



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

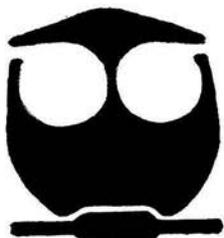
---

---

FACULTAD DE QUIMICA

**DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS A  
BASE DE PET Y ARCILLAS.**

**TESIS MANCOMUNADA**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A N :  
**SANDRA E. ALMEIDA CARBAJAL**  
**ENRIQUE JUAREZ GONZALEZ**



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

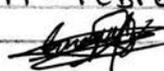
**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

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

NOMBRE: Enrique Juárez González  
FECHA: 11 - Febrero - 2004  
FIRMA: 

**Jurado Asignado:**

- Presidente:** MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ
- Vocal:** BALDOMERO GÓMEZ REYES
- Secretario:** ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
- 1er sup.:** LUIS ANTONIO ORTIZ FRADE
- 2do sup.:** EDUARDO VIVALDO LIMA

**Instituto de Investigaciones en Materiales.  
UNAM.**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Antonio Sánchez Solís.**

**Asesor.**

  
\_\_\_\_\_  
**Issis C. Romero Ibarra**  
**Supervisor Técnico**

**Sustentantes:**

  
\_\_\_\_\_  
**Sandra E. Almeida Carbajal.**

  
\_\_\_\_\_  
**Enrique Juárez González.**

# DEDICATORIAS

A mis papás, Andrés Ulises Almeida R. e Irma Carbajal S., gracias por creer en mí y por haberme impulsado para alcanzar esta meta. Valoro muchísimo el apoyo que me han dado en TODOS los momentos de mi vida. Les agradezco el buen ejemplo y la guía que con cariño han sabido ser en mi camino.

A mis hermanos, Irma Luz y Oscar Ulises, por haberme brindado su confianza y apoyo cuando más lo requerí. Gracias por enseñarme a disfrutar de su valiosa compañía y amistad.

A mi abuelita, Ofelia Segura M. por ser tan linda persona, tan alegre y por estar siempre pendiente de toda su familia.

A toda mi familia, que creyó en mí y me alentó a seguir adelante.

A mi esposo, José Fernando Tapia Salazar, gracias por alentarme a seguir adelante, por tu disposición para ayudarme y explicarme algunas dudas. Por compartir tu vida a mi lado y sobretodo por tu amor.

A mi amigo, Enrique Juárez González, por haber compartido esta experiencia, por tu paciencia, tolerancia y por ser un importante aliciente en la última etapa de este trabajo.

SANDRA EDITH ALMEIDA CARVAJAL

# DEDICATORIAS

A mi Mamá, Silvia González León por tu apoyo incondicional, por quererme y creer siempre en mí. Tú me alentaste a seguir adelante en todos los aspectos de mi vida, gracias por tu cariño y comprensión.

A mi Papá, Enrique Juárez, por ser un gran padre, por enseñarme cosas que hoy valoro y porque con tu ejemplo he llegado a ser la persona que soy.

A mis hermanos, Genaro, Juan, Mayra y por apoyarme en todo momento y ser los mejores amigos que tengo.

A Sandra E. Almeida Carbajal, eres una magnífica persona y una gran amiga, gracias por acompañarme durante toda la carrera, por ayudarme y realizar este trabajo conmigo; sin ti la carrera hubiese sido muy aburrida.

A mis amigos: Israel, Omar, Carlos y Nestor porque con ellos he compartido gran parte de mi vida, gracias por su amistad.

A Nayeli Baleon Cedillo, por ser mi mejor amiga, por quererme, apoyarme y escucharme. Tú eres una persona muy importante en mi vida.

A mi familia por ser parte de mi vida y con ellos he compartido grandes momentos.

ENRIQUEZ JUÁREZ GONZÁLEZ

# AGRADECIMIENTOS

**Instituto de Investigaciones en Materiales**, por recibirnos como estudiantes asociados y brindarnos el equipo e instalaciones adecuadas para la realización de nuestro proyecto.

**Dr. Antonio Sánchez Solís**, por guiarnos durante el trabajo experimental con tu buen humor.

**Prof. Minerva Téllez Ortiz**, gracias por el tiempo dedicado para la lectura de nuestra tesis así como por sus valiosos comentarios.

**Prof. Baldomero Gómez Reyes**, le agradecemos su gran comprensión y el hacernos sentir confianza en nosotros mismos.

**Dra. Mirna Estrada**, le agradecemos su ayuda en la obtención de las arcillas químicamente modificadas, sus sugerencias y su apoyo incondicional.

**Ing. Ernesto Sánchez**, por su participación en las pruebas mecánicas y por su amabilidad.

**M. en C. Miguel Ángel Canseco**, por brindarnos su apoyo en la realización de las pruebas térmicas pero sobretodo por su amistad.

**Juan Manuel García León**, agradecemos su colaboración en la determinación de los pesos moleculares por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel.

**I.Q. Leticia Baños**, por su eficaz labor en el desarrollo de los difractogramas de Rayos X.

**Físico Lázaro Huerta**, por tu asesoría, paciencia e interés en nuestro trabajo.

**Dr. José Guzmán y Carlos Flores**, por su ayuda en la observación de las muestras en el microscópio de transmisión de electrones.

**Antonio Caballero**, gracias por su desempeño en la toma de fotografías de las muestras.

**CONACYT** por el apoyo al proyecto "Nanocompuestos de matriz polimérica con montmorillonita y/o silsesquioxanos como componentes inorgánicos".

# ÍNDICE

<b>I</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<hr/> <hr/>		
<b>II</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>3</b>
<hr/> <hr/>		
<b>III</b>	<b>GENERALIDADES</b>	<b>4</b>
<b>III.1</b>	<b>Polímeros</b>	<b>4</b>
III.1.1	Fuerzas intermoleculares en los polímeros	4
III.1.2	Termofijos y termoplásticos	5
III.1.3	Distribución del peso molecular	6
III.1.4	Polímeros amorfos y polímeros cristalinos	7
III.1.5	Factores que determinan el grado de cristalinidad	8
III.1.6	Agente extendedor de cadena	12
<b>III.2</b>	<b>Poliétiléntereftalato</b>	<b>14</b>
III.2.1	Usos y aplicaciones del PET	14
III.2.2	Fabricación del PET	15
III.2.3	Degradación del PET	18
III.2.4	Los plásticos y situación actual en el D.F.	20
III.2.4.1	Consumo de productos envasados en PET	21
III.2.5	PET reciclado	22
III.2.5.1	Tipos de reciclado	22
III.2.5.2	Usos y aplicaciones del PET reciclado	24
<b>III.3</b>	<b>Arcillas</b>	<b>25</b>
III.3.1	Estructura	25
III.3.2	Clasificación	27
III.3.3	Propiedades fisicoquímicas	28
III.3.4	Superficie específica	28
III.3.5	Capacidad de intercambio iónico	29
III.3.5.1	Determinación de la capacidad de intercambio iónico	29
III.3.6	Capacidad de absorción y adsorción.	30
III.3.7	Hidratación e hinchamiento	31
III.3.8	Plasticidad	31
III.3.9	Tixotropía	31
III.3.10	Teoría de percolación	32

<b>III.4</b>	<b>Nanocompuestos</b>	33
III.4.1	Dispersión de la arcilla	33
<b>III.5</b>	<b>Procesamiento</b>	38
III.5.1	Moldeo por inyección	39
III.5.2	Proceso de extrusión	41
III.5.2.1	Extrusor monohusillo	42
III.5.2.2	Extrusor doble husillo	42
<b>III.6</b>	<b>Caracterización</b>	45
III.6.1	Pruebas mecánicas	45
III.6.2	Pruebas térmicas	48
III.6.3	Cromatografía de permeación en gel	49
III.6.4	Espectroscopia de infrarrojo	51
III.6.5	Difracción de rayos-X	53
III.6.7	Espectroscopia de fotoelectrones por Rayos-X	55
III.6.8	Resistencia a la intemperie	56
III.6.8.1	Degradación por radiación U.V.	56

---

<b>IV</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	58
IV.1	Materias primas y reactivos químicos	58
IV.2	Equipos	60
IV.3	Parte experimental	61

---

<b>V</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	67
V.1	Pruebas mecánicas de tensión	67
V.1.1	Mezclas de PET y arcilla purificada sin intercalar	67
V.1.2	Mezclas de PET con los agentes intercalantes	68
V.1.3	Nanocompuestos a diferentes concentraciones de montmorillonita-Penta y montmorillonita-Mah	70
V.1.4	Mezclas de PET con extendedor de cadena	71
V.1.5	Mezclas de PET con extendedor de cadena y arcilla montmorillonita sin intercalar	72
V.1.6	Mezclas de PET con extendedor de cadena y arcilla montmorillonita intercalada	73
V.1.7	Mezclas de PET con extendedor de cadena y arcillas bentonitas sin intercalar	74
V.1.8	Mezclas de PET reciclado con extendedor de cadena y arcillas bentonitas de sodio y calcio comerciales	76

V.2	Cromatografía de permeación en gel	78
V.3	Análisis térmico	80
V.4	Resistencia a la radiación U.V.	81

---

<b>VI</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>85</b>
-----------	---------------------	-----------

---

<b>VII</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>87</b>
VII.1	ANEXO A: Patrones de Difracción de rayos-X	87
VII.2	ANEXO B: Termogramas DSC y TGA	90

---

<b>VII</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>96</b>
------------	---------------------	-----------

---

# I INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos a base de polímeros y silicatos laminados han atraído gran atención desde su primera demostración por el grupo Toyota, en 1987<sup>(3)</sup>. Estos compuestos exhiben valores superiores de esfuerzos a la tensión, módulos de elasticidad y resistencia a la flama, así como menor permeabilidad al gas, comparados con los polímeros puros.

Los nanocompuestos son relativamente una nueva clase de materiales con dimensiones de fase ultrafinas, típicamente del orden de unos cuantos nanómetros. Dependiendo de la organización en la matriz polimérica se pueden obtener diferentes tipos de morfología en los nanocompuestos: intercalados, exfoliados o ambas simultáneamente.

Dentro de las partículas lamelares la más usada en la producción de nanocompuestos es la arcilla montmorillonita (MMT), y en general se han utilizado los procesos de exfoliación-adsorción, polimerización con intercalación in situ, e intercalación en fundido para la fabricación de estos materiales.

Los nanocompuestos exfoliados alcanzan grados particulares de dureza, fuerza y propiedades de barrera con muy poco contenido de arcilla. Sin embargo, es muy difícil alcanzar la completa exfoliación de MMT en una matriz de polímero continua, por la fuerza de atracción electrostática entre las capas de silicato y los cationes en la intergalera<sup>(19)</sup>.

Actualmente, han sido empleados muchos agentes intercalantes para la modificación de la arcilla, como el ácido aminodecanóico, el ácido aminoundecanoico, octadecilamonio, anhídrido maleico, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, pero no existe ningún método todavía que guíe la selección de estos compuestos para diferentes procesamientos y para diferentes polímeros sistemáticamente<sup>(3)</sup>.

En el caso particular del politereftalato de etileno (PET) para la fabricación de nanocompuestos, éste no ha presentado el resultado deseado, por ejemplo para la fabricación de botellas el efecto nucleante de la arcilla produce una rápida cristalización de la preforma y el envase es imposible de ser soplado<sup>(9)</sup>.

Actualmente los nanocompuestos de PET que han podido obtenerse han sido por intercalación en solución, con arcilla montmorillonita sódica químicamente modificada con cloruro de cetilpiridinio. Éstos compuestos muestran alta estabilidad térmica pero mayores velocidades de cristalización<sup>(9)</sup>.

Wentao Liu et al. han reportado la obtención de nanocompuestos a base de PET por polimerización in situ con nanopartículas de sílica modificada, observando un aumento en la temperatura de cristalización con la adición del refuerzo<sup>(33)</sup>.

En el presente trabajo se propone la obtención de nanocompuestos de polietiléntereftalato con diferentes arcillas por medio del proceso de extrusión. Se estudia el efecto de la arcilla en la cristalización, la estabilidad térmica, el comportamiento mecánico, el peso molecular, la resistencia a la radiación UV y la morfología del material obtenido.

# II

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Obtener nanocompuestos poliméricos a base de polietilen Tereftalato (PET) y arcillas.

### Objetivos particulares

- ✓ Obtener nanocompuestos a base de PET y arcilla montmorillonita químicamente modificada, encontrando la mejor proporción de montmorillonita-maléico y montmorillonita-pentaeritrol.
- ✓ Obtener nanocompuestos poliméricos a base de PET y arcilla bentonita sódica y bentonita cálcica.
- ✓ Formular compuestos a base de PET reciclado con arcilla bentonita sódica y bentonita cálcica.
- ✓ Analizar el efecto que tiene un extendedor de cadena en las propiedades de los nanocompuestos.
- ✓ Caracterizar los materiales obtenidos.

### HIPÓTESIS

Los nanocompuestos obtenidos en diferentes trabajos de investigación a base de PET y arcilla han mostrado serias deficiencias principalmente causadas por el efecto nucleante de las arcillas en el proceso de cristalización. Nanocompuestos con propiedades físicas superiores respecto a la matriz polimérica se podrán obtener empleando arcillas químicamente modificadas con agentes (anhídrido maléico y pentaeritrol) que aumenten la afinidad entre las fases.

# III

## GENERALIDADES

### III.1 Polímeros

Los polímeros son moléculas de tamaño gigante que se producen por la unión covalente de cientos ó miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros. Estas cadenas adquieren diversas formas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas más se asemejan a las escaleras de mano y otras son redes tridimensionales.

En general los polímeros tienen excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Estas fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases.

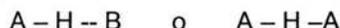
#### III.1.1 Fuerzas intermoleculares en los polímeros

➤ Van der Waals.

También llamadas fuerzas de dispersión, presentes en moléculas de muy baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios como resultado del movimiento de los electrones. En cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras en otra región aparece una carga positiva equivalente, y se forman dipolos no permanentes. Estos dipolos producen atracciones electrostáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes.

➤ Enlaces de hidrógeno.

Es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como el O-H o el N-H, y un átomo electronegativo como O, N o F. La interacción se escribe como:



A y B representan O, N o F; A-H es una molécula o parte de una, B es parte de otra molécula y la línea punteada representa el enlace de hidrógeno. Es común que los tres átomos estén en una línea recta pero el ángulo AHB (o AHA) puede desviarse de la linealidad hasta 30°.

➤ Enlace covalente.

Unión de dos átomos a través de un par de electrones compartido, ambos electrones siendo atraídos por los núcleos involucrados.

➤ Enlace iónico.

Hay atracciones de tipo iónico que son las más intensas, un ejemplo sería el copolímero etileno-ácido acrílico. Estos materiales se llaman ionómeros y se usan, por ejemplo para hacer películas transparentes de alta resistencia.

La fuerza total de atracción entre las moléculas del polímero, dependería del número de las interacciones. Como máximo, sería igual a la energía del enlace (Tabla I), multiplicada por el número de átomos de carbono en el caso del polietileno o por el de grupos carbonílicos en los poliésteres, etc. Rara vez se alcanza este valor máximo, porque las cadenas de los polímeros no pueden, por lo general, acomodarse con la perfección que sería requerida.

Tabla I Energía de enlace intermolecular

<i>Tipo de enlace</i>	<i>Kcal/mol</i>
Van der Waals en CH <sub>4</sub>	2.4
Enlaces de hidrógeno	5 a 12
Enlace covalente	~50
Iónicos	> 100

### III.1.2 Termofijos y Termoplásticos

De acuerdo a su comportamiento térmico, los materiales plásticos se dividen en:

- Termoplásticos. Son polímeros lineales o los ramificados que se reblandecen por la acción del calor, lo que permite procesarlos por moldeo, compresión, extrusión, etc. Al contacto con solventes, estos se disuelven ó se hinchan.
- Termofijos. Son materiales reticulados, no se transforman bajo la acción del calor y presión por lo que no son moldeables, y tampoco pueden disolverse. A temperaturas elevadas se mantienen rígidos y sólidos. Para procesar este tipo de materiales, se prepara un prepolímero termoplástico y se efectúa un entrecruzamiento químico.

### III.1.3 Distribución del Peso Molecular

En los polímeros, se distinguen estructuras que se repiten a lo largo de las cadenas. Estas estructuras se llaman unidades estructurales.

Por ejemplo, podríamos representar al polietileno y al PVC de esta manera:



Entonces, la longitud de las cadenas sería una función del número "n" que se llama grado de polimerización. El peso molecular del polímero es "n" multiplicado por el peso molecular de la unidad estructural.

Una de las características de los polímeros es que son mezclas de cadenas de diferentes tamaños y, en consecuencia, tanto "n" como el peso molecular son promedios. Existe pues una distribución de pesos moleculares para cada muestra (Figura 1).

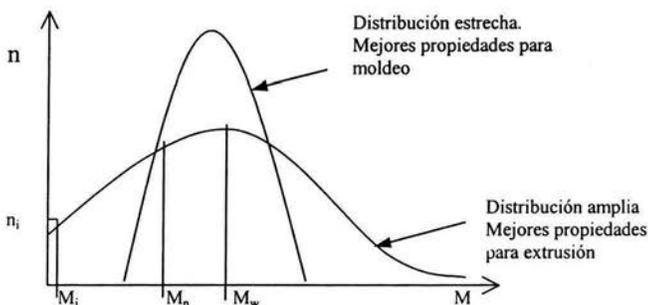


Fig. 1 Distribución de Pesos Moleculares.

El cálculo para la determinación de los pesos moleculares es el siguiente:

-Peso molecular numeral promedio ( $M_n$ )

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i}$$

-Peso molecular ponderal promedio ( $M_w$ )

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i}$$

siendo  $w_i = n_i M_i$

$n_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$  para cada especie  $i$

### III.1.4 Polímeros Cristalinos y Polímeros Amorfos

Las cadenas de los polímeros, son muy largas y fácilmente se enmarañan además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto.

El polímero fundido puede cristalizar formando dos distintas regiones:

- las cristalinas, en las que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitas;
- y las regiones amorfas, donde las cadenas se encuentran enmarañadas en un completo desorden.

El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura regular y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar depende de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta su ordenamiento, por lo que se forman dos fases: una cristalina y una amorfa con algunas cadenas participando en varios cristalitas, que frecuentemente se agrupan radialmente a partir de un punto de nucleación y crecen en él formando *esferulitas* (Figura 2). En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas, en las que se distinguen capas llamadas *lamelas*, formadas por cadenas dobladas muchas veces sobre ellas mismas.

El número y el tamaño de las *esferulitas*, así como la proporción de material amorfo que en ellos aparece pueden controlarse mediante la velocidad del enfriamiento, que si es rápido produce muchas *esferulitas* pequeñas reduciendo considerablemente el grado de cristalinidad. Otra forma de lograr el mismo efecto, consiste en agregar al polímero fundido, algún material inorgánico bien pulverizado.

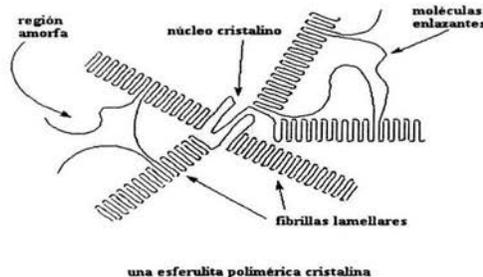


Fig. 2 Esferulita polimérica cristalina.

### III.1.5 Factores que determinan el grado de cristalinidad

Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización en los polímeros:

1.- *La regularidad* de la estructura molecular, ésta hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina.

2.- *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.

#### 1. Regularidad estructural

##### a) *Simetría*

La presencia de anillos de fenilo en una cadena puede dar origen a tres distintas estructuras

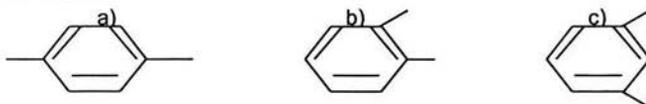


Fig. 3 Anillos de fenilo.

De ellas, la primera es la de mayor simetría y representa a un polímero más cristalino que los otros.

##### b) *Número par vs número non de átomos de carbono entre grupos funcionales*

Los materiales con número par de carbonos cristalizan mejor y además cuanto mayor es la cristalinidad, más alto el punto de fusión. Cuando el número de carbonos es par, las cadenas son más simétricas.

##### c) *Tacticidad*

De acuerdo al ordenamiento espacial de las unidades estructurales se han establecido 3 configuraciones:

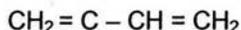
- *Isotáctica.* Es aquella en la que los grupos en el carbono ramificado se encuentran del mismo lado.
- *Sindiotáctica.* Grupos ramificados que alternan de manera regular a lo largo de la cadena.
- *Atáctica.* Los grupos ramificados se disponen al azar a lo largo del polímero.

Los polímeros estereoregulares como el isotáctico y el sindiotáctico suelen ser altamente cristalinos, mientras los atácticos son amorfos.

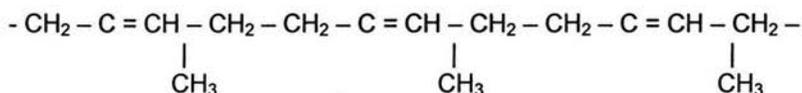
Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen mayor cristalinidad, mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión, son más resistentes a la acción de los disolventes y poseen menor transparencia, en comparación con los mismos materiales de la variedad atáctica.

d) *Configuración CIS vs Configuración TRANS*

Existen dos tipos de hule natural que provienen del isopreno:



Cuando este monómero es convertido en polímero se forman cadenas como estas:



Pero hay dos configuraciones posibles. La primera se llama configuración CIS y así es el hule de Hevea y el de Guayule que se caracterizan por su flexibilidad y su elasticidad, la cual deben en parte a su estructura CIS que es irregular y les impide cristalizar. En cambio, la configuración TRANS, con gran regularidad estructural está presente en el hule de Gutapercha, que es cristalino, mucho menos elástico, con alta dureza, por lo que se emplea como cubierta en las pelotas de golf.

e) *Ramificaciones*

El ejemplo más claro de la importancia de las ramificaciones sobre el grado de cristalización es el polietileno, del cual hay básicamente tres variedades como se muestra en la Tabla II.

Tabla II Características del Polietileno.

Polietileno	Cristalinidad %	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Punto fusión °C	Ramificaciones
Alta densidad	80 – 95	0.94 – 0.97	Hasta 135	Pocas cadenas laterales de 2 carbonos
Baja densidad	50 – 75	0.91 – 0.93	105 – 110	Muchas ramificaciones (CH <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> y superiores)
Lineal de baja densidad	70 - 90	0.92 – 0.95	110 - 125	Pocas cadenas de igual tamaño (cortas)

Estas ramificaciones dificultan la aproximación de las cadenas y su colocación ordenada, disminuyendo el grado de cristalinidad, dejando grandes espacios entre las cadenas y por ello el material tiene menor densidad.

Por lo mismo, las fuerzas de atracción entre cadenas adyacentes no pueden actuar plenamente y, al ser menor la fuerza de cohesión, el calor separa con mayor facilidad las cadenas y el polímero se reblandece a menor temperatura, tiene menor rigidez, mejor resistencia al impacto y mayor transparencia y flexibilidad que el de alta densidad.

#### *f) El peso molecular*

Si los grupos químicos que se encuentran en los extremos de las cadenas, no son iguales que el resto de las unidades estructurales le restan regularidad a la estructura, también tienen mayor movilidad, puesto que están unidos a las cadenas por un solo lado.

Estos factores interfieren en la cristalización, como los polímeros de bajo peso molecular tienen una alta concentración de extremos, también tienen, en general, baja cristalinidad.

Por otra parte, los polímeros de muy alto peso molecular tienen dificultad para cristalizar, debido a que las cadenas muy largas se enmarañan más.

La consecuencia de todo esto es que para cada polímero, hay un intervalo intermedio de pesos moleculares en que el grado de cristalinidad es máximo.

#### *g) Copolimerización*

La copolimerización en general destruye la regularidad estructural y baja el grado de cristalinidad a menos de que se trate de copolímeros alternados. La copolimerización se usa industrialmente para reducir la temperatura de fusión de poliésteres y poliamidas que se usan en adhesivos de fusión en caliente.

#### *h) Plastificantes*

Los plastificantes son sustancias que se agregan a los polímeros para impartirles mayor flexibilidad. Si se incorpora un plastificante a un polímero cristalino, se reduce su cristalinidad, se vuelve más flexible y se reblandece a menor temperatura. El plastificante actúa como un separador de las cadenas.

## 2. Polaridad

Si las fuerzas polares entre átomos y grupos químicos en moléculas adyacentes son suficientemente altas, las fuerzas que favorecen la ordenación de las moléculas serán mayores y los cristales retendrán su identidad a mayores temperaturas. En consecuencia, la temperatura de fusión está relacionada con la polaridad de los polímeros, como se aprecia en la Tabla III, donde la serie de polímeros cristalinos es de polaridad creciente.

Tabla III Temperatura de fusión de diferentes polímeros.

<i>Polímero</i>	<i>Temperatura de Fusión (°C)</i>
Polietileno de alta densidad	135
Polimetilmetacrilato isotáctico	160
Cloruro de vinilideno	198
Nylon 66	265
Tetrafluoro etileno (teflón)	327

La solubilidad de los polímeros, es decir su interacción con disolventes de varios tipos, es la forma más común de evaluar la polaridad de las moléculas poliméricas.

Cuando se trata de moléculas pequeñas, puede medirse la densidad de energía cohesiva (DEC) de los líquidos, en esta forma:

$$\text{DEC} = \frac{\text{Calor molar de vaporización}}{\text{Volumen de un mol del líquido}}$$

Esta cantidad depende de la magnitud de las fuerzas de atracción intermoleculares, que se oponen a la vaporización.

En el caso de los polímeros, la densidad de energía cohesiva se mide indirectamente, puesto que no se les puede vaporizar. Se aprovecha la circunstancia de que los líquidos sólo disuelven sustancias con polaridad muy similar a la de ellos.

La raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, es el parámetro de solubilidad  $\delta$ :

$$\delta = (\text{DEC})^{1/2}$$

Un valor alto del parámetro de solubilidad indica una alta polaridad. Este parámetro expresa la afinidad entre las sustancias; solamente hay solubilización si sus  $\delta$  no difieren más de una o dos unidades<sup>(32)</sup>.

### III.1.6 Agente extendedor de cadena

El entrecruzamiento es una tecnología que se utiliza principalmente para reacciones de resinas termoplásticas y elastómeros, pero también es empleado con poliolefinas, produciendo compuestos más resistentes usados principalmente para aplicaciones en tubería y cubierta para cable. El extendedor de cadena forma una "atadura" entre el polímero y otro material, formando enlaces entre materiales incompatibles. El efecto es un incremento en la resistencia al calor, resistencia a la abrasión, resistencia a la ruptura<sup>(23)</sup>.

- Peróxidos orgánicos

Los peróxidos orgánicos son usados principalmente para entrecruzar elastómeros. El polímero se entrecruza en presencia del peróxido a temperaturas elevadas, el peróxido sirve como un activador, descomponiéndose arriba de los 130°C. Forma radicales libres en las cadenas del polímero y por tanto dos puntos de entrecruzamiento.

En la etapa de extrusión, la temperatura de descomposición del peróxido no debe ser excedida en ningún punto, ya que se pueden producir depósitos de material lo cual puede parar y dañar la maquina.

- Silanos

**Tabla IV** Silanos comunes empleados como extendedores de cadena o entrecruzantes.

Nombre	Estructura
1. Acetoxi	
Metil triacetoxisilano	$\text{MeSi}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3)_3$
Etil triacetoxisilano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3)_3$
Vinil triacetoxisilano	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3)_3$
Silicon Tetraacetato	$\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$



## III.2 Poli Etiléntereftalato (PET)

El descubrimiento de Polietilentereftalato (PET), fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson en 1941. La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en 1955; desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el espectacular crecimiento del producto a nivel mundial.

A partir de 1976, se le usa para la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas. Sin embargo, el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para empaques. En México, se comenzó a utilizar para este fin a mediados de la década de los ochenta<sup>(40)</sup>.

### III.2.1 Usos y Aplicaciones del PET

El principal uso para la resina PET se da en la fabricación de envases. La resina se presenta en forma de gránulos o pellets, los cuales secos se funden e inyectan a presión en máquinas de cavidades múltiples (16, 32, 64, etc.) de las que salen las preformas (recipientes aún no soplados que sólo presentan la boca del envase en forma definitiva).

Después, las preformas son sometidas a un proceso de calentamiento preciso y gradual para ser metidas en un molde. Allí se les estira por medio de una varilla o pistón hasta el tamaño definitivo del envase y entonces se les sopla con aire limpio a presión hasta que toman la forma del molde.

Gracias a este proceso, las moléculas se acomodan en forma de red. Esta disposición da al material propiedades de alta resistencia mecánica así como baja permeabilidad a gases y vapores.

Los envases obtenidos son ligeros, transparentes, brillantes y con alta resistencia a impactos. Tienen cierre hermético, no alteran las propiedades del contenido y no son tóxicos. Debido a estas propiedades, el PET ha desplazado a otros materiales y tiene una demanda creciente en todo el mundo.

El PET permite que muchos productos lleguen al consumidor de forma higiénica y segura. Se usa principalmente en la industria alimenticia, por ejemplo, para envasar refrescos, agua purificada, aceite comestible, vinagre, cajeta, aderezos y miel. Al igual, se usa para envasar licores, medicamentos, limpiadores líquidos, productos para el aseo personal y agroquímicos, entre otros.

### III.2.2 Fabricación del PET

El PET se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo: etileno y paraxileno. Los derivados de estos compuestos (respectivamente, etilen glicol y ácido tereftálico) son puestos a reaccionar a temperatura y presión elevadas para obtener la resina PET en estado amorfo, ver Fig. 4.

La resina se cristaliza y polimeriza para incrementar su peso molecular y su viscosidad. El resultado es la resina que se usa para fabricar envases. Su apariencia es la de pequeños gránulos de color blanquizco llamados chips. Una vez seca, se almacena en silos ó supersacos para después ser procesada<sup>(40)</sup>.

- ❖ Acido tereftálico: Se elabora totalmente en México a partir del paraxileno, materia prima que produce PEMEX quien abastece a los dos fabricantes en México (Eastman Chemical Mexicana, S.A. de C.V. y Celanese Mexicana S.A.)
- ❖ Monoetilén glicol: Es el reactivo limitante en la reacción de esterificación para la producción del poliéster, que se obtiene a partir del óxido de etileno que produce también Petróleos Mexicanos.



Fig. 4 Esquema del proceso para la producción de envases de PET.

En términos químicos, el camino más simple para la obtención del PET es la reacción directa (esterificación) del ácido tereftálico con el etilén glicol formando un "monómero" (bis-B-hidroxietil tereftalato) el cual se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetidas.

Mientras que la reacción de esterificación tiene lugar, con la eliminación del agua como subproducto, la fase de policondensación que se efectúa en condiciones de alto vacío, libera una molécula de glicol cada vez que la cadena se alarga por unidad repetida (Figura 5). Conforme la cadena va alargándose, existe un aumento en el peso molecular, el cual va acompañado por un aumento en la viscosidad de la masa y otras ventajas asociadas proporcionando así una mayor resistencia mecánica<sup>(40)</sup>.

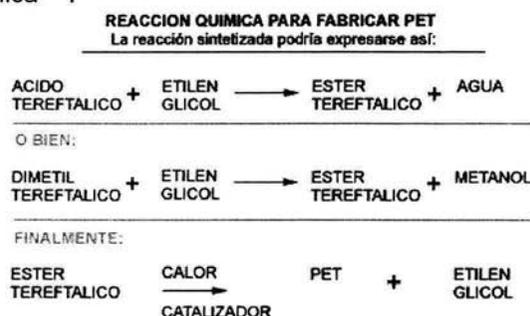


Fig. 5 Reacción química para fabricar PET.

La calidad final de un polímero sintético depende en gran parte de la calidad de su monómero y dado que no es práctico purificar el monómero de tereftalato, la pureza química de su inmediato precursor es de gran importancia. En este contexto, el etilenglicol no presenta problema, pero el ácido tereftálico, al ser un sólido, limita la elección de la tecnología de purificación.

No obstante, el ácido tereftálico de gran pureza se convierte en un producto comercial y la necesidad inicial de utilizar dimetiltereftalato puede evitarse.

Cuando la longitud de cadena es suficientemente larga, el PET se extrude a través de un dado de orificios múltiples para obtener un espagueti que se enfría en agua y una vez semisólido es cortado en un peletizador obteniendo así el granulado que presenta las siguientes características:

- Es amorfo.
- Posee un alto contenido de acetaldehído.
- Presenta un bajo peso molecular.

Estas características limitan el uso del PET en la producción de botellas, por lo que se hace necesario pasar el granulado por otro proceso conocido como producción en fase sólida. Durante este proceso, el granulado se calienta en una atmósfera inerte, lo cual permite una mayor facilidad y eficiencia del secado y moldeado de la preforma con lo que mejora la calidad del envase<sup>(40)</sup>.

En la Figura 6, se muestran las reacciones que nos llevan a producir la resina de PET.

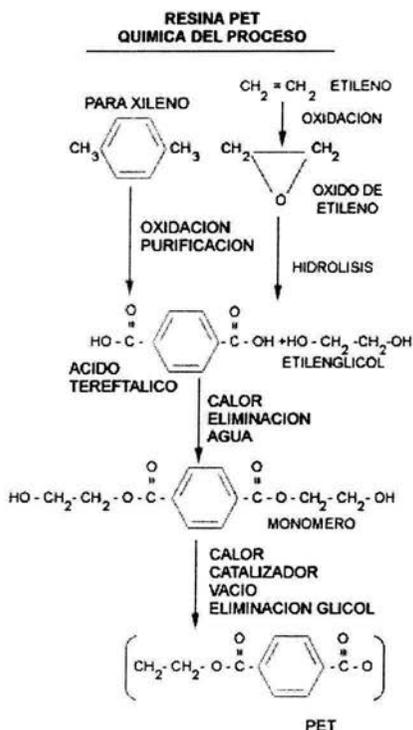


Fig. 6 Química del proceso para la producción de la resina de PET.

Algunas de las desventajas que presenta el PET son baja barrera al oxígeno, baja barrera a los rayos UV, baja capacidad de pigmentación, además de que no permite el llenado en caliente.

## Temperaturas características del PET

Tabla V Temperaturas características del PET.

Transición	Temperatura (°C)
Transición vítrea ( $T_g$ )	67 – 80
Fusión ( $T_m$ )	260
Cristalización ( $T_c$ )	120
Descomposición ( $T_d$ )	280 – 320

Una aplicación comercial importante del PET es la de los envases de refresco, y desde su introducción en el mercado en los años 1970's se ha registrado un gran progreso. A pesar de que las botellas producidas para refrescos cumplen con las especificaciones de los consumidores con respecto a la vida de anaquel y otros criterios de comportamiento se buscan nuevas aplicaciones de mercado que incluyen: botellas que permitan el llenado en caliente de bebidas; así como empaques para comidas sensibles al oxígeno y envases para agua mineral. Sin embargo, éstas aplicaciones exigen mejores propiedades que las requeridas para botellas de refrescos como:

- Mejora de la barrera al oxígeno y dióxido de carbono, ya que la permeabilidad al  $O_2$  y al  $CO_2$  determinan el nivel de carbonatación y la cantidad de oxígeno en contacto con el alimento, y por consiguiente la vida de anaquel del producto.
- Resistencia al encogimiento y estabilidad dimensional, para permitir el llenado en caliente sin que se deforme el envase.

### III.2.3 Degradación del PET

El Polietilentereftalato, como otros poliésteres puede experimentar varios procesos de degradación clasificados como sigue:

- a. Degradación térmica; bajo influencia sólo de calor.
- b. Degradación térmica con oxidación; bajo calor y en presencia de oxígeno atmosférico.
- c. Degradación hidrolítica; en presencia de humedad.
- d. Degradación por foto-oxidación; bajo la influencia de luz y oxígeno.
- e. Degradación radioquímica; bajo la influencia de radiación ionizante.
- f. Degradación química; en presencia de varios reactivos, incluyendo alcoholes, aminas y oxiácidos.

#### a. Degradación térmica

La degradación térmica que resulta de la interacción de calor con el PET , causa roturas al azar en sus cadenas y la formación de vinil ésteres y grupos terminales carboxilos. Adicionalmente, puede conducir a :

- Reducción del peso molecular o de la viscosidad intrínseca.
- Formación adicional de grupos carboxilos terminales.
- Decoloración.
- Formación de productos volátiles, principalmente acetaldehído, pequeñas cantidades de dióxido y monóxido de carbono, y trazas de etileno, agua, metano y benceno.
- Formación de grupos anhídrido.
- Formación de productos no gaseosos de bajo peso molecular, tales como, ácido tereftálico y oligómeros de PET.

Las resinas comerciales de PET, contienen residuos de catalizador y productos de reacciones secundarias tales como dietilenglicol. Estos factores tienen gran influencia en el camino y la velocidad de descomposición del PET.

#### b. Degradación térmica con oxidación

La degradación térmica con oxidación, que es la reacción de oxígeno con PET a elevadas temperaturas puede conducir a:

- Severa reducción del peso molecular.
- Alta producción de acetaldehído y otros productos gaseosos
- Producción de cadenas ramificadas, y en casos extremos, la gelación.
- Decoloración.

Esta descomposición se lleva a cabo por un mecanismo de radicales libres, en una reacción exotérmica. Recientes estudios indican que las unidades de dietilenglicol son particularmente reactivas y se combinan con oxígeno para formar hidroperóxido (por abajo de 200°C).

A las temperaturas de secado, la reacción principal es la formación de hidroperóxidos poliméricos, que son relativamente estables a estas temperaturas. Sin embargo, a temperaturas superiores, requeridas para el proceso de fundido, los hidroperóxidos se descomponen iniciando reacciones que conducen a divisiones de cadenas.

### c. Degradación hidrolítica

La reacción química del PET con agua a elevadas temperaturas conduce a la reducción del peso molecular y la formación de grupos terminales carboxilo e hidroxilo.

Este proceso generalmente no es acompañado por decoloración o por la evolución de productos volátiles.

En el estado fundido, la rotura de grupos ester del PET por reacción con trazas de agua es un proceso extremadamente rápido.

La velocidad de la degradación hidrolítica ha sido determinada a temperaturas en el rango de 60 – 220 °C. Materiales ácidos ó básicos, incluyendo residuos de catalizador, pueden acelerar la hidrólisis.

En general, una alta degradación del PET ocurre cuando el material funde en una atmósfera de aire (especialmente a temperaturas superiores a los 300°C) en lugar de nitrógeno.

La degradación del PET fundido es mayor cuando el material ha sido secado previamente, en una atmósfera de aire en lugar de al vacío.

El índice de degradación, vista como pérdida de peso, degradación del peso molecular y formación de grupos terminales carboxilos aumenta en el siguiente orden como resultado de las condiciones de secado y de fundido (durante el procesamiento):

Secado al vacío	y	Fundido con nitrógeno
Secado con aire	y	Fundido con nitrógeno
Secado al vacío	y	Fundido con aire
Secado con aire	y	Fundido con aire

## III.2.4 Los plásticos y su situación actual en el Distrito Federal

En 1996, según datos del PNUMA, el 4% de la producción de petróleo bruto se destinaba a la fabricación de plástico. También se realizó una estimación en donde se identificó que se requiere de 18.7 toneladas de petróleo para fabricar 3.74 toneladas de plástico.

La industria de los termoplásticos en México tiene una participación importante en la industria del envase y el embalaje a continuación se muestran los datos del año 2000 de los principales plásticos<sup>(40)</sup>.

**Tabla VI** Consumo de los principales Plásticos en el México, durante el año 2000.

<b>Plástico</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Miles de toneladas</b>
Polietileno de baja densidad	PEBD	870
Polietileno de alta densidad	PEAD	658
Polipropileno	PP	643
Politereftalato de etileno	PET	413
Poliestireno	PS	265
Policloruro de vinilo	PVC	355
	<b>Total</b>	<b>3,204</b>

### III.2.4.1 Consumo de productos envasados en PET

En México, actualmente existen 5 plantas productivas que elaboran polímero en gránulo (pellet) de PET. Durante el 2000 se produjeron en las plantas mexicanas 502,100 toneladas de PET, de las cuales se exportaron 75,000 toneladas, además se importaron 40,000 toneladas de este material. Se estima que para el año 2000 el consumo de PET a escala nacional fue de 467,100 toneladas. El crecimiento anual de la demanda de este material es de 13.1% (APREPET, Agosto 2001).

La composición del mercado de resina de PET en el año 2000 a escala nacional fue constituida de acuerdo a la Tabla VII.

**Tabla VII** Segmentos de mercado de resina PET 2000.

<b>Segmento</b>	<b>Porcentaje de mercado (2000)</b>
Refrescos	52.8%
Agua purificada	14.9%
Aceite	14.5%
Alimentos	7.0%
Cuidado Personal	2.2%
Agroquímicos	1.4%
Licores	0.3%
Otros envases	1.5%
Otras aplicaciones	2.4%
Preforma exportada	5.0%
<b>TOTAL</b>	<b>100%</b>

### III.2.5 PET Reciclado

El reciclado es el reproceso de un material, en este caso del PET, para acondicionarlo con el propósito de integrarlo nuevamente a un ciclo productivo como materia prima.

Hay tres maneras de aprovechar los envases de PET una vez que terminó su vida útil: someterlos a un reciclado mecánico, a un reciclado químico o a un reciclado energético empleándolos como fuente de energía. El ciclo de vida se muestra en la Fig. 7.



Fig. 7 Ciclo de vida del PET.

#### III.2.5.1 Tipos de reciclado

##### • RECICLADO MECÁNICO

Es el proceso de reciclado más utilizado, el cual consiste en varias etapas de separación, limpieza y molido como se muestra en la Fig. 8.

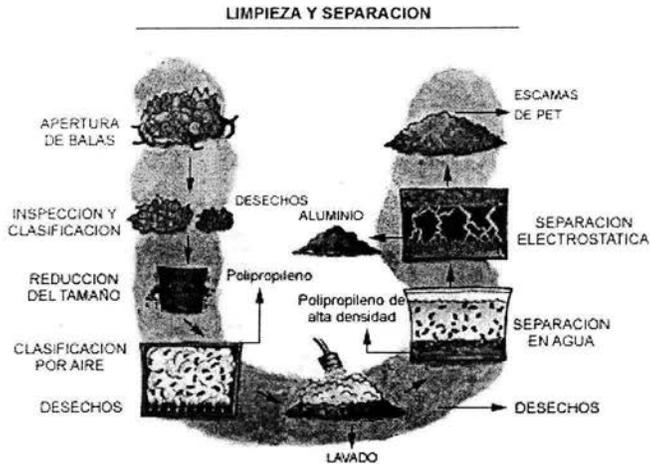


Fig. 8 Reciclado mecánico del PET.

#### • RECICLADO QUÍMICO

Para el reciclado químico, se han desarrollado distintos procesos. Dos de ellos, la metanólisis (Fig. 9) y la glicólisis, se llevan a cabo a escala industrial. El PET se deshace o depolimeriza: se separan las moléculas que lo componen y estas se emplean para fabricar otra vez PET. Dependiendo de su pureza, este material puede usarse, incluso, para el envasado de alimentos.

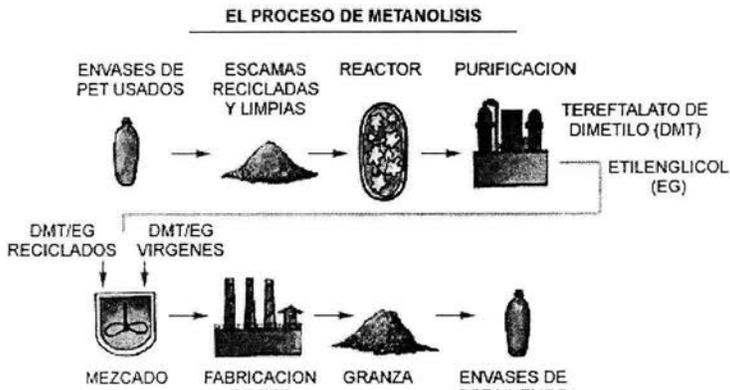


Fig. 9 Reciclado Químico del PET por metanolisis.

En la Tabla VIII, se muestra una comparación entre el reciclado mecánico y químico.

Tabla VIII Comparación entre el reciclado químico y mecánico del PET.

	RECICLADO MECANICO	RECICLADO QUIMICO	
		GLICOLISIS	METANOLISIS
Calidad del desperdicio	Alta	Moderada	Amplia
Costo de operación	Bajo	Moderado	Alto
Calidad del reciclado	Moderada	Alta	"Virgen"
Mercado	Reducido	Muchos	Todos

#### • RECICLADO ENERGETICO

En cuanto al uso del PET como combustible alternativo, los envases pueden emplearse para generar energía ya que este material tiene un poder calorífico de 6.3 Kcal/Kg, y puede realizar una combustión eficiente. Esto es posible ya que durante su fabricación no se emplean aditivos ni modificadores, lo cual permite que las emisiones de la combustión no sean tóxicas, obteniéndose tan sólo bióxido de carbono y vapor de agua.

### III.2.6 Usos y aplicaciones del PET reciclado

La industria incorpora a sus procesos de producción, el PET reciclado. Este material debe cumplir con algunas especificaciones que dependerán para el uso o para el producto que se pretende fabricar, pero en general, se debe contar con un producto de excelente calidad. Entre los productos que se elaboran a partir de PET reciclado, se pueden mencionar:

#### 1. Fibra poliéster

- Para relleno térmico
- Para alfombras
- Para ropa
- Material de relleno

#### 2. Combustible alternativo

#### 3. Madera Plástica

#### 4. Envases de productos no alimenticios

#### 5. Lámina plana

#### 6. Lámina para termoformado

#### 7. Fleje

#### 8. Monofilamentos y Cabos

En otros países se han desarrollado usos adicionales del PET reciclado como son: la lámina para termoformado, la madera plástica, los aditivos o soportes de pavimentación, la fabricación de botellas nuevas multicapa. Al igual, se puede usar como combustible para la generación de energía y como materia prima para la producción de PET virgen<sup>(40)</sup>.

### III.3 Arcillas

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, son minerales naturales filosilicatos en su mayor parte que se formaron hace varios millones de años y cuyas propiedades físico-químicas depende de su estructura y de su tamaño de grano muy fino (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ). Se definen como cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas.

Desde el punto de vista económico, las arcillas son un grupo de materiales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas; y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte del suelo y de los sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la hidrólisis de las cenizas volcánicas.

Se han incorporado arcillas en numerosos productos de uso cotidiano a través de nuevas tecnologías. Un ejemplo, son los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición arcillas con el fin de lograr superficies suaves al tacto y mejores propiedades mecánicas, como en los juguetes, en las partes de automóviles y en otros componentes que son, además, resistentes a la flama y al desgaste<sup>(12)</sup>.

#### III.3.1 Estructura

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos. Los átomos de silicio se unen a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro, cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, por tanto las esquinas del tetraedro todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva, abriendo la posibilidad de que se forme una cadena de tetraedros. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellos los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ . Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre si para formar cadenas, como el octaedro que es la formación típica de los compuestos de aluminio  $(\text{Al}(\text{OH})_6)$  o magnesio, de tipo gibbsita o brucita. En estas, algunos cationes  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{2+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu ó Zn.

El plano de unión entre ambas capas está formada por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos ( $\text{OH}^-$ ) de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un ( $\text{OH}^-$ ) en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los ( $\text{OH}^-$ ) son remplazados por los oxígenos de los tetraedros.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la cara octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica (T) más octaédrica (O) y se denominan bilaminares, 1:1 ó T:O; o bien, por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina. Este tipo de estructura la podemos observar en la Figura 10.

Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones de la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Ésta es la fórmula típica de la pirofilita, sin embargo, existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las cuales presentan la misma estructura laminar, pero en algunos casos el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor pudiera sustituir al oxígeno en la capa O. Estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas.

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, 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, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), de cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o de grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se les denomina T:O:T:O ó 2:1:1.

La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) o alcalinotérreos ( $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos son fibrosos<sup>(12)</sup>.

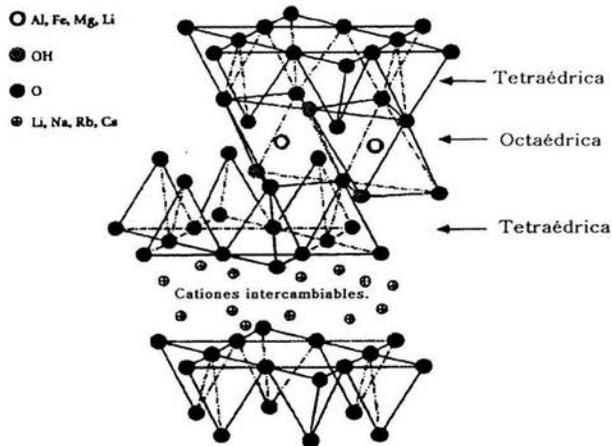


Fig. 10 Estructura de un filossilicato del tipo T:O:T .

### III.3.2 Clasificación

Los filossilicatos se clasifican de forma general en bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos.

TABLA IX Clasificación de los filossilicatos.

	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	

### III.3.3 Propiedades Fisicoquímicas

La importancia de este grupo de minerales a nivel industrial radica en sus propiedades fisicoquímicas, que derivan de su extremadamente pequeño tamaño de partícula ( $< 2\mu\text{m}$ ), de su morfología laminar (filosilicatos), y de las sustituciones isomórficas que se presentan cuando se sustituyen átomos de silicio situados en el centro del tetraedro por otros de menor carga como el aluminio, generando una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener características superficiales únicas de acidez e intercambio iónico.

Las arcillas presentan un valor elevado de área superficial y de superficie activa, con enlaces no saturados por lo que pueden interaccionar con diversas sustancias en especial con compuestos polares. Tienen un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua y son capaces de hincharse<sup>(12)</sup>.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación. Estos cationes pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada con otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico.

### III.3.4 Superficie Específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ , 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. 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. En la tabla X se muestra la magnitud de la superficie específica para algunas arcillas<sup>(12)</sup>.

**TABLA X** Ejemplos de superficie específica de algunas arcillas.

<b>Arcilla</b>	<b>Superficie Específica (<math>\text{m}^2 / \text{g}</math>)</b>
Caolinita de elevada cristalinidad	15
Caolinita de baja cristalinidad	50
Halloisita	60
Illita	50
Montmorillonita	80-300
Sepiolita	100-240

### III.3.5 Capacidad de Intercambio Iónico

Es una propiedad fundamental de las arcillas. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus láminas, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CII) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio 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 diferentes:

- 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. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina. En la Tabla XI se encuentran algunos ejemplos de la CII para algunas arcillas<sup>(12)</sup>.

**TABLA XI** Ejemplos de 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

#### III.3.5.1 Determinación de la Capacidad de Intercambio Iónico

Para calcular la CII se utiliza el método de Azul de Metileno el cual consiste en lo siguiente:

1. Se seca una porción determinada de azul de metileno a peso constante a una temperatura de  $93 \pm 3$  °C. La solución de azul de metileno se prepara agregando 3.20 g de reactivo por 1000 mL (1mL = 0.01miliequivalentes).

2. Se pesa una determinada cantidad de arcilla a analizar ( $W_s(g)$ ) y se coloca en un matraz Erlenmeyer.
3. Se agregan 10 mL de agua destilada, 15 mL de agua oxigenada al 3% en vol. y 0.5 mL de ácido sulfúrico 5 N (el orden de adición es muy importante) y se deja hervir aproximadamente 10 minutos. Posteriormente se diluye a un volumen aproximado de 50 mL.
4. Se agrega la solución de azul de metileno de la bureta a un matraz. Después de cada adición de 0.5 mL se deben de esperar 30 segundos. Mientras los sólidos se encuentran aun suspendidos, se remueve una gota con una varilla de agitación y se coloca sobre un papel filtro. El punto final de la titulación se alcanza cuando aparece un anillo azul alrededor de los sólidos pintados. Cuando el anillo azul sea detectado, se debe agitar el contenido del matraz por otros dos minutos y remover de nuevo una gota. Si el anillo azul se aprecia de nuevo, se ha llegado al final de la titulación. De lo contrario, se debe continuar de la manera anteriormente descrita hasta que el anillo azul sea perceptible en las dos gotas.
5. La capacidad e intercambio iónico se calcula de la siguiente manera<sup>(16)</sup>:

$$C.I.C = \left[ \frac{(mLsoIn) * (0.01 \frac{meq}{mLsoIn})}{W_s(g)} \right] * 100g_{arcilla} [=] \frac{meq}{100g_{arcilla}}$$

### III.3.6 Capacidad de Absorción y Adsorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes, ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlamilar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características morfológicas (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo físico o químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

### III.3.7 Hidratación e Hinchamiento

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de la esmectitas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de láminas individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca ó Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

### III.3.8 Plasticidad

Las arcillas son materiales plásticos, es decir, materiales que pueden ser moldeables (del griego *plastikos* que significa *capaz de ser moldeado*). Esta propiedad se debe a que el agua envuelve a las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia nuevamente de su morfología laminar, del tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y de la alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

### III.3.9 Tixotropía

Al añadir una pequeña porción de arcilla al agua ésta permanece flotando sobre el líquido indefinidamente, alcanzando el estado coloidal. Sin embargo, si se añade aún más, el líquido se torna viscoso y se resiste a fluir. Si se agita vigorosamente esta suspensión entonces el líquido recupera su fluidez, perdiéndola nuevamente al cesar la agitación. Esta propiedad típica, denominada tixotropía, es consecuencia de la afinidad por el agua, como también lo es la capacidad de hinchamiento del espacio interlaminar, el cual puede alcanzar hasta quince veces el volumen original de la arcilla<sup>(12)</sup>.

### III.3.10 Percolación

La teoría de percolación permite estimar las probabilidades de formación de grupos a partir del contacto de partículas, la predicción del umbral de percolación y propiedades del compuesto.

Broadbent y Hammersley, los fundadores de la teoría de la percolación, acuñaron el término en comparación con el término "difusión". Según Broadbent y Hammersley (1957), si los procesos difusivos implican una caminata al azar de una partícula en un medio regular entonces los procesos de percolación implican un movimiento regular (e.g., una corriente de flujo eléctrico o de un fluido) en un medio al azar<sup>(18)</sup>.

Un racimo es por definición, un conglomerado de sitios ocupados, que se comunican vía la "Regla del vecino más cercano."

El parámetro más importante sobre las propiedades de un compuesto es la fracción volumétrica de relleno en la matriz polimérica,  $V_f$ . A bajos valores de  $V_f$ , las partículas de relleno tienen muchos grados de libertad y pueden ser distribuidas dentro del volumen del polímero de diferentes formas. De acuerdo con esta teoría, cada punto en el espacio es asociado con una probabilidad de formar agregados de partículas  $p=V_f$ . Cuando  $p$  es igual al umbral de percolación  $V_f^*$  los grupos toman dimensiones infinitas.

Una regla aproximada, fue encontrada por Scher y Zallen (1970), quienes notaron que para cada dimensión existe un invariante que es casi independiente del tipo de enrejado. Este invariante,  $\Phi_c = fp_c$  es la fracción crítica del espacio ocupada por esferas (o por discos en 2D) del enrejado. La cantidad  $f$  se llama factor de llenado del enrejado y denota la fracción del volumen ocupada por esferas que se tocan mutuamente. La probabilidad de ocupación crítica del espacio en dos dimensiones es  $\Phi_c = 0.44 \pm 0.02$  y en tres dimensiones  $\Phi_c = 0.154 \pm 0.005$ <sup>(18)</sup>.

### III.4 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son aquellos materiales que presentan una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica. Los materiales nanoestructurados se definen como materiales con un tamaño de grano de menos de 100 nm, es decir, cualquier material que contiene partículas, láminas o filamentos de menos de 100 nm.

Debido al tamaño tan pequeño de la unidad estructural (partícula, grano o fase) y a la gran relación superficie-volumen, los materiales nanoestructurados exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas únicas, en comparación con los materiales a escala micrométrica.

Actualmente una nueva técnica de preparar nanocompuestos polímero-cerámicos es insertar cadenas poliméricas entre las galerías de las arcillas organofílicas o en materiales laminados. Las arcillas son los mejores aditivos porque pueden ser intercalados con moléculas orgánicas y polímeros.

Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden ser clasificados dentro de tres grupos principales:

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

Las nanopartículas se pueden clasificar en: lamelares, fibrilares, esféricas y otras. Particularmente, los dos primeros tipos se han utilizado para mejorar propiedades mecánicas y de barrera<sup>(24)</sup>.

#### III.4.1 Dispersión de la Arcilla

La dispersión de arcillas en una matriz polimérica puede dar como resultado la formación de tres tipos de materiales compuestos. 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 (Fig. 11).

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 este, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante (Fig 11).

El tercer tipo es un nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado, caracterizado por un bajo contenido de arcilla y una estructura en la cual las láminas de arcilla están altamente dispersadas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado es especialmente deseable para mejorar las propiedades, debido a la homogénea dispersión de la arcilla y la gran área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla (Fig. 11).

En los nanocompuestos intercalados, las cadenas extendidas del polímero están intercaladas entre las capas de silicato, de una manera cristalográficamente 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 dispersas en la matriz continua del polímero, donde las capas de la arcilla están separadas por distancias promedio que dependen de la concentración de la misma.

La arcilla que se ha utilizado preferentemente es la Montmorillonita (MMT), compuesta de tres capas de silicatos, una octaédrica y dos tetraédricas. Estos apilamientos de 0.96 nm de espesor y con un diámetro promedio de 1000 nanómetros son las principales entidades de refuerzo de los nanocompuestos con polímeros (NCP).

La intercalación de las arcillas comenzó en los años 30's para aplicaciones hidrofílicas con arcillas denominadas por sus nombres de zonas, como arcillas de Georgia, Sandersville y Dry blanch. Para los años 50's las aplicaciones eran hidrofóbicas con arcillas intercaladas con sales de amonio, las cuales fueron utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones científicas e industriales. Por ejemplo, para modificar la viscosidad de líquidos orgánicos (grasas, pinturas, lubricantes, removedores de pintura, etc.)<sup>(35)</sup>.

En este aspecto es preciso señalar que este método de intercalación tiene dos inherentes desventajas: la inestabilidad térmica de las arcillas modificadas por arriba de los 200 °C y el efecto plastificante.

El primer uso con polímeros utilizando arcillas intercaladas con sales de amonio fue hecho a mediados de los 70's en Toyota Research Corporation (actualmente Toyota Central R & D Laboratories, Inc ). En los siguientes años algunas patentes fueron registradas, por ejemplo, la polimerización de caprolactama en la presencia de partículas de arcilla intercaladas. En 1989 Toyota Laboratories registra la primera patente para compuestos basados en polímeros vinílicos-arcillas<sup>(36)</sup>.

Un proceso de exfoliación de arcillas en nylon 6 (fase gama) fue desarrollado a inicios de los 90's por la compañía Allied Signal . Esta misma compañía patenta el proceso con organo-silanos (1998) y tiempo después con aminas cuaternarias (1996)<sup>(36)</sup>.

En los años siguientes un método general de preparación de NCPs fue reportado; el cual consistía en la incorporación de un ion onium a la arcilla y la integración en solución de los monómeros o polímeros. En este último paso la resina podía ser una mezcla de polímeros. Esta patente lista como posibles candidatos a polímeros vinílicos<sup>(38)</sup>.

Los mismos autores de la patente reportaron que utilizando PP modificado con anhídrido maléico (MAH) se conseguía la intercalación total de la arcilla, sin embargo, encontraron que con bajos valores ácidos del PP-MAH no se conseguía la intercalación.

Ya que una de las limitaciones de las sales de amonio intercaladas es su baja estabilidad a la temperatura (250°C), la Cia. Raychem Corporation (1996) utiliza cationes organofosfonio (bromuro de hexadecil-tributil-fosfonio) los cuales permanecen estables hasta temperaturas de 370 °C, pudiéndose utilizar en compuestos fluorados, poliésteres, polifeniléteres, etc<sup>(39)</sup>.

En este mismo año (1996), se obtuvieron nanocompuestos con resinas epoxi y arcillas que presentaban grandes mejoras en el esfuerzo y módulo de tensión, con poliuretanos y MMT (1998) y NCPs a base de PP, PP-MAH y arcillas intercaladas con estearilamonio. En años más recientes, Dow Chemical reporta un método general para fabricar nanocompuestos<sup>(37)</sup>.

La montmorillonita, saponita y hectorita son las arcillas más viables que pueden ser utilizadas para la fabricación de NCPs. Sin embargo, como la MMT es la mas abundante en la naturaleza y tienen un relación diámetro o longitud/espesor mayor, esta arcilla es la que se utiliza preferentemente.

La compañía Southern Clay, a este respecto indica que la interdifusión o intercalación de moléculas se facilita con la reducción del tamaño de la partícula de arcilla. En esta reducción se provocan grandes esfuerzos mecánicos que no únicamente reducen el diámetro de la arcilla sino que dividen el apilamiento, reduciendo la fuerza necesaria para la intercalación. Una vez obtenida la arcilla intercalada se necesita prevenir un reestructuramiento, por lo que es deseable que el intercalante este unido a la superficie de la arcilla<sup>(36)</sup>.

Varias rutas se han utilizado para intercalar arcillas. Las principales han sido utilizando:

- El hinchamiento natural por agua.
- Cationes orgánicos de amonio, fosfonio o sulfonio.
- Monómeros u oligómeros.
- Compuestos inorgánicos que forman apilamientos entre capas
- Métodos de intercalación en fundido

Particularmente en el campo de nanocompuestos, la exfoliación es la transformación de un material intercalado a una dispersión de placas individuales en un líquido, como puede ser un polímero fundido, soluciones acuosas o líquidos orgánicos. En este caso, un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal  $d_{(001)}$  en un espectro de rayos X (XRD). De acuerdo a la literatura esto equivale a la exfoliación de más del 90% de la arcilla intercalada dispersa en partículas que contienen no más de dos capas individuales. Las capas exfoliadas pueden ser distribuidas al azar o formar pequeños apilamientos llamados tactoides.

La exfoliación puede producirse por alguno de los siguientes procesos:

1. Polimerización de un monómero en presencia de una arcilla modificada.
2. Formulación de compuestos poliméricos en fundido con una arcilla modificada
3. Suspensiones exfoliadas, por medio de ultrasonido, de arcillas modificadas en líquidos polares de bajo peso molecular (en general se utiliza agua), seguido de su polimerización o formulación en fundido.
4. Condiciones del proceso de extrusión.
5. Otros métodos.

De acuerdo a algunas investigaciones realizadas, la técnica de procesamiento idónea para la producción de NCP es el proceso de extrusión. 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 a corte alcanzado en el proceso

Las mejoras obtenidas del polímero con la adición de arcillas son significativas y repercuten en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y de retardancia a la flama.

El proceso para hacer compatible la arcilla involucra formar un enlace iónico entre la superficie de la arcilla y los cationes onium organofílicos, especialmente los cationes amonio cuaternarios. La ventaja de usar esta ruta es que la reacción química obliga a las partículas de arcilla a expandirse por la intercalación, que es el primer paso para lograr la dispersión total de las placas de la arcilla, y llegar así a la exfoliación. La desventaja es que el equilibrio químico del proceso puede tomar hasta semanas. Más recientemente la compatibilización se ha logrado utilizando grupos OH y se ha llevado a cabo haciéndolos reaccionar con grupos epoxi y grupos ácidos anhídridos. Sin embargo, como los grupos OH están en su mayor parte localizados en la periferia de las placas de arcilla, solo pueden reaccionar unos pocos y por lo tanto la reacción de intercalación y exfoliación no necesariamente es exitosa.

Hasta ahora la principal barrera para preparar un nanocompuesto es que no todos los polímeros siguen una regla general para ser intercalados dentro de las galerías de la arcilla.

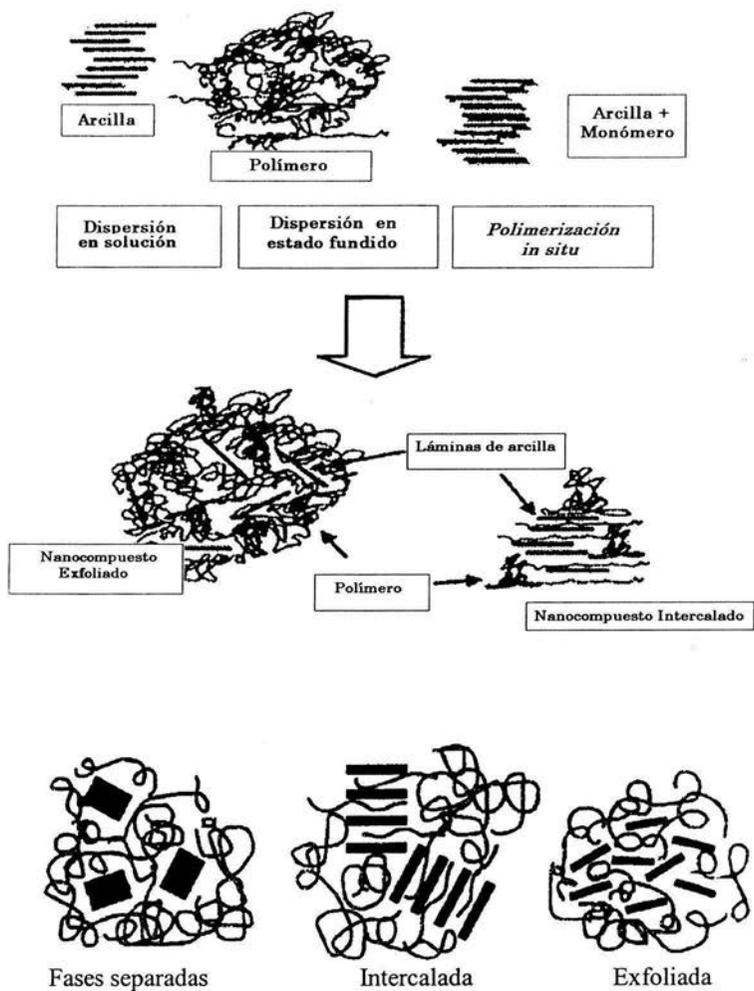


Fig. 11 Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica.

### III.5 Procesamiento

De acuerdo a su comportamiento térmico, existen dos tipos de materiales los termofijos y los termoplásticos, según lo cual será su respuesta al moldeo. Los compuestos termofijos moldeables que adquiere el fabricante, están curados sólo en parte. Sin embargo, la operación de moldeo da lugar a un estado infusible e insoluble, caracterizado por el establecimiento de una valencia primaria entre moléculas adyacentes, cuya transformación es conocida con el nombre de cura o polimerización.

Los materiales termofijos moldeables suelen prepararse con resinas sintéticas, contándose entre las más importantes:

1. Fenol o cresol-formaldehído.
2. Fenol o cresol-furfuraldehído.
3. Urea-formaldehído o tiourea formaldehído.
4. Melamina-formaldehído.
5. Alquídicos no saturados y resinas poliéster.
6. Resinas epóxicas.

Los materiales termoplásticos pueden ser moldeados en todo momento, puesto que son permanentemente fusibles y solubles. Estos materiales moldeables son susceptibles de reblandecimiento por el calor, y de moldeo mediante presión; esta operación puede efectuarse un sin fin de veces si los materiales son termoplásticos, mientras que si son termofijos han de ser moldeados durante su ciclo inicial, cuando están parcialmente curados.

Los materiales termoplásticos moldeables derivan de polímeros naturales, tales como la celulosa, o están preparados con resinas sintéticas caracterizadas por sus moléculas lineales. Los más conocidos son :

1. Ésteres celulósicos (acetato de celulosa, acetilbutirato de celulosa, propionato de celulosa, etilcelulosa).
2. Poliésteres.
3. Poliestireno.
4. Resinas de polivinilo (cloruro de polivinilo, cloruroacetil polivinilo, cloruro de polivinilideno).
5. Polimetilmetacrilato.
6. Polietileno.
7. Poliamidas.

Los termoplásticos han sido desarrollados primordialmente para el proceso moldeo por inyección y extrusión.

### III.5.1 Moldeo por Inyección

Se puede definir el moldeo por inyección como la técnica, o método de moldeo, en la que un polímero sintético, o resina, se funde y en estado líquido se inyecta a alta presión en un molde cerrado, hasta llenar éste completamente; el polímero se enfría dentro del molde y solidifica; finalmente se abre el molde y se extrae la pieza moldeada. La operación se realiza de modo continuo y automático en las máquinas proyectadas y construidas con este objeto.

El proceso en lo que al material de moldeo se refiere, puede dividirse en dos fases, en la primera tiene lugar la fusión del material, y en la segunda la inyección del material en el molde. La manera de realizar estas dos fases de transformación del material es lo que distingue las máquinas primitivas de las más modernas, y lo que diferencia las diversas técnicas y máquinas de inyección utilizadas actualmente<sup>(1)</sup>.

Las máquinas de moldeo por inyección son manufacturadas con diferentes formas y configuraciones, frecuentemente para aplicaciones específicas. Para seleccionar una máquina de inyección de plásticos es necesario considerar los siguientes factores:

- Diseño de los componentes del molde de inyección
- Propiedades de la resina a utilizar
- Requerimientos del proceso en términos de calidad del componente y volumen de producción
- Viabilidad económica

La máquina de moldeo por inyección puede ser dividida en tres unidades básicas:

1. Unidad base de la máquina
2. Unidad de inyección
3. Unidad de cierre del molde

1. Unidad base de la máquina

Sobre esta unidad se encuentra el cierre del molde y la unidad de inyección. Su función es dar estabilidad dimensional. El proceso de moldeo por inyección impone altos niveles de esfuerzo a la unidad la cual los absorbe sin deformarse.

Dentro de la unidad base se encuentran los tanques de aceite hidráulico. La bomba y el motor eléctrico también son montados en esta estructura.

## 2. Unidad de inyección

La unidad de inyección se basa usualmente en dos sistemas distintos de diseño, el de pistón y el de tornillo. El de tornillo es el que se utiliza más frecuentemente en las maquinas modernas. La Figura 12 muestra un diseño típico de una maquina de inyección.

Los gránulos sólidos de la resina se colocan en la tolva de alimentación, el husillo lleva el material dentro del barril. El barril suministra calor a la resina y adicionalmente se produce calor generado por la fricción del usillo y el material. Este proceso se le conoce como plastificación. La resina fundida es presurizada al pasar a través de una válvula de anillo y posteriormente inyectada al molde<sup>(8)</sup>.

Las variables principales en la maquina de inyección son:

- Temperatura de inyección.
- Presión de inyección.
- Tiempo de dosificación.
- La temperatura del molde.

Se pueden considerar como variables secundarias todas las demás entre las que se encuentran:

- Tiempo durante el cual permanece cerrado el molde.
- Tiempo durante el cual el molde está abierto.
- Fuerza de cierre del molde.
- RPM del husillo.

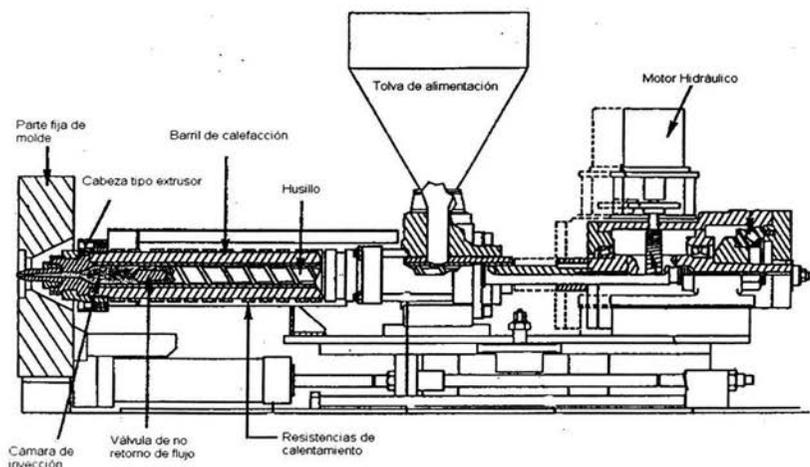


Fig. 12 Esquema de una unidad de inyección convencional.

### III.5.2 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 película y un número ilimitado de perfiles. El proceso de extrusión se utiliza, además, para mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima, como por ejemplo, gránulos de concentrado o de compuestos.

El corazón de un extrusor es un husillo o tornillo que gira dentro de un barril o cilindro, y es capaz de bombear un material a una velocidad específica, bajo ciertas condiciones de operación.

Los materiales utilizados en el proceso de extrusión son, por lo general, termoplásticos. Estos materiales se suavizan cuando se calientan y se transforman en fluidos, que posteriormente se endurecen cuando se enfrían y se transforman en sólidos.

Cuando un material termoplástico se alimenta al extrusor, el husillo lo empuja hacia delante a lo largo del barril, donde se calienta y se transforma en fluido. Este fluido continúa y al final se le hace pasar a través de un dado que proporciona el perfil o la forma final deseada. Una vez que sale del dado el fluido debe ser enfriado rápidamente para mantener la forma que se obtiene en el dado. Este dado puede considerarse como una resistencia al flujo. La Figura 13 muestra un diagrama típico de un extrusor, donde se señalan las partes principales.

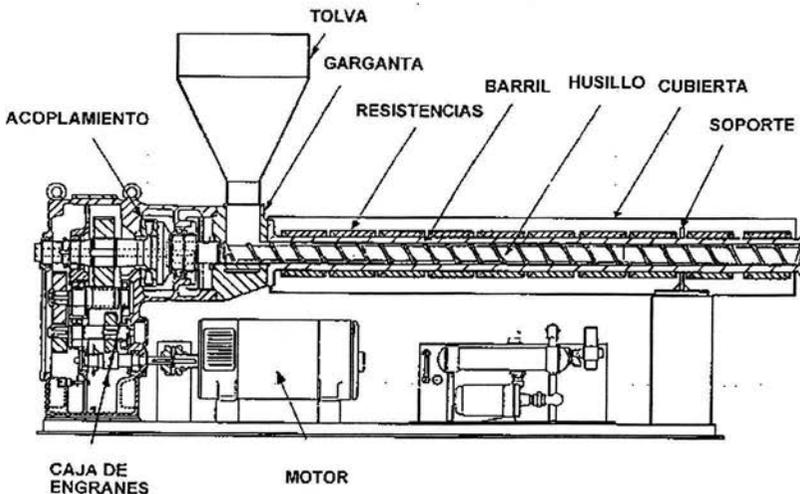


Fig. 13 Diagrama de un extrusor con sus partes principales.

### III.5.2.1 Extrusor monohusillo

En un extrusor monohusillo la rotación del husillo no es, por sí sola, capaz de transportar el material hacia delante. De hecho, si el material que se encuentra en el interior del barril se adhiere al husillo, el material dará vueltas junto con el husillo, sin moverse hacia delante.

Para ser transportado hacia delante, el material no debe girar junto con el husillo, o al menos debe girar a una menor velocidad que el husillo. La única fuerza que puede evitar que el material de vueltas junto con el husillo y, por lo tanto, hacer que el material avance a lo largo del barril es la fuerza de arrastre o fricción entre el material y la superficie interna del barril. A mayor fricción menor rotación del material junto con el husillo y, por lo tanto, más movimiento hacia delante.

Para aumentar la superficie de fricción se ha incrementado la superficie del barril. Así la relación longitud ( $L$ ) entre diámetro ( $D$ ) en extrusores monohusillo es muy importante; mayor  $L/D$  significa mayor superficie de fricción, que a su vez significa mayor propulsión hacia delante bajo las mismas condiciones de extrusión.

### III.5.2.2 Extrusor doble husillo

Una manera de categorizar los extrusores doble husillo es de acuerdo con la geometría de los husillos, de las hélices y de los canales. La primera subdivisión depende de la posición de los husillos en relación de uno con el otro:

1. Husillos que no engranan (non-intermeshing), donde los husillos están colocados uno al lado del otro, pero como su nombre lo indica, las hélices de uno no penetran en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos es igual a la suma de sus radios (Figura 14a).
2. Husillos que sí engranan (intermeshing), donde los husillos están colocados uno al lado del otro, pero las hélices de uno sí penetran en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos es menor que la suma de sus radios (Figura 14b).



Fig. 14 Extrusores de doble husillo; (a) husillos que no engranan, (b) husillos que sí engranan.

Considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la segunda subdivisión depende de la forma y tamaño de las hélices y canales de los husillos:

1. Husillos no conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan flojamente en los canales del otro y dejan un amplio claro (Figura 15a).
2. Husillos conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan perfectamente en los canales del otro y dejan un mínimo de claro (Figura 15b).



Fig. 15 Extrusores de doble husillo; a) husillos no conjugados, b) husillos conjugados.

De nuevo, considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la siguiente subdivisión depende de la dirección de rotación de los husillos (esta diferencia casi no afecta cuando se tienen husillos que no engranan):

1. Husillos corrotantes, donde los dos husillos giran en la misma dirección, ya sean ambos a favor o ambos en contra de la dirección de las manecillas del reloj (Figura 16a).
2. Husillos contrarrotantes, donde los dos husillos giran en dirección opuesta, uno a favor y otro en contra de la dirección de las manecillas del reloj (Figura 16b).

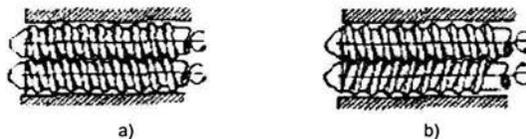


Fig. 16 Extrusores de doble husillo; a) corrotantes, b) contrarrotantes.

Los extrusores con husillos que no engranan operan de manera muy similar a los extrusores monohusillo, y es el coeficiente de fricción entre el material y las superficies de metal el principal factor en el control del proceso de extrusión. Si no hay fricción, no hay extrusión.

En extrusores con husillos que sí engranan existe una verdadera interacción de las hélices de un husillo sobre el material contenido en el canal del otro husillo; es esta acción lo que hace diferente a este tipo de extrusor de cualquier otro.

La sola presencia de las hélices de un husillo en el canal de otro limita el movimiento rotacional del material alrededor del husillo, de manera que se obtiene movimiento hacia delante en mayor grado.

Cuando además de engranar los husillos son conjugados, se impide totalmente el movimiento rotacional del material alrededor del husillo y el material es forzado a desplazarse hacia adelante a lo largo del barril. Esta acción de bombeo es positiva y no depende de las condiciones de operación, tales como tipo de material, temperatura y presión, sino solamente de la geometría de la máquina y la velocidad de rotación de los husillos.

En el caso de husillos contrarrotatorios que sí engranan, las hélices de uno deben pasar libremente dentro de los canales de otro. Al girar las hélices de un husillo, ésta deberá permanecer siempre centrada en el canal del otro husillo, y ésta hélice podrá ser tan delgada como sea mecánicamente posible o tan gruesa como el mismo ancho del canal.

Cuando las hélices son tan gruesas como el ancho del canal, es decir, cuando los husillos son perfectamente conjugados, el material permanece encerrado en cámaras en forma de "C" al rededor de cada husillo, aumentando así la acción de bombeo, pero disminuyendo drásticamente el mezclado. A medida que los husillos giran, el material es empujado hacia adelante sin mezclarse con el material contenido en las otras cámaras del canal. Sin embargo dentro de cada cámara en forma de "C" el material es arrastrado circunferencialmente por la rotación de los husillos hacia el punto donde engranan los mismos husillos. En este punto el material es forzado a pasar entre los claros que existen en la región de engrane, pasando de la parte superior a la parte inferior de los husillos, creando en este punto una zona de alta presión y alto esfuerzo. Uno de los efectos de esta alta presión es tratar de separar los husillos, presionando cada uno hacia la correspondiente pared lateral, con el consiguiente desgaste de las hélices de los husillos y de la pared lateral interna del barril.

Cuando las hélices son más delgadas que el ancho del canal, estas perturban mínimamente el material que se encuentra en el canal del otro y se da el movimiento rotacional del material, disminuyendo al mismo tiempo la acción de bombeo positivo.

Así, en la elección de un extrusor doble husillo se hace un balance entre una conjugación perfecta, claros muy pequeños, acción de bombeo positiva, mínima acción de mezclado y alto esfuerzo de corte por un lado, contra una conjugación menor, claros mayores, menor acción de bombeo positiva, mayor acción de mezclado y menor esfuerzo de corte, por el otro lado.

Los extrusores doble husillo corrotatorios no tienden a acumular material en ningún punto alrededor de los husillos, y la presión es la misma en toda la superficie, no existe presión que empuje los husillos hacia las paredes del barril. Por esta razón se pueden mantener tolerancias menores entre los husillos y el barril, y entre los mismos husillos. Así que, los extrusores doble husillo corrotatorios pueden ser perfectamente conjugados sin temor al desgaste de los husillos y el barril. Esto a su vez significa que las hélices de un husillo barren y limpian el canal del otro husillo, dando así una acción de autolimpieza.

En un extrusor existe un trabajo combinado de calentamiento y esfuerzo de corte que funde al material. Los termoplásticos, materiales no-Newtonianos, son afectados por un aumento o descenso de temperatura. En procesos isotérmicos, la viscosidad se reduce con el incremento de la rapidez de corte.

Las secciones del tornillo donde el material permanece sin fundir tiene un volumen de canal mayor que en la sección de bombeo, dado que la densidad del material sólido es menor que la del material fundido.

Cuando el material se mantiene aún sin fundir, el grado de llenado es bajo y el esfuerzo de corte es también bajo, y por lo tanto la viscosidad se mantiene alta.

En la sección de bombeo el esfuerzo de corte es más alto que en otras secciones, sin embargo el corte no es suficiente para fundir al material, a menos que éste hubiera alcanzado cierta temperatura. El calor necesario para alcanzar la temperatura correcta de fundición se administra al material a través del barril por bandas de calentamiento colocadas a su alrededor.

El calor que se requiere suministrar al material en el extrusor durante el tiempo de residencia, es proporcional a la capacidad calorífica promedio del material, la masa de éste y la diferencia de temperaturas (entre la temperatura de inicio y el punto de fusión)<sup>(2)</sup>.

### **III.6 Caracterización de Polímeros**

#### **III.6.1 Pruebas 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.

Resistencia a la tracción: Es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de deformación, normalmente se mide aplicando un esfuerzo a una probeta, tal como se muestra en la figura, de acuerdo con la norma ASTM-D638-72. Estas probetas de ensayo deben cumplir unas condiciones normalizadas de humedad (50 %) y temperatura (23°C) antes del ensayo y durante el mismo.

Para medidas típicas de la resistencia a la tracción, los dos extremos de la probeta se sujetan a las mordazas del aparato de ensayo que se muestra en la figura 17. Una de las mordazas está fija, mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.

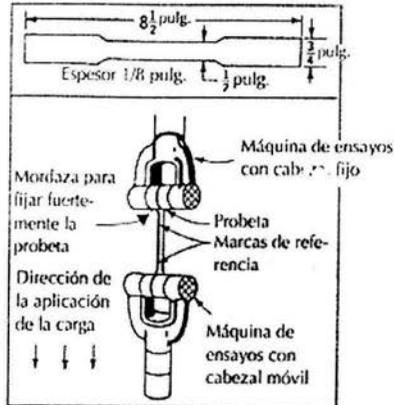


Fig. 17 Ensayo de tracción típico.

**Módulo de Young:** También llamado módulo elástico o módulo de tracción, es la relación del esfuerzo aplicado y la deformación que produce en el intervalo en que la relación entre esfuerzo y deformación es lineal. La resistencia a la tracción máxima es igual al esfuerzo necesario para causar rotura dividido por el área de la sección transversal mínima de la probeta sujeta al ensayo. Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y al estirado. Cuando se desee un comportamiento elástico se buscará un material que tenga alargamiento máximo elevado. Es conveniente que el material experimente un cierto alargamiento, puesto que esto permitirá la absorción de choques e impactos rápidos. El área total bajo la curva esfuerzo-deformación da una idea de la tenacidad total.

**Deformación:** La deformación por estiramiento es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas. Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica (deformación en la carga máxima). El movimiento global de las cadenas de polímero se denomina fluencia o deformación plástica, en este caso la deformación no es reversible.

Carswell y Nason clasificaron los polímeros en cinco categorías<sup>(26)</sup>:

- Clase (a): Blandos y débiles; se caracterizan por un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo.
- Clase (b): Duros y frágiles; se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura.

- Clase (c): Blandos y tenaces; tienen un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento y un punto de fluencia bien definido.
- Clase (d): Duros y resistentes; son polímeros que tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia.
- Clase (e): Duros y tenaces; experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible.

En general, el comportamiento de todas las clases obedecen la ley de Hooke antes del punto de fluencia. La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, en el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero.

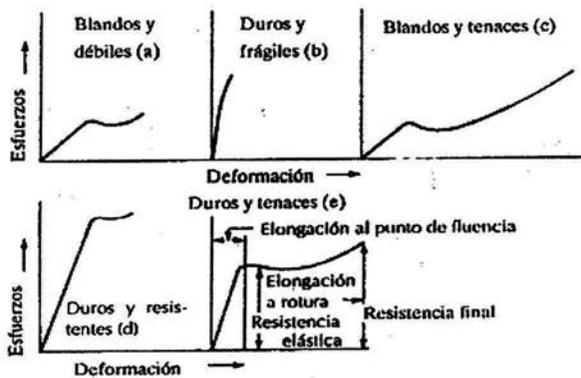


Fig. 18 Curvas de esfuerzo-deformación típicas para plásticos.

### III.6.2 Pruebas Térmicas

Las herramientas más importantes necesarias para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen el análisis termogravimétrico (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis térmico diferencial (DTA), el análisis termomecánico dinámico (DMTA) y el análisis mecánico térmico (TMA).

El DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura. Esto lo diferencia de la DTA en la que se mide la diferencia de temperaturas entre una muestra de referencia y una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Los equipos de DSC (ver Fig. 19) miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra. Por ejemplo, una referencia y una muestra de polímero se calientan a una velocidad determinada hasta que la muestra empieza a consumir o a emitir calor. Se suministra por tanto una corriente adicional a uno de los compartimientos para elevar la temperatura hasta alcanzar el equilibrio térmico entre la referencia y la muestra, se registra la corriente necesaria para mantener el equilibrio. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición. El diagrama resultante de dibujar  $\Delta T$  en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma (Figura 20).

Entre las determinaciones posibles a partir de medidas de DSC y DTA se hallan las siguientes: calor de transición, calor de reacción, pureza de la muestra, diagrama de fase, calor específico, identificación de muestra, porcentaje de incorporación de una sustancia, velocidad de reacción, velocidad de cristalización o fusión, retención de disolventes y energía de activación. Por tanto, el análisis termocalorimétrico puede ser una herramienta bastante útil para describir la relación química y física de un polímero con respecto a la temperatura.

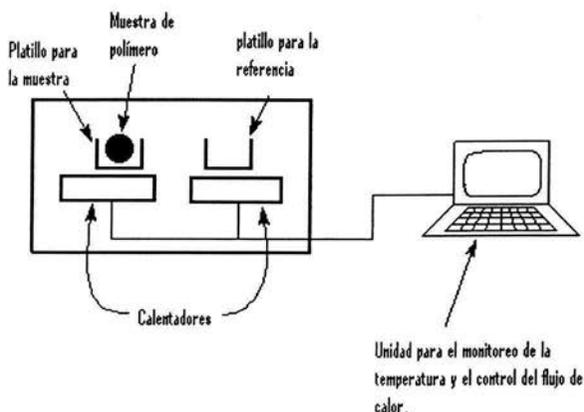


Fig. 19 Equipo de calorimetría diferencial de barrido.

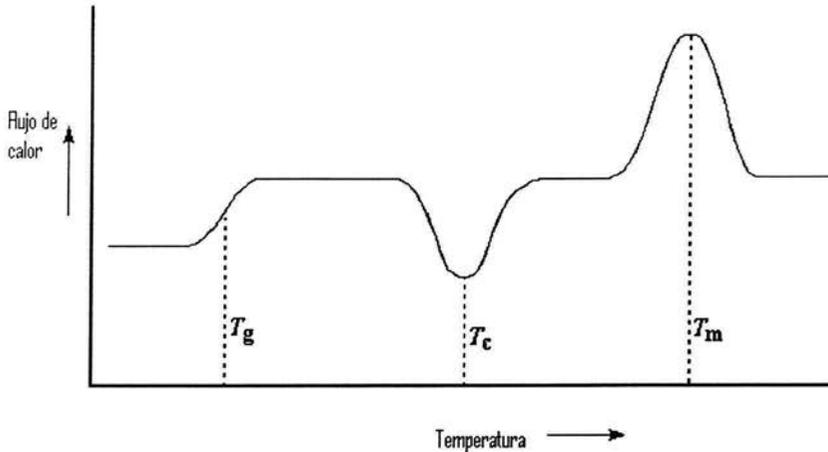


Fig. 20 Termograma obtenido de la técnica de DSC.

En el análisis termogravimétrico (TGA) se usa una balanza muy sensible para seguir la variación de peso de un polímero en función del tiempo y de la temperatura. El TGA puede utilizarse para medir lo siguiente: pureza de muestra, identificación, retención de disolvente, velocidad de reacción, energía de activación y calor de reacción<sup>(26)</sup>.

### III.6.3 Cromatografía de Permeación en Gel

La cromatografía de permeación de gel es una valiosa técnica que tiene una gran aceptación en el campo de los polímeros. La separación se lleva a cabo en una columna rellena de material de poros rígidos "gel", poliestireno de poros con alto entrecruzamiento, que suele ser el empaque usual.

Los poros en este tipo de geles tienen las mismas dimensiones que las moléculas del material polimérico.

Una mezcla de una solución diluida de polímero se introduce en la corriente de disolvente para ser llevada a través de la columna. Mientras las moléculas disueltas de polímero pasan por la cama porosa, se difunde en la estructura interna de los poros de gel dependiendo del tamaño y la densidad de poros en el gel.

Sólo una pequeña fracción de moléculas grandes puede entrar en los poros y sólo parcialmente, de lo contrario, son totalmente eluidas; mientras las moléculas más pequeñas, penetran en los poros, dando como resultado, que una gran fracción de estas moléculas se queda atrapada en el gel.

El principio de la cromatografía se basa en el volumen disponible más que en función del tamaño o peso, los volúmenes eluidos están relacionados con el lugar ocupado por el polímero en solución, "volumen hidrodinámico".

$$V \propto [\eta]M$$

Donde:  $V$  = volumen hidrodinámico,  
 $[\eta]$  = parámetro de distribución,  
 $M$  = peso molecular

Mientras más larga sea la cadena, menor es el tiempo de retención y más rápidamente recorre la columna. Las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna en función de su peso molecular, las más largas salen primero de la columna.

Por conveniencia, se usan poliestirenos con una distribución uniforme de poro. Si la calibración es hecha en términos de tamaño molecular como parámetros, por ejemplo  $(\eta)M$  se puede aplicar a una amplia variedad de polímeros lineales y entrecruzados.

La cromatografía de permeación en gel, que se ha denominado de tamices moleculares o filtración en gel, es un tipo de cromatografía sólido - líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro de características semejantes. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria, se puede obtener en una gran variedad de tamaños de poro (1 a  $10^6$  nm). Puesto que las moléculas pequeñas penetran más fácilmente en las partículas de gel, las fracciones de más altos pesos moleculares se separarán antes. De esta manera, la GPC separa las fracciones de acuerdo a su tamaño<sup>(26)</sup>.

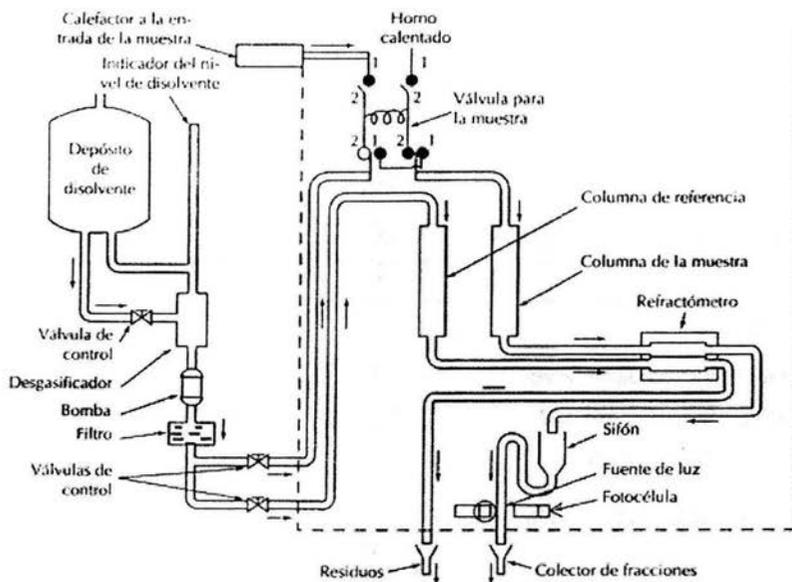


Fig. 21 Diagrama de un equipo de Cromatografía de Permeación en Gel.

### III.6.4 Espectroscopia de Infrarrojo

La radiación infrarroja (IR), se refiere a la parte del espectro electromagnético comprendida entre la región visible y la de microondas. La radiación electromagnética comprende los números de onda de  $10000$  a  $100\text{ cm}^{-1}$ , los números de onda más usadas en los compuestos orgánicos son las comprendidas entre los  $4000$  y los  $400\text{ cm}^{-1}$ . La espectroscopia de infrarrojo es una técnica muy usada actualmente para determinar la composición, cristalinidad y configuración de un polímero.

La radiación infrarroja menor de  $100\text{ cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por las moléculas orgánicas en energía de vibración molecular, la cual está cuantizada, pero su espectro vibracional aparece como bandas dentro de un espectro infrarrojo.

La frecuencia a la cual se emiten estas bandas de absorción, depende de las masas relativas de los átomos, las fuerzas de enlace y la geometría de los átomos.

Las posiciones de las bandas de absorción en un espectro en IR, son presentadas como números de onda, que es proporcional a la energía de vibración de las moléculas. Además, las intensidades de las bandas, también pueden ser expresadas como transmitancia (T), o como absorbancia (A).

Existen diferentes tipos de vibración molecular, los cuales son: translacional y rotacional. Una vibración translacional es un movimiento rítmico a lo largo del eje axial del enlace, haciendo que la distancia interatómica aumente o disminuya. Una vibración rotacional puede consistir en cambios en el ángulo de enlace; existen diferentes clases de vibración rotacional, como lo pueden ser: el movimiento de tijeras, simétrico, asimétrico, etc.

Cada una de las vibraciones descritas anteriormente, da como resultado un cambio en el momento dipolar de la molécula, lo cual es observado en un espectro de IR, ya que el cambio en el campo eléctrico produce que cambie la densidad de carga, acompañando a la vibración.

Un espectrofotómetro de radiación infrarroja, consiste de un sistema de radiación, un dispositivo para poner la muestra, un detector de señal y un convertidor analógico digital, el cual hace que el resultado final de una espectroscopia en IR sea una grafica, en donde se grafica la longitud de onda de un compuesto, contra su absorbancia.

Cada molécula que se encuentra dentro de un compuesto absorbe dentro de un espectro IR a diferente longitud de onda, por lo cual, cada grupo funcional absorbe a una longitud de onda determinada, y es característica de ese grupo. Estos valores de longitud de onda de absorción se encuentran reportados en tablas, en donde se encuentran todos los grupos funcionales y el rango de longitud de onda en el cual se puede encontrar su banda de absorción en un espectro IR.

Para analizar un espectro, se debe conocer la longitud de onda a la cual se encuentran los picos que se observan en la gráfica, y compararlos con aquellos de los grupos funcionales, para conocer cual es el grupo funcional que está presente en nuestro polímero, responsable de tal pico en la gráfica. Además, para mayor seguridad, se puede comparar un espectro de un compuesto más complejo, como lo podría ser un polímero, con aquellos de los compuestos o grupos funcionales más simples y aislados, los cuales también se pueden encontrar en la literatura<sup>(7)</sup>.

### III.6.5 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.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 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.

En 1912 W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X, así tenemos la ecuación de Bragg<sup>(34)</sup>:

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

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia entre las capas y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos entre los materiales cristalinos se ha deducido directamente de estudios de difracción. Estos estudios han proporcionado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de los polímeros y de otros sólidos. La difracción de rayos X es normalmente de importancia primordial en la elucidación de estructuras.

Este método ha sido utilizado ampliamente para caracterizar nanoestructuras. Los picos de difracción que se observan en la región de ángulos baja indican el espaciamiento  $d$  (espacio basal) de estructuras ordenadas-intercaladas y ordenadas-delaminadas de materiales nanocompuestos (ver Figura 22).

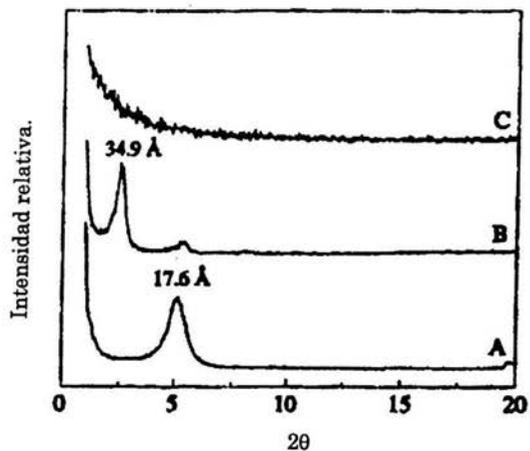


Fig. 22 Patrón de Difracción de Rayos X para: A) una arcilla organofílica ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{NH}_3^+ \text{-MMT}$ ), B) la arcilla hinchada (con Epon 828), C) nanocompuesto exfoliado<sup>(6)</sup>.

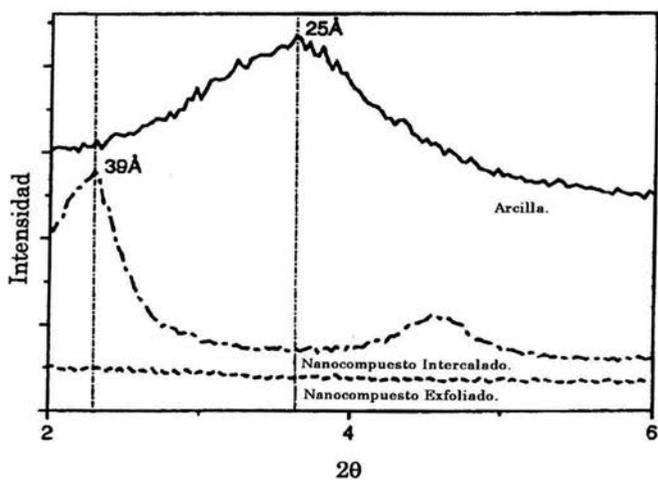


Fig. 23 Patrón de difracción de rayos X de un nanocompuesto intercalado y exfoliado<sup>(9)</sup>.

### III.6.7 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) fue desarrollada a mediados de los años 60's por Sieghahn y su grupo de colaboradores en la Universidad de Uppsala, Suecia. La técnica fue primeramente conocida con el acrónimo de ECSA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

El análisis de superficies por XPS consiste en irradiar un sólido al vacío con rayos X y estudiar la energía de los electrones transmitidos. Los rayos X usualmente empleados son Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido, del orden de 1 a 10 micrómetros; interactúan con los átomos de la superficie, causando la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico<sup>(22)</sup>.

La energía cinética (KE) de los electrones transmitidos es medida por:

$$KE = h\nu - BE$$

Donde  $h\nu$  es la energía del foton irradiado y BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual surge el electrón. Ya que cada elemento tiene una clase única de energías de enlace, el XPS puede ser usado para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. El espectro es obtenido como un mapa del número de electrones detectados por intervalo de energía versus su energía cinética. Cada elemento tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los constituyentes individuales<sup>(21)</sup>.

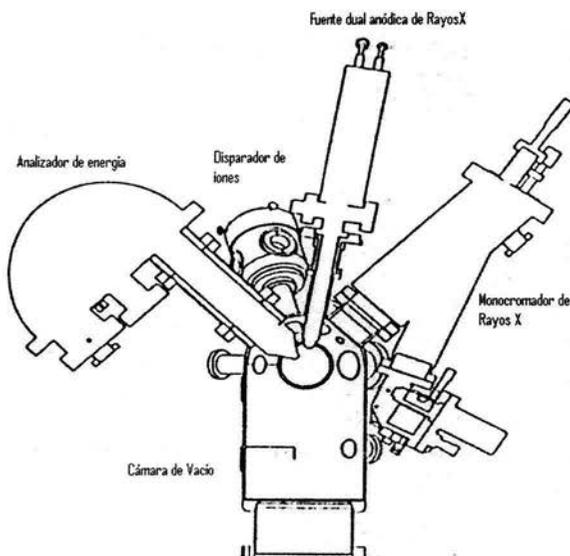


Fig. 24 Diagrama de un equipo de XPS.

### III.6.8 Resistencia a la Intemperie

Como medida de la resistencia de los polímeros a la intemperie se ha utilizado la exposición a la acción de la intemperie de muestras de polímeros montadas a 45° orientadas hacia el sur (ASTM-D1345). Dado que estos ensayos son largos y caros, se han desarrollado ensayos como el que describe la norma ASTM-GS23 en un intento para obtener resultados de ensayos "acelerados". En la norma ASTM-625 y 645 se describen ensayos relacionados con la exposición acelerada a la luz.

Hay varios ensayos acelerados que difieren en la selección de la fuente luminosa y la exposición cíclica a diversos grados de humedad. Algunos ensayos acelerados incluyen la pulverización de sal, aplicación de calor, frío y otros factores ambientales<sup>(26)</sup>.

#### III.6.8.1 Degradación por radiación U.V.

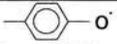
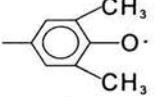
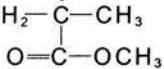
La degradación inducida por radiación es un fenómeno general responsable de la falla de los polímeros en muchas aplicaciones. La absorción de radiación ultravioleta (U.V.) durante la exposición al aire libre degrada rápidamente a la mayoría de los polímeros. Sin embargo, hay excepciones, e.g. polimetilmetacrilato y politetrafluoroetileno que resisten este tipo de radiación en virtud de su estructura molecular.

Muchos polímeros son sensibles a la radiación U.V. en la región de 300 y 360 nm de longitud. Fuentes artificiales de radiación también degradan a los polímeros. Los rayos X y otras fuentes de radiación electromagnética que generan radiación a longitudes dañinas incluyendo reactores nucleares e isótopos radiactivos pueden provocar la degradación del polímero, pero estas fuentes son de menor importancia general de lo que lo es la exposición a la radiación solar en aire libre.

Existen tres métodos generales para la estabilización contra la degradación radiolítica<sup>(17)</sup>.

- Por obstrucción o apantallamiento de la radiación incidente.
- Por el uso de aditivos que absorben preferentemente la radiación dañina y disipan la energía en una forma inocua.
- Por el uso de aditivos que desactivan especies reactivas o intermediarias en el polímero al tiempo que éste sufre la degradación.

Tabla XII Radicales libres generados durante la fotólisis de polímeros<sup>(29)</sup>.

Polímero	Radical	Longitud de onda del rayo incidente (nm)	Temperatura durante la irradiación (°C)
Policarbonato		UV*	-196
Poliétiléntereftalato	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}\cdot$	313	25
Poliámida-6	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{O}$	250 - 600	-196
Poli óxido de 2,6-dimetilfenileno		300	25
Poliestireno	$\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2$ 	250	-185
Polimetilmetacrilato	$\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$ 	253.7	25

# IV

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### IV.1 Materias primas y reactivos químicos

- Polietiléntereftalato (PET) en forma de pellets, de la compañía KOSA, con una densidad de 1.425 g/cm<sup>3</sup>, viscosidad intrínseca de 0.85 dL/g.<sup>(9)</sup> Se determinó la temperatura de fusión por DSC, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, la cual fue de 239.5°C. El peso molecular promedio (Mw), determinado por GPC empleando m-cresol como disolvente y a una temperatura de columna de 110 °C, fue de 267,864 g/mol.
- Arcilla montmorillonita sódica purificada (Montmorillonita) clase PGN de la compañía NANOCOR, Inc, con las siguientes propiedades:<sup>(8)</sup>

Tabla I Propiedades de la arcilla montmorillonita.

Relación diámetro / espesor	300 – 500
Color	Canela
Humedad %	12
Ph	9 – 15
Capacidad de intercambio catiónico	135 meq/100g

Composición química de la arcilla montmorillonita, la cual determinamos por medio de la técnica de XPS:

Tabla II Composición química de la arcilla montmorillonita.

Elemento	% átomos	Silicato	% mol
O	55.1	Montmorillonita	94.8
Si	21.5	Cristobalita	0
Al	10.2	Albita	0
Na	5.5	Cuarzo	5.2
Ca	0	Calcita	0
C	3.1		
Mg	2.1		
Cl	1.6		
K	0.5		
F	0.3		

- Arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maléico (Mont-Mah).<sup>(16)</sup>
- Arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritritol (Mont-Penta).<sup>(16)</sup>
- Arcilla bentonita sódica comercial con la siguiente composición determinada experimentalmente por medio de la técnica de XPS:

**Tabla III** Composición química de la arcilla bentonita sódica.

Elemento	% átomos	Silicato	% mol
O	57.3	Montmorillonita	13.4
Si	24.7	Cristobalita	53.8
Al	7.8	Albita	16.8
Na	2.1	Cuarzo	5.7
Ca	0.4	Calcita	9.0
C	4.8	Gypsum	1.4
Mg	2.3		
Cl	0		
K	0		
F	0		
Fe	0.2		
N	0.4		

- Composición de la arcilla bentonita cálcica comercial determinada por XPS:

**Tabla IV** Composición química de la bentonita cálcica.

Elemento	% átomos	Silicato	% mol
O	57.8	Montmorillonita	15.1
Si	24.2	Cristobalita	40.9
Al	7.0	Albita	36.6
Na	1.8	Cuarzo	2.8
Ca	0.5	Calcita	0
C	5.5	Gypsum	4.7
Mg	2.6		
Cl	0		
K	0		
F	0.6		
Fe	0.1		
N	0		

- Agentes Intercalantes empleados para producir las arcillas denominadas Mont-Mah y Mont-Penta:

Tabla V Propiedades de los reactivos.

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

- Extendedor de cadena de la Compañía Compuestos Plásticos y Materiales S.A. de C.V. (denotado como EXT-20 en fase experimental). El valor de su temperatura de fusión determinado experimentalmente por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno fue de 60.77°C. La temperatura de descomposición del aditivo determinada por TGA fue de 275°C. Mediante la técnica de IR se identificaron las bandas características del estireno y del grupo epóxi.

## IV.2 Equipo

- Equipo para extrusión TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm. Barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGotech 50 – 200 compac con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.
- Deshumidificador marca Pagani Leeson Latinoamericana provisto de malla molecular, Mod. DHF-25.
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Molino criogénico marca Störung Janke & Kunkel. Analysenmühle, modelo A10 s2.
- Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125.
- Equipo de difracción de rayos X marca Bruker AXS. Modelo D8 Advance, con monocromador de grafito, software DIFF. plus B\_S 200.
- Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupon Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.

- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupon Instruments, modelo 915 Thermogravimetric Analyser.
- Equipo de radiación Infrarroja con transformada de Fourier Nicolet, modelo 510P FT-IR spectrometer. Software OMNIC.
- Equipo de análisis de superficies marca VG Microtech MultiLab ESCA2000, con detector de electrones hemisférico MCD-CLAM-4, fuente de rayos-X  $\alpha$  de magnesio ( $h\nu=1253.6$  eV ).
- Cámara para ensayos de envejecimiento acelerado, The Q-Panel Company, Mod. QUV, con lámparas fluorescentes de U.V mod. UV-B 313.

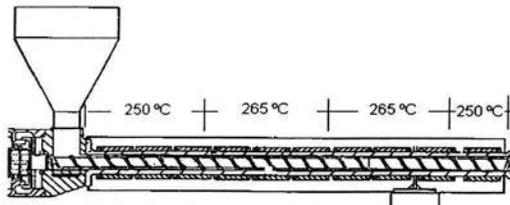
### IV.3 Parte Experimental

Previo al proceso de extrusión, el PET es secado durante 20 horas a 130°C ya que la humedad influye en las propiedades físicas del material. Si el PET contiene humedad, durante el procesamiento, las moléculas de agua a 260°C, rompen las cadenas poliméricas al evaporarse produciéndose una reacción de hidrólisis.

La arcilla se sometió también a un proceso de secado, manteniéndola durante 24 horas dentro de una estufa al vacío a una temperatura de 110°C.

Las condiciones de procesamiento se establecieron en base a un trabajo experimental anterior<sup>(16)</sup> y de acuerdo al estudio de estabilidad térmica del material en los procesos de extrusión e inyección (Ver pag. 80).

- Para el extrusor, la velocidad del husillo fue de 50 RPM, las temperaturas por sección se muestran a continuación.



Las muestras obtenidas del proceso de extrusión fueron molidas y posteriormente, por el proceso de inyección se obtuvieron probetas para realizar pruebas mecánicas.

➤ Condiciones de operación para la máquina inyectora:

**Tabla VI** Condiciones de operación para la máquina inyectora.

Velocidad de inyección	10 cm/s
Parada de dosificación	74 cm <sup>3</sup>
Tiempo de enfriamiento	70 s
Contrapresión	300 psi
Revoluciones	100 RPM
Temperatura por zonas (°C)	265 280 280 280

A las probetas inyectadas se les evaluaron las propiedades mecánicas según la norma ASTM-D638-91 con medidas del espécimen de longitud inicial 64 mm, espesor de 2.95 mm y ancho de 12.65 mm, a una velocidad de prueba de 50 mm/min.

**PROCEDIMIENTO:**

1. Selección de la concentración máxima de MMT

Se realizó la extrusión e inyección de las mezclas de PET con diferentes contenidos de arcilla purificada sin intercalar para encontrar la concentración de arcilla máxima permisible que confiere al nanocompuesto mejores propiedades.

**Tabla VII** Mezclas de PET y arcilla purificada sin intercalar.

PET (g)	MMT (phr)
500	2
500	5
500	10
500	15

2. Efecto de la concentración de los agentes intercalantes en la matriz polimérica

Se realizaron las formulaciones que se muestran en la tabla VIII; en donde la cantidad de anhídrido maléico se calcula con respecto al peso del PET y el porcentaje de pentaeritritol se determina con respecto al peso de anhídrido maléico.

Por ejemplo, para la mezcla: PET + 2 phr Mah + 10% Penta; tomando como base 100g de PET.

$$\text{Cantidad de Mah} = 100\text{g} * 0.02 = 2\text{g}$$

$$\text{Cantidad de Penta} = 2\text{g} * 0.1 = 0.2\text{g}$$

$$\text{Total} = 100\text{g de PET} + 2\text{g de Mah} + 0.2\text{g de Penta} = 102.2\text{g}$$

**Tabla VIII** Mezclas de PET y agentes intercalantes.

PET 500 (g)	Mah (phr)	Penta* (%)
500	2	10
500	2	20
500	2	23
500	2	25
500	2	27
500	2	30
500	2	40
500	2	50
500	1	25
500	2	25
500	3	25
500	5	25
500	7	25
500	10	25

\*% Penta con respecto al Mah

3. Efecto de la proporción de los intercalantes en la arcilla

Para determinar el efecto se realizaron mezclas de PET con 2 phr de arcilla purificada, variando la proporción de montmorillonita modificada con anhídrido maléico y motmorillonita modificada con pentaeritritol.

Por ejemplo, para la mezcla: PET + 2 phr Montmorillonita (0.1 Mont-Mah + 0.9 Mont-Penta); tomando como base 100g de PET.

Cantidad total de arcilla Montmorillonita =  $100g * 0.02 = 2g$

De la cual: Montmorillonita intercalada con Mah =  $2g * 0.1 = 0.2g$

Montmorillonita intercalada con Penta =  $2g * 0.9 = 1.8g$

Total = 100g de PET + 2g de arcilla = 102 g

**Tabla IX** Mezclas de PET y arcilla purificada intercalada.

PET (g)	MMT (phr)	Mont-mah <sup>&amp;</sup>	Mont-penta <sup>*</sup>
500	2	0.1	0.9
500	2	1/4	3/4
500	2	1/3	2/3
500	2	1/2	1/2
500	2	2/3	1/3
500	2	3/4	1/4

<sup>&</sup> Proporción de mont-mah con respecto a MMT

<sup>\*</sup> Propoción de mont-penta con respecto a MMT

4. Se realizó la extrusión e inyección de mezclas de PET a diferentes contenidos de arcilla montmorillonita químicamente modificada con una relación fija de 2/3 de arcilla modificada con anhídrido maléico y 1/3 de arcilla modificada con pentaeritritol; para observar el efecto de la intercalación en mezclas de PET con bajos contenidos de arcilla.

Tabla X Mezclas de PET y arcilla purificada intercalada.

PET (g)	MMT (2/3 Mont-Mah + 1/3 Mont-Penta) (phr)
500	0.5
500	1
500	2
500	3

5. Se empleó un extendedor de cadena para mejorar el esfuerzo al jalado (melt strength). Las siguientes formulaciones se realizaron para determinar el efecto del aditivo sobre el PET.

Tabla XI Mezclas de PET y extendedor de cadena.

PET (g)	EXT-20 (phr)
500	0.5
500	1
500	1.5

6. Efecto del extendedor de cadena

Para estudiar el efecto del extendedor de cadena en las propiedades de las mezclas de PET con arcilla purificada sin intercalar, se realizaron los siguientes compuestos.

Tabla XII Mezclas de PET con arcilla sin intercalar y extendedor de cadena.

PET (g)	MMT (phr)	EXT-20 (phr)
500	2	0.5
500	2	1
500	2	1.5

7. Con objeto de estudiar el efecto del aditivo en mezclas de PET con arcilla montmorillonita químicamente modificada, se llevaron a cabo las muestras de la tabla XIII.

**Tabla XIII** Mezclas de PET con arcilla intercalada y extendedor de cadena.

PET (g)	MMT (phr)	Mont-mah <sup>&amp;</sup>	Mont-penta <sup>*</sup>	EXT-20 (phr)
500	2	2/3	1/3	0.5
500	2	2/3	1/3	1
500	2	2/3	1/3	1.5
500			2 phr	1.5
500		1 phr		1.5
500		2 phr		1.5

<sup>&</sup> Proporción de mont-mah con respecto a MMT

<sup>\*</sup> Proporción de mont-penta con respecto a MMT

#### 8. Efecto de una arcilla bentonita sódica comercial

Para determinar el efecto del uso de una arcilla comercial (bentonita sódica) en las propiedades del nanocompuesto se formularon las mezclas que se muestran en la Tabla XIV.

**Tabla XIV** Mezclas de PET y arcilla bentonita sódica.

PET (g)	Bentonita Na <sup>+</sup> (phr)	EXT-20 (phr)
500	2	-
500	2	0.5
500	2	1
500	2	1.5

#### 9. Efecto de una arcilla bentonita cálcica comercial

Se empleo bentonita de calcio comercial para determinar su efecto en las propiedades de las siguientes formulaciones.

**Tabla XV** Mezclas de PET y arcilla bentonita cálcica.

PET (g)	Bentonita Ca <sup>2+</sup> (phr)	EXT-20 (phr)
500	2	-
500	2	0.5
500	2	1
500	2	1.5

10. Para observar el efecto de la bentonita de sodio y del extendedor de cadena en un PET reciclado comercial se elaboraron las formulaciones mostradas en la Tabla XVI.

**Tabla XVI** Mezclas de PET reciclado con bentonita sódica.

PET reciclado (g)	Bentonita Na <sup>+</sup> (phr)	EXT-20 (phr)
500		
500	2	0.5
500	2	1
500	2	1.5

11. Para determinar el efecto del uso de una bentonita cálcica comercial sobre las propiedades de un PET reciclado comercial, se hicieron las formulaciones de la tabla XVII.

**Tabla XVII** Mezclas de PET reciclado y bentonita cálcica.

PET reciclado (g)	Bentonita Ca <sup>2+</sup> (phr)	EXT-20 (phr)
500		
500	2	0.5
500	2	1
500	2	1.5

12. Después de haber formulado y procesado las mezclas anteriores estas fueron caracterizadas mediante las técnicas de: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Difracción de rayos X, Microscopía de Transmisión de electrones (TEM), Resistencia a la radiación UV y Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X (XPS).

# V

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### V.1 Pruebas mecánicas de tensión

#### V.1.1 Mezclas de PET y arcilla purificada sin intercalar.

Con el propósito de contar con una referencia comparativa se extruyó e inyectó PET seco en pellets. De las probetas obtenidas se midieron las propiedades mecánicas de tensión. Posteriormente, se realizaron mezclas de la matriz polimérica con diferentes contenidos de arcilla purificada sin intercalar para determinar el efecto que ésta tiene en las propiedades del compuesto. Estas muestras tienen la misma historia termo-mecánica por extrudido e inyectado. De acuerdo a las pruebas mecánicas (ver Tabla I), se encontró que el módulo de elasticidad aumenta con el contenido de arcilla a la vez que la deformación a la tensión disminuye, particularmente para las formulaciones de PET con arcilla a 10 y 15 phr. Esto se debe a que el material se vuelve más frágil por el contenido de arcilla debido tal vez al efecto nucleante de las nanopartículas de la arcilla. Cabe destacar que mediante la técnica de Rayos X, se determinó que la muestra al 10 y 15 phr de arcilla no se encuentran exfoliadas y que posiblemente no están uniformemente distribuidas en la matriz polimérica formando aglomerados que son puntos de concentración de esfuerzos.

TABLA I PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PET CON ARCILLA MONTMORILLONITA PURIFICADA SIN INTERCALAR.

Formulación PET (500g) + MMT (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	r-x d <sub>001</sub>
PET extrudido e inyectado	9	60	225	20	1 055	
2	8	30	469	19	1 120	Exfoliada
5	8	30	88	20	1 118	Exfoliada
10	4	35	4	36	1308	12.19 A
15	4	36	4	36	1 337	12.32 A

En el caso de las formulaciones al 2 y 5 phr de arcilla, los valores de resistencia a la tensión, el módulo de Young, y resistencia a la fractura son del orden de magnitud de los valores del PET virgen, además para éstas muestras la fractura es dúctil. Para la primera de éstas dos mezclas el valor de la deformación al rompimiento es de 469%, es decir, un poco más del doble del valor obtenido para el PET. A 5 phr de montmorillonita, la deformación al rompimiento disminuye a 88%, casi la mitad del valor obtenido para el PET; como en las formulaciones anteriores esto sucede porque la arcilla en la matriz polimérica o no se encuentra distribuida de forma homogénea o el efecto nucleante de las partículas se hace latente. Con estos resultados se concluye que el contenido máximo de arcilla que nos permite una mejora en las propiedades mecánicas del polímero es del 2 phr, además de que con esta concentración se obtienen estructuras exfoliadas.

### V.1.2 Mezclas de PET con los agentes intercalantes.

Para preparar las muestras, los agentes intercalantes se mezclaron físicamente y por medio de un dosificador fueron alimentados a la tolva del extrusor.

El estudio constó de 2 etapas, en la primera (Tabla II) utilizamos una composición constante de anhídrido maléico de 2 phr con respecto al PET (basándonos en trabajos anteriores de PET con arcilla)<sup>1</sup> y variamos la composición del pentaeritritol de 10 a 50% con respecto al peso del anhídrido maléico.

Se observa que las mezclas presentan un módulo de elasticidad superior al del PET en general, sin embargo la deformación a la fractura tiene valores muy por debajo de los del PET. La mezcla que tuvo el valor más alto en la deformación al rompimiento fue la de 2 phr Mah + 25% Penta (91%).

En la segunda etapa y una vez obtenida la cantidad de pentaeritritol que nos da mayor deformación, variamos la concentración de anhídrido maléico manteniendo el pentaeritritol al 25% con respecto al peso del maléico. Las mezclas nos dieron propiedades mecánicas inferiores a las de la matriz polimérica (Tabla II).

La mezcla de 2 phr Mah + 25% Penta la utilizamos como base para preparar formulaciones de PET más arcilla químicamente modificada ya que fue la que presentó mejores propiedades mecánicas.

TABLA II PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PET CON LOS AGENTES INTERCALANTES SIN ARCILLA.

Formulación	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
2 + 10	7	53	27	29	1 048
2 + 20	7	60	28	41	1 271
2 + 23	5	52	5	52	1 297
2 + 25	7	59	91	34	1 229
2 + 27	6	57	10	49	1 323
2 + 30	7	58	37	54	1 227
2 + 40	7	61	12	35	1 299
2 + 50	8	58	8	58	1 309
1 + 25	6	47	6	47	1 086
2 + 25	7	59	92	34	1 229
3 + 25	5	47	5	47	1 256
5 + 25	7	56	8	53	1 195
7 + 25	4	33	4	33	1 337
10 + 25	2	24	2	24	1 386

### V.1.3 Nanocompuestos a diferentes concentraciones de Montmorillonita-Penta y Montmorillonita-Mah.

Se realizaron diferentes mezclas de PET más montmorillonita intercalada con anhídrido maléico y montmorillonita intercalada con pentaeritritol (Tabla III), manteniendo la concentración total de arcilla en 2 phr con respecto al peso del PET, la cual fue la mejor formulación para arcilla sin intercalar, como lo vimos anteriormente. Las partes correspondientes de arcilla fueron pesadas y mezcladas físicamente, después dosificadas constantemente a la tolva de alimentación del extrusor mediante un dosificador para polvos.

TABLA III PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y DIFERENTES MUESTRAS DE MONTMORILLONITA PURIFICADA E INTERCALADA.

Formulación PET(500g) + 2 phr MMT(Mah <sup>a</sup> - Penta <sup>*</sup> )	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
(3/4 - 1/4)	9	54	62	18	974
(2/3 - 1/3)	8	55	391	19	1 020
(1/2 - 1/2)	6	45	17	30	1 061
(1/3 - 2/3)	9	57	51	20	978
(1/4 - 3/4)	8	57	49	21	1067
(0.1 - 0.9)	8	56	56	20	1 047

& Proporción de mont-mah con respecto a MMT

\* Proporción de mont-penta con respecto a MMT

De los resultados de las pruebas mecánicas podemos observar que los valores de deformación a la tensión, resistencia a la tensión, resistencia a la fractura y módulo de Young de las mezclas son del orden de las del PET virgen.

Sin embargo la deformación al rompimiento de todas las formulaciones disminuye considerablemente, llegando a valores muy por debajo de los del PET, excepto en la formulación de 2 phr montmorillonita (2/3 arcilla-Mah - 1/3 arcilla-Penta) la que presentó un valor en la deformación a la fractura de 390%, el cual es mayor que el del PET (225%), por lo tanto ésta resultó ser la mejor mezcla de arcillas intercaladas con pentaeritritol y anhídrido maléico, ya que mantiene las propiedades mecánicas del PET y aumenta la deformación.

Por medio de la técnica de difracción de rayos X, se observó que ésta muestra se encuentra exfoliada (ver Anexo I, Pág. 92).

La mezcla de PET a 2 phr de arcilla (1/4 arcilla-Mah – 3/4 arcilla-Penta) también presentó exfoliación, pero en este caso la deformación a la fractura es de sólo 49%. Por lo cual se deduce que la exfoliación no es factor suficiente para que un nanocompuesto tenga mejoras en sus propiedades, es necesario además que la arcilla sea compatible con el polímero y en nuestro caso también encontrar la proporción adecuada de las arcillas empleadas.

#### V.1.4 Mezclas de PET con extendedor de cadena.

Utilizamos un agente extendedor de cadena (EXT-20) para reducir los efectos de la degradación del polímero que se produce por el procesamiento. Preparamos muestras de PET a diferentes contenidos del extendedor de cadena, para observar como afectaba éste en las propiedades del polímero. El aditivo se encuentra mezclado PEBD y la presentación es en granulos. Los gránulos fueron pesados y mezclados físicamente con el PET.

Los porcentajes utilizados del agente EXT-20 fueron 0.5, 1, 1.5 phr (Tabla IV), ya que al utilizar concentraciones de 2 phr, el material ya no es procesable, debido al entrecruzamiento y la imposibilidad de ser jalado. Observamos para los tres casos un incremento en el modulo de elasticidad y en la deformación a la fractura, las otras propiedades no sufren cambios significativos. Con ayuda del agente obtenemos propiedades mecánicas superiores que el PET virgen, siendo la mejor formulación a 1.5 phr.

TABLA IV PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PET CON EXTENDEDOR DE CADENA

Formulación PET(500g) + EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
0.5	7	57	322	22	1 229
1	7	57	329	22	1 209
1.5	6	56	337	23	1 235

Por medio de la técnica de Análisis termogravimétrico, se determinó que la temperatura de fusión del aditivo es de 61 °C y la temperatura de descomposición es de 275 °C, por lo que no se degrada durante el procesamiento. El EXT-20 muestra compatibilidad con el polímero, ya que en todos los casos se obtuvieron mejoras en las pruebas mecánicas; el material obtenido es mucho más procesable que el PET virgen ya que incrementa la capacidad de jalado en fundido. Se cree que el EXT-20 une las cadenas que se rompen durante el procesamiento, reduciendo así la degradación que se produce por los efectos térmico-mecánicos. A bajas concentraciones (0.5, 1 phr), el aditivo funciona también como lubricante, pues durante el proceso de moldeo se registró una caída en la presión de inyección.

### V.1.5 Mezclas de PET con extendedor de cadena y arcilla montmorillonita sin intercalar.

Una vez que se encontró que el efecto del aditivo extendedor de cadena en la matriz polimérica es positivo, se estudió su influencia en mezclas de PET con arcilla purificada sin intercalar para lo cual se desarrollaron nanocompuestos de PET a 2 phr de montmorillonita sin intercalar, con 0.5, 1 y 1.5 phr del extendedor de cadena.

**TABLA V PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y MONTMORILLONITA PURIFICADA CON EXTENDEDOR DE CADENA.**

Formulación PET(500g) + MMT (phr) + EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
2 + 0.5	6	55	13	20	1 281
2 + 1	7	55	19	21	1 247
2 + 1.5	6	54	34	19	1 255

De los resultados que se muestran en la Tabla V se encontró que la deformación a la tensión, la resistencia a la tensión y el módulo de Young no varían mucho con respecto a los valores obtenidos para las mezclas de PET con el aditivo.

Sin embargo, para estas muestras los valores de la deformación al rompimiento están muy por debajo de los valores obtenidos para el PET, por ejemplo, el mejor valor obtenido, para un contenido de 1.5 phr del EXT-20 fué 6 veces menor que el del polímero.

Como ya se mencionó, los nanocompuestos con arcilla purificada sin intercalar que mostraron los mejores resultados fueron los de un contenido a 2 phr. Pero cuando el PET con el mismo contenido de arcilla se mezcló con el aditivo, no se produjo un material con buenas propiedades mecánicas, lo cual indica que la combinación del aditivo y arcilla de sodio purificada no tienen afinidad.

#### V.1.6 Mezclas de PET con extendedor de cadena y arcilla montmorillonita intercalada.

Se realizó el mismo estudio, que el del inciso anterior pero en este caso empleando arcilla químicamente modificada (2/3 arcilla modificada con Mah y 1/3 de arcilla modificada con Penta). Ver Tabla VI.

TABLA VI PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y MONTMORILLONITA PURIFICADA E INTERCALADA Y EXTENDEDOR DE CADENA.

Formulación PET(500g) + 2 phr MMT(Mah <sup>*</sup> - Penta <sup>*</sup> ) + EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
(2/3 - 1/3) + 0.5	7	52	11	26	1 251
(2/3 - 1/3) + 1	7	54	24	21	1 173
(2/3 - 1/3) + 1.5	4	37	4	37	1 311

& Proporción de mont-mah con respecto a MMT

\* Proporción de mont-penta con respecto a MMT

En este caso se observó que el módulo mejora con respecto al PET extrudido e inyectado para los tres contenidos del aditivo, particularmente a 1.5 phr. Para los contenidos de 0.5 y 1 phr, la deformación a la tensión se mantiene entre 6 y 7 como en todas las muestras anteriores, y el valor de la resistencia a la tensión decae ligeramente, los valores de la deformación a la fractura son aún menores que los de la arcilla sin intercalar, el esfuerzo a la fractura aumenta ligeramente al 0.5% y se mantiene alrededor de 20 MPa para el 1%. De estas formulaciones la peor muestra fue la de un contenido de 1.5% de aditivo, donde tanto el valor de deformación a la tensión como el de la resistencia a la tensión son dos veces menores que el del PET virgen, el valor de la deformación a la fractura cae hasta casi 4% (comparado con 225% del PET), y esfuerzo en este punto sube a 37 MPa.

En las probetas obtenidas de estas mezclas se presentan aglomerados de arcilla que son claramente visibles y la muestra se torna mucho más frágil. Este fenómeno se puede atribuir a que al entrecruzarse las cadenas del polímero no permiten que la arcilla purificada se mezcle uniformemente en la matriz polimérica.

En la Tabla VII se presentan los resultados de formulaciones donde se utilizaron separadamente los dos tipos de arcilla modificada. Para la muestra de PET con 2 phr de arcilla intercalada con pentaeritritol y 1.5 phr del aditivo, el módulo de Young es ligeramente superior al del PET seco, aunque los valores de deformación a la tensión y resistencias a la tensión son inferiores; la deformación de la muestra antes del punto de fractura es muy baja. De aquí se comprueba que la combinación de esta arcilla con Penta y el extendedor de cadena no favorece la compatibilidad con el polímero.

**TABLA VII PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y MONTMORILLONITA PURIFICADA E INTERCALADA CON EXTENDEDOR DE CADENA.**

<b>Formulación PET(500g) + MMT (phr)+ EXT-20 (phr)</b>	<b>Deformación a la tensión (%)</b>	<b>Resistencia a la tensión (MPa)</b>	<b>Deformación a la fractura (%)</b>	<b>Resistencia a la fractura (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
PET	9	60	225	20	1 055
2 MMT-Penta +1.5	6	46	7	33	1 228
1 MMT-Mah + 1.5	7	55	94	19	1 276
2 MMT-Mah + 1.5	7	55	17	20	1 143

En el ensayo con arcilla intercalada con Mah a 1 y 2 phr se encontró que para el menor contenido de montmorillonita la deformación a la fractura fue la mayor de todas las obtenidas en esta serie de muestras aunque representa sólo la mitad del valor registrado para el PET. Se deduce que lo que permite la obtención de un material con buenas propiedades mecánicas, es el bajo contenido de arcilla purificada intercalada con anhídrido maléico.

#### V.1.7 Mezclas de PET con extendedor de cadena y arcillas bentonitas sin intercalar.

Se utilizaron arcillas comerciales por dos razones: el precio y disponibilidad, en comparación con la arcilla montmorillonita de sodio purificada. Además, para observar el efecto de la composición de la arcilla en las propiedades del nanocompuesto.

Se emplearon dos tipos de arcillas no purificadas comerciales: Bentonita sódica y Bentonita cálcica y se realizaron mezclas con PET a 2 phr de arcilla con 0.0, 0.5, 1 y 1.5 phr del aditivo.

Con estas formulaciones se encontró que el compuesto con bentonita sódica y 1 phr del extendedor de cadena, como se muestra en la Tabla VIII, presentó valores comparables a los del PET.

**TABLA VIII** PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y BENTONITA SODICA CON EXTENDEDOR DE CADENA.

Formulación PET(500g) + Bentonita Na <sup>+</sup> (phr) + EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
2 + 0	7	60	32	22	1 191
2 + 0.5	7	53	42	20	1 189
2 + 1	7	53	235	19	1 185
2 + 1.5	7	53	142	19	1 232

En este caso es evidente que es el aditivo el que permite generar un nanocompuesto con buenas propiedades, pues la mezcla de PET con arcilla bentonita sódica sin el EXT-20 muestra propiedades mecánicas muy pobres (ver Tabla VIII).

La comparación con el nanocompuesto que utiliza bentonita cálcica (Tabla IX) indica que la deformación a la fractura es cuatro veces menor, de lo que se concluye que la composición de la arcilla es un factor que debe ser considerado para obtener mejores propiedades. Indudablemente el aditivo tiene una mejor interacción con la Bentonita de sodio.

**TABLA IX PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET Y BENTONITA CALCICA CON EXTENDEDOR DE CADENA.**

Formulación PET(500g) + Bentonita Ca <sup>2+</sup> (phr) + EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET	9	60	225	20	1 055
2 + 0	6	53	15	37	1 240
2 + 0.5	7	53	44	18	1 133
2 + 1	7	53	63	18	1 203
2 + 1.5	7	53	54	19	1 232

#### V.1.8 Mezclas de PET reciclado con extendedor de cadena y arcillas bentonitas de sodio y calcio comerciales.

Se realizaron mezclas a base de PET reciclado con 2 phr de arcilla bentonita de sodio y calcio a diferentes contenidos de extendedor de cadena.

Como se muestra en las Tablas X y XI los mejores nanocompuestos se produjeron empleando bentonita sódica con 0.5 y 1.5 phr del aditivo. Los resultados obtenidos para éstas dos formulaciones son muy parecidos, aunque no se logra en ningún momento superar los valores del PET reciclado sin arcilla y sin aditivo.

Es importante destacar que el PET reciclado muestra mejores propiedades que el PET virgen empleado para las mezclas, sin embargo el primero es mucho menos procesable, a la salida del extrusor el hilo para la fabricación de gránulos es muy delgado, y su flujo es intermitente.

En todas las muestras en las que se empleó el extendedor de cadena, se observó que al aumentar el contenido de éste, el material a la salida del extrusor se hincha y el flujo de salida es más constante.

TABLA X PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET RECICLADO Y BENTONITA SODICA CON EXTENDEDOR DE CADENA.

Formulación PET reciclado(500g) +Bentonita Na <sup>+</sup> (phr) + EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET reciclado	7	55	250	19	1 202
2 + 0.5	8	57	77	20	1 101
2 + 1	7	55	36	20	1 100
2 + 1.5	7	54	77	19	1 248

TABLA XI PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS A BASE DE PET RECICLADO Y BENTONITA CALCICA CON EXTENDEDOR DE CADENA.

Formulación PET reciclado(500g) +Bentonita Ca <sup>2+</sup> (phr)+ EXT-20 (phr)	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PET reciclado	7	54	250	19	1 202
2 + 0.5	6	52	11	37	1 163
2 + 1	8	57	21	28	1 073
2 + 1.5	7	56	42	20	1 207

## V.2 Cromatografía de Permeación en Gel

Para la determinación de peso molecular por esta técnica, se pesaron 0.002 g de la muestra a analizar, se colocaron en un vial y se disolvieron con 2 mL de meta-cresol. Posteriormente la solución fue filtrada e inyectada a las columnas, las cuales están a una temperatura de 110 °C.

Considerando las muestras A-F (Tabla XII) se observa que  $M_{W\text{ prom}}$  del PET al ser extrudido por primera vez disminuye un 12%. Con las extrusiones posteriores el  $M_{W\text{ prom}}$  permanece prácticamente constante y la polidispersidad disminuye progresivamente lo que indica que la degradación del material no es significativa durante el proceso.

Para la muestra G (PET extrudido e inyectado) el valor de  $M_{W\text{ prom}}$  disminuye en un 45% con respecto al PET sin procesar lo cual indica que es en el proceso de inyección donde ocurre la mayor degradación del material. Esto se debe a que el material es inyectado a altas condiciones de temperatura y velocidad a través de un diámetro muy pequeño y las moléculas se rompen al ser forzadas al compactarse y elongarse.

Por otro lado y comparando los resultados de las muestras H (PET + 2phr Montmorillonita) e I (PET + 15 phr Montmorillonita) se encontró que al aumentar el contenido de arcilla en  $M_{W\text{ prom}}$  y  $M_{n\text{ prom}}$  disminuyen. El efecto de la arcilla sobre  $M_{W\text{ prom}}$  y  $M_{n\text{ prom}}$  no está bien entendido ya que se presentan resultados opuestos. Así, si la muestra H la comparamos con la J podemos concluir que la arcilla tiene un efecto que coadyuva al aumento del  $M_{W\text{ prom}}$ , pero si la muestra (H) la comparamos con la J (PET + 2 phr Montmorillonita (2/3 Mah – 1/3 Penta)) la condición será la contraria.

En esta última comparación, la diferencia entre H y J es la clase de arcilla utilizada, ya que la concentración es la misma. Debido a que la muestra J posee mejores propiedades mecánicas que la H podemos decir que la arcilla tiene compatibilidad con el polímero. Si es así, entonces cadenas del polímero están interactuando con la arcilla y en el proceso de filtrado estas cadenas (que por probabilidad deben de ser las de mayor peso molecular) se quedan adsorbidas en la arcilla y no pasan a la solución a la cual se le determinarían los pesos moleculares. El resultado será  $M_{W\text{ prom}}$  y  $M_{n\text{ prom}}$  mucho más bajos que la muestra H.

Por otro lado, el  $M_{W\text{ prom}}$  de la muestra H no disminuye tanto como la muestra G, lo que implica que la arcilla impide una mayor degradación termo-mecánica producida en los procesos de extrusión e inyección; se cree que por un efecto físico plastificante.

Tabla XII Peso molecular de diferentes muestras por GPC

Muestra	Formulación	$M_{W\ prom}$	$M_{n\ prom}$	PD
A	PET Kosa, pellets (sin procesar)	266849	51570	5.2
B	PET extrudido una vez	233558	45715	5.1
C	PET dos veces extrudido	233590	50040	4.7
D	PET tres veces extrudido	234959	57612	4.1
E	PET cuatro veces extrudido	211488	55630	3.8
F	PET cinco veces extrudido	229143	56089	4.1
G	PET extrudido e inyectado	145593	32658	4.5
H	PET + 2 phr Montmorillonita	180441	41808	4.3
I	PET + 15 phr Montmorillonita	119297	31408	3.8
J	PET + 2 phr Montmorillonita (2/3 Mah – 1/3 Penta)	114949	34457	3.4
K	PET + 2 phr Montmorillonita (1/4 Penta – 3/4 Mah)	124286	31840	3.9
L	PET + 0.5 phr Montmorillonita (2/3 Mah – 1/3 Penta)	202614	41710	4.8
M	PET + 1 phr Montmorillonita (2/3 Mah – 1/3 Penta)	196064	43654	4.5
N	PET + 1.5 phr Montmorillonita (2/3 Mah – 1/3 Penta)	204537	43162	4.7
O	PET + 3 phr Montmorillonita (2/3 Mah – 1/3 Penta)	185207	42479	4.4

Para las muestras L-N de PET con 2 phr de arcilla en diferentes proporciones de Montmorillonita-Mah con Montmorillonita-Penta, se puede concluir que ésta relación no influye en el peso molecular y la degradación es aun menor.

De las mezclas a base de 0.5, 1 y 1.5% de arcilla total con relación fija de 2/3 Montmorillonita-Mah y 1/3 Montmorillonita-Penta se observa que el peso molecular es superior al del PET extrudido e inyectado. De donde se justifica la obtención de un material con buenas propiedades a bajos contenidos de arcilla.

### V.3 Análisis térmico

En la Tabla XIII se muestran las propiedades térmicas de las mezclas que mostraron las mejores propiedades mecánicas las cuales fueron caracterizadas por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido.

Tabla XIII Porcentaje de cristalización por DSC.

Muestra	r-X d <sub>001</sub>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	H <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Cristalinidad* (%)
PET procesado		248.4	68.5	38.8	130.3	33.2
PET reciclado		249.4	72.9	44.9	128.0	38.2
PET+2 phr Montmorillonita	Exfoliada	247.3	67.6	29.1	126.5	24.7
PET+1 phr Mont(2/3Mah-1/3Penta)	Exfoliada	248.2	74.8	33.5	125.7	28.5
PET+2 phr Mont(2/3Mah-1/3Penta)	Exfoliada	247.7	67.5	32.9	126.0	28.0
PET+1.5 phr EXT-20		247.9	71.6	32.1	124.0	27.3
PET+1 phr Mont-Mah+1.5 phr EXT-20		247.9	70.7	19.2	126.6	16.3
PET+2phr Bentonita Na <sup>+</sup> +1 phr EXT-20	Exfoliada	248.7	70.9	18.2	126.2	15.5
PET+2phr Bentonita Ca <sup>2+</sup> +1phr EXT-20	Exfoliada	248.1	71.6	20.5	125.9	17.4
PET reciclado+2 phr Bentonita Na <sup>+</sup> + 1.5 phr EXT-20		249.4	68.9	23.6	124.8	20.0

\*El porcentaje de cristalinidad se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f^0 \text{ teórico de un cristal de PET puro} = 117.6 \text{ J/g}$$

$$(\Delta H_f / \Delta H_f^0 \text{ teórico}) * 100 = \% \text{ cristalinidad}$$

La temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) es muy similar en todos los casos, por lo tanto los diferentes agentes agregados a la matriz polimérica no influyeron en esta transición.

La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) fue mayor por algunos grados a la del PET en ciertas muestras. Esto se debe a que el movimiento de las cadenas del polímero inicia a una mayor temperatura por un aumento de las interacciones entre el PET y los agentes, como en el caso del PET + 1phr Montmo (2/3Mah-1/3Penta) y en todos los casos en los que se empleo el extendedor de cadena.

Todas las muestras fueron fabricadas bajo las mismas condiciones de procesamiento, es decir, misma temperatura del molde, tiempo de residencia, velocidad de inyección temperatura del cilindro, etc., por lo que todas tienen la misma historia térmica y por lo que los valores determinados pueden ser comparativos. Siendo  $H_f$  el calor necesario para fundir todos los cristales del material y calculando el % de cristalinidad en cada muestra, los resultados muestran lo siguiente: los valores de cristalinidad obtenidos para las muestras con arcilla y con EXT-20 son inferiores a los PET. Los valores más bajos de cristalinidad se atribuyen a que posiblemente al agregar a la matriz el EXT-20, las cadenas del polímero se están ramificando lo cual dificulta el arreglo ordenado de las cadenas moleculares. Teniendo entonces un producto con menor cristalinidad, éste será menos frágil que los productos fabricados con las demás formulaciones presentadas en la Tabla XIII.

#### V.4 Resistencia a la radiación ultravioleta

Para realizar esta prueba se colocaron probetas obtenidas de diferentes formulaciones (Tabla XIV) en una cámara para ensayos de envejecimiento acelerado. Todas las muestras fueron irradiadas por 5 semanas lo que equivale a 2 años 3 meses de exposición a la luz solar (Considerando 5% de radiación UV de la radiación solar).

Tabla XIV Muestras de PET irradiadas

No. de muestra	Formulación
0	PET procesado no irradiado
1	PET procesado
2	PET + 0.5 phr montmorillonita (2/3mont-Mah+1/3mont-Penta)
3	PET + 1 phr montmorillonita (2/3mont-Mah+1/3mont-Penta)
4	PET + 2 phr montmorillonita (2/3mont-Mah+1/3mont-Penta)
5	PET + 2 phr montmorillonita
6	PET + 0.5 phr EXT-20
7	PET + 1 phr EXT-20
8	PET + 1.5 phr EXT-20
9	PET + 1 phr mont-Mah + 1.5 phr EXT-20
10	PET + 2 phr bentonita Na <sup>+</sup> + 1 phr EXT-20
11	PET + 2 phr bentonita Ca <sup>2+</sup> + 1 phr EXT-20
12	PET + 2 phr bentonita Na <sup>+</sup> + 1.5 phr EXT-20
13	PET + 2 phr bentonita Ca <sup>2+</sup> + 1.5 phr EXT-20
14	PET reciclado procesado
15	PET reciclado 2 phr bentonita Na <sup>+</sup> + 1.5 phr EXT-20
16	PET reciclado 2 phr bentonita Ca <sup>2+</sup> + 1.5 phr EXT-20
17A	EXT-20 sin irradiar
17B	EXT-20 irradiado

Comparando la muestra 0 con la 1 de la Figura 1, se observa la degradación del material ya que el PET irradiado presenta una ligera coloración amarilla. A bajos contenidos de arcilla (muestra 2 y 3) el material también presenta degradación. En el caso de las muestras 4 y 5 no se observaron cambios en la coloración. Cabe destacar que al aumentar el contenido de arcilla las probetas son más oscuras y opacas. Con estos resultados se concluye que a mayor contenido de arcilla la degradación disminuye, posiblemente las laminas de arcilla actúan como pantallas que reducen la penetración de la radiación.

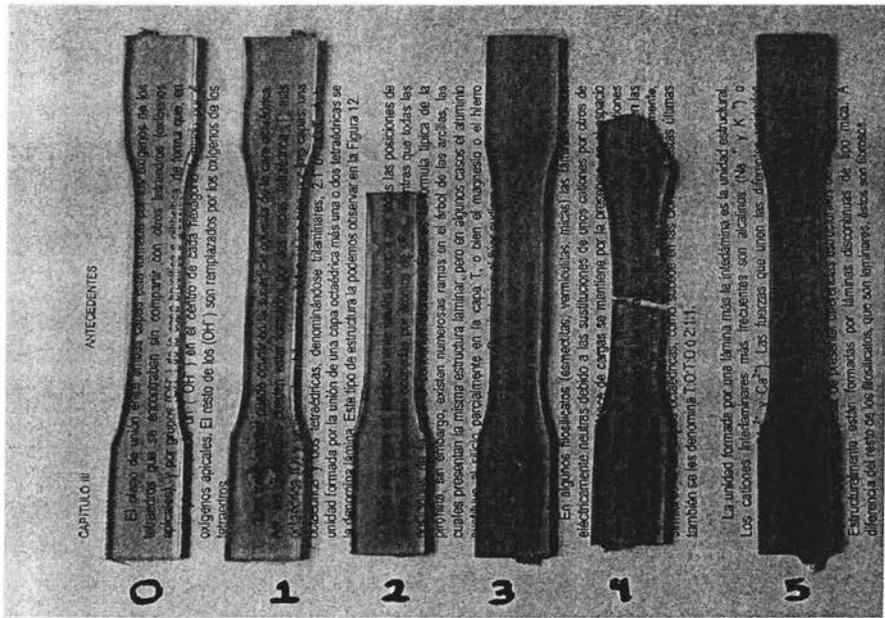


Figura 1 Muestras a base de PET y Arcilla purificada

Para las muestras 6,7 y 8 (Figura 2) se observa que la degradación es mayor al aumentar la cantidad del aditivo extendedor de cadena ya que las muestras se tornan más amarillas.

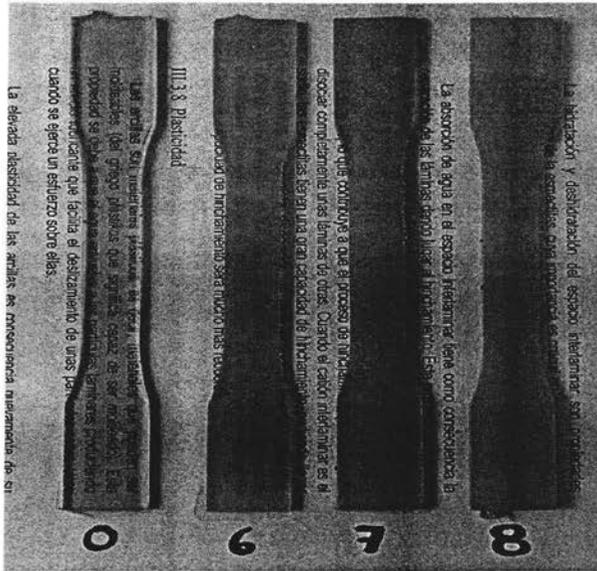


Figura 2 Muestras a base de PET y agente extendido de cadena

Las cuatro formulaciones obtenidas a base de arcillas bentonitas y diferente concentración de EXT-20 (Figura 3) mostraron mayor resistencia a la degradación ya que conservaron su coloración original (estas muestras son más oscuras que las obtenidas a base de arcilla montmorillonita). En cambio la muestra 9 adquirió un tono amarillento lo que indica que si hubo degradación debido al bajo contenido de arcilla.

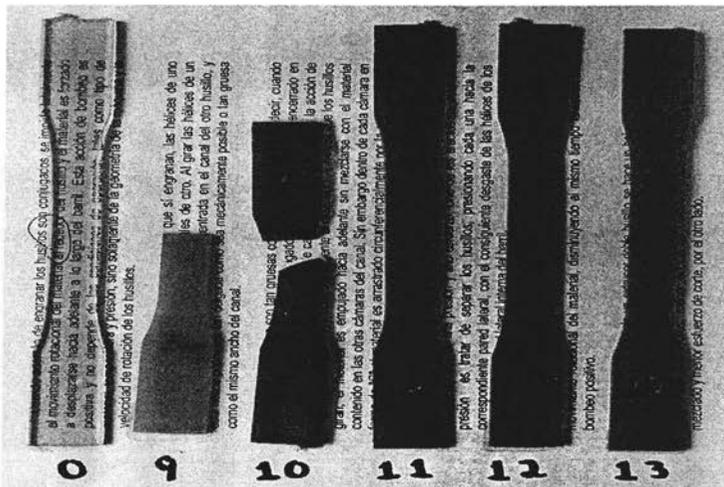


Figura 3 muestras a base de PET y arcilla bentonita

Al ser irradiado, el PET reciclado se vuelve opaco y amarillento (muestra 14). Cuando el PET reciclado es mezclado con arcillas bentonitas y EXT-20 el material no sufre degradación (Figura 4).

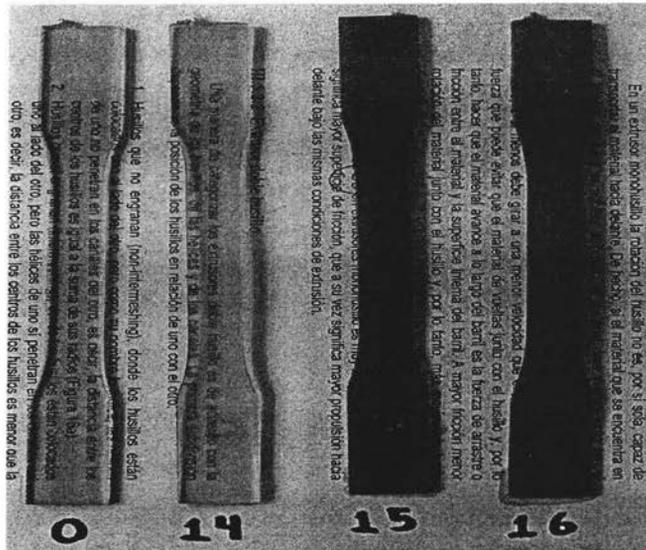


Figura 4 Muestras a base de PET reciclado y arcillas bentonita

Cuando el agente extendedor de cadena fue irradiado se observó que este es altamente sensible a la radiación ultravioleta ya que a solo 2 semanas de exposición, el material que originalmente es translúcido e incoloro presentó alta coloración.

Después de la prueba todas las muestras se volvieron frágiles y quebradizas. Se deduce que la arcilla al ser incorporada en la matriz polimérica, no evita la degradación del material por exposición a rayos U.V, solamente reduce la penetración de la radiación incidente<sup>(29)</sup>. Las muestras en las que se empleó el EXT-20 y arcilla no cambiaron de coloración pues ésta protege al aditivo actuando como una barrera física a la radiación. Para evitar la degradación se recomienda emplear un agente absorbente U.V., el cual absorbe o disipa la radiación que daña al polímero<sup>(29)</sup>.

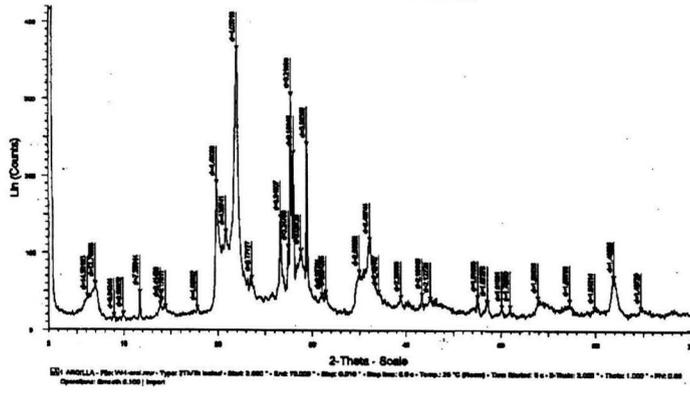
# VI

## CONCLUSIONES

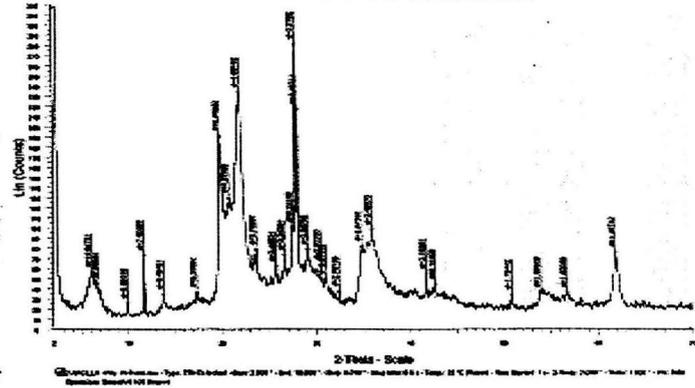
- Se obtuvieron nanocompuestos a base de PET y arcilla que superaron las propiedades del PET virgen.
- Se encontró que el contenido máximo de arcilla que nos permite una mejora en las propiedades mecánicas del polímero es de 2 phr, además de que con esta concentración se obtienen estructuras exfoliadas.
- Para concentraciones de arcilla superiores a 5 phr, el material se vuelve más frágil debido tal vez al efecto nucleante de las nanopartículas de la arcilla.
- La proporción de los agentes intercalantes (sin arcilla) que mantiene las propiedades mecánicas del PET es de 2phr de anhídrido maléico más 25% de pentaeritritol con respecto al peso del maléico.
- La relación de arcillas purificadas e intercaladas que confiere óptimas propiedades es 2/3 de arcilla modificada con anhídrido maléico y 1/3 de arcilla modificada con pentaeritritol.
- Se encontro que la exfoliación no es un factor suficiente para que un nanocompuesto tenga mejoras en sus propiedades, es necesario además que la arcilla sea compatible con el polímero.
- Se observó que al emplear 2 phr de arcilla sin intercalar, se obtienen mejores propiedades que con arcilla intercalada; sin embargo, en el segundo caso, mejora el procesamiento (extrusión e inyección) del material
- Por medio de la técnica de espectroscopía de infrarrojo se determino que el extendedor de cadena tiene grupos epóxicos injertados en una cadena de poliestireno los cuales posiblemente reaccionan con los OH's del PET.
- Utilizando el aditivo extendedor de cadena en las formulaciones de los nanocompuestos, se mejora el esfuerzo al jalado de la matriz polimérica, lo que repercute en un mejor procesamiento. Además, éste muestra compatibilidad con el polímero, ya que en todos los casos se obtuvieron propiedades mecánicas superiores a las del PET virgen.
- Para mezclas de PET con el aditivo se encontró que el mejor contenido de éste es de 1.5 phr. Para concentraciones mayores, el material ya no es procesable.
- La arcilla de sodio purificada (intercalada y no intercalada) no es afín con el agente extendedor de cadena, ya que no se produjo un material con buenas propiedades mecánicas.

- El material que se obtuvo empleando PET con arcilla bentonita (sódica y cálcica) mostró propiedades mecánicas muy pobres.
- Para obtener nanocompuestos a base de arcilla bentonita sódica con buenas propiedades mecánicas, el contenido adecuado del aditivo es de 1 phr. Por el contrario la arcilla bentonita cálcica las propiedades mecánicas no superan en ningún caso a las del PET.
- Se concluye que la composición de la arcilla es un factor que debe ser considerado para obtener mejores propiedades de los nanocompuestos. El aditivo mostró una mejor interacción con la bentonita de sodio.
- En mezclas de PET reciclado con extendedor de cadena y arcillas bentonitas de sodio y calcio no se logró superar los valores de las pruebas mecánicas del PET reciclado.
- La mayor degradación del material ocurre en el proceso de inyección.
- El efecto que tiene la arcilla en el peso molecular del polímero no es claro, para algunos casos éste aumenta y para otros disminuye.
- La relación de Montmorillonita-Mah mezclada con Montmorillonita-Penta a 2 phr no influye en el peso molecular final del material.
- En las mezclas de PET a base de 0.5, 1, 1.5 y 3 phr de arcilla montmorillonita con una relación de (2/3 Montmorillonita-Mah y 1/3 de Montmorillonita-Penta), el peso molecular es superior el del PET extrudido e inyectado.
- Los diferentes agentes agregados a la matriz polimérica (arcilla montmorillonita, arcillas bentonitas, agente extendedor de cadena) no afectan la temperatura de fusión.
- En todas las mezclas de PET con arcilla y extendedor de cadena el valor de la temperatura de transición vítrea fue mayor a la del PET extrudido e inyectado.
- El porcentaje de cristalización calculado para las formulaciones a base de PET y arcilla y para las formulaciones de PET con arcilla y el entendedor de cadena fueron menores que los del PET procesado. Esto se atribuye a que posiblemente al agregar el aditivo las cadenas se están ramificando lo cual dificulta el arreglo ordenado de las cadenas moleculares.
- La arcilla no evita la degradación del PET y del nanocompuesto por exposición a rayos U.V, solamente reduce la penetración de la radiación incidente.
- La arcilla protege al aditivo actuando como una barrera física a la radiación.
- Para evitar la degradación se recomienda emplear un agente absorbedor de U.V.
- Se cumplió el objetivo del trabajo propuesto.

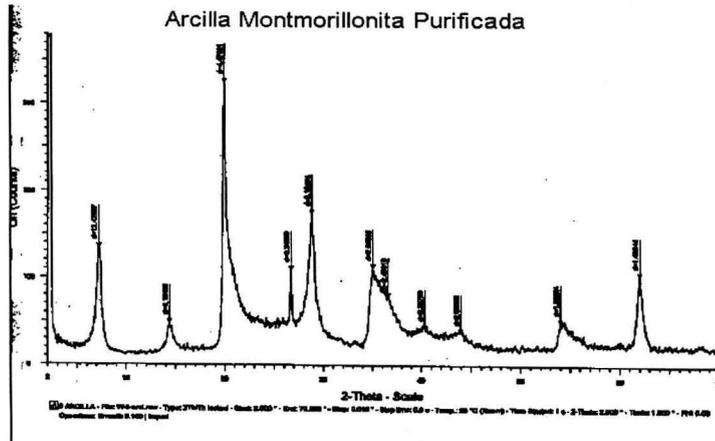
Arcilla Bentonita de Na comercial



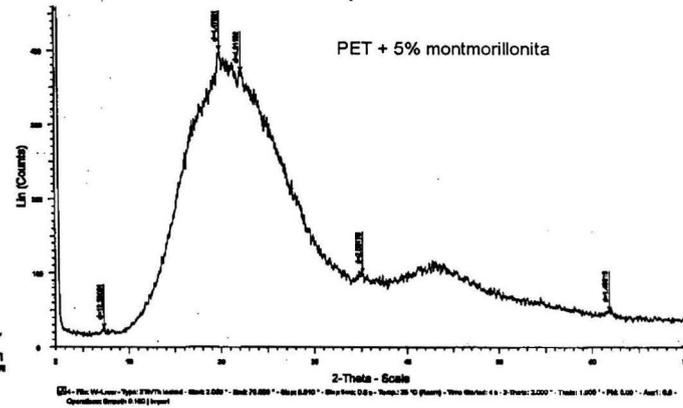
Arcilla Bentonita Ca comercial



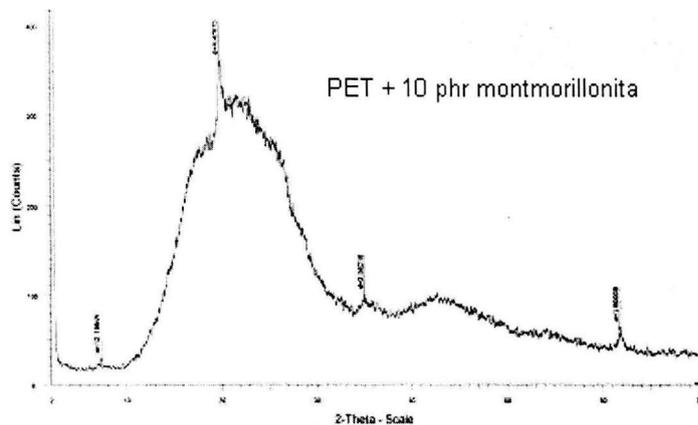
Arcilla Montmorillonita Purificada



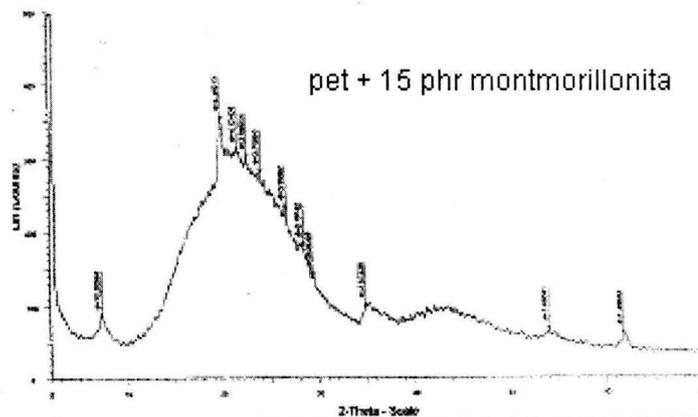
PET + 5% montmorillonita



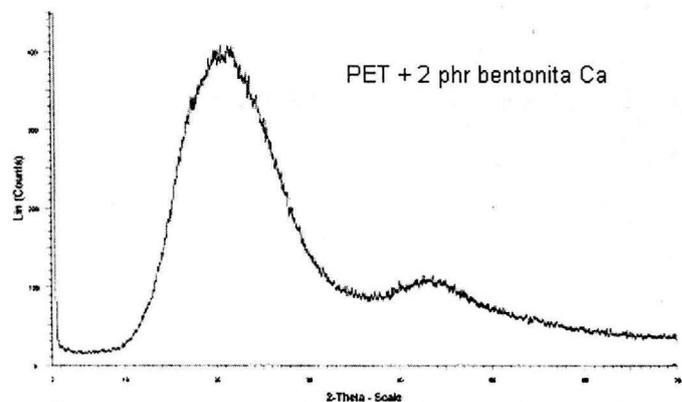
ANEXO I – RX



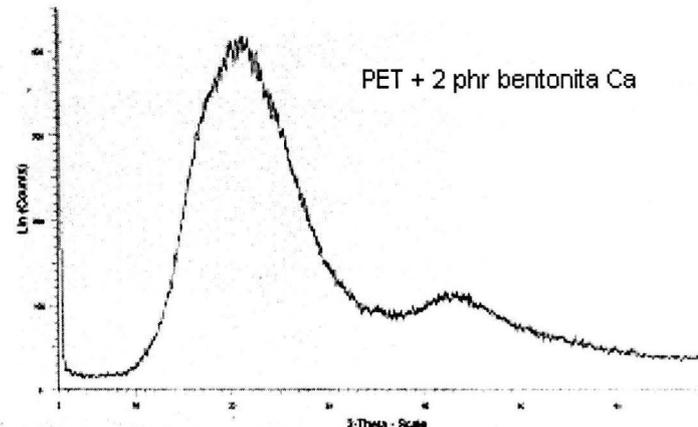
05 - File: pet10.ph - Type: 2Theta (Scale) - Date: 2007-04-10 10:00:00 - Exp: 00001 - Rep: 00001 - Beamline: GSi - Tube: 30 kV (GSi) - Time: 1000 s - Phi: 0.001 - Axis: 0.0 - Scanline: Beam 6.000 (nm)



05 - File: pet15.ph - Type: 2Theta (Scale) - Date: 2007-04-10 10:00:00 - Exp: 00001 - Rep: 00001 - Beamline: GSi - Tube: 30 kV (GSi) - Time: 1000 s - Phi: 0.001 - Axis: 0.0 - Scanline: Beam 6.000 (nm)

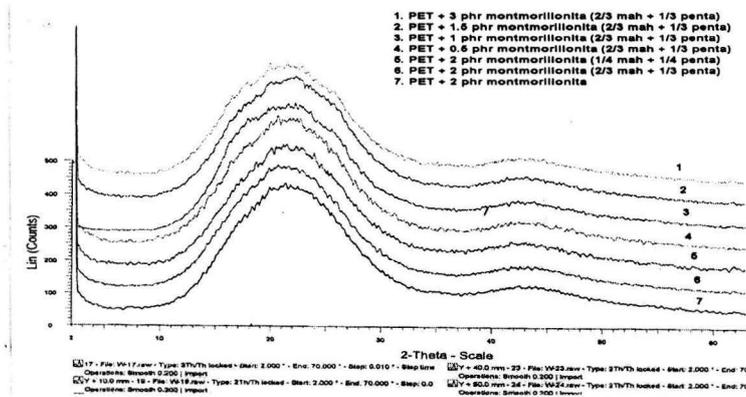
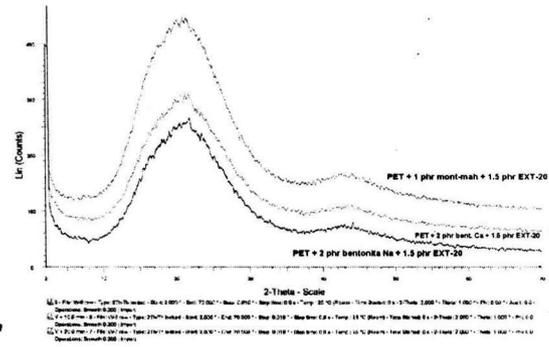
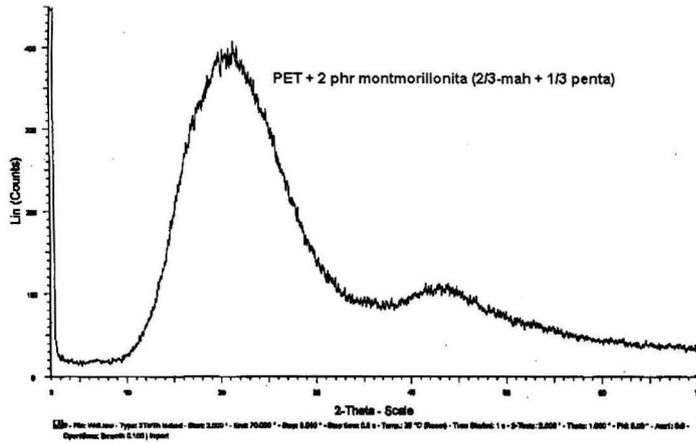


05 - File: pet2.ph - Type: 2Theta (Scale) - Date: 2007-04-10 10:00:00 - Exp: 00001 - Rep: 00001 - Beamline: GSi - Tube: 30 kV (GSi) - Time: 1000 s - Phi: 0.001 - Axis: 0.0 - Scanline: Beam 6.000 (nm)



05 - File: pet2.ph - Type: 2Theta (Scale) - Date: 2007-04-10 10:00:00 - Exp: 00001 - Rep: 00001 - Beamline: GSi - Tube: 30 kV (GSi) - Time: 1000 s - Phi: 0.001 - Axis: 0.0 - Scanline: Beam 6.000 (nm)

ANEXO I – RX

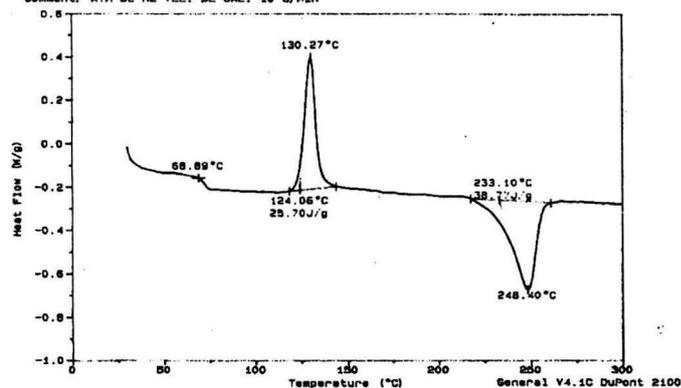


## ANEXO I - RX

Sample: PET PROCESADO  
 Size: 12.2000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE H2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

DSC

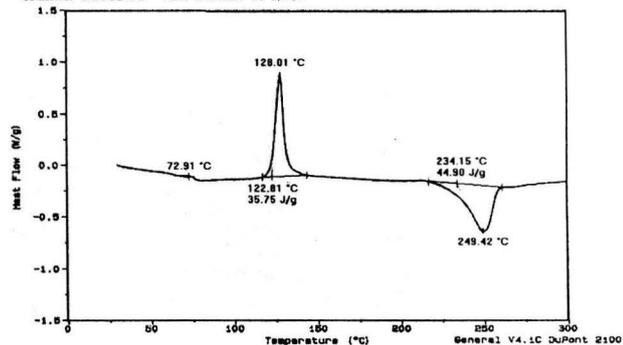
File: C:\SECTECI.508  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 30-Oct-03 14:19



Sample: PET RECICLADO PROCESADO  
 Size: 11.4000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE H2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

DSC

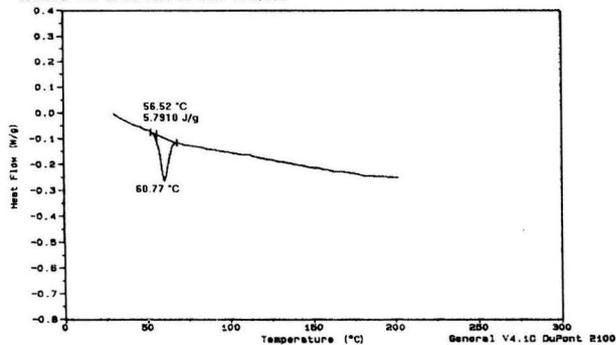
File: C:\SECTECI.482  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 18-Oct-03 17:08



Sample: EXT-20  
 Size: 4.0000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE H2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

DSC

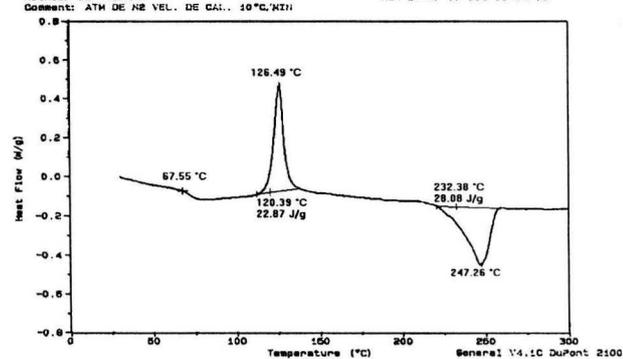
File: C:\SECTECI.498  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 29-Oct-03 01:31



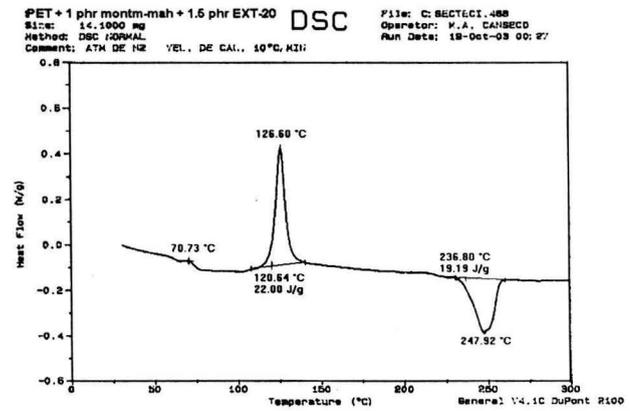
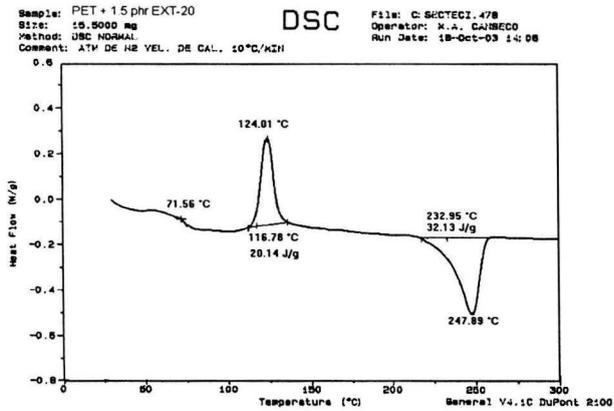
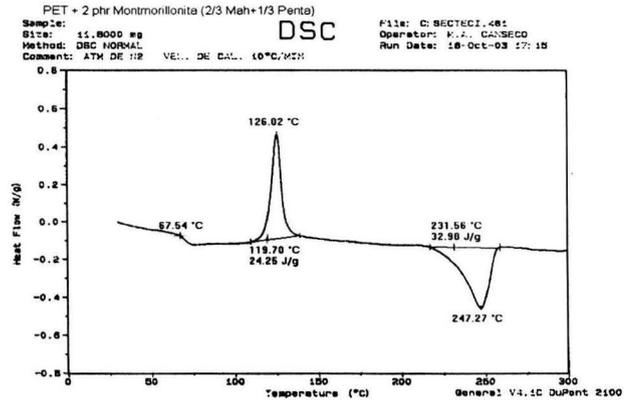
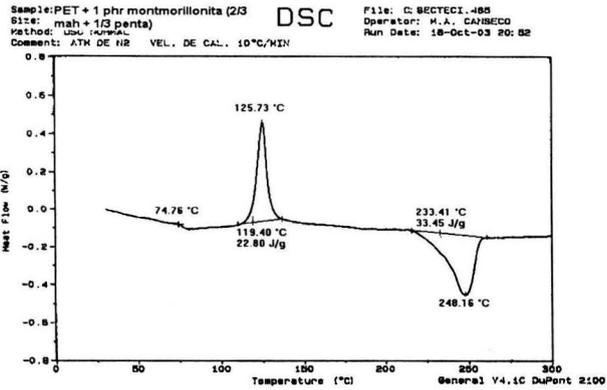
Sample: PET + 2 phr Montmorillonita

DSC

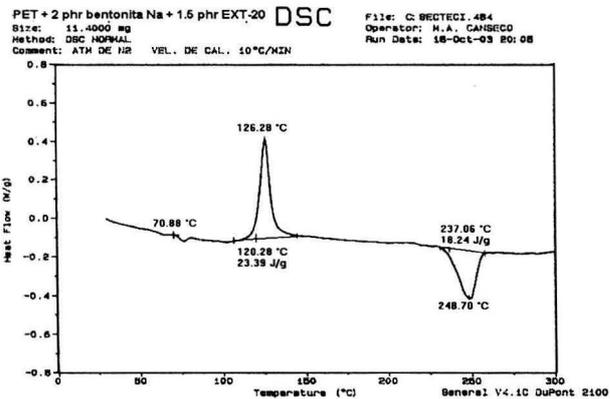
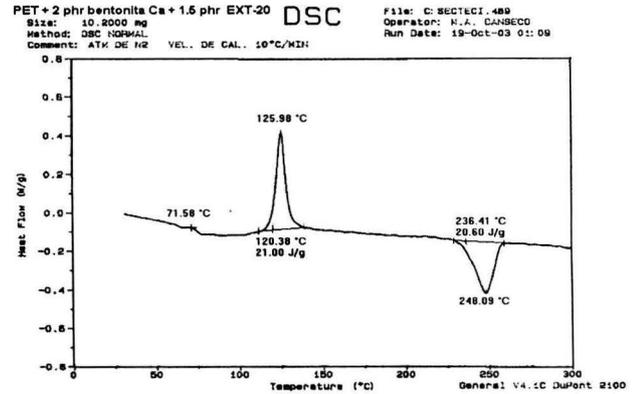
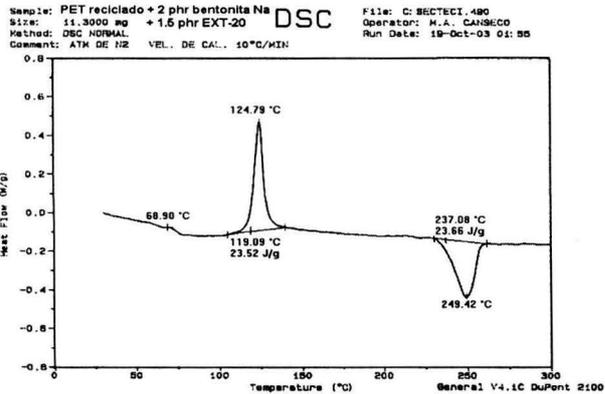
File: C:\SECTECI.479  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 18-Oct-03 14:51



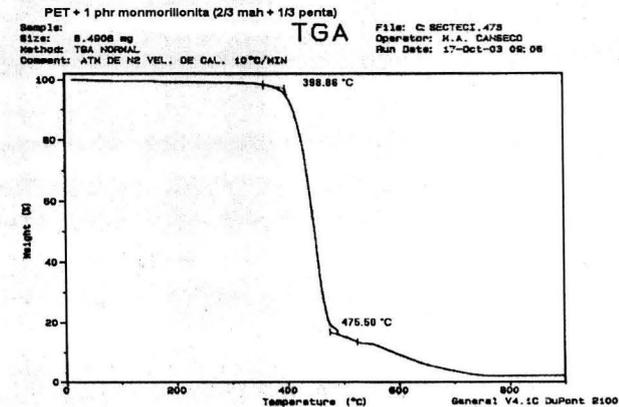
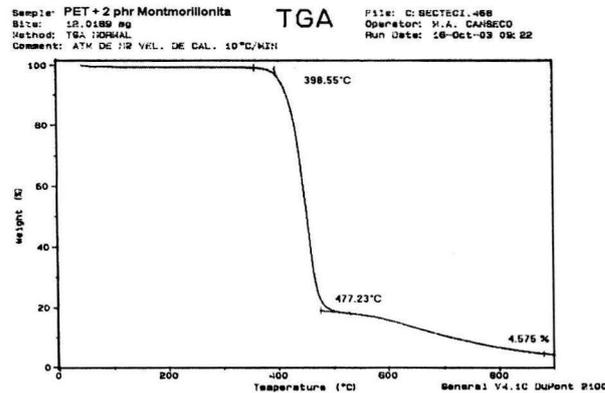
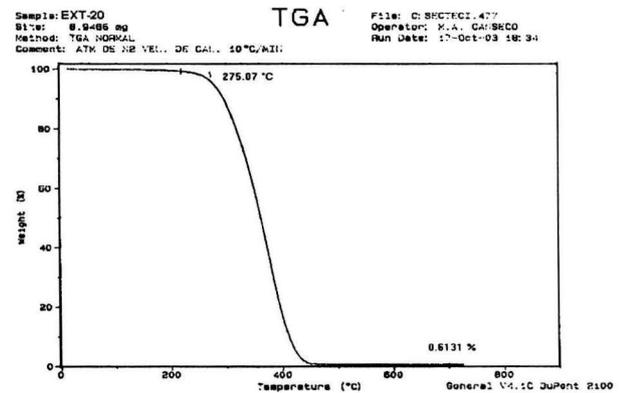
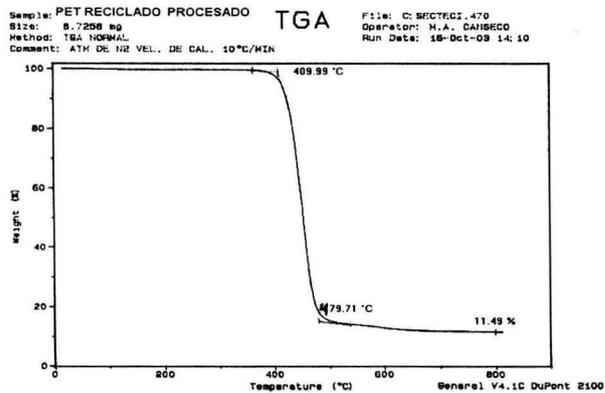
## ANEXO II - TERMOGRAMAS DSC



ANEXO II – TERMOGRAMAS DSC



### ANEXO II – TERMOGRAMAS DSC



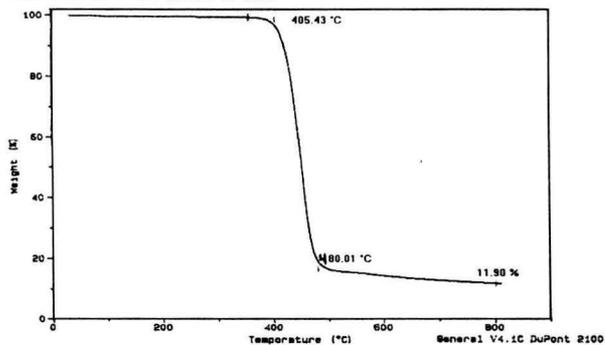
**ANEXO II – TERMOGRAMAS TGA**

PET + 2 phr montmorillonita (2/3 mah + 1/3 penta)

Sample: 6.7087 mg  
Size: 6.7087 mg  
Method: TGA NORMAL  
Comment: ATM DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN

TGA

File: C:\SECTECI\466  
Operator: M.A. CAÑASECO  
Run Date: 16-Oct-03 11:07

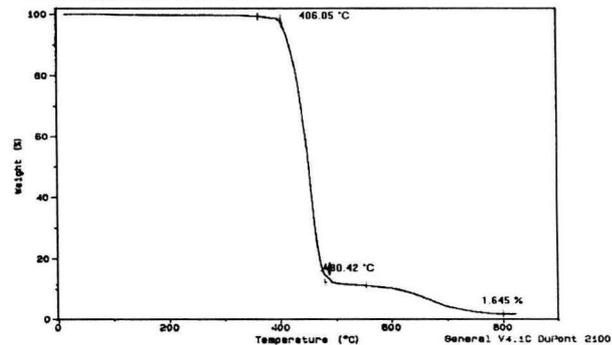


Sample: PET + 1.5 phr EXT-20

Size: 6.8774 mg  
Method: TGA NORMAL  
Comment: ATM DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN

TGA

File: C:\SECTECI\466  
Operator: M.A. CAÑASECO  
Run Date: 16-Oct-03 08:02

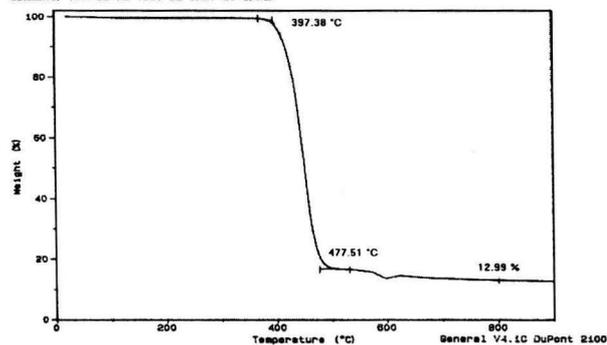


PET + 1 phr mont-mah + 1.5 phr EXT-20

Size: 10.0480 mg  
Method: TGA NORMAL  
Comment: ATM DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN

TGA

File: C:\SECTECI\474  
Operator: M.A. CAÑASECO  
Run Date: 17-Oct-03 11:11

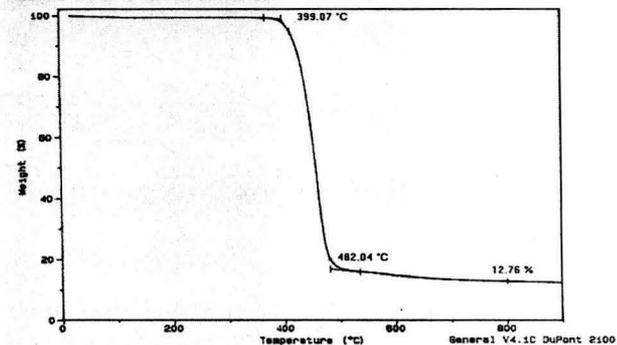


Sample: PET reciclado + 2phr bentonita Na

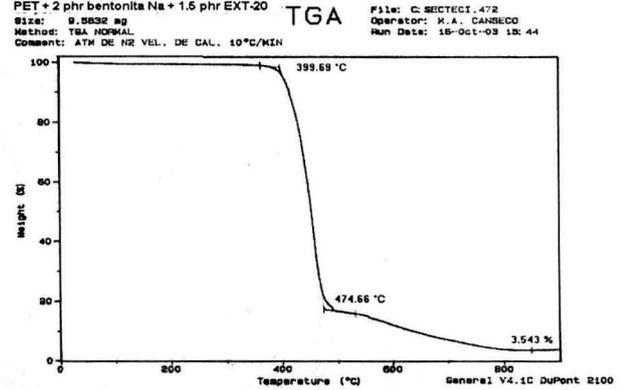
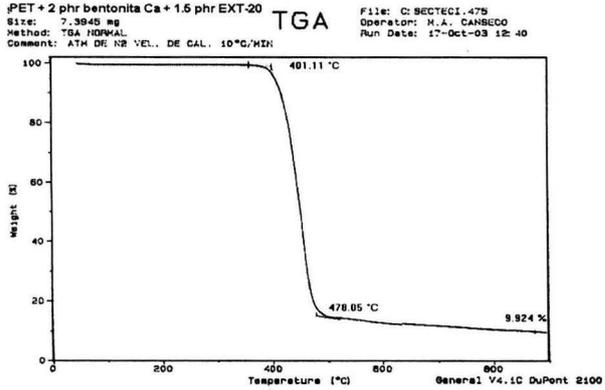
Size: 11.8881 mg + 1.5 phr EXT-20  
Method: TGA NORMAL  
Comment: ATM DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN

TGA

File: C:\SECTECI\476  
Operator: M.A. CAÑASECO  
Run Date: 17-Oct-03 14:48



## ANEXO II - TERMOGRAMAS TGA



**ANEXO II – TERMOGRAMAS TGA**

# BIBLIOGRAFIA

1. Angurta Delgado, R.; Moldeo por inyección; H. Blume ediciones; España; (1997).
2. Angurta Delgado, R.; Extrusión de plásticos; H. Blume ediciones; España; (1997).
3. Bing Han, Gedong Ji, Sisan Wu, Jian Shen; Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites, *European Polymer Journal*; marzo 2003.
4. Brian Smith, *Infrared Spectral Interpretation a Systematic approach*, CRC Press, E.U.A. (1999).
5. Burnside S.D., Giannelis E.P., *Journal of Polymer Science* (2000)
6. Cogswell F.N.; *Polymer Melt Rheology, a Guide for Industrial Practice*; John Wiley & Sons, Gran Brataña, (1981).
7. Conley R. T., *Espectroscopia infrarroja*, Ed. Alambra, Madrid (1979).
8. Crocknell P. S.; *Handbook of Thermoplastics Injection Mould Desing*; Chapman & Hall; Great Britain; (1993).
9. Cheng Fang Ou et al., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, p. 140-145 (2003).
10. Dealy John M., Wissbrun Kurt; *Melt Rheology and its role in plastics Processing, Theory and Applications*; Van nostrand Reinhold, N.Y., E.U.;(1990).
11. Dhavalikar R., Xanthos M., Parameter Affecting the Chain Extension and Branching of PET in Melt State by Polyepoxides, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, p. 643-652 (2003).
12. Domínguez J., Schifter I., *Las Arcillas: el barro noble*; Vol 109; Fondo de la Cultura Economica; (1992).
13. Flegler Stanley L., Heckman Jonh, Klomparens Karen; *Scanning & Transmission Electron Microscopy (an Introduction)*; W.H. Greeman & Company, New York; (1993).
14. Folleto técnico de arcilla montmorillonita de la compañía NANOCOR.
15. Folleto técnico del Polietiléntereftalato de la compañía KOSA.
16. Guzman de las Casas C., *Comunicación Personal*
17. Hawks W.; *Polymer Degradation and Stabilitation*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; Germany.
18. Isichenko M. B., Percolation, statistical topography and transport in random media, *Reviews of modern Physics*, Vol. 64, No. 4, October 1992.
19. Jun Ma, Jian Xu, Jian-Hui Ren, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai; A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites; *Polymer*; abril 2003.
20. Katz Harry; *Additives for Plastics Hadbook*; Elsevier Science.
21. Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, Bomben Kenneth; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation.
22. Muñoz Beltran, *Microanálisis de sólidos por espectroscopia de transmisión de electrones*, *Ciencia*, Vol. 43, p. 35-45 (1992).

23. Murphy J; The additives for plastics Handbook; Elsevier Science Ltd.; Great Britain; (1996).
24. Pinnavaia T. J., Beall G. W., Polymer-Clay nanocomposites; Wiley & Sons; Wiley Series in Polymer Science; New York; (2000).
25. Polymeric Materials Enciclopedia, CRC Press, (1996), Vol. 8.
26. Raimond B. Seymour; Introducción a la Química de los Polímeros; Ed. Reverté; España; (1998).
27. Romero I.; Nanocompuestos a base de PET y arcillas Químicamente modificadas, Tesis experimental, Facultad de Química, UNAM; México D.F; (2003).
28. Romo A. Nanocompuestos Poliméricos; Tesis monográfica, Facultad de Química, UNAM; México D.F; (2002).
29. Schnabel W.; Polymer degradation Principles and Practical Applications; Hanser International; New York, (1981).
30. Shenoy A.V., Sain D.R.; Thermoplastic melt rheology and processing.
31. Smith B.; Infrared Spectral Interpretation a Systematic Approach; E.U; (1999).
32. Ureta Ernesto; Polímeros, estructura, propiedades y aplicaciones; Editorial Limusa, S.A. de C.V. México; (1989).
33. Wentao Liu et al., Preparation and charaterization of PET/silica nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, p. 1229-1232 (2003).
34. Young R. J., Introduction to Polymers, Ed Chapman & hall, (1981).
35. Ernst A. Hauser. Patente No. 2431427 USA. 1950. NL. Industries
36. Arimitsu Usuki, Tadashi Mizutani, Yoshiaki Fukushima, Megumi Fujimoto, Kenzo Fukumori, Yoshitsugu Kojima, Norio Sato, Tosió Kuraushi, Osami Kamigaito, Patente No. 4889885, USA. 1989.
37. McRae Maxfield, Brian R. Christiani, Patente No. 5385776 USA. 1995.
38. Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Akane Okada. Journal of Applied of Polymer Science. 66.17811785. 1997.
39. Mark W. Ellsworth, Patente No. 5962553 USA. 1999.
  
40. [www.aprepet.org.mx](http://www.aprepet.org.mx)
41. [www.fluorochemesilanes.co.uk/](http://www.fluorochemesilanes.co.uk/)