

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO REOLÓGICO DEL NANOCOMPUESTO  
PET-PEN-MONTMORILLONITA”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

**I.Q. FAUSTO CALDERAS GARCÍA**

ASESOR DE TESIS:  
DR. OCTAVIO MANERO BRITO



MÉXICO, D.F.

ENERO DE 2005

m. 340404



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

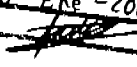
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

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

NOMBRE: Fausto Calderas Garcia

FECHA: 26 - Ene - 2005

FIRMA: 

## AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Antonio Sánchez Solís, por su asesoría técnica sin la cual esta tesis no hubiera sido posible.

Al Dr. Octavio Manero, por su asesoría y consejos que fueron muy útiles para terminar este trabajo

A la beca otorgada durante un año por parte del proyecto de CONACYT NC-204 "Ciencia e ingeniería de materiales aplicada a la explotación y exploración petrolera de México".

Al Dr. Enrique Chávez por sus comentarios sobre la tesis y por sus enseñanzas durante la maestría.

A todos los compañeros de la maestría y del laboratorio: Yenin, Edson, René, Enrique, Blanca, Arturo, Conny, Ángeles, Eduardo, Edgar, Erick, etc.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser una universidad de y para el pueblo de México.

## ÍNDICE

RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	2
OBJETIVO .....	3
HIPÓTESIS .....	4
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	5
CAPÍTULO 2. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS .....	8
2.1. Compuestos poliméricos (CP) .....	8
2.2. Nanocompuestos poliméricos (NCP) .....	9
2.3. Las arcillas como agentes de refuerzo en compuestos poliméricos .....	10
2.4. Silicatos en capas (filosilicatos) .....	10
2.5. Montmorillonita .....	12
2.6. Métodos de preparación de los NCP .....	13
2.7. Nanocompuestos PET-PEN arcilla montmorillonita .....	13
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES .....	15
CAPÍTULO 4. EXPERIMENTO .....	25
4.1. Materiales .....	25
4.2. Equipo .....	26
4.3. Preparación de los nanocompuestos .....	27
4.4. Pruebas reológicas .....	28
4.4.1. Pruebas de flujo de corte en estado estacionario .....	28
4.4.2. Pruebas de viscoelasticidad lineal .....	29
CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	32
5.1. Propiedades de las materias primas .....	32
5.1.1. Pruebas de flujo de corte en estado estacionario .....	32
5.1.2. Viscoelasticidad lineal .....	35
5.2. Mezclas PET-PEN .....	38
5.2.1. Pruebas reológicas .....	39
5.2.2. Pruebas mecánicas .....	51
5.2.3. Porcentajes de transesterificación .....	56
5.3. NCP .....	60
5.3.1. Montmorillonita no intercalada .....	60
5.3.2. Montmorillonita intercalada .....	73
CAPÍTULO 6. MODELAMIENTO .....	76
CONCLUSIONES .....	82
TRABAJO A FUTURO .....	84
BIBLIOGRAFÍA .....	85
FIGURAS .....	89

## RESUMEN

---

Se prepararon mezclas de los polímeros PET (poli-tereftalato de etileno) y PEN (poli-naftalato de etileno) así como el nanocompuesto PET-PEN-montmorillonita intercalada y no intercalada. Se realizaron pruebas reológicas en flujo de corte y flujo oscilatorio para estudiar el comportamiento de dichos sistemas y se compararon los resultados obtenidos con propiedades mecánicas y químicas. También se modeló el sistema con una ecuación semiempírica (modelo de Maxwell) obteniéndose ajustes aceptables. El comportamiento del sistema resultó ser bastante complejo, desde la mezcla inicial de polímeros aparece un tercer elemento (copolímero) cuya influencia en las propiedades reológicas es notable. La arcilla montmorillonita modifica también las propiedades del sistema aún a bajas concentraciones (2% en peso). Un efecto importante es la disminución de la viscosidad en flujo de corte para todos los nanocompuestos con respecto al polímero sin arcilla. La degradación podría ser una explicación, sin embargo el aumento en propiedades mecánicas refleja que las interacciones entre los componentes de la mezcla son más complejas. La compatibilidad entre la arcilla y el polímero es un factor determinante en el comportamiento reológico de estos sistemas, pues el sistema con la arcilla modificada (intercalada) presentó una mayor disminución de la viscosidad con respecto a la arcilla sin intercalar, en donde el efecto del extrusor es considerable.

**ABSTRACT**

---

The rheological properties of polymeric nanocomposites are studied in this work. These systems present unusual behavior. For example, some systems show viscosity increments but others do not. Apparently the polymer matrix and clay compatibility are the direct causes of the rheological behavior of these materials. Flow modification is related to the clay concentration and the properties of the polymer-clay interface because polymer molecules are adsorbed on/and between clay galleries causing molecular immobility and inducing a change in viscosity. In this study, polymeric nanocomposites are produced by an extrusion process. A Maxwell multimode model predicts the behaviour in oscillatory and shear flow.

## OBJETIVO

---

El objetivo general de esta tesis es determinar experimentalmente el comportamiento reológico, en pruebas de flujo en estado estacionario y oscilatorias, del material compuesto por PET, PEN, arcilla montmorillonita y un agente compatibilizador a diferentes condiciones de proceso.

Los objetivos particulares son :

1. Determinar el comportamiento reológico de las mezclas de polímeros puros sin arcilla y relacionarlo con el porcentaje de transesterificación y las propiedades mecánicas.
2. Determinar el efecto de la arcilla y de los agentes compatibilizadores sobre los polímeros puros.
3. Determinar si el efecto de reducción de la viscosidad en los nanocompuestos está relacionado con la disminución del peso molecular que sufre la matriz polimérica durante el procesamiento del material.
4. Determinar el efecto de las condiciones de proceso sobre los diferentes materiales estudiados.
5. Obtener predicciones de un modelo reológico multimodal y su comparación con los datos experimentales.



## HIPÓTESIS

---

Las condiciones de procesamiento tienen un impacto importante sobre las propiedades reológicas del material. La arcilla además tiene un efecto favorable sobre la procesabilidad de la mezcla pues el contenido de ésta en el nanocompuesto es muy bajo a diferencia de las cargas convencionales que, debido a su alta concentración 10-50%, tienen un efecto desfavorable en la procesabilidad de los compuestos obtenidos. Debido a su alta relación de forma, aún con pequeñas cantidades, las nanopartículas tienen un efecto de refuerzo sobre la matriz polimérica mejorando las propiedades mecánicas.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

---

Los nanocompuestos poliméricos son un tipo de materiales relativamente nuevo, que contienen una fase dispersa de dimensiones en el intervalo de 1-100 nm. Estos materiales tienen un gran potencial por presentar mejores propiedades con respecto a los micro y macro compuestos. Ejemplos típicos son: aumento en las propiedades de barrera a gases (importante para la industria de alimentos), mejores propiedades mecánicas (industria automotriz y de la construcción), partes estructurales con menor peso (industria aeroespacial y automotriz), e incluso se están buscando nuevas aplicaciones pues se han encontrado nanocompuestos que tienen menor inflamabilidad, mayor resistencia a la degradación por UV con respecto a los polímeros puros o con cargas convencionales<sup>1</sup>. Los nanocompuestos han demostrado incluso tener mejores propiedades de procesamiento como lo muestra el presente estudio, lo cual significaría menores tiempos en el llenado del molde, menor consumo de energía y por consiguiente un proceso más económico.

Los nanocompuestos están formados por partículas o fibras microscópicas (arcillas) dispersas en una matriz polimérica. La incorporación de la arcilla en la matriz polimérica puede ser realizada de dos formas principalmente, una es la inserción de la arcilla durante la polimerización de la fase continua (matriz polimérica) y la otra es la preparación del material durante el procesamiento del polímero en estado fundido<sup>2</sup>. Es de esperarse que las condiciones de procesamiento tengan una influencia importante en las propiedades del nanocompuesto obtenido por este último método. El conocimiento de las condiciones óptimas de procesamiento requiere de un gran trabajo de investigación, pues los nanocompuestos están aún lejos de ser totalmente entendidos para diseñar materiales con características deseables. Sin embargo, actualmente hay un gran número de grupos de investigación que se dedican a la investigación de nanocompuestos por las ventajas que representa. Incluso, existen compañías dedicadas exclusivamente a la investigación y comercialización de estos materiales (Nanocor y Southern).

Debido a que las arcillas usadas para obtener nanocompuestos son, en general, incompatibles con los polímeros, éstas son modificadas químicamente antes de su incorporación a la matriz polimérica. La extrusión reactiva es el método utilizado para mezclar polímeros o dispersar una carga en una matriz polimérica al mismo tiempo que se llevan al cabo reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros y/o monómeros polimerizables. Debido a que no es posible hacer reaccionar materiales poliméricos con viscosidades elevadas en reactores químicos convencionales, se utilizan los extrusores que ofrecen características ventajosas en este tipo de procesos como el control de temperaturas, excelente distribución y dispersión de la mezcla, control sobre el tiempo de residencia, reacción bajo presión, proceso continuo, etc. Hoy en día se han preparado nanocompuestos con casi todos las resinas termoplásticas y termofijas de ingeniería y de alto volumen de producción.

El nanocompuesto del presente estudio es una mezcla de dos polímeros (PET y PEN) usando diferentes condiciones de procesamiento (primera parte del trabajo). Para la segunda parte se prepararon mezclas polímero-arcilla montmorillonita además de dos agentes compatibilizadores (pentaeritritol y anhídrido maleico). La cantidad y naturaleza de los componentes, aparte de algunos otros que se forman durante el procesado (como el copolímero PET-PEN formado por transesterificación), nos dan una idea de lo complejo que pueden llegar a ser estos sistemas.

Si ya es difícil predecir las propiedades reológicas para un polímero puro, la predicción de las propiedades reológicas de un material más complejo como lo es un nanocompuesto se vuelve a veces imposible y por esta razón es imprescindible un estudio reológico que nos permita conocer la naturaleza del material, esto es, saber si estamos ante un fluido newtoniano, un plástico de Bingham, un fluido adelgazante al corte, etc. Esta información es de gran utilidad para establecer condiciones óptimas de procesamiento.

En el estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son estas propiedades las que gobiernan el comportamiento del flujo cuando los plásticos son procesados. En general, la reología estudia la deformación de un material

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

cuando se le aplica una fuerza o viceversa, esto es, los esfuerzos que se presentan en el material al aplicarle una deformación. Por ejemplo, a fin de optimizar el diseño de un extrusor, se debe conocer la viscosidad como función de la temperatura y la rapidez de corte. En moldeo por inyección, la misma información es necesaria a fin de diseñar el molde de tal forma que el fundido lo llene completamente.

## CAPÍTULO 2. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

---

### **2.1. Compuestos poliméricos (CP)**

Desde los años cincuenta se han venido desarrollando materiales llamados compuestos poliméricos (CP) para aplicaciones estructurales. Inicialmente los CP se usaron en la industria aeronáutica y del espacio.

En la actualidad, se desarrollan nuevos materiales compuestos a partir de nuevas matrices y refuerzos para obtener altos desempeños mecánicos.

La idea de incorporar materiales inorgánicos como refuerzos en matrices poliméricas surge debido a que los primeros presentan una alta estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas y altos módulos elásticos, pero son muy frágiles; mientras que, los polímeros tienen propiedades elásticas. Es difícil encontrar un material que presente ambas características, esto es, alta resistencia mecánica para soportar grandes cargas y una alta dureza para absorber una gran cantidad de energía en la fractura.

Los materiales inorgánicos son usados en forma de polvo fino para incorporarse a una matriz polimérica como carga o agentes de refuerzo. En forma de carga se usan para limitar la cantidad de polímero usado para formar piezas estructurales. En cambio los polímeros reforzados con minerales muestran un aumento de sus propiedades mecánicas. Las características del agente de refuerzo, que juega un papel importante en el mejoramiento de propiedades del producto final, son el tamaño de partícula, composición química y estructura de la superficie de la partícula, morfología, y adhesión entre la partícula y el polímero.

El simple mezclado mecánico de un polímero con un material inorgánico en forma de polvo fino da como resultado un material frágil debido a la poca fuerza de adhesión entre el

mineral y la matriz polimérica, es decir, no existe un efecto de refuerzo en sí. Además la cantidad de mineral que se puede añadir al polímero está limitada por la posible degradación del polímero y la dificultad para procesarlo. La capacidad del mineral para actuar como agente de refuerzo está fuertemente determinada por el grado de dispersión del mineral en el polímero, que a su vez depende del tamaño de partícula. Sin embargo la naturaleza hidrofílica de las superficies de las partículas minerales impide que su dispersión sea homogénea dentro de la matriz polimérica pues tiende a formar aglomerados de partículas. Por lo tanto es necesario modificar con algún tratamiento al mineral para hacer su superficie hidrofóbica a fin de mejorar su compatibilidad con el polímero.

### **2.2. Nanocompuestos poliméricos (NCP)**

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que contienen partículas de tamaño nanométrico dispersas en una matriz polimérica que puede ser simple o multicomponente. Las nanopartículas pueden ser laminares (en forma de láminas), fibrilares, tubulares, esféricas, etc. Para lograr una buena dispersión en el fundido hidrofóbico, las nanopartículas se hacen reaccionar con compuestos orgánicos.

La investigación de estos materiales ha demostrado que la mayoría de los nanocompuestos tienen nuevas y mejores propiedades comparados con los micro y macro compuestos poliméricos<sup>3</sup>.

La mayoría de los NCP comerciales contienen entre 2 y 10 % en peso de arcilla orgánica. Esta pequeña cantidad de volumen de la fase de refuerzo le permite además a la resina ser procesada usando técnicas tradicionales así como también mantener un grado de claridad óptica, incluso con una cantidad de hasta 70% en peso de arcilla<sup>4</sup>. Actualmente hay un interés creciente en este tipo de materiales por las propiedades que presentan además de su ventaja económica frente a otros polímeros como los polímeros de ingeniería. Para darse una idea del gran potencial de estos materiales basta ver la cantidad creciente de artículos que se han publicado en la última década<sup>5</sup>.

### **2.3. Las arcillas como agentes de refuerzo en compuestos poliméricos**

Las arcillas son los minerales más abundantes y se pueden considerar como materia prima de bajo costo, además tienen alta resistencia mecánica, así como alta resistencia química. A finales de los años 80, los laboratorios de Toyota en conjunto con industrias Ube (un proveedor de resinas) produjeron un nuevo compuesto polimérico que consistía en nylon 6 intercalado con capas de montmorillonita, una arcilla de silicato en capas. La arcilla mejoró considerablemente las propiedades mecánicas del polímero con una pequeña cantidad (menos del 5% en peso) comparada con los refuerzos de fibra de vidrio o negro de humo (30% o más). El material resultante presentó buena estabilidad dimensional y resistencia térmica<sup>6</sup>.

El trabajo fue notable pues el compuesto fue creado trabajando en el nivel de escala nanométrica. Las partículas de arcilla tenían un espesor de tan sólo 10 ángstrom y estaban dispersas homogéneamente en la matriz polimérica.

### **2.4. Silicatos en capas (filosilicatos)**

La explosión de la investigación de nanocompuestos basados en silicatos en capas en la última década es un resultado de las mejoras observadas en estos materiales. Entre tales mejoras se pueden mencionar el aumento del módulo de impacto, fuerza de impacto, temperatura de distorsión por calor, propiedades de barrera a gases, reducción de la inflamabilidad, resistencia a la degradación por UV, etc.

Los silicatos en capas están compuestos de pequeñas capas de aluminatos y silicatos unidas y apiladas unas sobre otras de cierta forma. Se pueden describir como láminas individuales de 1 nanómetro de espesor y de decenas a cientos de nanómetros de largo. La distancia entre los planos de las capas se define como el plano basal. Cuando se mezclan partículas de silicatos con un fundido polimérico se pueden obtener tres tipos de estructura. La

## CAPÍTULO 2. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

primera es un compuesto polimérico convencional en el que las partículas de silicato están dispersas en la matriz polimérica conservando la distancia entre planos. En el segundo tipo de estructura, el espacio entre las placas aumenta para permitirle a las moléculas del polímero intercalarse entre las capas de silicato. Cuando esto ocurre, la distancia del plano basal se expande y las capas quedan separadas por una o unas pocas cadenas poliméricas, en este caso se dice que la estructura está intercalada. La tercera estructura es la llamada exfoliación, en donde las láminas o plaquetas individuales están dispersas en la matriz polimérica, la estructura en capas se pierde y el plano basal desaparece<sup>7</sup>. La figura 2.1 muestra esquemáticamente las tres configuraciones que se han encontrado en base a la técnica de difracción de polvos<sup>7</sup>.



Figura 2.1. Esquema de las tres posibles nanoestructuras para nanocompuestos a base de silicatos en capas.



## 2.5. Montmorillonita

El efecto de refuerzo de las nanopartículas está relacionado con su factor de forma,  $p$  (cociente de la longitud de la fibra o espesor de la plaqueta entre su diámetro) y con el tipo de interacción partícula-matriz. De los silicatos en capa, la montmorillonita es la arcilla más abundante en la naturaleza además de que es la que posee uno de los más altos factores de forma ( $>50$ ). Por esto es la arcilla más usada para preparar nanocompuestos.

La montmorillonita pertenece a la familia de los silicatos en capas 2:1. Su estructura cristalina está compuesta por capas que contienen dos tetraedros de silicio unidos a una lámina octaedral de hidróxido de aluminio o de magnesio (figura 2.2).

La sustitución isomórfica dentro de las capas genera cargas negativas que son normalmente balanceadas por cationes que se encuentran en el espacio interlaminar. En los silicatos en capas (filosilicatos) los cationes interlaminares son generalmente iones  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  hidratados. Los iones reaccionan con los surfactantes catiónicos incluyendo iones amonio primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, lo que resulta en una superficie organofílica del silicato que normalmente era hidrofílica. Los cationes orgánicos disminuyen la energía superficial del silicato haciendo posible la intercalación de diferentes polímeros debido al mejoramiento de la propiedad de adhesión con la matriz polimérica. Por esta razón las arcillas son tratadas con sales de amonio antes de su incorporación a la matriz polimérica.

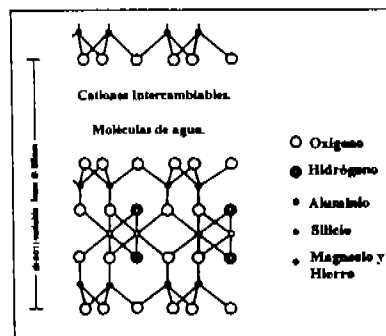


Figura 2.2. Estructura de la montmorillonita.

## **2.6. Métodos de preparación de los NCP**

Existen varios métodos de preparación de NCP<sup>7</sup>, entre los que destacan el método de intercalación de monómero, en donde la polimerización de un monómero ocurre en el espacio entre capas de la arcilla dando lugar a una expansión interlaminaar y finalmente capas de silicato se dispersan homogéneamente a nivel nanométrico al final de la polimerización. También existe el método de covulcanización en el que la resina es ligada a un oligómero el cual es vulcanizado por técnicas convencionales y al final se obtiene un elastómero, en el cual las capas de silicato están dispersas en la matriz termofija. Otro método es la polimerización en solución. La cual presenta el problema de lograr disolver la arcilla en el solvente de polimerización. El método utilizado en el presente trabajo fue el de intercalación en polímero fundido, el cual presenta la ventaja de que se utilizan técnicas de procesamiento convencionales para polímeros fundidos además de que se trabaja con una resina polimérica previamente preparada que puede ser un plástico de alto volumen de consumo y se evitan los problemas de tener que polimerizar a partir de un monómero u oligómero. La arcilla tiene que ser modificada para compatibilizarse con la matriz polimérica. El grado de dispersión de la resina se logra en el extrusor variando las condiciones de proceso; para lo cual, la velocidad y el tipo de husillo juegan un papel preponderante. Se debe buscar una velocidad óptima para obtener un buen mezclado sin degradar demasiado al polímero<sup>8</sup>.

## **2.7. Nanocompuestos PET-PEN arcilla montmorillonita**

Se han preparado nanocompuestos con casi todas las resinas termoplásticas y termofijas de ingeniería y de alto volumen de producción<sup>9</sup>. Para cada resina usada los resultados en propiedades son diferentes, por lo que el obtener mejores propiedades con una resina no quiere decir que se obtendrán los mismos resultados con otra resina; cada sistema es único y, debido a su complejidad, se requiere de un largo trabajo de investigación para conocer la dependencia de las propiedades de un nanocompuesto con los diferentes factores que las

## CAPÍTULO 2. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

modifican: tipo de resina, cantidad de nanomaterial, condiciones de preparación óptimas, etc.

La preparación de nanocompuestos con poliésteres presenta ventajas económicas respecto de otros polímeros más especializados, pues el PET y el PEN son polímeros de alto volumen de producción y de bajo costo.

El anhídrido maleico ha resultado ser un excelente compatibilizador para el sistema PET-SBR<sup>10</sup>, por lo cual se decidió usarlo en el sistema del presente trabajo.

## CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

---

En las últimas décadas los nanocompuestos poliméricos han cobrado una importancia enorme debido principalmente a que con una pequeña cantidad agregada a un polímero o mezcla de polímeros logra una mejora mas importante que con cantidades mucho mayores de cargas convencionales como el negro de humo y la sílica<sup>11</sup>. Sin embargo en cuanto a estudios reológicos se refiere, aún no llegamos a comprender concluyentemente las causas y todavía menos, poder predecir comportamientos en situaciones de uso industrial.

En los últimos años se ha estudiado a fondo la reología de los nanocompuestos poliméricos sin que todavía existan explicaciones concluyentes sobre los fenómenos observados. Se esbozan algunas explicaciones en unos casos, y en otros no pasan de lo puramente descriptivo de los fenómenos, lo cual no es sino un reflejo de la complejidad de estos materiales.

Los estudios reológicos de PET-nanocompuestos son escasos pero estos sistemas muestran propiedades interesantes. En el intervalo de bajas frecuencias, la mezcla con nanocompuestos muestra un comportamiento más elástico que el PET puro. Al parecer se forman estructuras en forma de redes por las interacciones polímero-arcilla. Estas estructuras se colapsan por la fuerza del flujo de corte, y después de esta etapa, el estado fundido se vuelve isotrópico y homogéneo.

### Reología

Krishnamoorti et al<sup>12</sup> reportan un aumento de la viscosidad de corte con respecto al contenido de arcilla para nanocompuestos de poli(óxido de etileno)-montmorillonita. A bajas concentraciones de arcilla (2 y 5%), el módulo elástico aumenta a bajas frecuencias, lo cual sugiere que la relajación de esfuerzos de estos híbridos polímero-arcilla está restringida por la presencia de nanopartículas. Esto es un indicio de una transición de un comportamiento de líquido a uno de sólido.

Yangchuan<sup>13</sup> investigó la morfología de nanocompuestos PET-arcilla y demostró que las moléculas de PET interaccionan fuertemente con la arcilla introduciéndose en el espacio interlaminar y aumentando la distancia entre capas de arcilla. En cuanto a propiedades mecánicas, se observa un aumento de casi tres veces el módulo del nanocompuesto con respecto al PET puro, esta mejora en propiedades mecánicas es atribuida a la fuerte interacción polímero-arcilla. La morfología de los nanocompuestos se estudió con microscopía electrónica de transmisión y con rayos X. La interacción polímero-arcilla, según cree el autor, esta directamente relacionada con el espacio entre capas de arcilla determinado por las técnicas mencionadas.

Schmidt et al<sup>14</sup> reportan la aparición de una estructura de polímero-arcilla inducida por flujo en soluciones de nanocompuestos poliméricos diluidas (>90% agua). En dicha estructura las cadenas poliméricas se encuentran en un equilibrio dinámico de absorción-desorción con las partículas de arcilla. Esta estructura de red es altamente elástica, ya que al cesar el flujo de corte la recuperación es inmediata. En pruebas de relajación de esfuerzos encuentran dos tiempos de relajamiento significativos atribuidos al sistema polímero-arcilla y al polímero en sí. La estructura fue detectada por la técnica de dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS).

Krishnamoorti et al<sup>15</sup> reportan la respuesta en pruebas de corte para nanocompuestos de montmorillonita hasta el 9.5% en peso con un copolímero de poliestireno-poliisopreno. Para todas las mezclas con arcilla la viscosidad de corte es superior a la del copolímero sin arcilla además de que la zona newtoniana desaparece en el intervalo de rapidez de corte estudiado. Se reporta además que las partículas de arcilla se alinean en la dirección del flujo, esto también fue demostrado por Schmidt et al<sup>16</sup> por la técnica de microscopía electrónica de transmisión y por difracción de rayos X.

Chung Su-Chui et al<sup>17</sup> reportan, para nanocompuestos de PET, una estructura de red identificada a partir de gráficas Cole-Cole. Esta estructura se colapsa al incrementarse la fuerza de corte y una vez colapsada el estado del material se vuelve isotrópico y

homogéneo. Otro fenómeno interesante reportado en esta referencia es la disminución de la viscosidad compleja conforme al contenido de arcilla. La forma de las curvas de viscosidad de los nanocompuestos son similares a las de PET puro, pero los valores de viscosidad son ligeramente menores en el intervalo de frecuencia medido. La disminución de la viscosidad del nanocompuesto implica una mayor facilidad en el procesamiento del fundido en una amplia gama de operaciones como la extrusión y el moldeo por inyección. Sin embargo, aún no está claro cuál es el mecanismo responsable de la disminución de la viscosidad. Se han propuesto dos explicaciones. Una es el deslizamiento entre la matriz polimérica y las nanopartículas; la otra es la degradación de la matriz polimérica debido a los altos esfuerzos de corte generados durante la preparación del nanocompuesto en estado fundido. Las nanopartículas de sílica actúan como lubricantes, esto se apoya en la evidencia de bajo coeficiente de fricción de las nanopartículas además de que su superficie es suave y no porosa. La otra posibilidad, el decremento del peso molecular de la matriz polimérica necesita un análisis más sistemático, lo cual es uno de los objetivos del presente trabajo.

Utracki y Lyngaae-Jorgensen<sup>18</sup> estudiaron el comportamiento dinámico de nanocompuestos basados en poli-(ε-caprolactama)-montmorillonita, encontraron que la viscosidad dinámica aumenta con el contenido de arcilla. También reportan un efecto que llaman “esfuerzo de cedencia aparente”, ya que las curvas de la viscosidad dinámica se desvían de la zona terminal de viscosidad constante a bajas frecuencias típica del comportamiento viscoelástico lineal, los autores asocian este efecto a una estructura tridimensional.

Zhang y Archer<sup>19</sup> estudiaron nanocompuestos de óxido de etileno con nanopartículas de sílica. Ellos reportan un efecto de desviación del comportamiento tipo Maxwell para el módulo elástico, en donde casi desaparece la dependencia con la frecuencia. El valor del módulo elástico también presenta un aumento con respecto al polímero puro. Se encontraron dos respuestas diferentes en la dinámica de relajación, una relajación rápida asociada a las moléculas de polímero y una relajación lenta asociada a la estructura de las nanopartículas con escalas de tiempo mucho mayores. Como las nanopartículas de sílica están físicamente unidas con las moléculas poliméricas absorbidas, la estructura formada es una estructura temporal. En una escala de tiempo grande, la relajación de esta estructura ocurre cuando las moléculas poliméricas inmovilizadas que conectan a las partículas de

silica se liberan al disociarse de las partículas de silica o al desenredarse de otras moléculas poliméricas inmovilizadas.

Estos resultados sugieren que la influencia de las nanopartículas de silica es mucho mayor en la dinámica de relajación de esfuerzos (bajas frecuencias) que su influencia en la zona asintótica del módulo elástico (altas frecuencias). La explicación a estos fenómenos está en la formación de agregados de partículas. Estos agregados afectan la viscoelasticidad de los nanocompuestos de diversas maneras. En primer lugar, las interacciones partícula-partícula se incrementan por la cercanía de las partículas al formar agregados. Las interacciones entre partículas alejadas entre sí pueden darse cuando el polímero se absorbe en las partículas y sirve como un puente aumentando la conectividad entre partículas, esto a su vez, limita la movilidad de la cadena polimérica, estas interacciones polímero-partícula son más fuertes cuando intervienen partículas floculadas que para partículas perfectamente aisladas en la matriz polimérica. La cinética de intercambio en la superficie del polímero (absorción / desorción) establece la escala de tiempo en la cual se observa el comportamiento de sólido elástico en estos sistemas.

Khrisnamoorti y Giannelis<sup>20</sup> reportan un aumento del módulo elástico para altas concentraciones de arcilla (hasta 10%) en una mezcla de poli( $\epsilon$ -caprolactama) y nylon 6. Los extremos de la cadena polimérica en este nanocompuesto están unidos a la superficie de las laminillas de montmorillonita. También reportan un cambio de pendiente terminal en  $G'$  que se va haciendo más notable con la consecuente desviación de la ley de potencia al aumentar el porcentaje de arcilla en las mezclas. Este comportamiento se asemeja al que presentaría un sólido bajo las mismas condiciones de prueba. Si se aplica un precorte, la magnitud del módulo disminuye, lo cual implica que las interacciones débiles son destruidas por el flujo.

Este comportamiento semejante al de un sólido ha sido observado también en compuestos poliméricos convencionales en los cuales existen fuertes interacciones entre el polímero y el material de refuerzo, las cuales se atribuyen a la presencia de fenómenos de cedencia en estos sistemas. El flujo de corte oscilatorio de gran amplitud puede modificar

de forma significativa la respuesta viscoelástica lineal, al inducir un arreglo mesoscópico de las capas de silicato.

El comportamiento reológico terminal a bajas frecuencias también ha sido observado en copolímeros ordenados en bloque y en cristales líquidos poliméricos esmécticos<sup>21,22</sup>.

Lim y Park<sup>23</sup> demostraron que ambos módulos, el de almacenamiento y el de pérdida, aumentan conforme al contenido de arcilla. El contenido de arcilla también afecta la dependencia de los módulos de almacenamiento y de pérdida con la frecuencia, es decir, el comportamiento reológico se asemeja al de un sólido elástico. Este comportamiento está fuertemente asociado a la interacción polímero-arcilla ya que el efecto desaparece para el polímero puro y polímero-arcilla sin compatibilizador. La morfología también juega un papel preponderante pues los nanocompuestos cuyos módulos muestran un mayor aumento son los que contienen arcilla exfoliada. De hecho, los autores afirman que el comportamiento de los nanocompuestos con arcilla sin exfoliar son los mismos que los de un compuesto polimérico convencional. Esto lo explican argumentando que el área interfacial de contacto de las nanopartículas exfoliadas aumenta 10 veces con respecto a las nanopartículas intercaladas, lo cual da origen a una fuerte interacción polímero-arcilla y a complicadas estructuras tridimensionales pues las laminillas de arcilla están orientadas al azar en la matriz polimérica. Esta estructura se destruye con flujo oscilatorio de gran amplitud ( $\gamma=120\%$ ) para el nanocompuesto con nanopartículas intercaladas, esto es, el módulo de almacenamiento disminuye después de la aplicación del flujo. Para el nanocompuesto con nanopartículas exfoliadas, la disminución del módulo solo es ligeramente notoria a altas frecuencias, lo cual indica que la estructura formada a partir de las nanopartículas exfoliadas y la matriz polimérica no se destruye al aplicar un flujo que tiende a alinear las partículas y las cadenas poliméricas. Los autores sugieren que, debido al elevado factor de forma de las nanopartículas, éstas forman una estructura tridimensional de red que es más compleja a medida que aumenta la cantidad de arcilla. Dicha estructura no puede ser completamente destruida al aplicar un flujo en la muestra.



Fornes et al<sup>24</sup> demostraron que la regla de Cox-Merz, la cual dice que la viscosidad compleja es igual a la viscosidad de corte  $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$  cuando  $\omega = \dot{\gamma}$ , se cumple para Nylon 6 puro pero falla para sus nanocompuestos. También reportaron datos de experimentos oscilatorios y se observaron comportamientos no newtonianos similares a los de un sólido elástico (pérdida de la dependencia del módulo con la frecuencia). Según los autores, este comportamiento está relacionado con el grado de exfoliación de las nanopartículas, ya que una mayor exfoliación implica un mayor número de interacciones polímero-partícula. También observaron menores viscosidades de los nanocompuestos con respecto a los polímeros puros en experimentos de reometría capilar, lo cual atribuyen a tres factores: un alineamiento de las nanopartículas con respecto a la dirección del flujo, menor tamaño de partículas y degradación de la matriz polimérica. Sus resultados sugieren que el procesamiento juega un papel importante en la formación de nanocompuestos exfoliados.

Gelfer et al<sup>25</sup> demostraron que en pruebas por arriba de la temperatura de fusión para nanocompuestos de copolímero poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), poli(etileno-ácido metacrílico) (EMA) con montmorillonita, se observa no solamente un aumento en  $G'$ ,  $G''$  y viscosidad de corte al aumentar la concentración de nanopartículas, sino que también las formas de las curvas cambian en forma notable, lo cual se atribuye a un entrecruzamiento físico del polímero con las arcillas modificadas. Las moléculas del polímero pueden adquirir configuraciones estrechas que les permiten ser absorbidas a las superficies de las nanopartículas. El movimiento relativo de las moléculas del polímero es retardado debido a la inmovilización que sufren dichas moléculas al quedar "atrapadas" entre las superficies de las nanopartículas. La cinética de absorción-desorción establece la escala de tiempo en la cual se observa el comportamiento similar a un sólido elástico en estos sistemas. Comportamientos similares se han observado en sistemas como copolímeros en bloque y cristales líquidos poliméricos.

En reometría capilar Liang<sup>26</sup> reporta un aumento en la viscosidad para todas las concentraciones de carbonato de calcio de tamaño nanométrico en una matriz polimérica de

copolímero (ABS) y encuentra que el sistema cumple con la ecuación de Arrhenius para la dependencia de la viscosidad con la temperatura.

Cho y Paul<sup>27</sup> reportan una disminución de la viscosidad para nanocompuestos Nylon 6 con montmorillonita con respecto al nylon 6 puro. Atribuyen el efecto a dos posibles mecanismos: uno es el deslizamiento entre la matriz polimérica y las nanopartículas que tienen forma de laminillas y bajo coeficiente de fricción. La otra posibilidad es la degradación del Nylon 6 en presencia de arcilla. Estos resultados son opuestos a lo que cabría esperar con experiencia en los compuestos poliméricos con cargas convencionales en donde la viscosidad aumenta con la concentración del agente de refuerzo e incluso puede presentar un valor de cedencia.

Las condiciones de proceso también juegan un papel fundamental en las propiedades finales de un nanocompuesto polimérico. Dennis et al<sup>8</sup> demostraron que el grado de deslaminación y dispersión de las nanopartículas de montmorillonita en poliamida 6 está fuertemente determinado por el tipo de extrusor, el tiempo de residencia, así como del tipo de husillo y su configuración. Aparentemente la intensidad del esfuerzo de corte que sufre el polímero durante la extrusión tiene un máximo después del cual, la deslaminación y dispersión de la arcilla disminuyen.

Para la mezcla PET-PEN Lee<sup>28</sup> encontró una discrepancia en la viscosidad compleja para una mezcla PET-PEN. La viscosidad aumenta conforme al contenido de PEN, lo cual era lo esperado, pero el punto para 50% en peso de PEN en la mezcla cae drásticamente incluso por debajo de la viscosidad del PET puro. El efecto se atribuye al grado de aleatoriedad del copolímero formado, con lo cual demostraron que también la conformación de bloques del copolímero formado por transesterificación tiene influencia en las propiedades reológicas finales de la mezcla.

Tharmapuran y Jabarin<sup>29</sup> Estudiaron la viscosidad del fundido de mezclas PET-PEN como función de la concentración y el tiempo de calentamiento durante el procesamiento. Encontraron que entre mas tiempo pase la mezcla a una temperatura durante el procesamiento

mas cae la viscosidad de la misma, además presentan una desviación negativa de la viscosidad con respecto a la regla de mezclado a 280°C para porcentajes de PEN menores a 40% en peso con un mínimo de viscosidad para la mezcla de 10% PEN, viscosidad que es menor incluso que la del PET puro, esta desviación la atribuyen a que el sistema es inmisible, pues cuando el sistema es miscible, según los autores, la desviación de la viscosidad siempre es positiva.

Becker et al<sup>30</sup>, también estudiaron la mezcla PET-PEN con diferentes grados de transesterificación y encuentra que la viscosidad presenta una desviación negativa de la regla de mezclado con un mínimo en 40% de PEN, atribuyen la baja viscosidad a la degradación térmica que sufre la mezcla durante el procesamiento y también a que el copolímero formado, no importando en que cantidad, tiene un empaquetamiento mucho más pobre de lo esperado, lo cual resulta en una baja viscosidad.

#### **Propiedades mecánicas.**

En cuanto a propiedades mecánicas, Ito et al<sup>31</sup> reportan que el módulo en tensión para películas de una mezcla PET-PEN decae con el contenido de PEN hasta una concentración de 40-60% en donde hay un mínimo y después de esa concentración el módulo sube hasta alcanzar el valor del módulo para PEN puro. En cambio la fuerza de tensión mostró un comportamiento diferente, esto es, aumenta con el contenido de PEN. Los autores esperaban que el módulo de tensión presentará el mismo comportamiento que la fuerza de tensión. La explicación de este comportamiento es que las moléculas de las mezclas que mostraron bajos módulos fueron las que mostraron un grado menor de cristalización inducida por esfuerzo. Las moléculas se alinearon parcialmente durante el esfuerzo generado en el extrusor pero hubo una relajación y por eso la baja cristalinidad que dio origen a bajos módulos.

En cuanto a nanocompuestos, es bien sabido que la adición de arcilla en bajas cantidades aumenta considerablemente las propiedades mecánicas, por citar algunos ejemplos, está el trabajo de Cho y Paul<sup>27</sup> que logran un aumento en el módulo de Young de más del doble con respecto al polímero puro para nanocompuestos de nylon 6 y montmorillonita en concentraciones de hasta 20% en peso.

Fornes et al<sup>24</sup>, logran un aumento similar en el módulo de Young, para el mismo sistema nylon 6-montmorillonita pero con cantidades mucho menores de arcilla (7% en peso), simplemente variando el peso molecular del nylon 6 además de una buena exfoliación de la arcilla.

Finalmente una buena revisión de propiedades mecánicas, la hacen Njuna y Pielichowsky<sup>32</sup>, en donde revisan una gran variedad de nanocompuestos con un aumento en propiedades mecánicas (principalmente módulo de Young), pero también con mejores propiedades de barrera a gases, propiedades térmicas, resistencia a permeación por moléculas pequeñas, etc. Con aplicaciones en la industria aeroespacial.

### **Modelos reológicos.**

Debido a la gran complejidad de los sistemas de nanocompuestos poliméricos, es muy difícil el modelamiento de las propiedades reológicas de estos sistemas que son heterogéneos y que presentan muchas peculiaridades durante el flujo en estado fundido, sobre todo por la interacción polímero arcilla. Sarvestani y Picu<sup>33</sup> han propuesto un modelo que hace algunas suposiciones, que no corresponden a un nanocompuesto real, pero que ha

modelado adecuadamente los fenómenos observados en la mayoría de los nanocompuestos, esto es, desaparición de la zona newtoniana sustituida por una segunda pendiente de ley de potencia y también en flujo oscilatorio el modelo predice la gradual pérdida de la dependencia del módulo elástico con la frecuencia a bajas frecuencias. El modelo es una combinación de la teoría de redes y el modelo de resorte y pesas. El modelo supone nanopartículas rígidas y esféricas bien dispersas en la matriz polimérica, cadenas poliméricas lineales y perfectamente desenrolladas de homopolímero y una fuerte interacción polímero-arcilla.

## CAPÍTULO 4. EXPERIMENTO

---

En este capítulo, se describen los materiales y el equipo usado para los experimentos, así como el tipo de pruebas reológicas usadas y la técnica de preparación de los nanocompuestos.

### 4.1. Materiales

- PET de la compañía Eastapack tiene una densidad de  $1.40 \text{ g/cm}^3$  y temperatura de fusión de  $262^\circ \text{ C}$ . Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $61.2^\circ \text{ C}$  y un peso molecular  $M_n$  de  $29700 \text{ g/mol}$ . El PET se secó a  $110^\circ \text{ C}$  por 12 horas para realizar las pruebas reológicas excepto en los casos donde se indique otro tratamiento. El procedimiento de secado ya había sido probado para evitar que la humedad afecte las pruebas reológicas<sup>10,34</sup>
- PEN Kalidar X-70 de la compañía DuPont tiene un punto de fusión de  $258^\circ \text{ C}$  y una  $T_g$  de  $112^\circ \text{ C}$ , peso molecular  $M_n$  de  $108700 \text{ g/mol}$  y una polidispersidad de 3.6.
- Anhídrido maleico grado analítico de Aldrich con temperatura de fusión de  $55^\circ \text{ C}$  y un segundo pico endotérmico a  $179^\circ \text{ C}$ .
- Pentaeritritol reactivo grado analítico de la compañía Aldrich con un punto de fusión de  $192.8^\circ \text{ C}$  y un segundo pico endotérmico a  $266^\circ \text{ C}$ .
- Arcilla montmorillonita grado polímero (no-intercalada), una arcilla purificada al 98% de montmorillonita de la compañía Nanocor, sin modificación química.
- Arcilla montmorillonita Cloisite® 15A de la compañía Southern Clay Co., una arcilla natural modificada con una sal de amonio cuaternaria (intercalada) para mejorar su compatibilidad con los polímeros. Esta arcilla tienen una densidad de

1.66 g/cm<sup>3</sup>, con una distancia interlaminar de 31.5 Angstroms y una capacidad de intercambio iónico de 125 meq/100 g.

Los reactivos se usaron sin ningún tratamiento especial y no se utilizaron aditivos antioxidantes durante la formulación de los materiales ni durante la medición de propiedades.

## **4.2. Equipo**

Las mezclas se prepararon usando dos extrusores; para arcilla no intercalada (Nanocor) se usó un extrusor de doble husillo co-rotatorio de la compañía Werner & Pfleiderer modelo ZSK30 con un L/D de 30/1 provisto de alimentador volumétrico de banda y tolva con atmósfera de nitrógeno para prevenir la absorción de humedad del polímero y la arcilla.

Para arcilla intercalada (Cloisite® 15A) se usó un extrusor Leiztritz A.G. Modelo LSM34 GL/GG de doble husillo co-rotatorio, con un diámetro de husillo de 34 mm.

Las propiedades reológicas fueron medidas usando un reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 1000-N de la marca TA Instruments (figura 4.1). Al no contar con geometría de cono y plato para altas temperaturas, la geometría usada fue platos paralelos de 25 mm de diámetro. El control de temperatura del reómetro se llevó a cabo por medio de un módulo de temperatura modelo ETM con un intervalo de temperatura -100 a 400° C.



Fig. 4.1. Reómetro AR1000-N de esfuerzo controlado.

En las pruebas de RMN-<sup>1</sup>H para transesterificación se usó un espectrómetro modelo Variant Unity Plus 300 con una disolución de cloroformo deuterado y ácido trifluoroacético (60:40) como disolvente para las mezclas PET-PEN.

La determinación de las pruebas mecánicas en tensión se realizó en una máquina de pruebas universal Instron modelo 1125 según las especificaciones del código ASTM 638 con una velocidad de deformación de 50 m/min.

Todas las mezclas fueron secadas a 110° C por 12 horas en un deshumidificador marca Pagani.

### ***4.3. Preparación de los nanocompuestos***

Los materiales se mezclaron por agitación mecánica previa a su introducción en un extrusor de doble husillo con las cantidades correspondientes a cada caso y para cada material: PET-PEN, PET-PEN-arcilla (intercalada y sin intercalar) y PEN-PEN-arcilla-aditivos.



Los polímeros fueron secados durante 12 horas a 110° C para todas las mezclas, a menos que se indique lo contrario. Las velocidades usadas en el extrusor fueron de 40, 50, 100 y 200 revoluciones por minuto (RPM) del husillo, con temperaturas de 270, 280 y 290° C.

### **4.4. Pruebas reológicas**

Para las pruebas reológicas se peletizaron los materiales obtenidos en el extrusor se secaron a las mismas condiciones que los polímeros vírgenes (110° C, 12 h) antes de realizar las mediciones reológicas.

#### **4.4.1. Pruebas de flujo de corte en estado estacionario**

En esta prueba se coloca el fundido polimérico entre los platos con una distancia entre plato y plato de 0.750 mm. Un plato gira a una velocidad constante y el otro plato está fijo. El fluido bajo prueba experimenta una deformación de tipo cortante y el equipo mide el torque necesario para mantener la velocidad angular del plato que gira. Después de unos cuantos segundos se alcanza el estado estacionario y en ese momento se mide el valor de la viscosidad.

La prueba de flujo de corte en estado estacionario se realizó en el intervalo de rapidez de deformación de 0.1 a 100 s<sup>-1</sup>. Se determinó un estado estacionario cuando el valor de el torque variaba en menos del 0.5% del valor anterior durante 5 segundos continuos. La geometría usada fue de platos paralelos con un diámetro de 25 mm para alta temperatura. Se realizaron 5 mediciones de viscosidad en estado estacionario por cada década de rapidez de corte.

#### 4.4.2. Pruebas de viscoelasticidad lineal

Se hicieron pruebas de viscoelasticidad lineal para estos materiales. Esto quiere decir que primero se determinó el intervalo lineal (intervalo en el cual los módulos de almacenamiento y de pérdida son independientes de la deformación) con una prueba de barrido de deformaciones y después se seleccionó un porcentaje de deformación dentro del intervalo lineal para hacer la prueba de barrido de frecuencias garantizando que se estaba dentro del intervalo lineal. Los porcentajes de deformaciones dependiendo de cada material están entre 3 y 15%. La geometría usada para esta prueba fue de platos paralelos para alta temperatura con un diámetro de 25 mm. En esta prueba uno de los platos está fijo y el otro plato se mueve oscilatoriamente a diferentes frecuencias con un porcentaje de deformación fijo (barrido de frecuencias) o viceversa (barrido de deformaciones).

##### 4.4.2.1. Prueba de barrido de deformación

Esta prueba se realiza para asegurar que el valor de los módulos no depende del porcentaje de deformación usado para realizar la prueba de barrido de frecuencias. Se hicieron barridos a dos frecuencias fijas 0.1 y 100 rad/s que corresponden a las frecuencias máxima y mínima de la prueba de barrido de frecuencias. Se observó que el intervalo lineal ( $G'$  y  $G''$  independientes del porcentaje de deformación) se va desplazando a la derecha conforme disminuye la frecuencia, como se muestra en la figura 4.2.

Para cada frecuencia,  $G''$  siempre tiene un valor mayor que  $G'$  (figuras 4.2 y 4.3). Los porcentajes de deformaciones seleccionados dependen de cada material variando entre 3 y 80%.

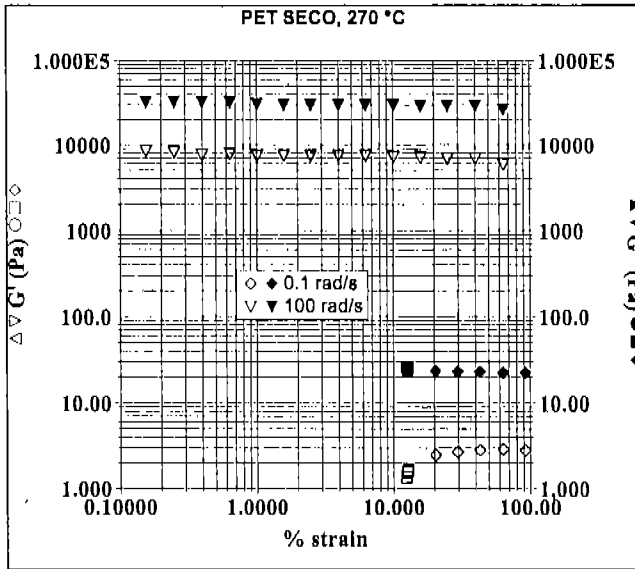


Figura 4.2. Prueba de barrido de deformaciones para determinar el intervalo lineal.

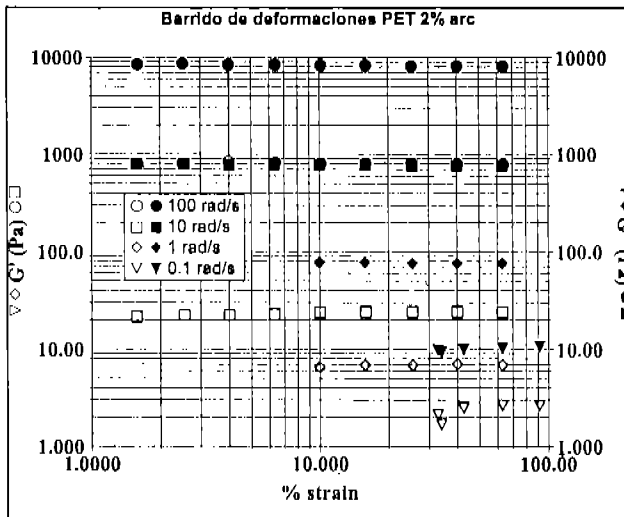


Figura 4.3. Barrido de deformaciones a diferentes frecuencias para una mezcla de PET con 2% de arcilla.

El desplazamiento hacia la región de mayores deformaciones del intervalo lineal es más evidente en la figura 4.3. Entre menor es la frecuencia de prueba el porcentaje de deformación mínimo del intervalo lineal se desplaza hacia la zona de altas deformaciones. Esto se debe a que a menor frecuencia la sensibilidad del reómetro es menor y tiene que aplicar un mayor porcentaje de deformación para obtener una lectura de los módulos. En el caso de la figura 4.3 el porcentaje de deformación seleccionado fue de 70%.

### 4.4.2.2. Prueba de barrido de frecuencias

Una vez determinado el intervalo lineal, se seleccionó un porcentaje de deformación que se encuentre dentro del intervalo lineal para las dos frecuencias, máxima y mínima, para realizar la prueba del barrido de frecuencias. Si no se encontrara un valor que esté dentro de los dos intervalos lineales se tendría que realizar la prueba de barrido de frecuencias por secciones variando el porcentaje de deformación para asegurar que estamos dentro del intervalo lineal. En esta prueba se determinaron las funciones módulo de almacenamiento dinámico  $G'$  y, módulo de pérdida dinámico  $G''$  a diferentes frecuencias. El intervalo de frecuencias seleccionado fue de 0.1 a 100 rad/s. En la sección de resultados experimentales se muestran gráficas de barrido de frecuencias y todas están hechas dentro del intervalo lineal.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

---

### **5.1. Propiedades de las materias primas**

Todas las pruebas reológicas fueron realizadas a 270° C excepto que se indique otra cosa. La geometría usada para todos los experimentos fue de platos paralelos de 25 mm con una distancia plato-plato de 750  $\mu\text{m}$ . Se probaron distancias menores pero era muy difícil el llenado del plato además de que se degradaba mucho más rápido la muestra. El diámetro de 25 mm era el menor con que se contaba y diámetros mayores causaban que se generaran esfuerzos fuera del límite registrado por el equipo.

#### **5.1.1. Pruebas de flujo de corte en estado estacionario**

En estas pruebas se estudió primero el efecto de la humedad sobre los polímeros vírgenes para determinar si era necesario el secado de las muestras previo a la medición reológica. Después se estudió el efecto de las condiciones de procesamiento sobre el polímero virgen PET, que es el componente que se usó en mayor cantidad en todas las mezclas.

##### **5.1.1.1. Efecto de la humedad**

A continuación se presentan los resultados para las materias primas en prueba de flujo de corte, estado estacionario en el intervalo de 0.1 a 100  $\text{s}^{-1}$  (figura 5.1). Aunque el reómetro es de esfuerzo controlado, tiene la opción de que, en la prueba de flujo en estado estacionario, se puede controlar la rapidez de deformación. Se prefirió esta opción por estar familiarizado con esta forma de realizar las mediciones y de presentar los datos<sup>34</sup>.

En esta prueba, el reómetro gira a una velocidad controlada y se mide el esfuerzo de corte a régimen permanente, es decir, cuando el valor del esfuerzo se mantiene constante por debajo de un cierto porcentaje de error durante, al menos, 10 segundos.

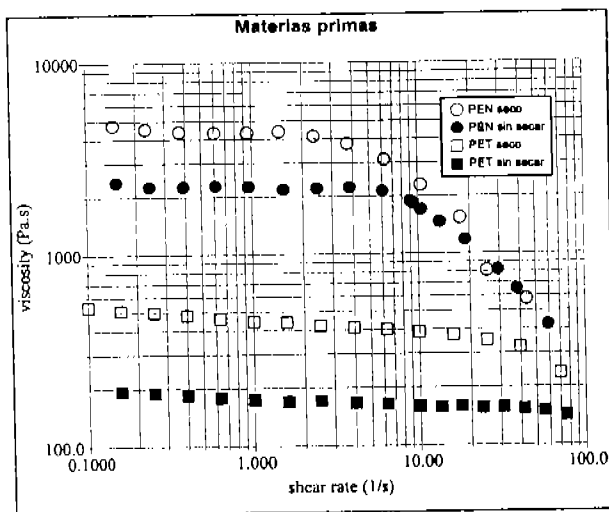


Figura 5.1. Gráfica de viscosidad para los polímeros vírgenes con y sin proceso de secado.

Se puede observar un cambio de pendiente drástico para el PEN seco a  $2 \text{ s}^{-1}$ , y a  $6 \text{ s}^{-1}$  para el PEN sin secar, la viscosidad sigue una clara tendencia de ley de potencia característica de los materiales pseudoplásticos. Para el PET seco el cambio de pendiente se da a aproximadamente  $12 \text{ s}^{-1}$ . Se puede observar también que el cambio de pendiente depende de la humedad desplazándose a la derecha para los materiales sin secar. Para ambos materiales la viscosidad del polímero seco es mayor que la del polímero sin secar, esto se debe a que en presencia de agua y temperatura estos polímeros sufren una reacción reversible hacia los reactivos, lo cual causa degradación con la consecuente disminución de la viscosidad. Por este motivo todas las mezclas se secan 12 h a  $110^\circ \text{ C}$  para eliminar la humedad.

No se pueden obtener datos a rapidez de corte mayor porque a rapidez de corte mayor a 200 el material es expulsado de la geometría debido a la velocidad radial, cuando esto sucede, en el aparato se puede observar una notable caída de el torque. Esto es una limitación de este tipo de geometrías. Para obtener datos a mayor rapidez de deformación al corte, se

utilizan otro tipo de reómetros como el capilar. En la literatura se han reportado datos para nanomateriales obtenidos por reometría capilar para rapidez de corte mayor a  $100 \text{ s}^{-1}$  (24,27).

### 5.1.1.2. Efecto del procesamiento sobre la viscosidad

La siguiente gráfica (figura 5.2) muestra el efecto de decremento de viscosidad que sufre el PET al ser procesado, esto es, pasar por el extrusor a las mismas condiciones que al procesar una mezcla. El procesamiento causa una disminución de la viscosidad debido a la degradación que sufre el polímero por los altos esfuerzos que se producen dentro del extrusor con la consecuente pérdida de peso molecular<sup>10</sup>. Por esta razón el material de comparación será el PET procesado.

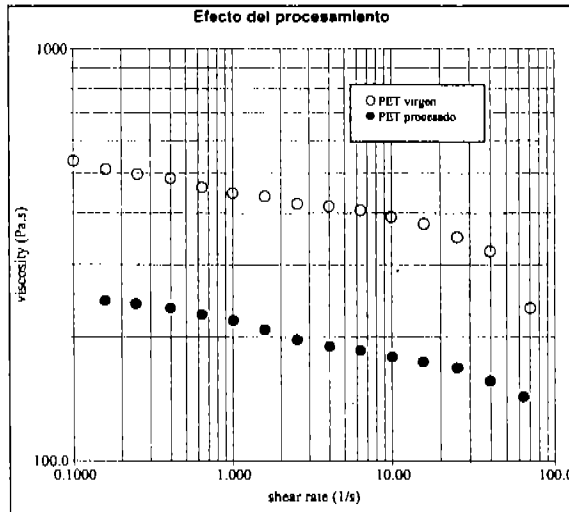


Figura 5.2. Viscosidad de PET procesado y sin procesar (virgen). Las condiciones del PET procesado son 270° C, 200 RPM.

5.1.2. Viscoelasticidad lineal

También se estudió la región de viscoelasticidad lineal para estos materiales. Se midieron las funciones reológicas módulo de almacenamiento dinámico  $G'$  y módulo de pérdida dinámico  $G''$  como función de la frecuencia angular a 270° C. Para encontrar la región de viscoelasticidad lineal primero se hicieron mediciones a diferentes porcentajes de deformación manteniendo la frecuencia fija. Se hacen al menos dos barridos de deformación a las frecuencias mínima y máxima a las que se van a realizar las pruebas de flujo oscilatorio, que en todos los casos son de 0.1 y 100 rad/s respectivamente. La figura 5.3 muestra una prueba de porcentaje de deformación para encontrar el intervalo lineal ( $G'$  y  $G''$  independientes del % de deformación). Todas las pruebas oscilatorias están hechas dentro del intervalo lineal.

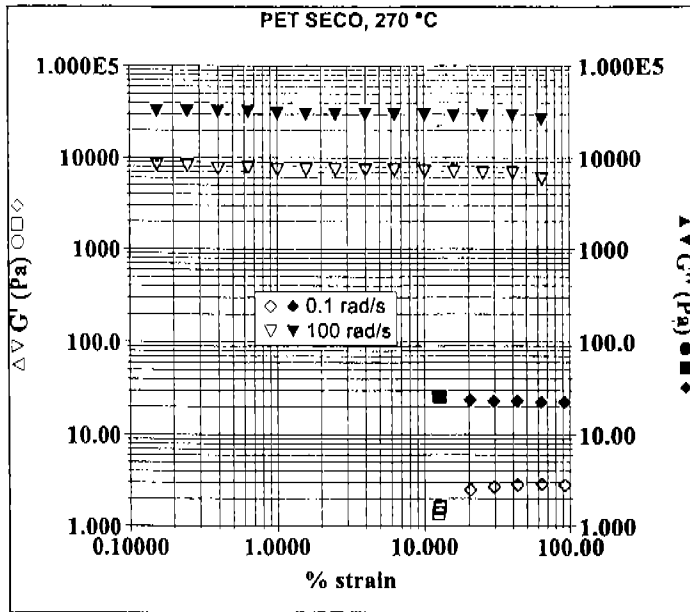


Figura 5.3. Prueba oscilatoria a diferentes porcentajes de deformación (% strain) para PET seco.



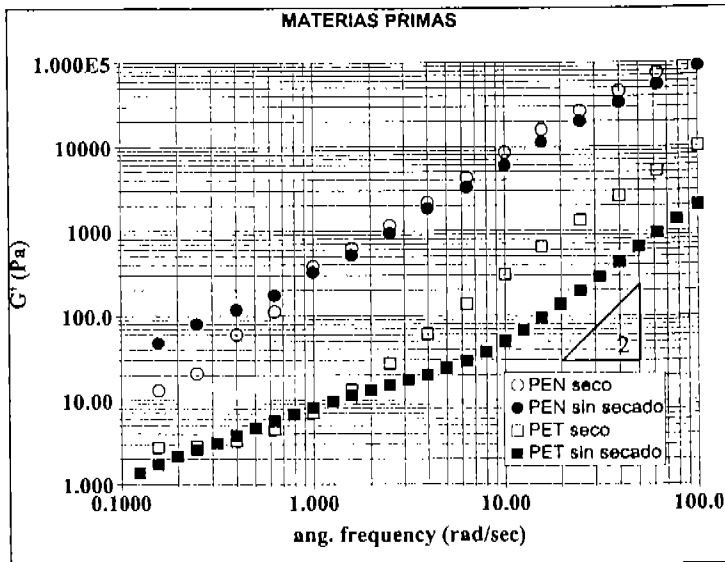


Figura 5.4. Módulo de almacenamiento para las materias primas.

En la gráfica de  $G'$  (figura 5.4) se nota la misma tendencia que para la viscosidad de corte. podemos observar que la curva de PET sin secar presenta un notable cambio de pendiente que posiblemente se debe al cambio en la distribución de pesos moleculares provocado por la degradación mientras que para el PET seco este cambio de pendiente no es tan drástico. La presencia de agua provoca que las cadenas poliméricas se segmenten generando menores pesos moleculares y, como consecuencia, mayor polidispersidad del PET. El modelo de Maxwell predice una pendiente igual a dos a bajas frecuencias.

También se presenta la gráfica para el módulo viscoso (figura 5.5) con los mismos materiales de la figura anterior. Para esta función todas las curvas presentan una pendiente de 1, y el orden de las curvas es el mismo que para la viscosidad de corte. Se puede observar que el PEN no es afectado tan drásticamente por el contenido de humedad, pues el valor de  $G''$  no cambia tanto como en el caso del PET. Es importante decir que las curvas de estos materiales no llegan a un punto de cruce de  $G'$  y  $G''$  dentro de este intervalo, sin embargo, como se observó que la curva de PEN ya estaba muy cerca del punto de cruce, se realizó la prueba para este material hasta 500 rad/s. El cruce del material PEN se da a 231

CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

rad/s y el tiempo de relajación correspondiente es 0.004 s (ver fig. 5.6). Para el PET no se logró ver el cruce en todo el intervalo de frecuencias evaluadas.

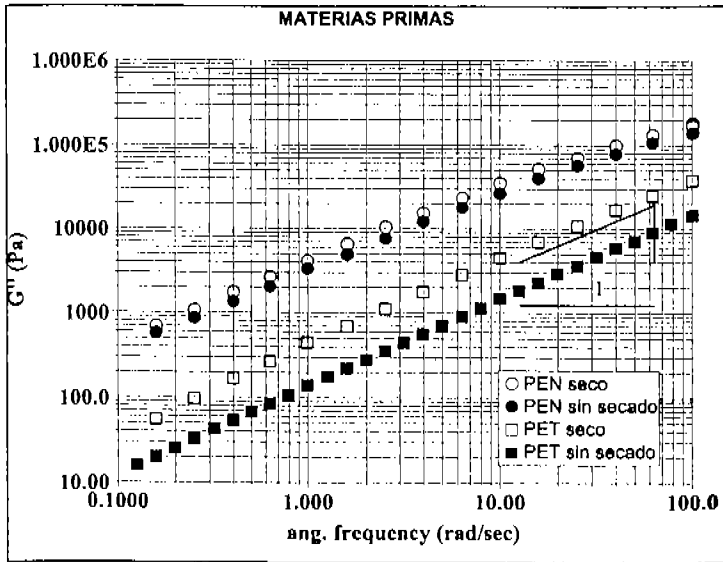


Figura 5.5. Módulo viscoso para las materias primas usadas en este estudio

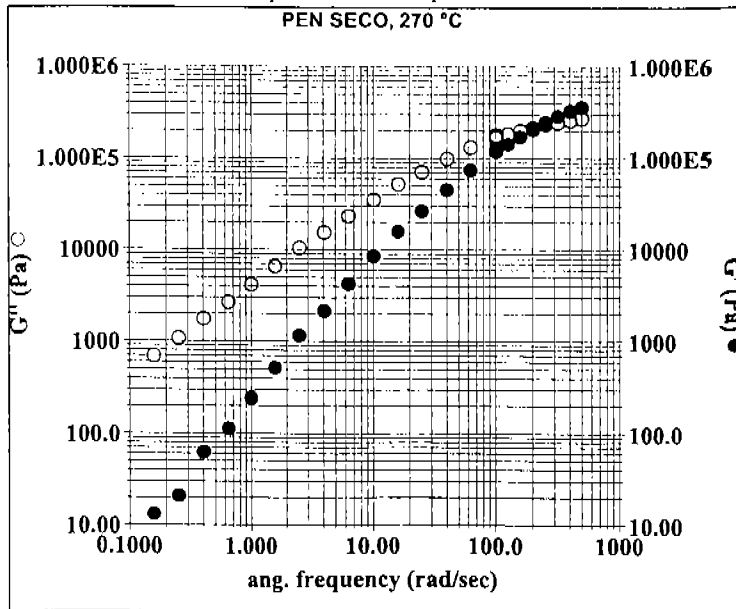


Figura 5.6. Prueba de flujo en modo oscilatorio para PEN seco, 270° C

## 5.2. Mezclas PET-PEN

Para la primera parte de este trabajo se estudiaron las mezclas PET-PEN variando el porcentaje de PEN. Debido a que PET y PEN son inmiscibles, una reacción de transesterificación se lleva a cabo en la interfase de los mismos produciendo un copoliéster, el cual actúa como compatibilizador entre las materias primas dando como resultado cierto grado de miscibilidad entre los componentes. Se ha encontrado que este proceso, al llevarse a cabo por extrusión, es afectado principalmente por la temperatura y tiempo de residencia en el equipo<sup>35</sup>. Se cree que las propiedades físicas finales de los productos hechos con la mezcla de estos dos poliésteres y el copoliéster que se forma en este proceso, dependen tanto del nivel de transesterificación como de la conformación del polímero formado al azar o en bloque. Es importante estudiar por separado a la mezcla PET-PEN para poder aislar las contribuciones de los polímeros y el copolímero formado a la reología del nanocompuesto final.

Para las industrias que producen botellas de PET para bebidas carbonatadas y productos que tienen que ser envasados en caliente, la mezcla de PET con PEN ha sido siempre atractiva porque el PEN tiene mejores propiedades mecánicas, de barrera a los gases y una mayor temperatura de transición vítrea (Tg). Sin embargo uno de los principales obstáculos para utilizarla comercialmente es el costo del PEN. Por lo tanto el balance costo / beneficio de estas mezclas deberá ser uno de los puntos más importantes a considerar en cualquier aplicación. Por la anterior razón, concentraciones mayores al 20% en peso de PEN en la mezcla se consideran económicamente inoperantes porque aumentan el precio de la mezcla PET-PEN más allá de un 40%. Otro obstáculo para la producción de mezclas PET-PEN es la viscosidad, ya que se ha encontrado que para promover la transesterificación las viscosidades de los polímeros deberán ser similares<sup>36</sup>. Disponer comercialmente de PET y PEN que tengan viscosidades en fundido similares es difícil, lo habitual es tener polímeros con muy diferentes viscosidades.

Por otro lado, en mezclas incompatibles es bien conocido que la utilización de agentes promotores de miscibilidad afectan fuertemente las propiedades mecánicas de mezclas de

polímeros. La concentración utilizada de estos agentes raramente excede porcentajes mayores a 2% debido a los problemas de procesamiento que se presentan y la tendencia a la disminución de propiedades por el efecto de la concentración del compatibilizador<sup>37</sup>. En mezclas de PET-PEN este efecto es aún mas complejo ya que, por ejemplo, se ha encontrado que se mejora la resistencia pero disminuye el módulo a tensión con ciertas relaciones de PET/PEN<sup>31</sup>. La posible relación entre la transesterificación y propiedades mecánicas no está bien entendido todavía debido a los múltiples factores que la afectan.

Por las anteriores razones, en este trabajo se presentan los resultados de propiedades mecánicas a tensión, transesterificación, pesos moleculares y propiedades reológicas de mezclas de PET con PEN que fueron fabricadas por extrusión a dos tiempos de residencia y tres temperaturas. La concentración de PEN en la mezclas fue de 0 a 20% en peso. Con las mezclas fueron fabricadas botellas de 460 ml de capacidad en una máquina de soplado (stretch blow molding) de un solo paso

### 5.2.1. Pruebas reológicas

Para el presente trabajo se estudiaron mezclas al 0, 5, 10, 15, y 20% de PEN con respecto al peso de PET a diferentes condiciones de procesamiento. La gráfica siguiente muestra las mezclas procesadas a una temperatura de 270° C y 50 RPM en el extrusor.

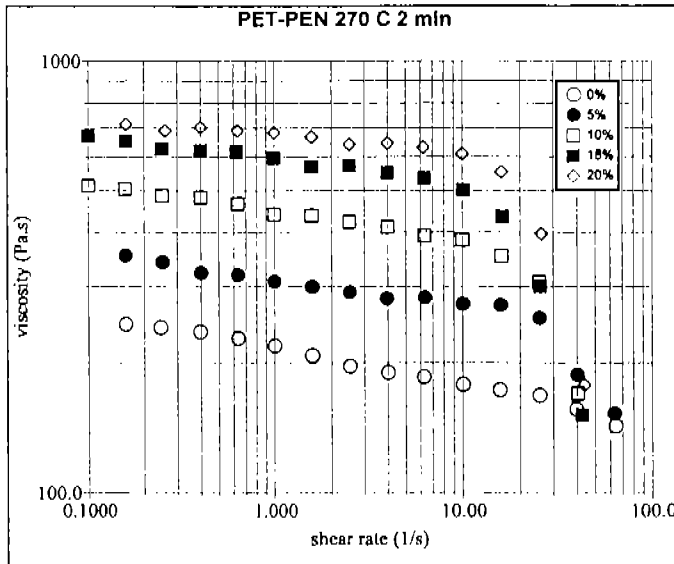


Figura 5.7. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 270° C, 50 RPM (2 minutos de tiempo de residencia aproximado)

La viscosidad de las mezclas para estas condiciones de procesamiento muestra un aumento conforme al porcentaje de PEN (figura 5.7). Es importante mencionar que esto concuerda con la gráfica del porcentaje de transesterificación para el sistema a estas condiciones de procesamiento (ver figura 5.8). Es predecible que la viscosidad aumente con el porcentaje de PEN, pues éste tiene casi por un orden de magnitud mayor viscosidad que el PET pero también hay que tomar en cuenta la reacción de copolimerización PET-PEN que forma un copolímero el cual, dependiendo de su peso molecular, estructura y configuración, también afectará la reología de estos materiales.

Otro efecto importante es el desplazamiento del cambio de pendiente hacia menor rapidez a medida que aumenta el contenido de PEN. Esto se explica porque el PEN al 100% presenta un cambio de pendiente a menor rapidez que el PET, por lo tanto el aumento en el

contenido de PEN se hace notar con el aumento de la viscosidad y el desplazamiento de la curva de flujo.

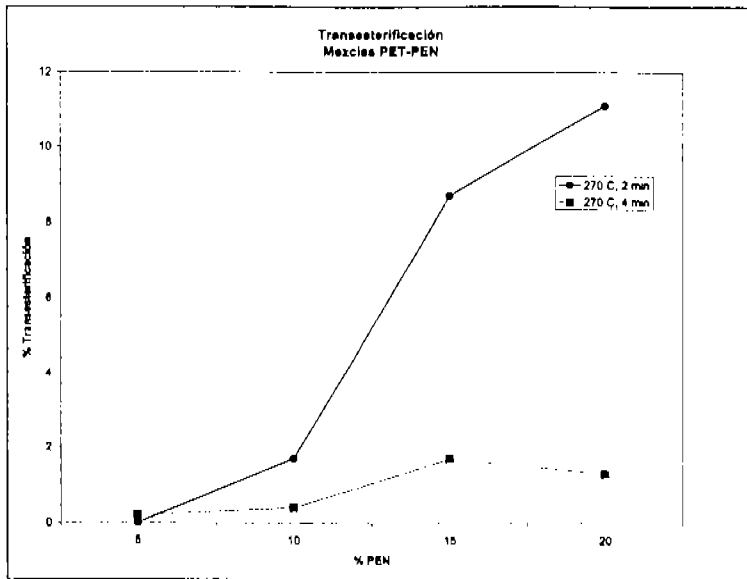


Figura 5.8. Porcentaje de transesterificación para el sistema PET-PEN.

La gráfica de transesterificación fue obtenida por la técnica de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H-RMN}$  (figura 5.8). El porcentaje de transesterificación muestra que hubo reacción entre PET y PEN para formar un copolímero, sin embargo, de la gráfica no se puede saber la distribución ni los pesos moleculares de este copolímero.

Las gráficas de transesterificación para 40 RPM (4 min), muestra que los porcentajes alcanzados a los dos minutos (50 RPM) no se logran cuando la mezcla se extrude a menor velocidad del husillo en el extrusor. Esto se atribuye a un rompimiento de cadenas (degradación) que sufrió el polímero por el tiempo de proceso en el extrusor<sup>10</sup>. Las curvas de viscosidad para 40 RPM se muestran en la figura 5.9.

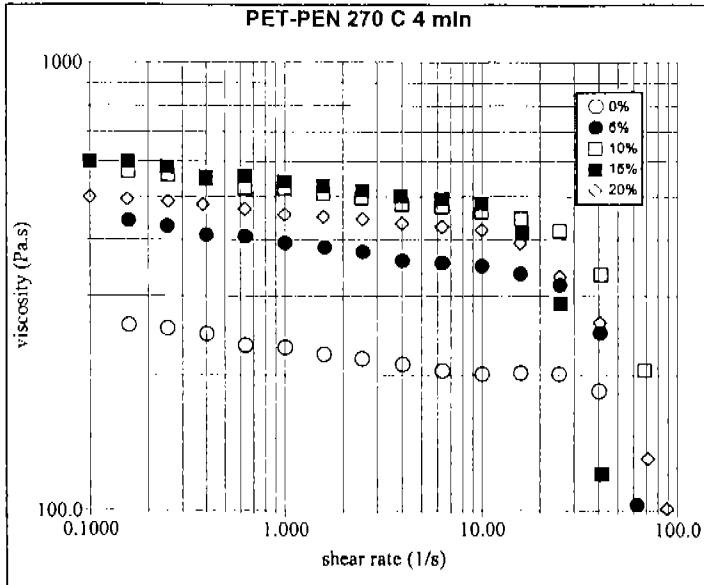


Figura 5.9. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 270° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor)

Aquí ya no se observa una tendencia clara del valor de viscosidad como fue con respecto al porcentaje de PEN. Las curvas de 10 y 20% están por debajo de la de 15% (figura 5.9). La curva de transesterificación muestra que también el porcentaje de transesterificación a 10 y 20% es menor que a 15%, lo cual indica que la formación del copolímero tiene una fuerte influencia sobre la viscosidad de las mezclas, y al menos para este caso el porcentaje de transesterificación está directamente relacionado con la viscosidad de la mezcla. La explicación a este efecto es que el copolímero probablemente tiene un mayor peso molecular que los polímeros puros por lo cual presenta una mayor viscosidad y esto se ve reflejado en la mezcla de 15% de PEN que presenta un máximo en el porcentaje de transesterificación y en la viscosidad.

El orden creciente de la viscosidad conforme al contenido de PEN tampoco se conserva para mezclas preparadas a 280° C (figuras 5.10 y 5.11), pero sí se cumple para mezclas preparadas a 290° C (figuras 5.12 y 5.13). Sin embargo, la simple presencia del copolímero

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

ya no es suficiente para explicar las gráficas a 280° C, pues como se verá más adelante (tabla 5.1), el porcentaje de transesterificación aumenta conforme al contenido de PEN pero no así la viscosidad. Probablemente el peso y la distribución de pesos moleculares que tenga el copolímero resultante sean la causa de este comportamiento errático. La curva de viscosidad de la mezcla a 10% de PEN cae por debajo de la de 5% para la mezcla preparada a 280°C y 2 min en el extrusor (50 rpm), y para la misma temperatura pero 4 min en el extrusor (40 rpm) la curva de 15% está por debajo de la de 10% y la curva para 5% esta por encima de las demas mezclas y solo es superada por la de 20% de PEN.



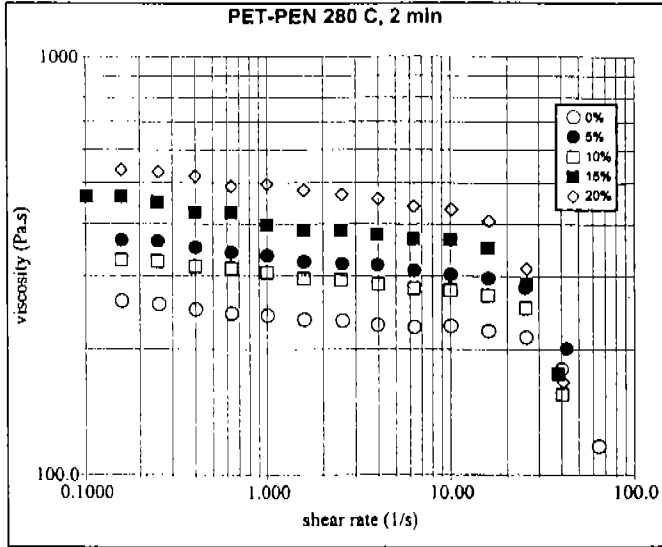


Figura 5.10. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 280° C, 50 RPM (2 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor)

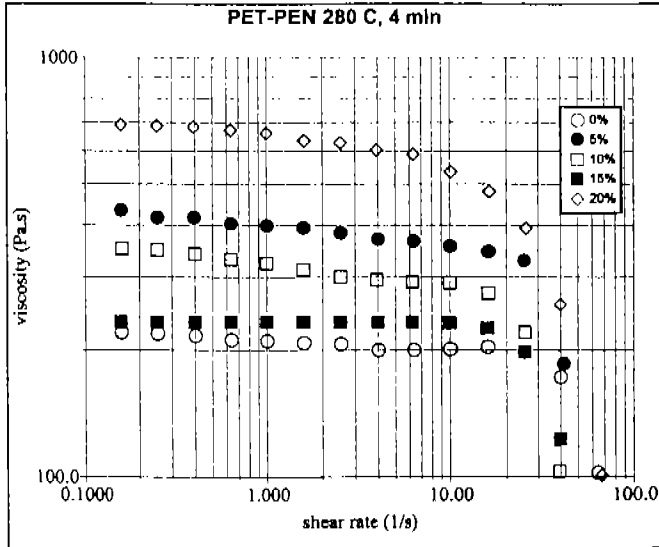


Figura 5.11. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 280° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor)

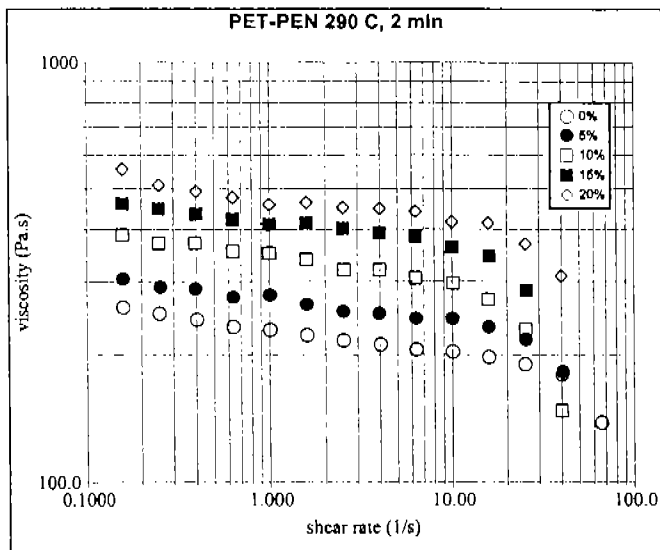


Figura 5.12. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 290° C, 50 RPM (2 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor)

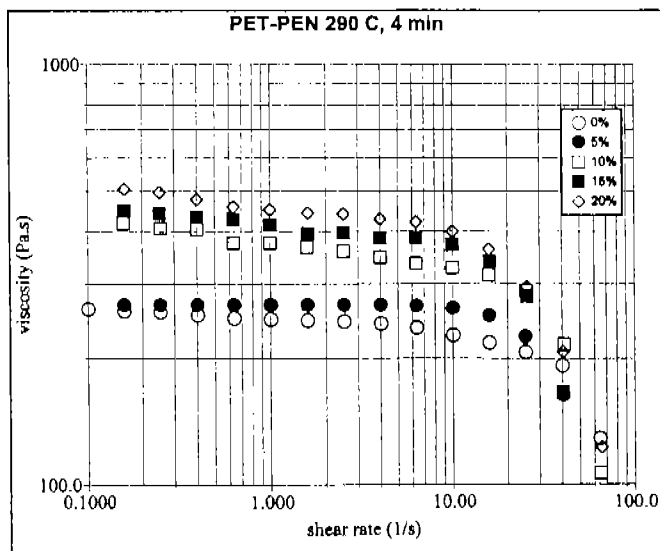


Figura 5.13. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 290° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor)

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los datos de viscoelasticidad lineal para mezclas PET-PEN a 280° C, 50 RPM, se muestran en la figura 5.14. Estas curvas muestran un cambio de pendiente a bajas frecuencias, este cambio de pendiente probablemente este asociado con las cadenas de polímero de bajo peso molecular, esta observación se ve reforzada con la curva de PET sin secado de la figura 5.4. Además son estos materiales los que ya no conservan una relación directa entre porcentaje de PEN y viscosidad de la mezcla. Por ejemplo, la gráfica de 20% es la que presenta mayor  $G'$ , pero por debajo de esta curva estás la de 10% y no la de 15%. Aquí podría tener influencia la presencia de un tercer componente formado al preparar la mezcla, es decir, un copolímero de PET-PEN.

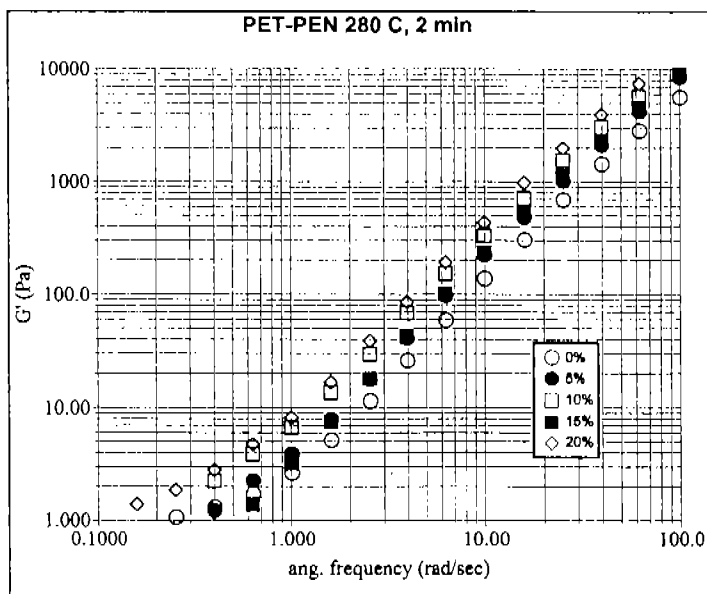


Figura 5.14. Prueba de flujo en modo oscilatorio. Efecto del contenido de PET sobre el módulo de almacenamiento para mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 270° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).

Siendo PET y PEN dos polímeros no miscibles, uno de los métodos para valorar la compatibilidad de ambos por el efecto del copolímero formado es el comportamiento de la mezcla en el estado fundido. Chuang et. al<sup>38</sup>, encontraron que en mezclas miscibles una grafica de  $G'$  vs.  $G''$  produce una curva maestra, es decir, todas las curvas se ajustan a una sola curva que es independiente de la composición y de la temperatura. Considerando este criterio, las figuras 5.15 a 5.20 muestran los resultados del sistema PET-PEN. La temperatura reportada es la temperatura a la cual fue producida la mezcla y todos los ensayos de las pruebas reológicas se llevaron a cabo a 270°C. Como se observa, los puntos de cada curva que representan mezclas de PET-PEN a diferentes composiciones caen en una misma curva, lo que indica miscibilidad de ellas. Es importante subrayar que, de acuerdo a los resultados, la miscibilidad no es dependiente del tiempo de residencia ya que todas las curvas representan mezclas compatibles (figuras 5.15 a 5.20). Aun más, esta compatibilidad tampoco es dependiente de la temperatura, al menos en este rango de temperaturas 270-290°C, ya que si sobreponemos todas las gráficas obtenemos una sola curva maestra (no mostrada). Estos resultados indican que la reacción de transesterificación se lleva a cabo a tiempos menores de dos minutos y que el copolímero formado afecta la reología de la mezcla en fundido, primordialmente a esfuerzos de corte más que a esfuerzos cíclicos<sup>38,30</sup>. Es notable que a bajas frecuencias las curvas muestren una dispersión. Es posible que esta dispersión se deba a las cadenas de polímero de bajo peso molecular. Si observamos las figuras 5.10 y 5.11, podemos notar que después del PET las curvas de 10% y de 15% respectivamente son las que presentan la mas baja viscosidad, lo cuál se debe probablemente a que son las mezclas que presentan mas cadenas con bajo peso molecular. La curva maestra Cole-Cole correspondiente a esas figura (figuras 5.17 y 5.18 respectivamente) muestra que son precisamente esas dos curvas las que presentan una mayor desviación a bajas frecuencias.

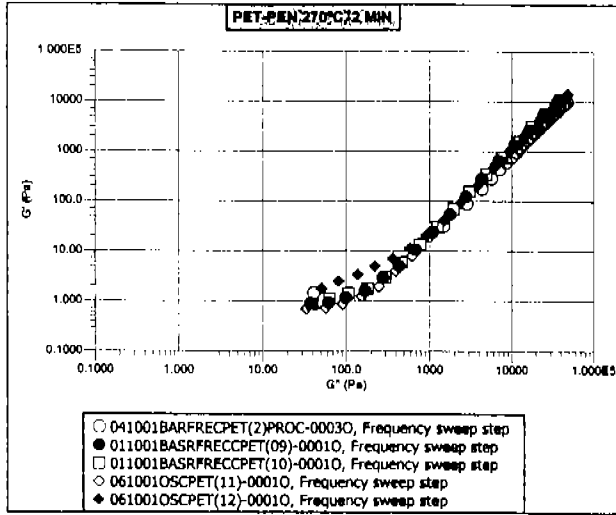


Figura 5.15. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 270° C y 2 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (2)-0%, (09)-5%, (10)- 10%, (11)-15%, (12)-20%.

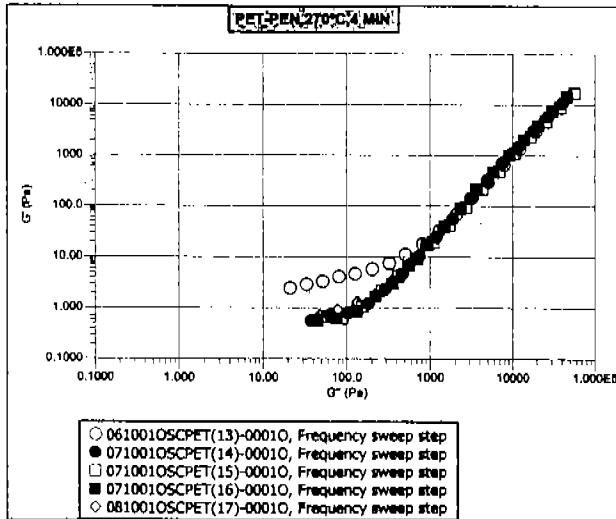


Figura 5.16. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 270° C y 4 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (13)-0%, (14)-5%, (15)- 10%, (16)-15%, (17)-20%.

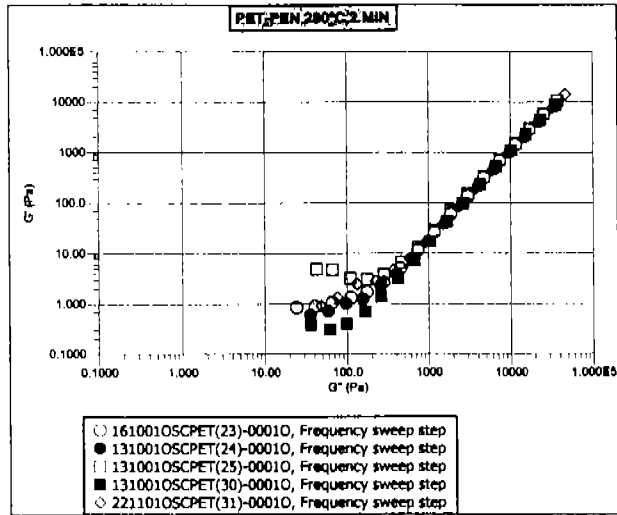


Figura 5.17. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 280° C y 2 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (23)-0%, (24)-5%, (25)- 10%, (30)-15%, (31)-20%.

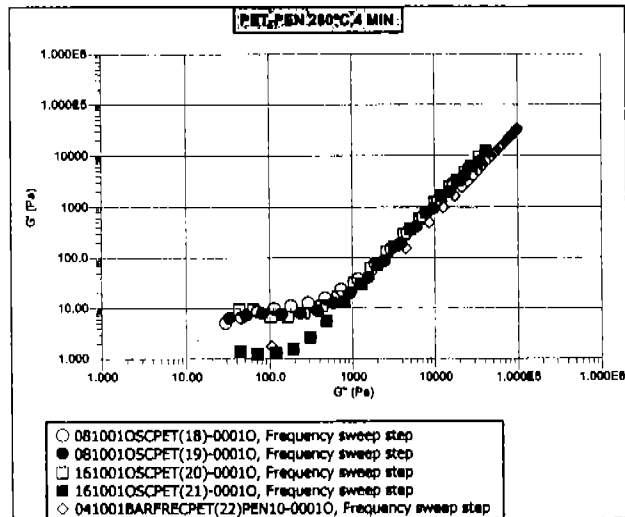


Figura 5.18. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 280°C y 4 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (18)-0%, (19)-5%, (20)- 10%, (21)-15%, (22)-20%.

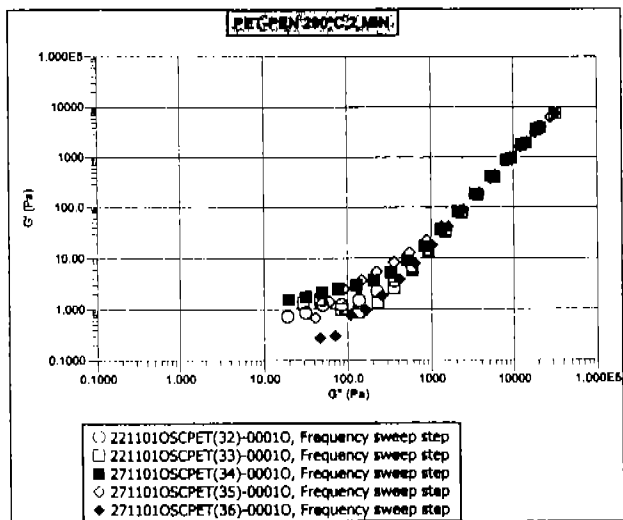


Figura 5.19. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 290°C y 2 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (32)-0%, (33)-5%, (34)- 10%, (35)-15%, (36)-20%.

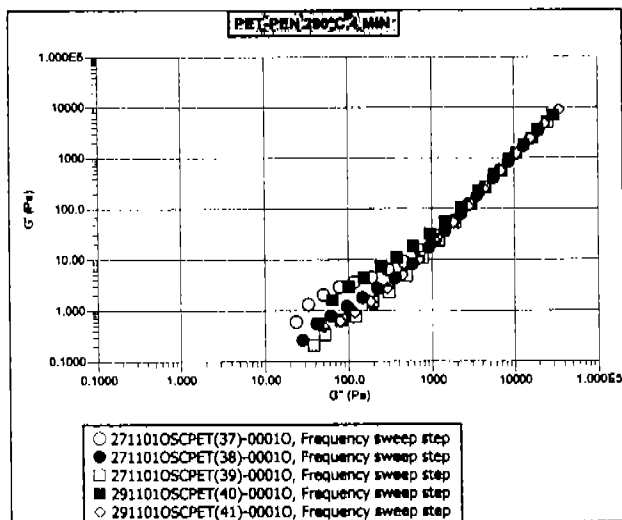


Figura 5.20. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 290°C y 4 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (37)-0%, (38)-5%, (39)- 10%, (40)-15%, (41)-20%.

En general todas las gráficas Cole-Cole (figuras 5.15 a 5.20) presentan dispersión a bajas frecuencias, aunque una posible explicación a esta dispersión es la presencia de cadenas poliméricas de bajo peso molecular, falta hacer más pruebas para ser concluyentes en la explicación de este fenómeno. Otra explicación es que los polímeros forman redes tridimensionales que son destruidas por flujo, esto es, la dispersión a bajas frecuencias evidencia la presencia de estructuras de red, estas estructuras desaparecen al aumentar la frecuencia, una vez que todas las estructuras se colapsan, el sistema se vuelve homogéneo y las curvas se traslapan<sup>17</sup>.

### 5.2.2. Pruebas mecánicas

Como elementos de comparación se presentan las pruebas mecánicas para las mismas mezclas presentadas en este trabajo. Para cada punto se realizaron cinco ensayos y se presentan únicamente los promedios.

Un alto porcentaje de transesterificación o un alto contenido de PEN no necesariamente significa que obtendremos mejores propiedades mecánicas. La figuras 5.21 y 5.22 muestran los resultados del módulo de Young para las diferentes mezclas. Para un tiempo de residencia aproximado de 2 minutos en el extrusor, la concentración de 15% de PEN en la mezcla presenta los mejores resultados para las tres temperaturas ensayadas, 270°C, 280°C y 290°C, con una mejora de ~ 2 veces el módulo del PET virgen (figura 5.21). Esta mejora en las propiedades mecánicas probablemente está relacionada con el peso molecular del copolímero formado. Un alto porcentaje de transesterificación indica que se formó más copolímero pero no nos dice nada de su peso molecular, si el peso molecular del copolímero es alto, tendrá una influencia positiva sobre las propiedades mecánicas de la mezcla final pues combinará la rigidez de la cadena de PEN con la mayor flexibilidad de la cadena de PET.



## CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para mezclas producidas con un tiempo de residencia de 4 minutos el mejor resultado mecánico se presentó con 15 % de contenido de PEN y temperatura de mezclado de 270°C (figura 5.22). El Módulo de Young presenta una mejora de 2.3 veces el módulo del PET virgen y 1.6 veces el módulo del PEN virgen (1900 MPa). Con este tiempo de residencia también la concentración de 20% de PEN en la mezcla da importantes mejoras. La obtención de mayores módulos que los de las materias primas refleja más estructuras cristalinas en la mezcla, lo que repercute, entre otras cosas, en mejores propiedades de barrera a los gases.

Las propiedades mecánicas se llevaron a cabo sobre las paredes de las botellas producidas con mezclas de PET-PEN, obtenidas por extrusión, en el sentido longitudinal de las mismas. Para poder hacer comparaciones la producción de botellas fue idéntica, es decir, con los mismos parámetros de procesamiento para todas las mezclas. La figura 5.23 muestra los resultados de las pruebas mecánicas a tensión de las botellas producidas con mezclas que se obtuvieron con 2 min de tiempo de residencia dentro del extrusor y tres diferentes temperaturas, 270°C, 280°C y 290°C. Se puede observar que la temperatura de procesamiento de la mezcla influye en la resistencia a la tensión de la botella. Se presenta una concentración de PEN de 15% a la cual la resistencia es la misma aproximadamente para las tres temperaturas ensayadas, aproximadamente 2.6 veces el valor de la resistencia original del PET y ~1.8 veces el valor de la resistencia del PEN. Además, se puede apreciar que para las concentraciones de 15 y 20% los resultados son similares y máximos, aunque la resistencia de la mezcla procesada a 270°C y 20% de PEN presenta una abrupta disminución llegando a tener un valor mínimo similar al valor de la resistencia del PEN, sólo 70 MPa.

La figura 5.24 muestra los resultados con 4 minutos de tiempo de residencia y las tres temperaturas ensayadas. Se puede notar claramente que la influencia del tiempo es mayor que a 2 minutos, aquí el valor máximo de resistencia se presenta con la mezcla procesada a 270°C y 15% de PEN. Esta mezcla produce botellas que tienen una resistencia de 3.6 veces el valor de la resistencia a la tensión del PET y 2.6 el valor de la resistencia del PEN.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

De los resultados anteriores podemos decir que la resistencia a la tensión de las botellas se ve afectada por la temperatura de procesamiento y tiempo de residencia en la obtención de la mezcla PET-PEN. Un tiempo de 4 minutos de mezcla produce mejores resultados mecánicos a tensión que un tiempo de 2 minutos. La mejor temperatura de mezclado fue de 270°C y la concentración de PEN en la mezcla es suficiente con 15% para obtener mejoras importantes.

Para la mayoría de las curvas se nota una mejora importante en las propiedades mecánicas cuando la concentración de PEN cambia de 10% a 15%, de 15% a 20% las propiedades mecánicas aumentan poco o caen, esto nos lleva a pensar que, en este intervalo de concentraciones, la concentración óptima de PEN es de 15% en general.

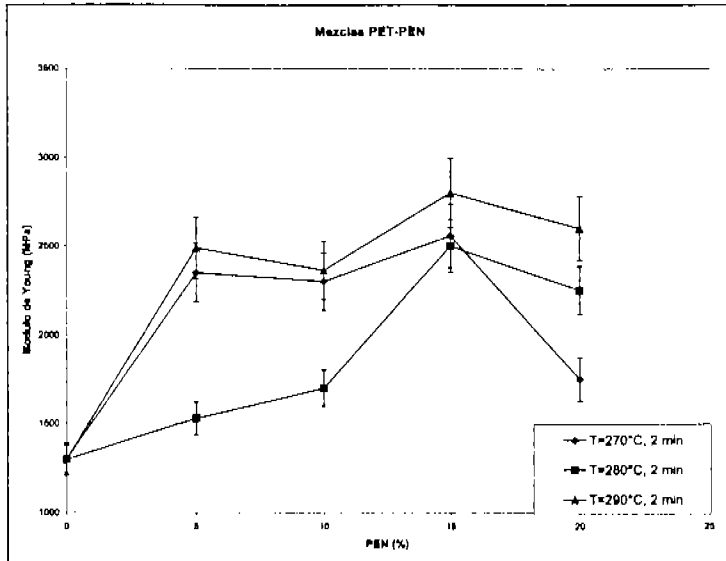


Figura 5.21. Efecto del contenido de PET en el módulo de Young para la mezcla PET-PEN, tiempo de residencia aproximado en el extrusor 2 minutos.

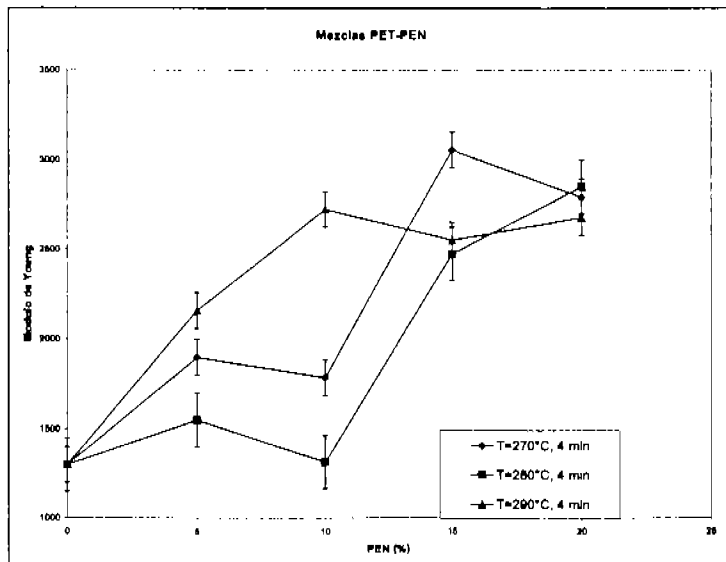


Figura 5.22. Efecto del contenido de PET en el módulo de Young para la mezcla PET-PEN, tiempo de residencia aproximado en el extrusor 4 minutos.

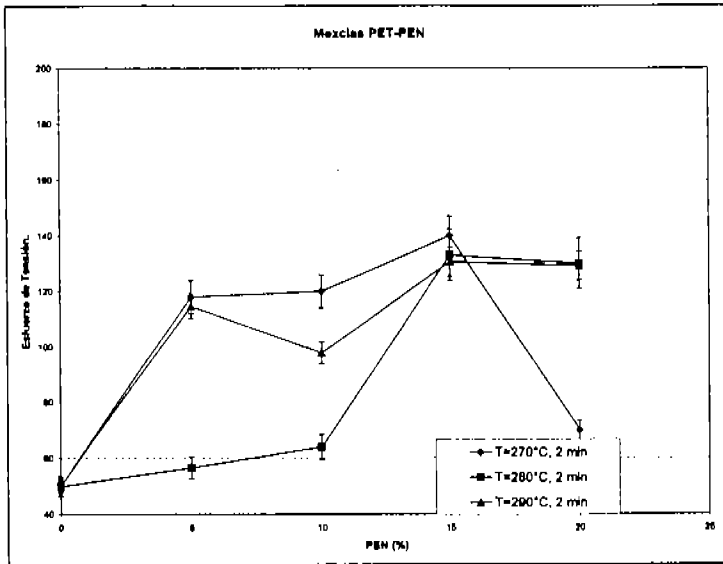


Figura 5.23. Prueba de tensión para botellas fabricadas a partir de mezclas hechas a diferentes temperaturas con 2 min de tiempo de residencia promedio en el extrusor

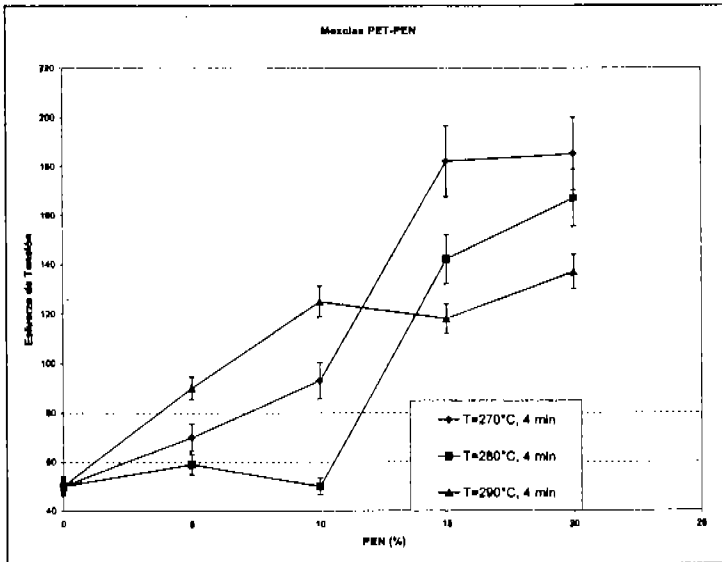


Figura 5.24. Prueba de tensión para botellas fabricadas a partir de mezclas hechas a diferentes temperaturas con 4 min de tiempo de residencia promedio en el extrusor

### 5.2.3. Porcentajes de transesterificación

La determinación del porcentaje de transesterificación se llevó a cabo en muestras (pellets) que no fueron recristalizadas y fue determinada por  $^1\text{H-NMR}$ . Los espectros fueron obtenidos usando una ventana espectral de 4000 Hz. Los corrimientos están reportados tomando como referencia el corrimiento del cloroformo con respecto al trimetil siloxano. El porcentaje de transesterificación (fracción de grupos -NET- naftaleno-etileno-tereftalato), y el porcentaje de grupos tereftalato-etileno-tereftalato (-TET-) y naftaleno-etileno-naftaleno (-NET-) fueron calculados a partir de los picos correspondientes a los diferentes tipos de etileno por deconvolución espectral. En la región de etileno de los espectros  $^1\text{H-NMR}$  de las mezclas poliméricas, están presentes picos a 4.9 partes por millón (ppm) (-NEN-), 4.85 (-NET-, pico debido a la transesterificación) y 4.80 (-TET-). El grado de transesterificación se puede derivar de las integrales de estos picos como:

$$\text{porcentaje de transesterificación} = I_{\text{NET}} / (I_{\text{TET}} + I_{\text{NEN}} + I_{\text{NET}})$$

donde  $I_{\text{TET}}$  es la integral para las unidades de etileno en una secuencia -TET-,  $I_{\text{NEN}}$  es la integral para las unidades de etileno en una secuencia -NEN-, e  $I_{\text{NET}}$  es la integral para las unidades de etileno en una secuencia -NET-.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.1. porcentajes de transesterificación para las mezclas PET-PEN.

PEN % w	Temp. °C	Time (min)	% TET	% NET	% NEN	PTN	PNT	Avance de reacción	B	LNT	LTN
5	270	2	93.3	nd	6.6	-----	-----	-----	-----	-----	-----
10	270	2	91.7	1.7	6.6	0.009	0.114	0.92	0.12	8.8	108.9
15	270	2	83.0	8.7	8.3	0.050	0.344	4.98	0.39	2.9	20.1
20	270	2	80.1	11.1	8.8	0.065	0.387	6.48	0.45	2.6	15.4
5	270	4	95.8	0.2	4.0	0.001	0.024	0.10	0.03	41.0	959.0
10	270	4	91.7	0.4	7.9	0.002	0.025	0.22	0.03	40.5	459.5
15	270	4	87.2	1.7	11.1	0.010	0.071	0.97	0.08	14.1	103.6
20	270	4	82.9	1.3	15.8	0.008	0.040	0.78	0.05	25.3	128.5
5	280	2	94.6	0.8	4.9	0.004	0.076	0.42	0.08	13.1	237.4
10	280	2	93.3	2.4	4.4	0.013	0.215	1.26	0.23	4.7	79.4
15	280	2	92.3	6.1	1.8	0.032	0.635	3.20	0.67	1.6	31.2
20	280	2	79.7	19.0	1.3	0.107	0.880	10.66	0.99	1.1	9.4
5	280	4	97.0	nd	3.0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
10	280	4	92.1	0.5	7.4	0.003	0.033	0.27	0.04	30.6	369.4
15	280	4	85.8	4.2	10.0	0.024	0.174	2.39	0.20	5.8	41.9
20	280	4	79.9	14.4	5.7	0.083	0.558	8.27	0.64	1.8	12.1
5	290	2	96.3	1.1	2.6	0.006	0.175	0.57	0.18	5.7	176.1
10	290	2	90.8	4.5	4.7	0.024	0.324	2.42	0.35	3.1	41.4
15	290	2	85.8	5.0	9.2	0.028	0.214	2.83	0.24	4.7	35.3
20	290	2	82.0	5.8	12.2	0.034	0.192	3.42	0.23	5.2	29.3
5	290	4	95.9	1.1	3.0	0.006	0.157	0.57	0.16	6.4	175.3
10	290	4	89.0	8.1	2.9	0.044	0.581	4.35	0.62	1.7	23.0
15	290	4	84.4	11.2	4.4	0.062	0.559	6.22	0.62	1.8	16.1
20	290	4	78.7	19.6	1.7	0.111	0.852	11.07	0.96	1.2	9.0

Donde:

$$P_{NT} = \frac{I_{TEN}/2}{I_{TEN}/2 + I_{NEN}}$$

$$P_{TN} = \frac{I_{TEN}/2}{I_{TEN}/2 + I_{TET}}$$

$$B = P_{NT} + P_{TN}$$

$$L_{NT} = 1/P_{NT}$$

$$L_{TN} = 1/P_{TN}$$

$$\text{Avance de reacción} = \frac{I_{TEN}/2}{I_{TEN}/2 + I_{\text{pico mayor}}}$$

y  $P_{NT}$  es la probabilidad que la unidad etileno-naftaleno (EN) reaccione con una etileno-tereftalato (ET) en la cadena de PEN.  $P_{TN}$  probabilidad que la unidad de ET reaccione con una de EN en la cadena del PET.  $B$  es el grado de aleatoriedad, igual a 1 si el copolímero formado está al azar e igual a cero si está en bloque.  $L_{NT}$  es la longitud del bloque de PEN y  $L_{TN}$  es la longitud del bloque de PET. El avance de reacción significa la relación de reactivo consumido con respecto al reactivo original del componente en mayor cantidad de cada mezcla.

Como se muestra en la Tabla 5.1, en general el %NET se incrementa con respecto al contenido de PEN y tiempo de residencia. Además, se puede observar que el avance de reacción se incrementa con el contenido de PEN para las mezclas producidas a 270°C y 2 minutos de tiempo de residencia en el extrusor, denominada 270-2, también para 280-2, 280-4 y 290-4. Por otro lado, 270-4 y 290-2 también presentan un incremento, pero sustancialmente bajo. Es entonces interesante notar que para estas dos últimas mezclas B también es bajo, es decir, el copolímero formado tiende a estar en bloque ( $B \rightarrow 0$ ) mientras que para las primeras mezclas B es mucho mayor, lo que indica que el polímero formado tiende a estar con conformación al azar con el contenido de PEN ( $B \rightarrow 1$ ).

En todas las mezclas  $L_{TN} > L_{NT}$  por lo que el carácter predominante de la mezcla es de PET, situación esperada porque la concentración de PET es mayor que la de PEN. Lo interesante en este punto es la mezcla procesada a 270-4, donde para concentraciones de 15 y 20% de PEN se presentan las mayores cantidades de unidades de etileno-naftaleno conectadas a la mayor cantidad de unidades de etileno-tereftalato. Asimismo, B presenta valores muy pequeños para este sistema, indicando su configuración en bloque<sup>39</sup>.

Es interesante notar que entre las mezclas producidas a 270-4min con concentraciones de PEN de 10% y 15%, así como las mezclas producidas a 280-4min con concentraciones de 10 y 15% de PEN las  $L_{NT}$  decaen de una manera abrupta, lo que significa una disminución del carácter en bloque del copolímero.

Una manera simple de conocer si la mezcla de PET y PEN ha obtenido el mínimo de transesterificación para ser compatible es que el extrudido debe ser transparente. Con respecto a este punto, en este trabajo se produjeron ambos extrudidos, opacos y transparentes. Sin embargo, el producto final, las botellas producidas por stretch-blow molding fueron todas claras y transparentes debido al procesamiento adicional que sufre la mezcla de PET-PEN al producir las preformas por el proceso de inyección para después ser sopladas. Por lo tanto, no es preciso producir en un solo paso una mezcla transparente ya que los procesos posteriores de transformación mejoran la compatibilidad proporcionándole claridad a la mezcla<sup>36</sup>.

La relación de la transesterificación de mezclas de PET-PEN con las propiedades mecánicas a tensión de los productos finales, botellas, no es clara. Los mayores valores de transesterificación se presentan con concentraciones de 20% de PEN, sin embargo, es suficiente una concentración de 15% de PEN en la mezcla para obtener valores similares a los de 20% de PEN. Si consideramos que la mezcla 270-4 y 15 % PEN presenta una resistencia a la tensión de 3.6 veces la resistencia del PET, y que esta mezcla sólo tiene una transesterificación del 1.7%, se puede señalar entonces que, es necesario solamente una pequeña cantidad de transesterificación para mejorar de una manera importante las propiedades mecánicas del PET. La capacidad de compatibilización del copolímero formado se ve reflejada en este comportamiento sinérgico.



### **5.3. NCP**

Todas las mediciones reológicas para los nanocompuestos poliméricos fueron hechas a 270° C.

Como segunda parte de este trabajo se prepararon nanocompuestos PET-montmorillonita sin modificar (no intercalada), así como nanocompuestos PET-PEN-montmorillonita intercalada y no intercalada. Primero se analizarán los nanocompuestos que contienen montmorillonita no intercalada.

#### **5.3.1. Montmorillonita no intercalada**

La montmorillonita de la compañía Nanocor se denominará montmorillonita no-intercalada para diferenciarla de la montmorillonita Cloisite 15A, esta última contiene una sal de amonio cuaternaria intercalada para mejorar la compatibilidad con los polímeros.

##### **5.3.1.1. Mezclas PET-montmorillonita**

Para poder separar los efectos de los dos polímeros (PET y PEN) sobre las propiedades reológicas de los nanocompuestos, primero se prepararon mezclas que únicamente contienen PET con montmorillonita no intercalada y se estudió el efecto de los aditivos sobre este nanocompuesto.

##### **Efecto de la arcilla sin aditivos**

De las mezclas PET-arcilla se estudió el efecto de la montmorillonita sobre la viscosidad del material. Se observó un efecto de abatimiento de la viscosidad conforme al contenido de arcilla sin aditivos (figura 5.25). En este caso la mezcla no contiene aditivos de compatibilización y se esperaba un aumento de viscosidad debido a que la arcilla sería únicamente una carga en la matriz polimérica. Una explicación de este fenómeno es que el

polímero está intercalado entre las capas de montmorillonita y éstas, debido a su gran anisotropía se alinean fácilmente en la dirección del flujo lo cual tiende a alinear también a las largas cadenas poliméricas facilitando el flujo<sup>15,16</sup>, aunque tampoco se descarta una posible degradación causada por el contenido de arcilla en el material, la alineación por flujo se podría comprobar con técnicas de medición de la birrefringencia. El efecto de disminución de la viscosidad también ha sido atribuido a un posible efecto lubricante debido al bajo coeficiente de fricción de las nanopartículas<sup>27</sup>. Es notable también que el abatimiento de viscosidad para la mezcla de 2% de arcilla no es tan grande como en las mezcla donde existen aditivos de compatibilización. Las gráficas de los experimentos de viscoelasticidad lineal se muestran a continuación.

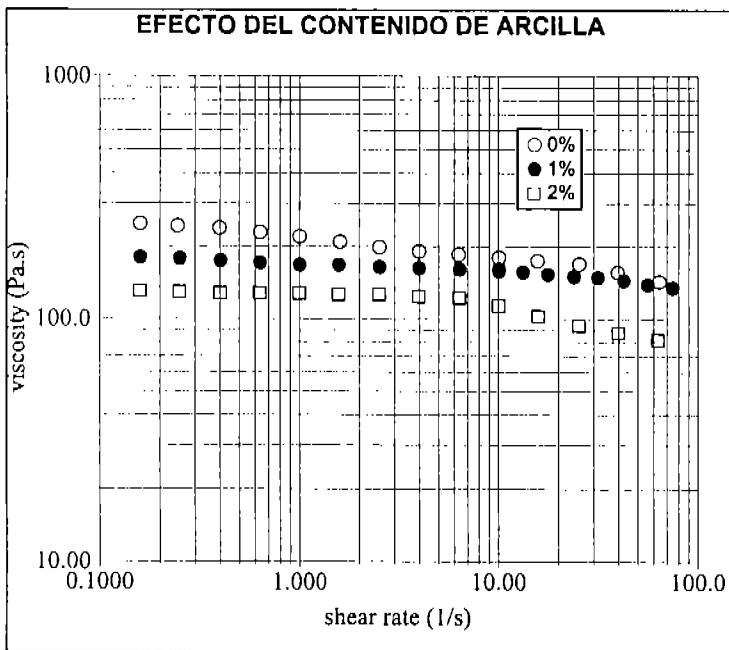


Figura 5.25. Efecto del contenido de arcilla sobre la viscosidad de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm

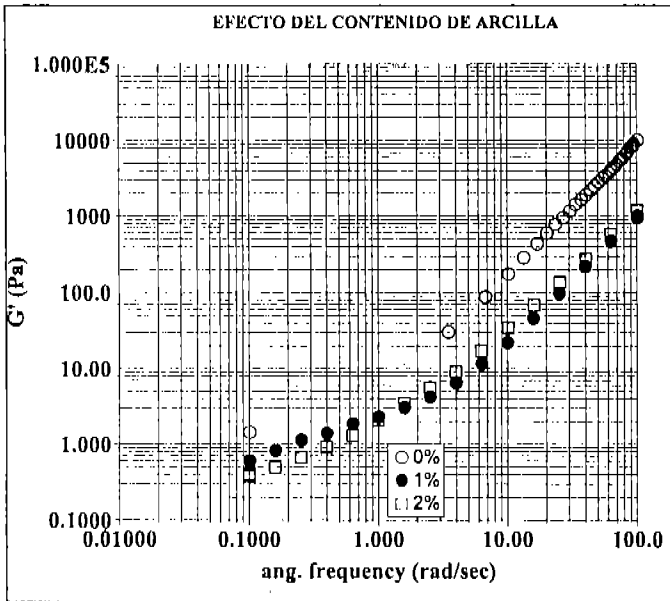


Figura 5.26. Efecto del contenido de arcilla sobre el módulo de almacenamiento de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm

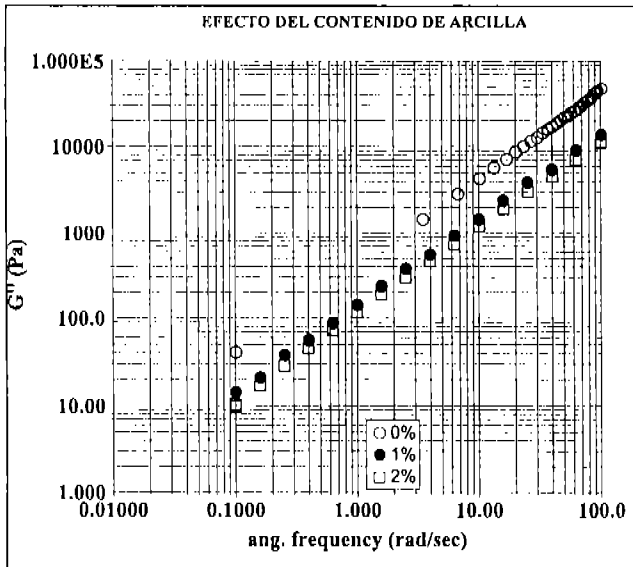


Figura 5.27. Efecto del contenido de arcilla sobre el módulo de pérdida de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm

En la figura 5.26 se puede observar claramente que existen dos pendientes para una sola curva, una pendiente a altas frecuencias que es cercana a 2 y una pendiente a bajas frecuencias que depende del material bajo prueba pero que es mucho menor a 2. Estos mismo efectos ya se han observado para nanocompuestos de PET y precisamente para la misma concentración de nanopartículas<sup>17</sup>. En dicho estudio, la viscosidad de los nanocompuestos también disminuyó para 2% en peso de sílica y el efecto terminal de la curva de  $G'$  se atribuye a la presencia de una estructura formada por la interacción de las nanopartículas y que se destruye por fuerzas de corte, es decir, las curvas presentan una pendiente a bajas frecuencias que evidenciaría la presencia de una red tridimensional formada por la interacción nanopartículas y el polímero, esta estructura se colapsaría al aumentar el corte, y una vez colapsadas esa red tridimensional el sistema volvería a ser homogéneo, esto estaría evidenciado por la pendiente que se observa a altas frecuencias que es muy cercana a la pendiente de un comportamiento maxwelliano.

El módulo de pérdida presenta la misma tendencia que la viscosidad y en general la pendiente de todas las curvas es muy cercana a uno ( Figura 5.27).

### **Efecto de los aditivos**

En la figura 5.28 se muestra el efecto de los aditivos sobre el nanocompuesto PET-arcilla, el anhídrido maleico demuestra ser el causante de la caída de la viscosidad de la mezcla. Este efecto ya se había observado en trabajos previos que mostraban que la adición de maleico tenía un efecto importante de abatimiento sobre la viscosidad del PET<sup>34</sup>, debido a que este compatibilizador es muy reactivo y puede segmentar la cadena de PET ó unirse a la cadena principal.

En cambio, el pentaeritritol aumenta la viscosidad del nanocompuesto. Se piensa que el pentacritritol promueve la formación de redes poliméricas uniendo las cadenas de polímero. Sin embargo, faltaría un estudio químico más a fondo para poder ser concluyente en este aspecto.

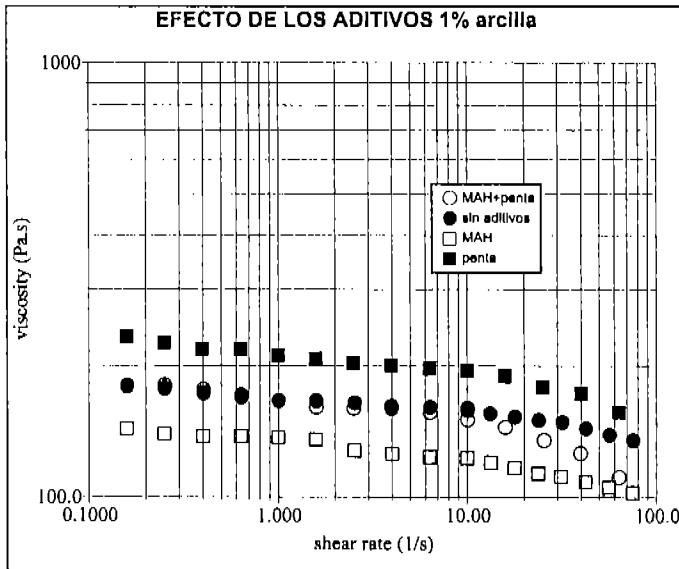


Figura 5.28. Viscosidades obtenidas en un experimento de flujo en estado estacionario para nanocompuestos PET-montmorillonita con diferentes aditivos

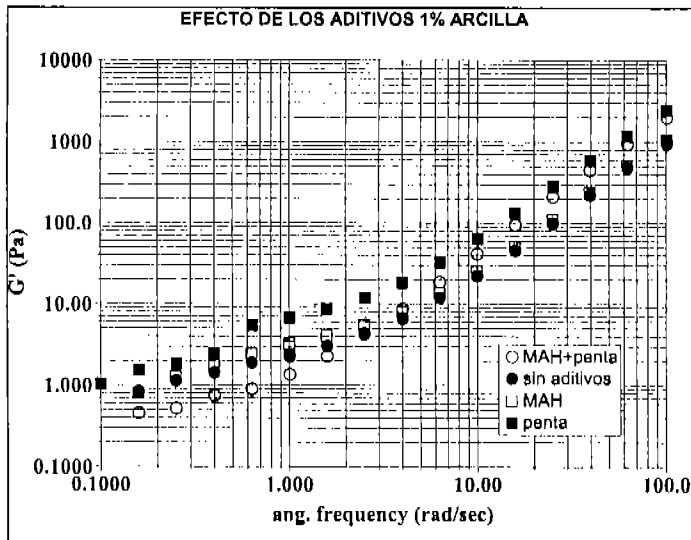


Figura 5.29. Módulo elástico obtenido de un experimento de flujo oscilatorio para nanocompuestos PET-montmorillonita con diferentes aditivos

En cuanto al módulo viscoso  $G''$  las tendencias son las mismas que para la viscosidad por lo cual no se muestra una gráfica por separado para esta función, sin embargo es interesante observar el módulo viscoso  $G'$  (figura 5.29), las curvas en general muestran una alta elasticidad a bajas frecuencias. La curva para la mezcla con maleico y pentaeritritol, sin embargo, muestra una desviación de la tendencia con respecto a las demás curvas, se podría decir que está más cerca del comportamiento maxwelliano.

### Efecto del procesamiento

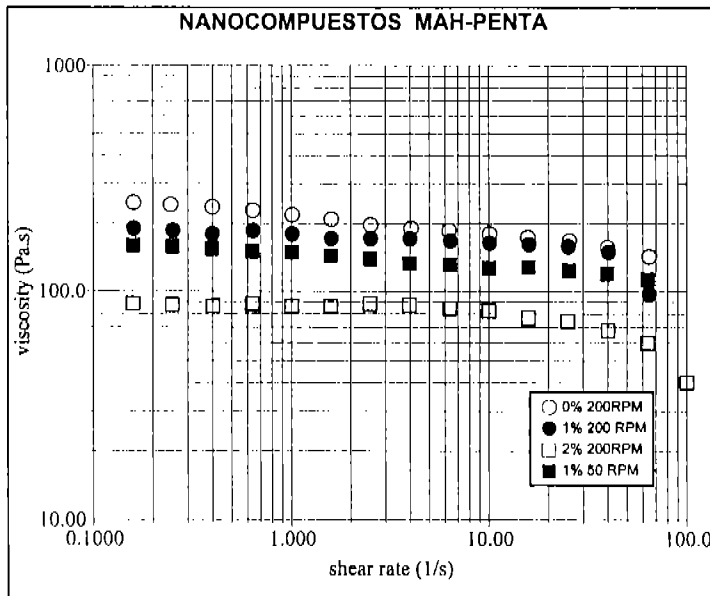


Figura 5.30. Efecto del contenido de arcilla sobre la viscosidad de los NCP PET-Montmorillonita MAH penta. 270° C, 200 rpm

El efecto del procesamiento no fue estudiado a profundidad, y solamente se utilizaron dos velocidades diferentes, 50 y 200 revoluciones por minuto (rpm) en el extrusor de doble husillo. La figura 5.30 muestra el efecto de la velocidad del husillo para la mezcla con 1% de arcilla. La mayor viscosidad se presenta para la velocidad de 200 rpm lo cual se explica debido a que el polímero permanece menos tiempo dentro del extrusor y aunque el esfuerzo

mecánico que se le impone a la mezcla es mayor, no se degrada el material tanto como cuando permanece más tiempo dentro del extrusor (50 rpm). Esto ya se había observado para PET en un trabajo anterior<sup>34</sup>. Las gráficas para los experimentos oscilatorios se muestran en las figuras 5.31 y 5.32. En el módulo elástico (figura 5.32) es notable como todas las curvas muestran un cambio de pendiente a bajas frecuencias mientras que las curvas de  $G''$  (figura 5.31) muestran una sola pendiente muy cercana a la pendiente ideal de 1.

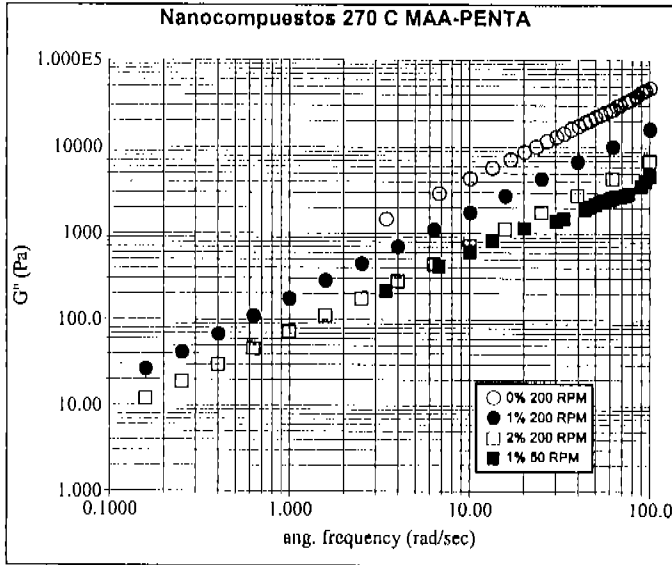


Figura 5.31 Efecto del contenido de arcilla y del procesamiento sobre el módulo de pérdida de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm

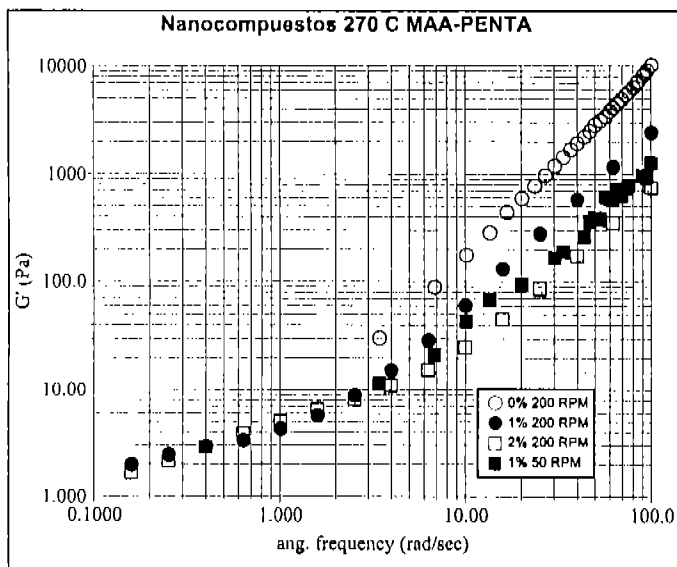


Figura 5.32 Efecto del contenido de arcilla y del procesamiento sobre el módulo elástico de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm.

### 5.3.1.2. Mezclas PET-PEN-montmorillonita

Para la siguiente parte de este trabajo se prepararon mezclas de PET-PEN con arcilla montmorillonita no intercalada. Se seleccionaron dos porcentajes de PEN en este trabajo (10% y 20%) y se estudió el efecto de la arcilla, de los aditivos anhídrido maleico y pentacritritol. La figura 5.33 muestra el efecto de abatimiento de la viscosidad que causa el contenido de arcilla así como el efecto del procesamiento para mezclas sin PEN. A 50 rpm tenemos una viscosidad menor que a 200 con el mismo contenido de arcilla (1%), este efecto se atribuye al procesamiento porque la mezcla es sensible a la temperatura y a una velocidad menor en el extrusor, permanece por más tiempo en éste provocando una mayor degradación de los NCP. El procesamiento de los polímeros es evidenciado por una menor viscosidad como se demostró en un trabajo previo para los polímeros vírgenes y procesados<sup>10,34</sup>. En la misma figura podemos ver el efecto de decremento de la viscosidad causado por el contenido de arcilla para una velocidad del husillo en el extrusor de 200rpm. En la figura 5.34 se puede ver el efecto del contenido de arcilla sobre el módulo de



almacenamiento. La curva para un contenido de 2% tiene una pendiente mucho menor a 2 (caso maxwell) que la de 1%; además, muestra un cambio de pendiente mucho más brusco a baja rapidez, lo cual se piensa que esta asociado a una estructura tridimensional formada por la interacción polímero-arcilla<sup>12,14,19</sup>.

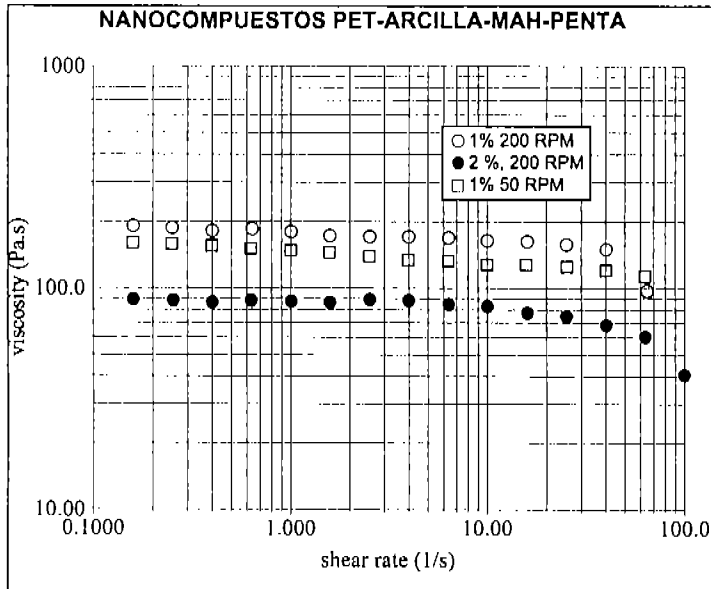


Figura 5.33. Efecto de la cantidad de arcilla y del procesamiento en viscosidad al corte para mezclas PET-arcilla con aditivos, temperatura de procesamiento 270° C.

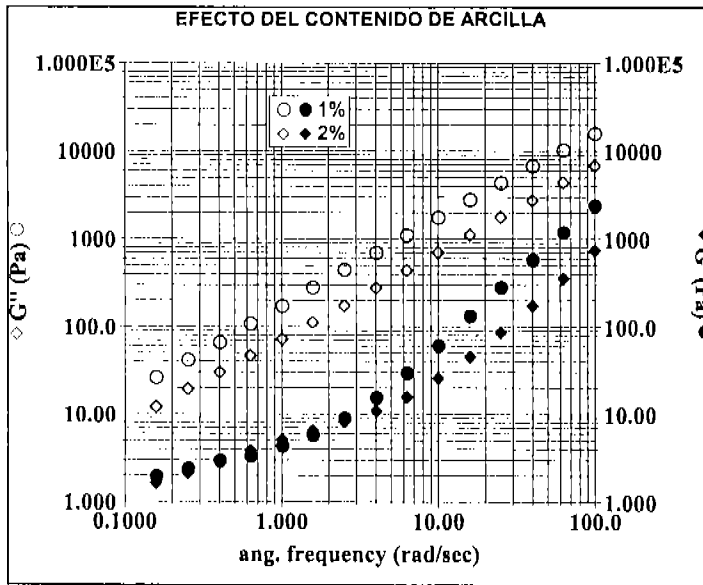


Figura 5.34. Efecto de la cantidad de arcilla y del procesamiento en flujo oscilatorio para mezclas PET-arcilla-MAH-penta temperatura de procesamiento 270° C.

Con respecto al contenido de PEN (figura 5.35), 10% y 20%, éste no parece afectar de manera importante, pero sí es notable un cambio de la pendiente de la curva de flujo para la mezcla de 10%, 40 rpm y a una temperatura de extrusión de 280° C (fig. 5.35). Este efecto ya se ha notado para otros nanocompuestos y parece ser causado por la exfoliación de la arcilla<sup>15</sup>. La arcilla exfoliada presenta una mayor área de contacto con respecto a la arcilla sin exfoliar, aumentando su efectividad y área de acción con respecto a la arcilla sin exfoliar, esto le permite una mayor interacción con el polímero para formar estructuras tridimensionales más estables, lo cual se ve reflejado en el notable cambio de pendiente de la curva de flujo.

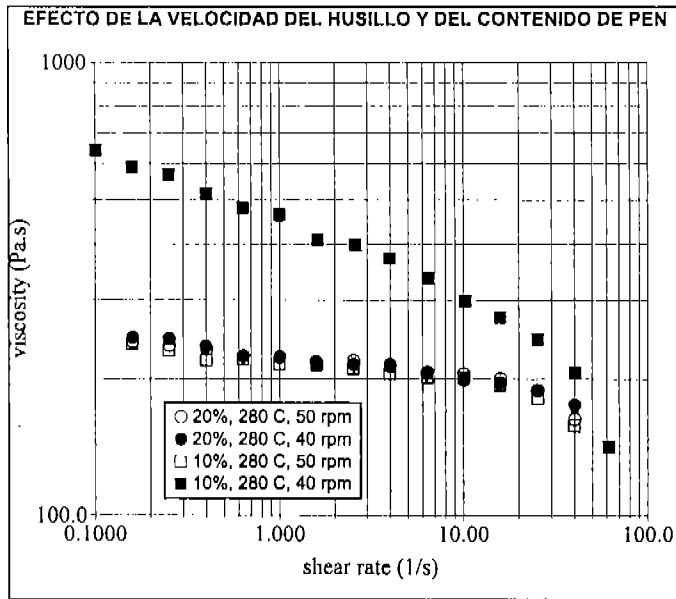


Figura 5.35. Viscosidad al corte para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm).

En la figura 5.36 se muestra la viscosidad compleja para las mismas mezclas de la figura 5.35. Es notable que la viscosidad para el nanocompuesto de 10% PEN, y 40 rpm no muestra adelgazamiento, lo cual puede ser un indicio de una estructura que fácilmente se destruye bajo corte pero que se preserva para oscilaciones de baja amplitud.

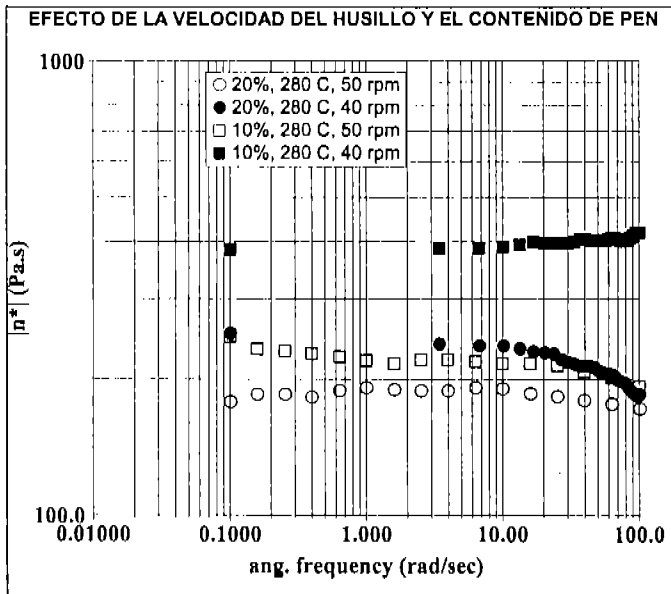


Figura 5.36. Viscosidad compleja de un experimento en flujo oscilatorio para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm).

Se estudió también el comportamiento de las mezclas a 290° C (figura 5.37). con 20% de PEN y una velocidad de husillo de 40 rpm. Se presenta una posible exfoliación para la mezcla con 20% de PEN y una velocidad de husillo de 40 rpm, esta exfoliación podría ser verificada por difracción de rayos X. El efecto del procesamiento en la disminución de la viscosidad es evidente en esta figura, pues para ambos casos 10% y 20% de PEN la viscosidad es más baja para la mezcla que se procesó a menor velocidad del husillo (40 rpm). La temperatura de procesamiento también causa una disminución en la viscosidad pues las mezclas de la figura 5.37 (290°C) en general presentan una menor viscosidad que las mismas mezclas a 280°C (figura 5.35).

Para la viscosidad compleja todas las curvas presentan una viscosidad constante en el rango de frecuencias estudiado (figura 5.38). Esto es un indicio de que la estructura causada por la posible exfoliación de la arcilla se destruye por corte pero no por oscilaciones de baja

amplitud. La mezcla de 20% PEN a 40 rpm (figura 5.36) tiene una viscosidad de corte alta a baja rapidez de corte (aproximadamente 210 Pa s) pero al aumentar la rapidez, la viscosidad cae con una pendiente mucho mayor que la de las otras mezclas, sin embargo, la viscosidad compleja de la misma mezcla no presenta esa pendiente y se mantiene aproximadamente constante en la prueba de flujo oscilatorio (fig. 5.37). Este efecto se atribuye a una estructura formada por la probable exfoliación de la montmorillonita, esta estructura es estable para flujo oscilatorio de pequeña amplitud pero se destruye bajo corte y, según estudios al respecto, también se destruye por flujo oscilatorio de gran amplitud<sup>23</sup>.

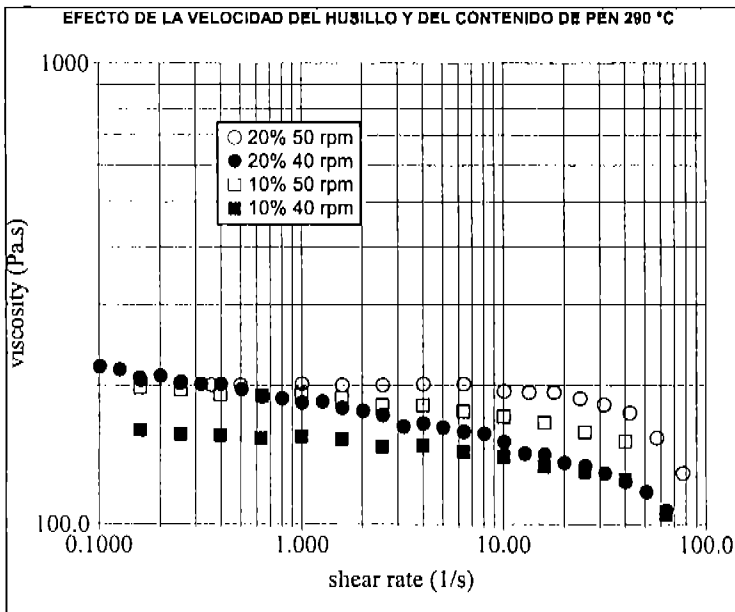


Figura 5.37. Viscosidad compleja de un experimento en flujo oscilatorio para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm).

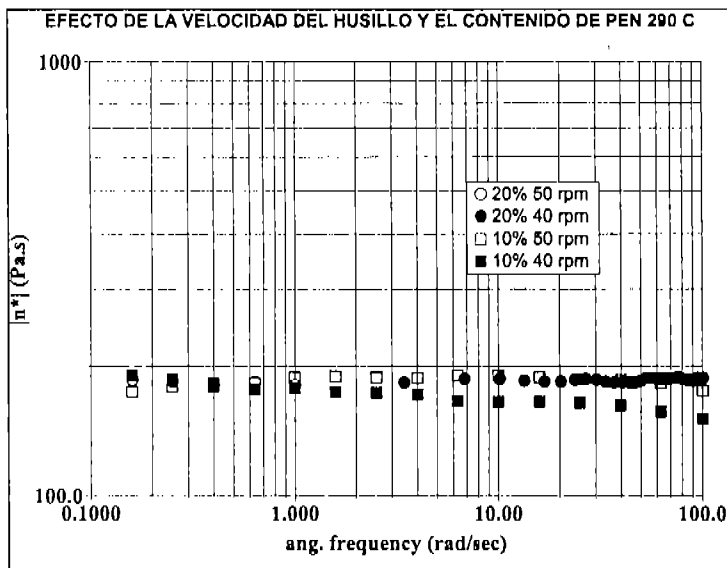


Figura 5.38. Viscosidad compleja de un experimento oscilatorio para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm).

### 5.3.2. Montmorillonita intercalada

Se usaron arcillas intercaladas químicamente (Cloisite 15A), las cuales contienen una sal de amonio cuaternaria intercalada para mejorar la compatibilidad con los polímeros. Estas arcillas poseen un espacio interlamilar de 31.5 Angstroms para que el polímero pueda adsorberse entre las laminillas de arcilla. Este espacio sería suficientemente grande para permitir la entrada de una molécula de PET<sup>40</sup>. Es decir, que las moléculas de PET podrían ser adsorbidas no sólo en la superficie de las nanopartículas, sino que quedarían atrapadas en el espacio interlamilar, promoviendo una mayor interacción entre las nanopartículas. Las cadenas poliméricas actuarían como un “puente” a través del cual, las nanopartículas interactuarían aún estando separadas por grandes distancias. De esta forma una estructura de percolación sería más fácilmente lograda con poca cantidad de nanopartículas.

Las mezclas PET-PEN sin arcilla se mezclaron mecánicamente y después se procesaron en el extrusor. Este proceso es bastante práctico pero se ha demostrado que el simple paso por

el extrusor no es suficiente para lograr una buena intercalación del polímero entre las capas de arcilla, es decir, que también juegan un papel importante las propiedades interfaciales polímero-arcilla<sup>8,41</sup>. Se utilizó montmorillonita intercalada con un agente compatibilizante con el propósito de modificar sus propiedades interfaciales, sin embargo, estas mezclas, a diferencia de las anteriores, se produjeron en el extrusor Leitztritz, bajo las mismas condiciones de procesamiento. El polímero con arcilla intercalada muestra una viscosidad marcadamente menor que el mismo material sin intercalamiento previo (figura 5.39). Se podría pensar que el polímero con arcilla intercalada previamente está más alineado que el que tiene arcilla sin intercalar, además de que la arcilla se alinea con el flujo y contribuye a la orientación del polímero en la dirección del flujo, lo cual resulta en una menor viscosidad. La arcilla intercalada es más compatible con el polímero y por lo tanto, el polímero se absorbe fácilmente en la arcilla y se alinean en la dirección del flujo más fácilmente. Sin embargo no podemos olvidar que éste extrusor tiene más elementos de mezclado y esto podría ser la causa de la disminución de la viscosidad.

En cuanto al módulo elástico, la curva de la mezcla con arcilla sin intercalar presenta dos pendientes, una a bajas frecuencias y otra a altas frecuencias, mientras que la curva de la mezcla con arcilla intercalada presenta hasta tres pendientes lo cual probablemente es un indicio de una mejor compatibilidad con la matriz polimérica formando estructuras más complejas (figura 5.40).

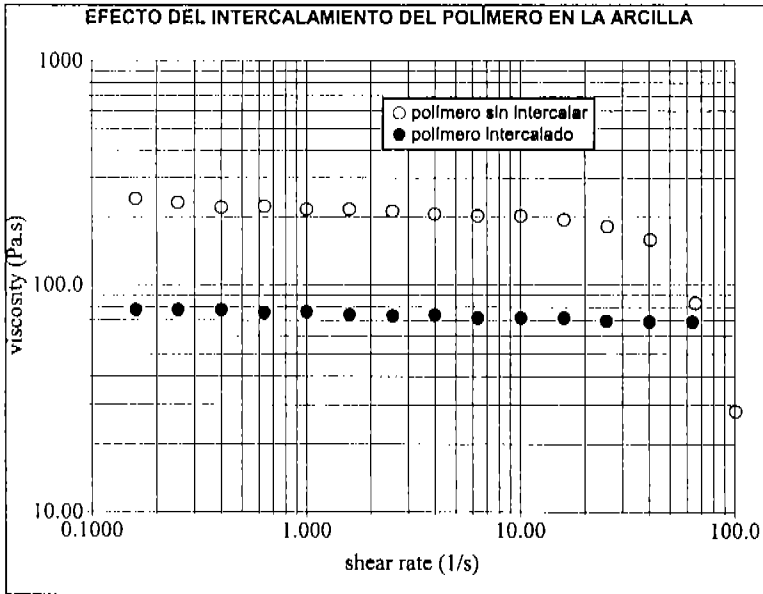


Figura 5.39. Viscosidad en flujo cortante para la mezcla PET-PEN (10%) - montmorillonita (1%) con aditivos MAH y pentaeritritol. 280° C, 50 RPM

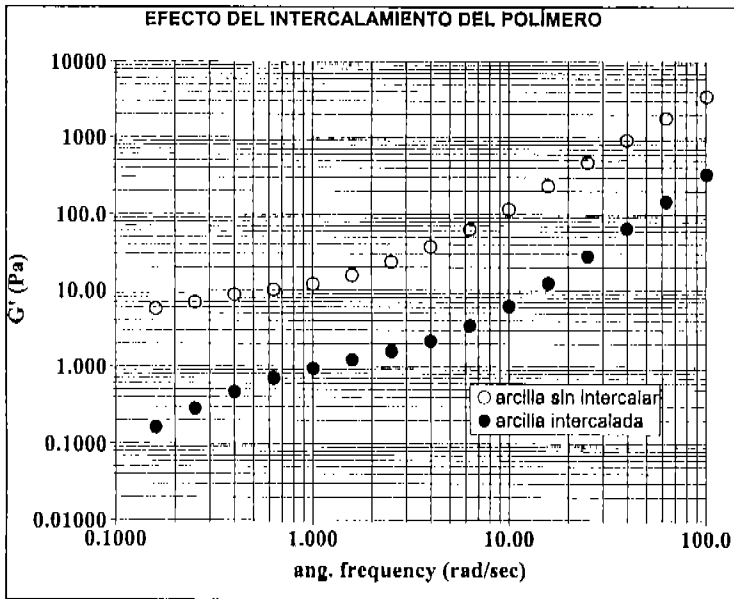


Figura 5.40 Módulo elástico para la mezcla PET-PEN (10%) - montmorillonita (1%) con aditivos MAH y pentaeritritol. 280° C, 50 RPM.



## CAPÍTULO 6. MODELAMIENTO

---

Para el modelamiento se usó una ecuación de Maxwell multimodal (ecs. 6.1 y 6.2). Se buscó encontrar tiempos de relajamiento característicos del material en forma discreta, para producir un espectro que represente todas las contribuciones de las diferentes longitudes de cadenas poliméricas presentes en la mezcla y la interacción entre los aditivos y la matriz polimérica. El modelo de Maxwell multimodal es un modelo semiempírico y entre más tiempos de relajación se agreguen al ajuste mejor se ajustará la curva experimental a la teórica. Sin embargo, en el presente trabajo se trató de utilizar el menor número de tiempos de relajamiento sin perder la correlación con los datos experimentales y manteniendo un error no mayor al 5% con los datos experimentales.

Ecuaciones 6.1 ( $G'$ ) y 6.2 ( $G''$ )

$$G'(w) = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{w^2 \lambda_{oi}^2}{1 + w^2 \lambda_{oi}^2} = G_{01} \frac{w^2 \lambda_{o1}^2}{1 + w^2 \lambda_{o1}^2} + G_{02} \frac{w^2 \lambda_{o2}^2}{1 + w^2 \lambda_{o2}^2} + \dots$$

$$G''(w) = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{w \lambda_{oi}}{1 + w^2 \lambda_{oi}^2} = G_{01} \frac{w \lambda_{o1}}{1 + w^2 \lambda_{o1}^2} + G_{02} \frac{w \lambda_{o2}}{1 + w^2 \lambda_{o2}^2} + \dots$$

El PEN scco es el único material en donde se obtuvo un cruce de  $G'$  y  $G''$  y se modeló con cuatro tiempos de relajación en flujo oscilatorio (uno de ellos es el encontrado experimentalmente) y tres tiempos en flujo de corte (figura 6.1). Uno de los tiempos del modelo corresponde con el del cruce que se puede observar de los datos a 230 rad/s y 225 800 Pa.

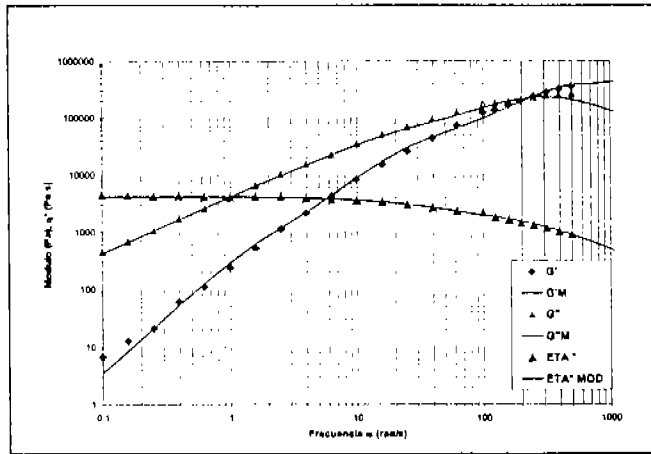


Figura 6.1. Modelamiento del PEN X70 seco con cuatro tiempos de relajación

También se modelaron los datos de viscosidad de corte para el mismo sistema con un modelo propuesto por Manero et al<sup>42</sup>. Este modelo toma en cuenta la naturaleza dinámica de la red tridimensional formada en sistemas de este tipo, acoplando una ecuación constitutiva tipo Oldroyd-B con una ecuación cinética que modela la formación y destrucción de los enlaces físicos que ocurren al modificar el estado de esfuerzos del material. Los resultados se presentan en la figura 6.2, en donde se puede apreciar que la regla de Cox-Merz no se cumple. La viscosidad compleja se predice con 4 tiempos de relajación, mientras que la viscosidad de corte se predice solo con tres. La tabla 6.1 muestra los tiempos y los módulos usados para el modelo.

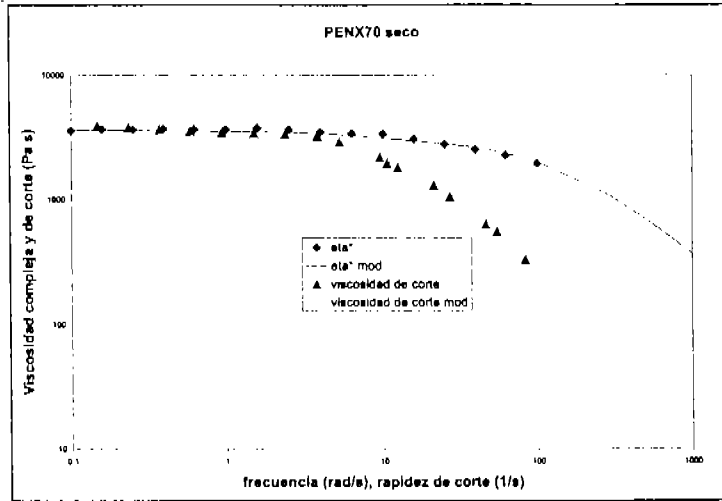


Figura 6.2 comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para PEN. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para ajustar los datos.

Tabla 6.1. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PEN seco

oscilatorio		corte	
$G_0$ (Pa)	$\lambda$ (s)	$G_0$ (Pa)	$\lambda$ (s)
250000	0.004	1000	0.14
120000	0.013	35000	0.1
5000	0.16	10	5
12	10		

La figura 6.3 presenta la comparación entre las viscosidades de corte y compleja para una mezcla PET-PEN (10%) a 270°C 50 rpm que se presentó en la fig. 5.7

El PET procesado requirió de un solo tiempo de relajación en oscilatorio y tres en corte, los datos se presentan en la tabla 6.2.

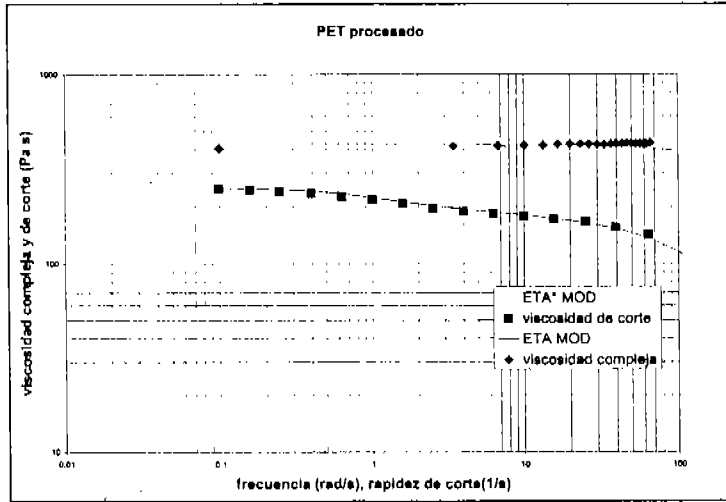


Figura 6.3. Comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para PET procesado. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para predecir los datos.

Tabla 6.2. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PET procesado

oscilatorio		corte	
$G_0$ (Pa)	$\lambda$ (s)	$G_0$ (Pa)	$\lambda$ (s)
308000	0.001	21000	0.007
		600	0.05
		70	1

Una mezcla de los dos sistemas anteriores se presenta en la figura 6.4

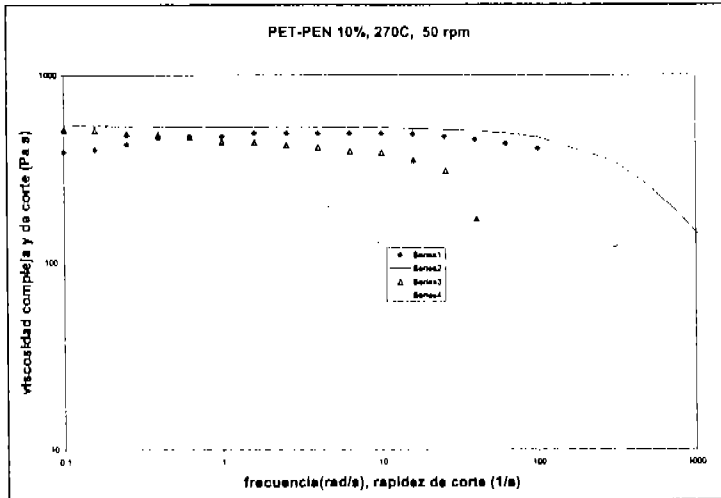


Figura 6.4 comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para una mezcla PET-PEN. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para predecir los datos.

Tabla 6.3. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PET-PEN(10%), 270°C, 50 rpm.

oscilatorio		corte	
Go (Pa)	$\lambda$ (s)	Go (Pa)	$\lambda$ (s)
150000	0.003	1700	0.09
50	0.2	9000	0.0333
2000	0.025	10	5

En general la mayoría de los nanocompuestos no cumplen con la regla de Cox-Merz y, a continuación (fig 6.5), se presenta un caso especial que ya había sido presentado en la figura 5.36 (10% PEN, 280 C, 40 rpm, 1% arcilla). Aquí sólo se necesitaron tres tiempos en oscilatorio y uno en corte para modelar el comportamiento.

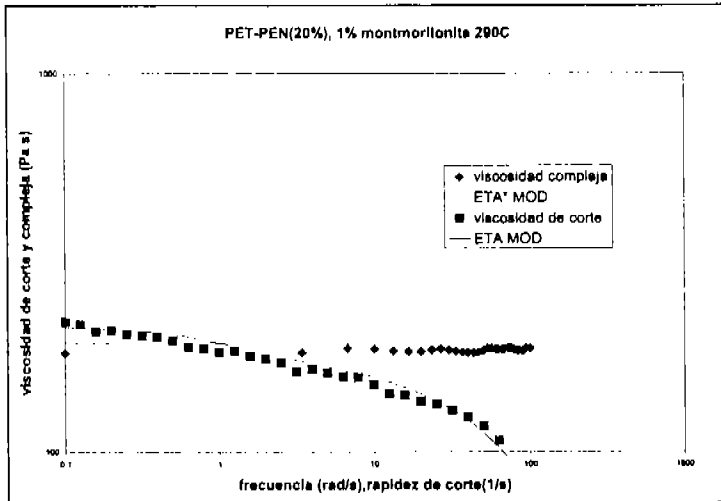


Fig.6.5 comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para un nanocompuesto PET-PEN-montmorillonita. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para predecir los datos

Tabla 6.4. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PET-PEN-montmorillonita de la fig 6.5.

Oscilatorio		corte	
Go (Pa)	$\lambda$ (s)	Go (Pa)	$\lambda$ (s)
172000	0.001	12000	0.0095
		950	0.05
		50	1

Al parecer, el sistema anterior no cumple con la regla de Cox-Merz. La tendencia de la viscosidad de corte no parece llegar a una meseta; en todo el intervalo de medición la viscosidad de corte presenta un efecto de adelgazamiento por corte (material pseudoplástico) mientras que la viscosidad compleja se mantiene en un valor constante con pequeñas oscilaciones al final del intervalo de frecuencias. El modelamiento de los datos a régimen de flujo oscilatorio en este sistema requirió de solamente un tiempo (viscosidad constante); mientras que la curva de flujo requirió de tres. El estudio del modelamiento de estos sistemas se encuentra apenas en su etapa inicial y aquí sólo se presentan resultados preliminares que servirán para establecer las bases de un estudio más formal.

## CONCLUSIONES

---

La preparación de nanocompuestos poliméricos usando equipos industriales dio como resultado materiales que presentan mejores propiedades mecánicas y de procesamiento que los polímeros puros.

Se caracterizaron reológicamente, en pruebas de flujo a régimen estacionario y viscoelástico lineal, mezclas poliméricas y nanocompuestos poliméricos (NCP) formados a partir de dos resinas poliéster PET y PEN con arcilla montmorillonita.

La viscosidad de estos materiales depende en gran medida de la cantidad de arcilla montmorillonita, de la compatibilidad polímero-arcilla y de las condiciones de procesamiento.

Se determinaron los efectos del tiempo y la temperatura de procesamiento sobre las propiedades mecánicas y reológicas de mezclas PET-PEN.

Se determinó que para mezclas PET-PEN, la mezcla con 15% de PEN presentó en general las mejores propiedades mecánicas.

El procesamiento con extrusor y la humedad son dos factores que afectan la estructura y propiedades reológicas de poliésteres vírgenes usados en este trabajo.

La simple adición de montmorillonita en pequeños porcentajes (1% y 2%) sin aditivos causa una disminución de la viscosidad de los nanocompuestos contrario a lo que se esperaba. Sin embargo, este efecto es positivo para el procesamiento del material pues una mayor procesabilidad se podría ver reflejada en los costos de producción.

La adición de un bajo contenido de arcilla (2% en peso) con aditivos de compatibilización resultó en un comportamiento complejo. En general los sistemas estudiados no cumplen

## CONCLUSIONES

con la regla de Cox-Merz, lo cual es indicio de una estructura presente en el sistema. La suposición de la aparición de una estructura formada por la arcilla dentro del sistema se ve reforzada por la modificación de la sección terminal de las curvas de  $G'$ .

Se encontró una estructura formada por la interacción polímero arcilla, esta estructura es estable en flujo oscilatorio de baja amplitud pero se destruye para flujo de corte en estado estacionario.

Se logró modelar algunos sistemas con la ecuación multimodal de Maxwell con uno y hasta cuatro modos en flujo oscilatorio y de corte dependiendo del sistema.



## TRABAJO A FUTURO

---

Debido a la enorme complejidad que presentan estos materiales y a su inminente aplicación tecnológica es deseable ahondar más en su estructura y sus propiedades. Desde el punto de vista reológico se planea estudiar la respuesta de la estructura de estos sistemas realizando pruebas de flujo y oscilatorias a régimen transitorio para obtener tiempos característicos de los sistemas y comparar con los propuestos en el modelo. También es deseable hacer experimentos a régimen de flujo oscilatorio a baja y gran amplitud para verificar la presencia de una estructura y si ésta se destruye bajo flujo. Para ver si la arcilla domina los tiempos característicos de bajas frecuencias se proponen experimentos de relajación de esfuerzos usando un reómetro de deformación controlada. Con respecto a la morfología, se podría estudiar la microestructura tomando fotografías con microscopía electrónica de barrido para poder observar los cambios en la arcilla (orientación bajo flujo, exfoliación, estructuración, etc.) antes y después de las mediciones reológicas. Faltan también las propiedades mecánicas de los NCP. Se propone verificar que la estructura formada por la interacción polímero-arcilla se destruya también por flujo oscilatorio de gran amplitud ( $\gamma > 100\%$ ).

**BIBLIOGRAFÍA**

---

1. Nour M. Polymer/clay nanocomposites. *Polimery* 47: 326-331 (2002).
2. Lagaly G. Introduction: from clay mineral-polymer interaction to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science* 15: 1-9 (1999).
3. Kovacevic V, Lucic S and Leskovic M. Morphology and failure in nanocomposites. Part I: Structural and mechanical properties. *Journal of Adhesion Science and Technology* 16: 1343-1365 (2002).
4. Salahuddin N, Moet A, Hiltner A, Baer E. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite, *European Polymer Journal* 38: 1477-1482 (2002)
5. Romo G. A. Nanocompuestos con polímeros. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. (2002).
6. Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, Sugiyama S, Karauchi T, Kamigaito O, United States Patent No. 4,739,007, 1988 (patente asignada a Toyota Motor Co. Japan)
7. Pinnavaia T. J, y Beall G. W (editores). *Polymer-clay nanocomposites*. John Wiley & Sons. (2001). England.
8. Dennis H. R, Hunter D. L, Chang D, Kim S, White J. L, Cho J. W, and Paul D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* 42: 9513-9522 (2001).
9. Utracki LA, Kamal MR (2002) Clay-containing polymeric nanocomposites. *Aarabian Journal for Science and EGINEERING* 27 (1C): 43-67 (2002).
10. A. Sánchez- Solís, F. Calderas, O. Manero. Influence of maleic anhydride grafting on the rheological properties of polyethylene terephthalate-styrene butadiene blends. *Polymer* 42: 7335-7342 (2001).
11. Aranguren M. I, Mora E, DeGroot J. V, and Macosko C. W. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. *Journal of Rheology* 36: 1165-1182 (1992).
12. Krishnamoorti R, Vaia R.A, and Giannelis E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate. *Chemistry of Materials* 8: 1728-1734 (1996).

13. Yangchuan K, Long C, Qi Z. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 71: 11139-11146 (1999).
14. Schmidt G, Nakatani A. I, Han C. C. Rheology and flow birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions. *Rheologica Acta* 41: 45-54 (2002).
15. Krishnamoorti R, Ren J, and Silva A.S. Shear response of layered silicate nanocomposites. *Journal of Chemical Physics*. 114: 4968-4973 (2001),.
16. Schmidt G, Nakatani A. I, Butler P. D, Karim A, and Han C. C. Shear orientation of viscoelastic polymer-clay solutions probed by flow birefringence and SANS. *Macromolecules*. 33: 7219-7222 (2000).
17. Chung S, Hahm W, Im S, Poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites filled with fumed silicas by melt compounding. *Macromolecular Research* 10: 221-229 (2002).
18. Utracki L. A, Lyngaae-Jorgensen J. Dynamic melt flow of nanocomposites based on poly- $\epsilon$ -caprolactam. *Rheologica Acta*. 41: 394-407 (2002).
19. Zhang Q, and Archer L. A. Poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites: structure and rheology. *Langmuir*. 18: 10435-10442 (2002).
20. Krishnamoorti R, and Giannelis E. P. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. 30: 4097-4102 (1997).
21. Rosedale J and Bates F. Rheology of ordered and disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-Poly(ethylene) diblock copolymers. *Macromolecules* 23: 2329-2338 (1990).
22. Larson R, Winey K, Patel S, Watanabe H, and Bruisma R. The rheology of layered liquids: lamellar block copolymers and smectic liquid crystals. *Rheologica. Acta* 32: 245 253 (1993).
23. Lim Y. T, and Park O. O. Phase morphology and rheological behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites. *Rheologica Acta*. 40: 220-229 (2001).
24. Fornes T. D, Yoon P. J, Keskkula H, and Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer* 42: 9929-9940 (2001).
25. Gelfer M, Song H. H, Liu L, Avila-Orta C, Yang L, Si M, Hsiao B. S, Chu B, Rafailovich M, and Tsou A. Manipulating the microstructure and rheology in

- polymer-organoclay composites. *Polymer Engineering and Science* 42: 1841-1851 (2002).
26. Liang J. Melt rheology of nanometre-calcium-carbonate-filled acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymer composites during capillary extrusion. *Polymer International* 51: 1473-1478 (2002).
  27. Cho J, and Paul D. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer* 42: 1083-1094 (2001).
  28. Lee H M et al, Rheological anomalies of the poly(ethylene 2,6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blends depending on the composition. *Korea-Australia Rheology Journal* 11:219-223 (1999).
  29. Tharmapuram S, Jabarin S. Processing characteristics of PET/PEN blends. Part 2: Rheology and degradation kinetics. *Advances in Polymer Technology* 22: 147-154 (2003).
  30. Becker O et al. Phase separation, physical properties and melt rheology of a range of variously transesterified amorphous poly(ethylene terephthalate)-poly(ethylene naphthalate) blends. *Journal of applied polymer science* 83:1556-1567 (2002).
  31. Ito M et al. Uniaxial orientation and tensile properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends. *Polymer* 43:3675-3681 (2002).
  32. Njuguna B and Pielichowski K. Polymer nanocomposites for aerospace applications: properties. *Advanced engineering materials* 5:769-778 (2003).
  33. Sarvestani A S and Picu C R. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Polymer* 45:7779-7790 (2004).
  34. Calderas F. Reología del fundido de la mezcla PET-SBR funcionalizado con anhídrido maleico. Tesis de licenciatura. Ingeniería química, UNAM, 1999.
  35. Stewart M, Cox A, Naylor D. Reactive processing of poly(ethylene 2,6-naphthalate dicarbonylate)/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer* 34: 4060-4067 (1993).
  36. Tharmapuram S, Jabarin S. Processing characteristics of PET/PEN blends. Part 1: Extrusion and transesterification reaction kinetics. *Advances in Polymer Technology* 22: 137-146 (2003).
  37. Sánchez-Solis A, Estrada M, Cruz J, Manero O. *Polymer Engineering and Science*. 40: 1216-1225 (2000).

38. Chuang H., Chang D.H. Rheological Behavior of polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 29: 2205-2229 (1984).
39. Lee H.M., Suh D.J., Kil S.B., Park O.O., Yoon K.H. Rheological anomalies of the poly(ethylene 2,6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blends depending on the composition. *Korea-Australia Rheology Journal* 11: 219-223 (1999).
40. Tonelli A E. PET versus PEN : what difference can a ring make ? *Polymer* 43 : 637-642 (2002).
41. Yong T L, Park O O. Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites. *Rheologica Acta* 40: 220-229 (2001).
42. Manero O, Bautista F, Soltero J F A, Puig J E. Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 106: 1-15 (2002).

## FIGURAS

Número de figura	página
Figura 2.1. Esquema de las tres posibles nanoestructuras para nanocompuestos a base de silicatos en capas.....	11
Figura 2.2. Estructura de la montmorillonita.....	12
Fig. 4.1. Reómetro AR1000-N de esfuerzo controlado.....	27
Figura 4.2. Prueba de barrido de deformaciones para determinar el intervalo lineal.....	30
Figura 4.3. Barrido de deformaciones a diferentes frecuencias para una mezcla de PET con 2% de arcilla.....	30
Figura 5.1. Gráfica de viscosidad para los polímeros vírgenes con y sin proceso de secado.....	33
Figura 5.2. Viscosidad de PET procesado y sin procesar (virgen). Las condiciones del PET procesado son 270° C, 200 RPM.....	34
Figura 5.3. Prueba oscilatoria a diferentes porcentajes de deformación (strain) para PEN sin secar.....	35
Figura 5.4. Módulo de almacenamiento para las materias primas.....	36
Figura 5.5. Módulo viscoso para las materias primas usadas en este estudio.....	37
Figura 5.6. Prueba de flujo en modo oscilatorio para PEN seco. 270° C.....	37
Figura 5.7. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 270° C, 50 RPM (2 minutos de tiempo de residencia aproximado).....	40
Figura 5.8. Porcentaje de transesterificación para el sistema PET-PEN.....	41
Figura 5.9. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 270° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).....	42
Figura 5.10. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 280° C, 50 RPM (2 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).....	44
Figura 5.11. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 280° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).....	44
Figura 5.12. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 290° C, 50 RPM (2 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).....	45
Figura 5.13. Viscosidad de Mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 290° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).....	45
Figura 5.14. Prueba de flujo en modo oscilatorio. Efecto del contenido de PET sobre el módulo de almacenamiento para mezclas PET-PEN con condiciones de procesamiento de 270° C, 40 RPM (4 minutos de tiempo de residencia aproximado en el extrusor).....	46
Figura 5.15. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 270° C y 2 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (2)-0%, (09)-5%, (10)- 10%, (11)-15%, (12)-20%.....	48

Figura 5.16. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 270° C y 4 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (13)-0%, (14)-5%, (15)- 10%, (16)-15%, (17)-20%..... 48

Figura 5.17. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 280° C y 2 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (23)-0%, (24)-5%, (25)- 10%, (30)-15%, (31)-20%..... 49

Figura 5.18. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 280°C y 4 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (18)-0%, (19)-5%, (20)- 10%, (21)-15%, (22)-20%..... 49

Figura 5.19. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 290°C y 2 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (32)-0%, (33)-5%, (34)- 10%, (35)-15%, (36)-20%..... 50

Figura 5.20. Gráfica Cole-Cole (inversa) para mezclas PET-PEN preparadas a 290°C y 4 min de tiempo de residencia aproximado en el extrusor. La clave se refiere a porcentajes de PEN de la siguiente manera: (37)-0%, (38)-5%, (39)- 10%, (40)-15%, (41)-20%..... 50

Figura 5.21. Efecto del contenido de PET en el módulo de Young para la mezcla PET-PEN, tiempo de residencia aproximado en el extrusor 2 minutos. .... 54

Figura 5.22. Efecto del contenido de PET en el módulo de Young para la mezcla PET-PEN, tiempo de residencia aproximado en el extrusor 4 minutos. .... 54

Figura 5.23. Prueba de tensión para botellas fabricadas a partir de mezclas hechas a diferentes temperaturas con 2 min de tiempo de residencia promedio en el extrusor ..... 55

Figura 5.24. Prueba de tensión para botellas fabricadas a partir de mezclas hechas a diferentes temperaturas con 4 min de tiempo de residencia promedio en el extrusor ..... 55

Tabla 5.1. porcentajes de transesterificación para las mezclas PET-PEN..... 57

Figura 5.25. Efecto del contenido de arcilla sobre la viscosidad de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm..... 61

Figura 5.26. Efecto del contenido de arcilla sobre el módulo de almacenamiento de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm..... 62

Figura 5.27. Efecto del contenido de arcilla sobre el módulo de pérdida de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm ..... 62

Figura 5.28. Viscosidades obtenidas en un experimento de flujo en estado estacionario para nanocompuestos PET-montmorillonita con diferentes aditivos..... 64

Figura 5.29. Módulo elástico obtenido de un experimento de flujo oscilatorio para nanocompuestos PET-montmorillonita con diferentes aditivos..... 64

Figura 5.30. Efecto del contenido de arcilla sobre la viscosidad de los NCP PET-Montmorillonita MAH penta. 270° C, 200 rpm..... 65

Figura 5.31 Efecto del contenido de arcilla y del procesamiento sobre el módulo de pérdida de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm..... 66

Figura 5.32 Efecto del contenido de arcilla y del procesamiento sobre el módulo elástico de los NCP PET-Montmorillonita sin aditivos. 270° C, 200 rpm..... 67

Figura 5.33. Efecto de la cantidad de arcilla y del procesamiento en viscosidad al corte para mezclas PET-arcilla con aditivos, temperatura de procesamiento 270° C..... 68

Figura 5.34. Efecto de la cantidad de arcilla y del procesamiento en flujo oscilatorio para mezclas PET-arcilla-MAH-penta temperatura de procesamiento 270° C..... 69

Figura 5.35. Viscosidad al corte para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm). ..... 70

Figura 5.36. Viscosidad compleja de un experimento oscilatorio para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm). ..... 71

Figura 5.37. Viscosidad compleja de un experimento oscilatorio para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm). ..... 72

Figura 5.38. Viscosidad compleja de un experimento oscilatorio para mezclas PET-PEN-1% arcilla con aditivos para dos concentraciones de PEN (10%,20%) y dos velocidades de procesamiento en el extrusor (40 y 50 rpm). ..... 73

Figura 5.39. Viscosidad en flujo cortante para la mezcla PET-PEN (10%) – montmorillonita (1%) con aditivos MAH y pentaeritritol. 280° C, 50 RPM ..... 75

Figura 5.40 Módulo elástico para la mezcla PET-PEN (10%) – montmorillonita (1%) con aditivos MAH y pentaeritritol. 280° C, 50 RPM ..... 75

Figura 6.1. Modelamiento del PEN X70 seco con cuatro tiempos de relajación ..... 77

Figura 6.2 comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para PEN. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para ajustar los datos. .... 78

Figura 6.3. Comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para PET procesado. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para predecir los datos. .... 79

Tabla 6.2. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PET procesado ..... 79

Figura 6.4 comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para una mezcla PET-PEN. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para predecir los datos..... 80

Tabla 6.3. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PET-PEN(10%), 270°C, 50 rpm. .... 80

Fig.6.5 comparación entre la viscosidad compleja y la viscosidad en flujo de corte para un nanocompuesto PET-PEN-montmorillonita. Las líneas continuas corresponden al modelo usado para predecir los datos ..... 81

Tabla 6.4. Módulos y tiempos de relajación usados para modelar el sistema de PET-PEN-montmorillonita de la fig 6.5 ..... 81