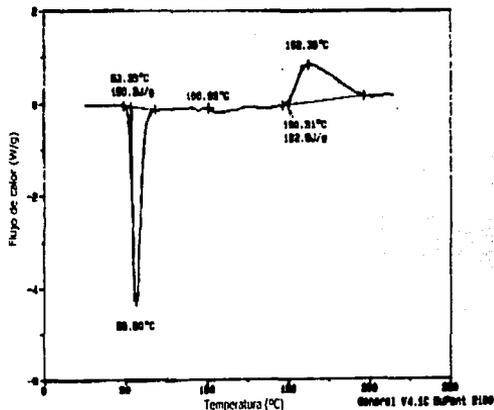
File: C:\DSC\T01.DSC
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 9-Apr-02 18:08



Muestra: Reacción Mah + Penta
 S19C: 8.0000 mg
 Método: T. DSC/DA
 Comment: ATH DE HE VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

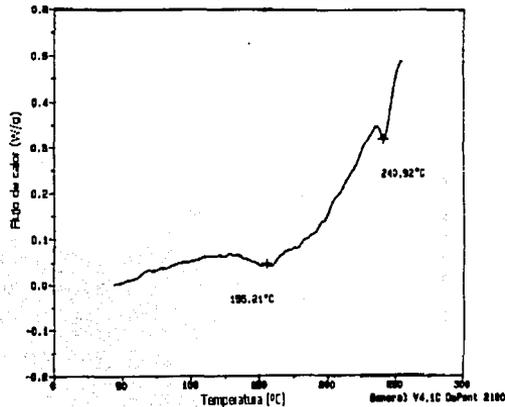
File: C:\DSC\T01.DSC
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 9-Apr-02 18:00



Muestra: Reacción Mah + Penta (B)
 S19C: 8.0000 mg
 Método: T. DSC/DA
 Comment: ATH DE HE VEL. DE CAL. 10°C/MIN. MUESTRA RECALENTADA

DSC

File: C:\DSC\T01.DSC
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 9-Apr-02 18:34



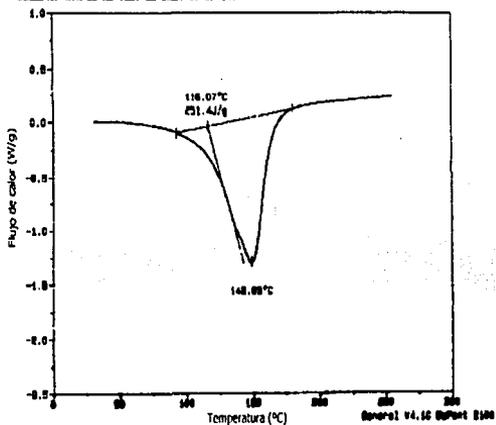
ANEXO III - DSC

TESIS CON
 FALTA DE PAGINA

Sample: Montmorillonita
Size: 10.0000 mg
Method: T. NORMAL
Comment: ATN DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

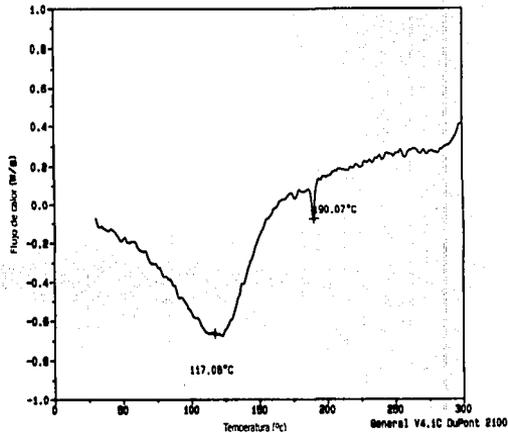
File: C:\BECTECI.000
Operator: H.A. CAMBECO
Run Date: 9-10-02 08:50



Sample: Montmorillonita modificada con penta
Size: 8.1000 mg
Method: DSC NORMAL
Comment: ATN. DE NR. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

DSC

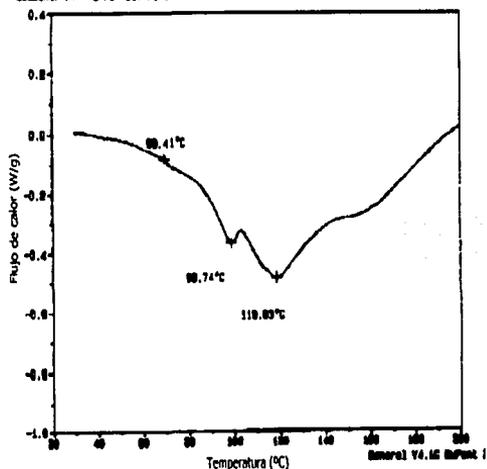
File: C:\BECTECI.000
Operator: H.A. CAMBECO
Run Date: 9-Oct-02 12:54



Sample: Montmorillonita modificada con mah
Size: 10.0000 mg
Method: T. NORMAL
Comment: ATN DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

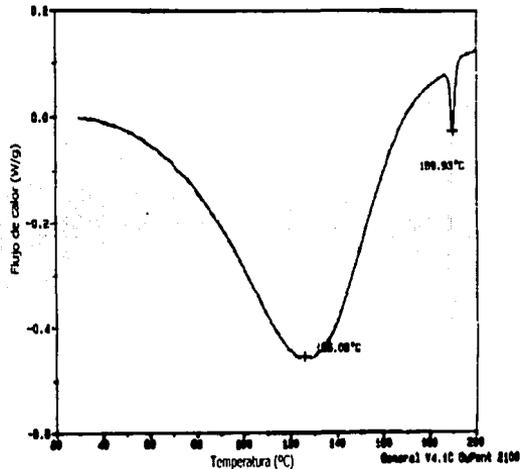
File: C:\BECTECI.000
Operator: H.A. CAMBECO
Run Date: 10-10-02 12:00



Sample: Montmorillonita modificada con penta
Size: 10.0000 mg
Method: T. NORMAL
Comment: ATN DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\BECTECI.000
Operator: H.A. CAMBECO
Run Date: 10-10-02 12:00

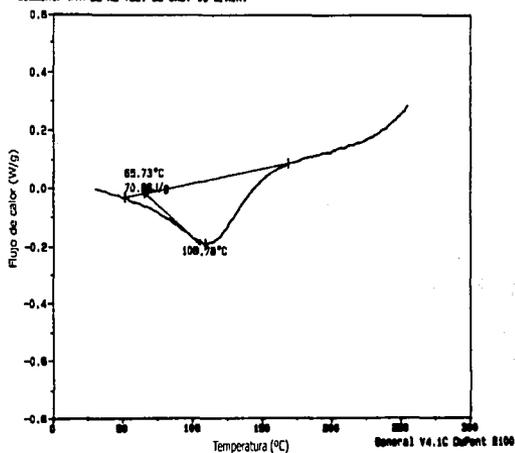


TESIS CON
 FALTA DE CREDITO

Sample: Montmorillonita modificada con dodecilamino
 Size: 10.0000 mg
 Method: T. GRAMA
 Comment: ATN DE 10 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

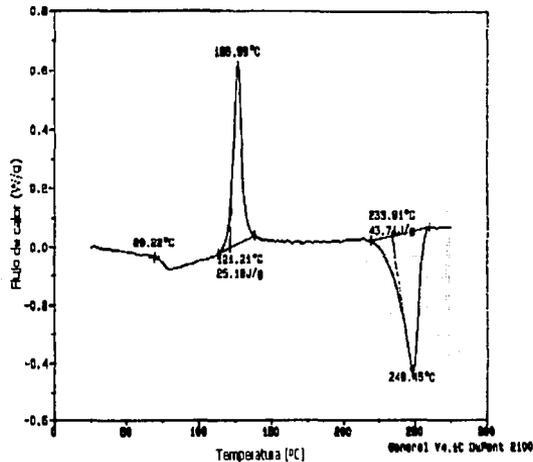
File: C:\DSC7E1.007
 Operator: M.A. CAMBEO
 Run Date: 9-Apr-02 10:30



Sample: PET
 Size: 10.0000 mg
 Method: T. GRAMA
 Comment: ATN DE 10 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

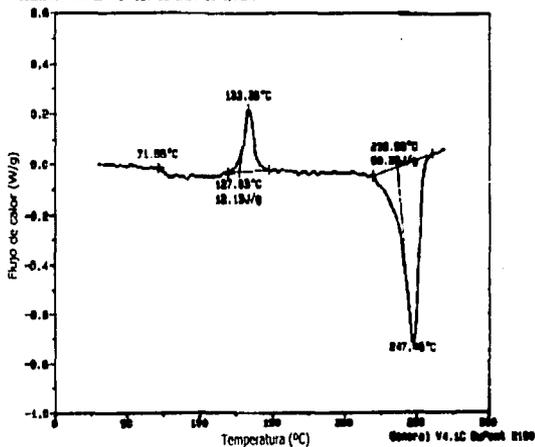
File: C:\DSC7E1.020
 Operator: M.A. CAMBEO
 Run Date: 9-Apr-02 12:07



Sample: PET + Penta
 Size: 9.0000 mg
 Method: T. GRAMA
 Comment: ATN DE 10 VEL. DE CAL. 50°C/MIN.

DSC

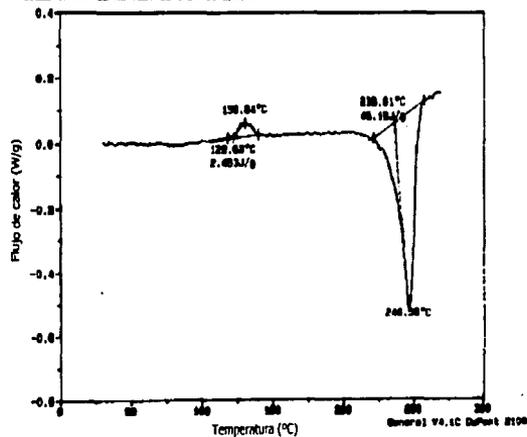
File: C:\DSC7E1.091
 Operator: M.A. CAMBEO
 Run Date: 22-Apr-02 12:14



Sample: PET + Meh
 Size: 9.0000 mg
 Method: T. GRAMA
 Comment: ATN DE 10 VEL. DE CAL. 50°C/MIN.

DSC

File: C:\DSC7E1.090
 Operator: M.A. CAMBEO
 Run Date: 22-Apr-02 11:17



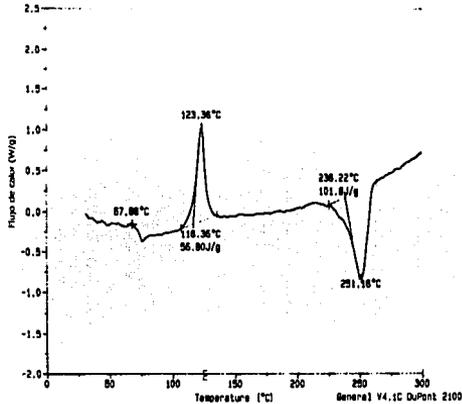
ANEXO III - DSC

TESIS CON
 FALTA DE...

Sample: PET + 1% Montmorillonita
Size: 4.1000 mg
Method: DSC NORMAL
Comment: ATM. DE VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

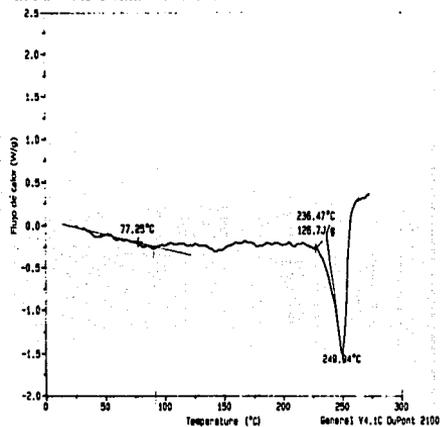
File: C:\BECTEC1.067
Operator: M.A. CAMBEO
Run Date: 10-Feb-03 18:30



Sample: PET + 2% Montmorillonita
Size: 4.0000 mg
Method: DSC NORMAL
Comment: ATM. DE VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

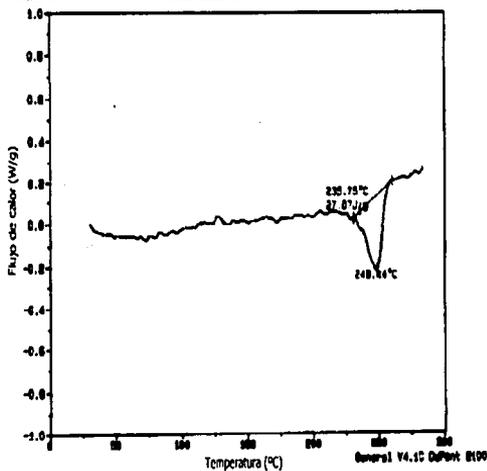
File: C:\BECTEC1.066
Operator: M.A. CAMBEO
Run Date: 10-Feb-03 20:12



Sample: PET + 2% Montmorillonita + Mah
Size: 7.7000 mg
Method: DSC NORMAL
Comment: ATM. DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

DSC

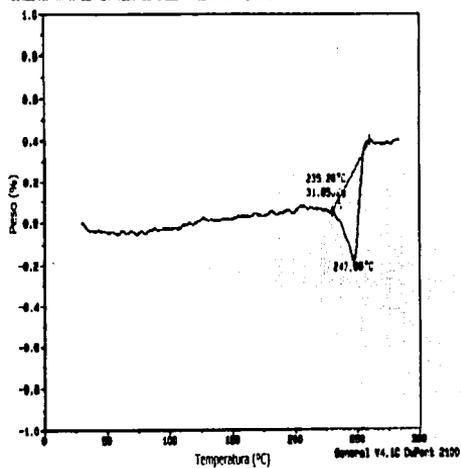
File: C:\BECTEC1.011
Operator: M.A. CAMBEO
Run Date: 10-Oct-02 18:20



Sample: PET + 2% Montmorillonita + Penta + Mah
Size: 7.7000 mg + 0.5% polidimetilsiloxano
Method: DSC NORMAL
Comment: ATM. DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

DSC

File: C:\BECTEC1.012
Operator: M.A. CAMBEO
Run Date: 10-Oct-02 12:01



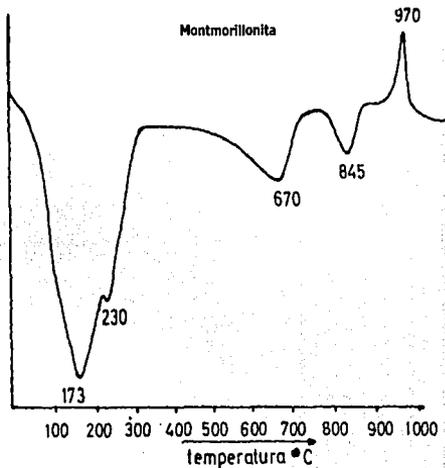
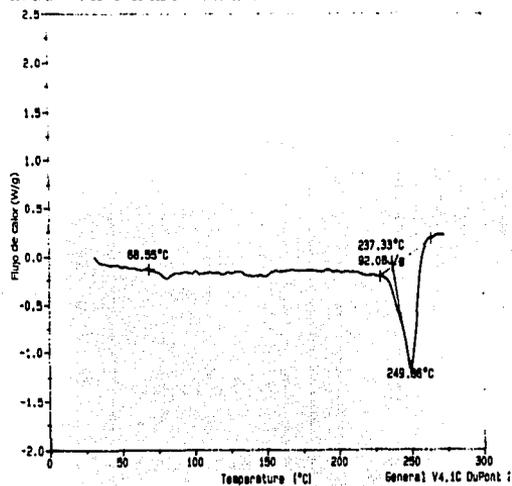
ANEXO III - DSC

TESIS COMPLETA
 P. 118-119

Sample: PET+5% Montmorillonita
Size: 4.7000 mg
Method: DSC NORMAL
Comment: ATM. DE N2 VELOCIDAD DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECTECI.059
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 11-Feb-03 11:24



(Besoain E., Mineralogía de las arcillas, 1985)

TESIS CON
FAB. 2. 15. 03

ANEXO III - TGA

Sample: Anhidrido málico

Size: 0.4537 mg

Method: T. DSC/MS

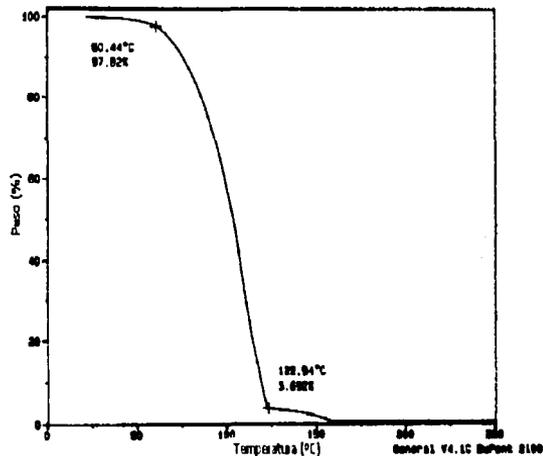
Comment: ATN DE 90 VOL. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C:\ECTECT\810

Operator: H.A. CAMERO

Run Date: 3-Apr-88 12:00



Sample: Pentaeritrol

Size: 19.0028 mg

Method: T. DSC/MS

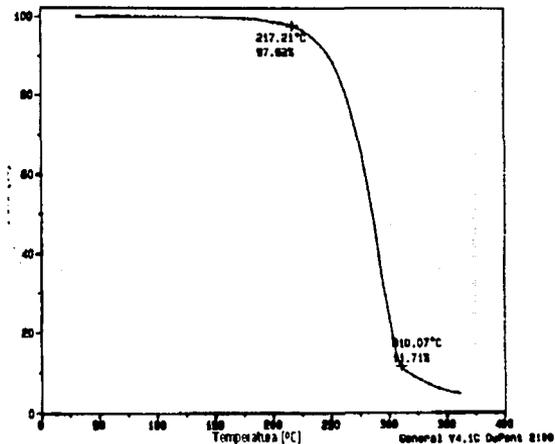
Comment: ATN DE 90 VOL. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C:\ECTECT\809

Operator: H.A. CAMERO

Run Date: 3-Apr-88 12:00



Sample: Reaccion de Mah (75%) y penta (25%)

Size: 0.8140 mg

Method: T. DSC/MS

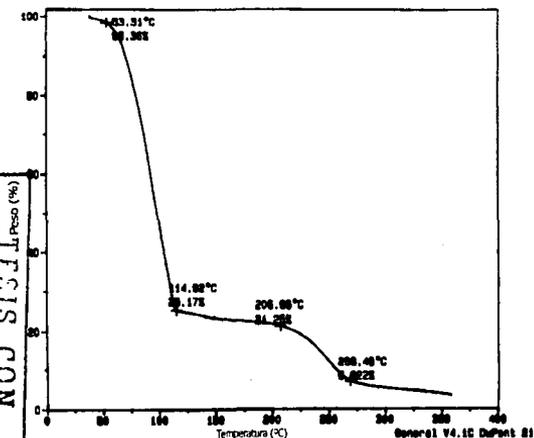
Comment: ATN DE 90 VOL. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C:\ECTECT\801

Operator: H.A. CAMERO

Run Date: 3-Apr-88 12:07



Sample: Reaccion anhidrido málico + pentaeritrol

Size: 0.8140 mg

Method: T. DSC/MS

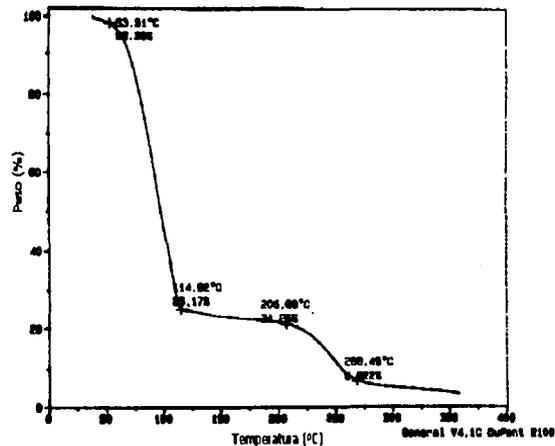
Comment: ATN DE 90 VOL. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C:\ECTECT\802

Operator: H.A. CAMERO

Run Date: 3-Apr-88 12:07

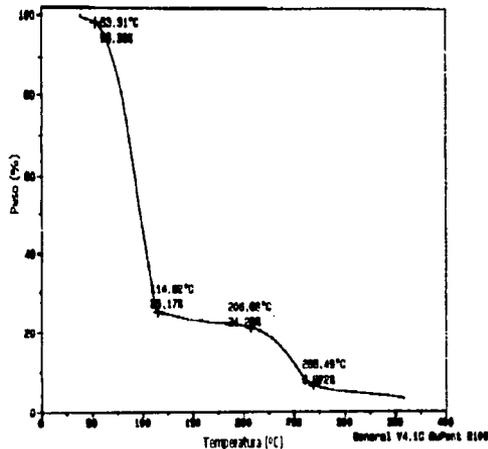


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Reacción anhídrido málico + paracaabitol
 Size: 0.9140 mg
 Method: T. GRAMA
 Comment: ATN DE 90 VOL., DE CAL., 10°C/MIN.

TGA

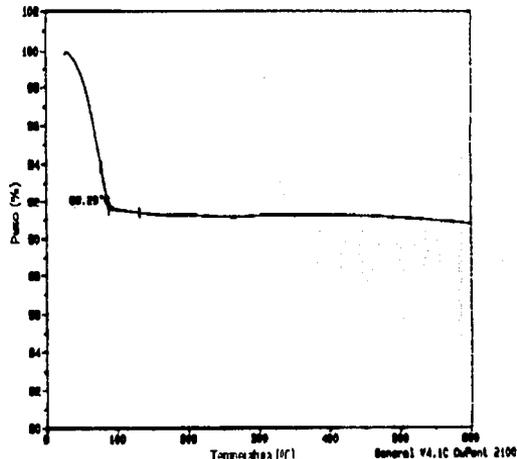
File: C:\BECTEC1.001
 Operator: M.A. CAMERO
 Run Date: 3-Apr-92 10:07



Sample: Monomelicorita
 Size: 0.8160 mg
 Method: A.SAMDE22
 Comment: ATN DE 90 VOL., DE CAL., 10°C/MIN.

TGA

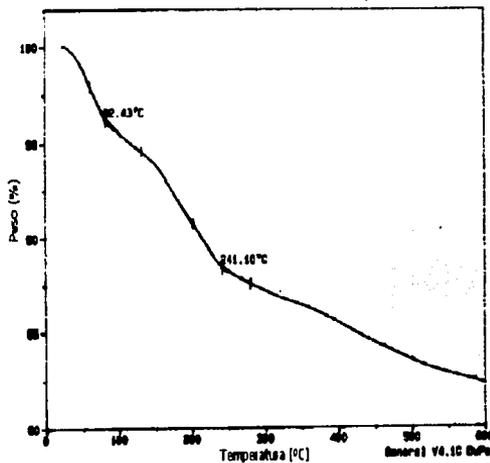
File: C:\BECTEC1.000
 Operator: M.A. CAMERO
 Run Date: 09-Apr-92 12:07



Monomelicorita químicamente modificada con anhídrido málico
 Size: 0.8078 mg
 Method: A.SAMDE22
 Comment: ATN DE 90 VOL., DE CAL., 10°C/MIN.

TGA

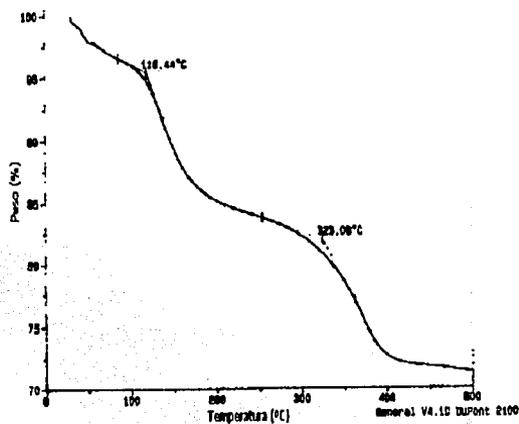
File: C:\BECTEC1.007
 Operator: M.A. CAMERO
 Run Date: 30-Apr-92 07:54
 *119 meq



Monomelicorita químicamente modificada con anhídrido málico
 Size: 10.8057 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATN DE 90 VOL., DE CAL., 10°C/MIN.

TGA

File: C:\BECTEC1.000
 Operator: M.A. CAMERO
 Run Date: 18-Sep-92 12:24
 *125 meq



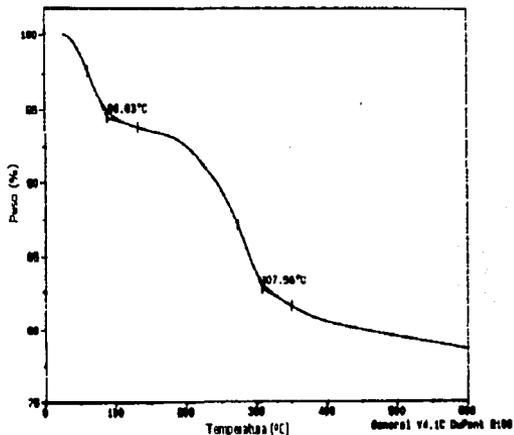
ANEXO III - TGA

TESIS CON
 FALLA LE ORIGEN

Metformina químicamente modificada con
 Size: 0.8845 mg
 Method: A. BANCHEZ
 Comment: ATM DE VE. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C:\BECTECI.888
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 20-Sep-02 17:18

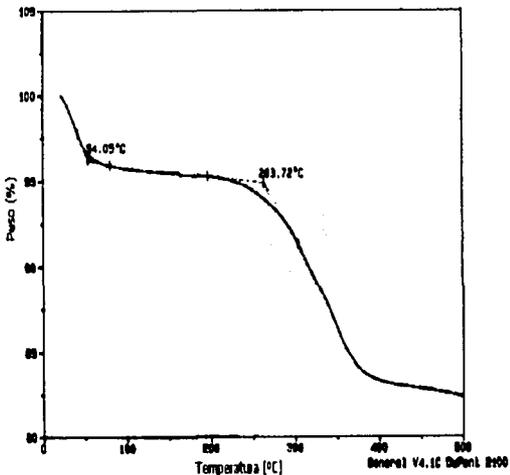


(1) Metformina modificada con dodeclamina

Size: 7.7090 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM DE VE. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

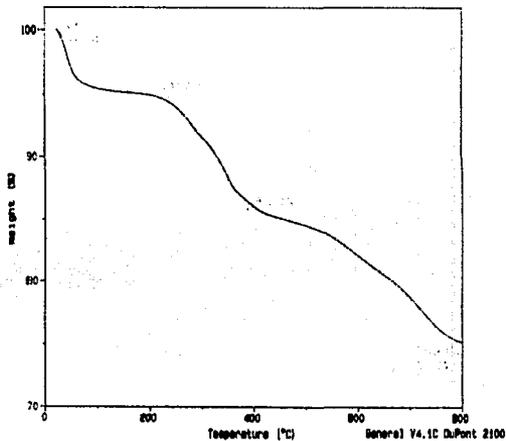
File: C:\BECTECI.884
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 18-Sep-02 18:38



Sample: Metformina intercalada con dexsena
 Size: 7.3884 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM. DE VE. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

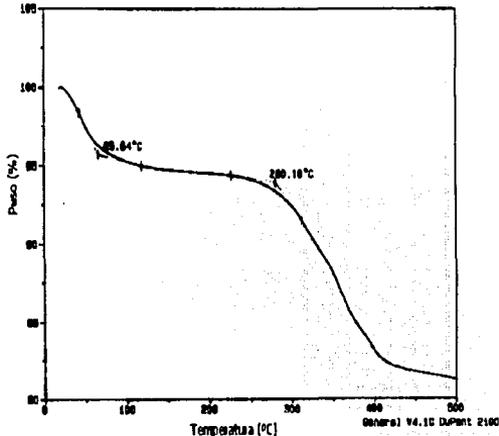
File: C:\BECTECI.797
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 8-Oct-02 19:10



Metformina químicamente modificada
 con dodeclamina
 Comment: ATM DE VE. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C:\BECTECI.887
 Operator: H.A. CAMERO
 Run Date: 19-Sep-02 18:07



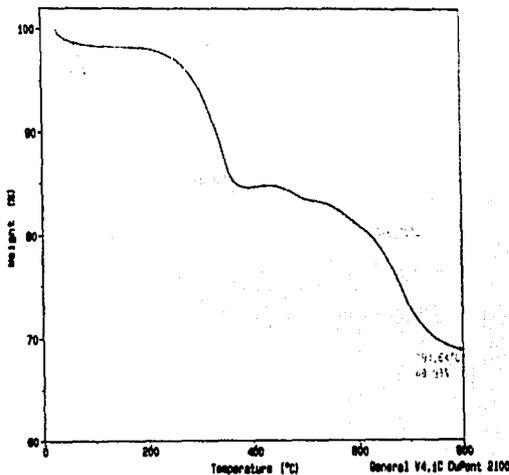
TESIS CON
 FALLA FE ORGEN
 NO SEEL

ANEXO III - TGA

Sample: Homotrioxita modificada con tetradecilamina
 Size: 6.0180 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATN. DE NR. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

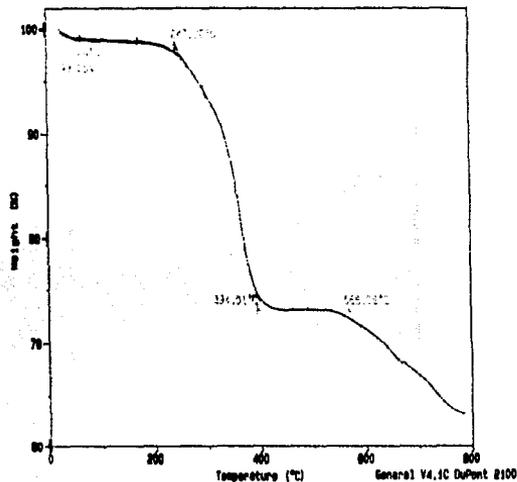
File: C:\BECTECI.793
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 9-Oct-02 13:24



Sample: Homotrioxita modificada con octadecilamina
 Size: 6.4988 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATN. DE NR. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

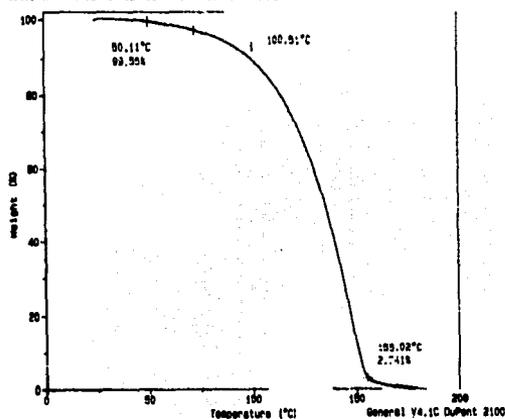
File: C:\BECTECI.793
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 9-Oct-02 11:24



Sample: Cu Sulfato (anhidro)
 Size: 5.0724 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATN. DE NR. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN

TGA

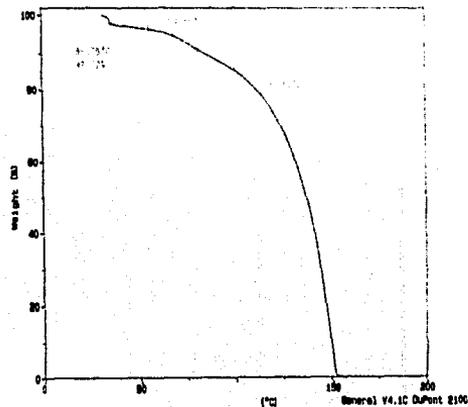
File: C:\BECTECI.807
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 24-Oct-02 14:33



MUESTRA: Dodecilamina (anhidro)
 Size: 5.1244 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATN. DE NR. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

File: C:\BECTECI.802
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 9-Oct-02 13:17



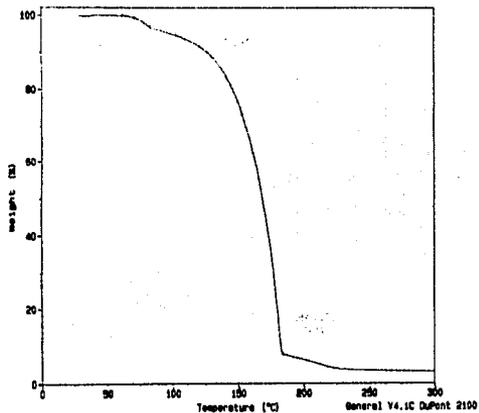
ANEXO III - TGA

TFSIS CON

Sample: 16333376 (12370)
 Size: 3.364 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM. DE H2. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

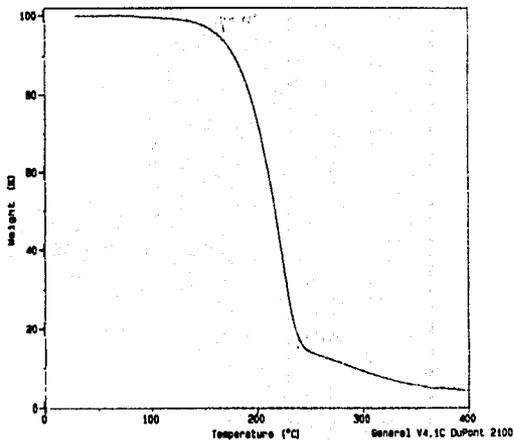
File: C:\SECTECI.054
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 9-Oct-02 14:09



Sample: Oxidolona (reactivo)
 Size:
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM. DE H2. VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

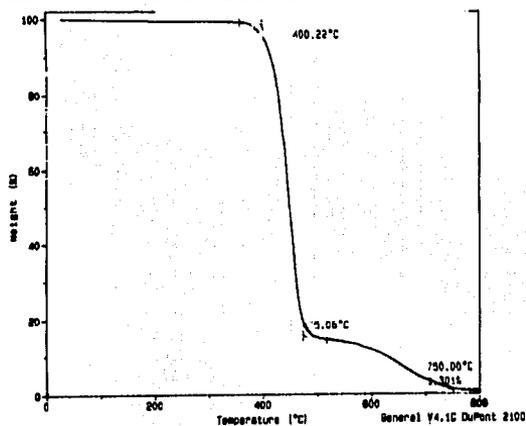
File: C:\SECTECI.005
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 9-Oct-02 15:16



Sample: 151143072 (151143072) (151143072)
 Size: 7.9872 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM. DE H2 VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

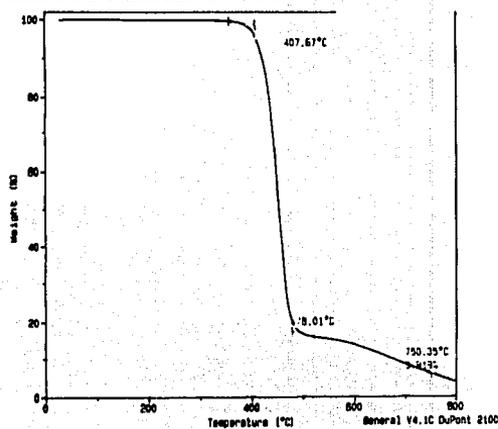
File: C:\SECTECI.006
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 24-Oct-02 12:44



Sample: 151143072 (151143072) (151143072)
 Size: 15.0781 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM. DE H2 VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

File: C:\SECTECI.065
 Operator: M.A. CAMBECO
 Run Date: 24-Oct-02 11:16



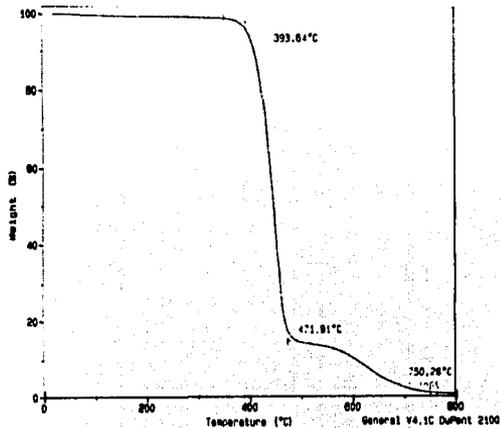
TESIS CON
 FALLA LE
 ORIGEN

ANEXO III - TGA

Sample: P14-Muñe-hexafluoruro C14 (apog. hexafluor)
 Size: 0.5621 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM. DE N2 VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

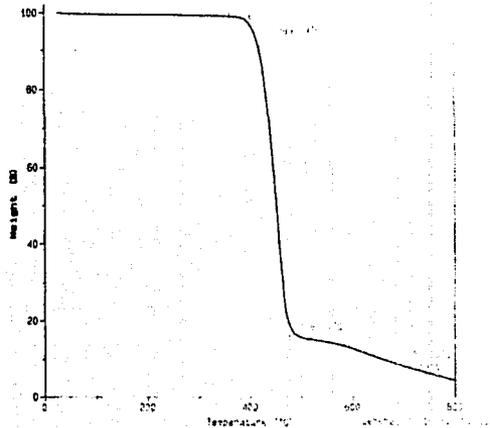
File: C:\SECTECI.001
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 24-Oct-02 08:05



Sample: P14-Muñe-hexafluoruro C16 (apog. hexafluor)
 Size: 13.9536 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM. DE N2 VEL. DE CALENTAMIENTO 10°C/MIN.

TGA

File: C:\SECTECI.003
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 24-Oct-02 09:27

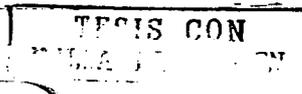


TESIS CON
 FALLA LE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Gonsalves K., Chen X.. *Materials Research Society. Symposia Proceedings*. Warrendale, PA, 435, p.p 55. (1996).
- ² Vaia Richard A., Klaus D. Jandt, Kramer Edward J., Giannelis. Emmanuel P. *Macromolecules*. 28 (24), pp. 8080-8085. (1995).
- ³ Salahuddin Akelah N., Hiltner A., Baer E., Moet. A. *Nanostructured Mater.* 4, pp. 965. (1994).
- ⁴ Giannelis. Emmanuel P., *Advanced Materials*. 8(1), pp. 29-35. (1996).
- ⁵ Billmeyer, Fred W. *Ciencia de los Polímeros*. Ed Reverté, Barcelona, pp. 35-40 (1978).
- ⁶ Seymour R., et al., *Polymer Chemistry an Introduction*. Marcel Dekker, Inc. New York. (1995).
- ⁷ Ureta E. *Polímeros. Estructura, Propiedades y Aplicaciones*. Ed. Limusa, México, pp.33. (1989).
- ⁸ *Enciclopedia del plástico*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial , S.C. Capítulo VII
- ⁹ Mark, H.F. and Kroschwitz, J.I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons. V. 6, pp. 111-116. (1985).
- ¹⁰ Besoain E. *Mineralogía de Arcillas de suelos*. IICA/ Serie de libros no.60, Barcelona (1985).
- ¹¹ Domínguez J., Schifter I. *Las arcillas: El barro noble*. V. 109. Fondo de la Cultura Económica. (1992).
- ¹² Weaver, C.E. y Pollard, L.D. *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier, pp.213 (1973).
- ¹³ Haydn H.M. *Industrial Inorganic Chemicals and Products*. Wiley-VCH. 2, pp. 1389-1431 (1998).
- ¹⁴ Giannelis E.P, Krishnamoorti R., Manias E. *Advances in Polymer Science*. 138, pp. 107-149. (1999).
- ¹⁵ Mering . *Smectites. In Gieseking J.E. Soil Components, Inorganic Components*. Berlin, 2, pp. 11-97. (1975).
- ¹⁶ Grim. Ralph E. *Clay Mineralogy*. International Series in The Earth and Planetary Sciences. ISBN0070248362. Ed. Mc. Graw-Hill, Inc.U.S.A, pp. 86 (1968).
- ¹⁷ Giannelis, E. *American Chemical Society*. pp. 260-281 (1995).
- ¹⁸ Vaia, Richard A. Teukolsky Rachel K., Giannelis. Emmanuel P. *Chemistry of Materials*. 6(7), 1017-1022. (1994).
- ¹⁹ Giannelis Emmanuel P., et al. *Advanced Material*. 8(1), pp.29-35. (1996).
- ²⁰ Dietsche F, Thomann Y, Thomann R. *Journal of Applied Polymer Science*. 75, pp.396-405 (2000).
- ²¹ Carrado Kathleen A., Xu. Langqiuo. *Chemisty of Materials*, 10 (5), pp.1440-1445 (1998).
- ²² Burnside S.D.; Giannelis E.P. *Journal of Polymer Science*. 38, pp. 1595-1604 (2000).
- ²³ Akkapeddi M. K., et al. *Polymer Composites*. 21(4), pp.576-585 (2000).
- ²⁴ Ramanan Krishnamoorti, Jiaxiang Ren; *Journal of Chemical Phisics*. (2001).
- ²⁵ Lan Tie, Pinnavaia Thomas J.. *Chemistry of Materials*, 6(12), pp.2216-2219 (1994).
- ²⁶ Fu X., Qutubuddin S.. *Polymer*, 42(2), pp.807-813 (2001).
- ²⁷ Le Baron Peter C., Wang Zhen, Pinnavaia Thomas J.. *Applied Clay Science*, 15(1), pp.11-29 (1999).
- ²⁸ Hatsuo Ishida, Campbell Sandi, Blackwell John. *Chemistry of Materials*. 12, pp.1260-1267 (2000).
- ²⁹ Mark Clarey, James Edwards, Tsipursky Semeon J., Beall Gary W., Eisenhour Don D.. *Patente # 6050509 USA*. (2000). *Amcol International Company*.
- ³⁰ Romo A. *Nanocompuestos Poliméricos*. Tesis Monográfica., México D.F., (2002).

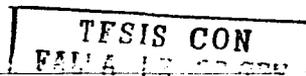


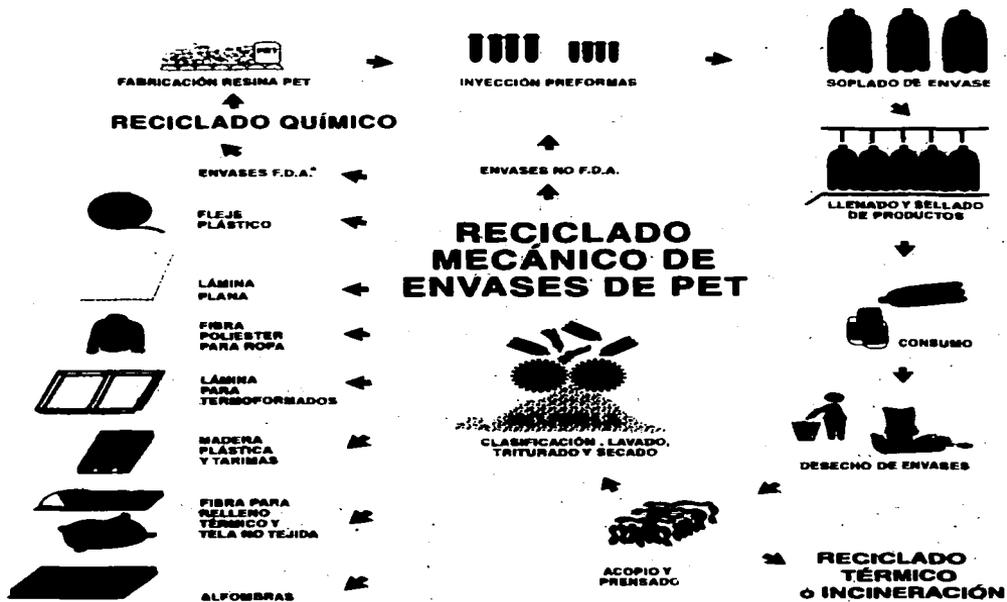
BIBLIOGRAFÍA

- ³¹ Boyd Barbee R., Matayabas James C., Wesly Trexler J., Layne Piner R.. *Patente # 6034163*. USA. (2000). *Eastman Chemical Company*.
- ³² Matayabas James C., Turner Sam R., Jones Sublett B., Connell Gary W., Gilmer J., Boyd Barbee R.. *Patente # 6084019*. USA. (2000). *Eastman Chemical Company*.
- ³³ Ke Yangchuan, Iong Chenfen, Qi Zongneng. *Crystallization, Properties and Cristal and Nanoscale Morphology of PET-Clay Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 71, pp.1139-1146 (1999)
- ³⁴ Ramos F. *Extrusión de plásticos. Principios Básicos*. Ed. Limusa, p.p 69-70.
- ³⁵ Middleman, S. *Fundamentals of Polymer Processing*. McGraw-Hill Book Company, NewYork (1977).
- ³⁶ Matthews, G. *Polymer mixing Technology*. Applied Science Publishers, New York, (1992).
- ³⁷ Xanthos M., *Reactive Extrusion. Principles and practice: a monograph*. Hanser, New York, (1992).
- ³⁸ Dealy, J.M., Wissburn Kurt F. *Melt Rheology and its Role in Plastic Processing*. Van Nostrand Reinhold, New York, (1989).
- ³⁹ Craver C.D., Provder T. *Polymer Characterization*. American Chemical Society. Washington, D.C. (1990).
- ⁴⁰ Simha R., Utracki L.A., García-Rejon A.. *VIII International Conference on Composites Interfaces. Case Western Reserve university, Clevelenad, Ohio. USA.*, pp. 11-14. (2000).
- ⁴¹ LeBaron P, Wang Z, Pinnavaia T. *Applied Clay Science*. 15. pp.11-29. (1999).
- ⁴² Pinnavaia T.J., Beall G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley & Sons, Wiley Series in Polymer Science. New York. pp. 276-279 (2000).
- ⁴³ Vaia R. A., Price G., Nguyen Hieu T, Lichtenhan Joseph. *Applied Clay Science*, 15, 67-92. (1999).
- ⁴⁴ Dabrowsk Francois, Bourbigot Serge, Delobel Rene, Le Bras Michel. *European Polymer Journal*, 36(2), 273-284. (2000).
- ⁴⁵ Shinek. *Identificación de Compuestos Orgánicos*. USA. (1989).
- ⁴⁶ Aranda Pilar, Ruiz-Hitzky Eduardo. *Applied Clay Science*, 15, pp.119-135. (1999).
- ⁴⁷ Burnside, S.D; Giannelis, E.P; Journal of Polymer Science. 38., pp.1595-1604. (2000).
- ⁴⁸ Skoog. *Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill, USA. (1994).
- ⁴⁹ Vogel, et al., *Vogel's Textbook of practical Organic Chemistry*. 4th Ed.. Ed. Longman. New York. pp.275 (1978).
- ⁵⁰ Becker H., Domschke G. *Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin, pp.638 (1986).
- ⁵¹ Lee, M.S. *Dictionary of composite Materials Technology*. Technomic Publishing, Co. Pennsylvania, USA. (1989).

www.nanocor.com

www.nanoclay.com/publications





* Aceptación para uso en alimentos



Para mayores informes

Augusto Rodón 299-2 Col. Nochebuena,
Delegación Benito Juárez, 03710 México, D.F.;
Teléfono y Fax 5563-6492 5611-6536,
E-mail aprepet@aprepet.org.mx
www.aprepet.org.mx

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD