



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA FACULTAD DE QUÍMICA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO REOLÓGICO A RÉGIMEN  
TRANSITORIO DE NANOCOMPUESTOS  
POLIMÉRICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA-POLÍMEROS**

**P R E S E N T A :**

**FAUSTO CALDERAS GARCÍA**

**TUTOR:**

**DR. OCTAVIO MANERO BRITO**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



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.

## **JURADO**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. Alberto Tecante Coronel</b>
<b>Vocal</b>	<b>Dr. Luis Medina Torres</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dr. Antonio Sánchez Solís</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Dr. Alfredo Maciel Cerda</b>
<b>2do.Suplente</b>	<b>Dr. Octavio Manero Brito</b>

**Lugar donde se realizó la tesis:**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE REOLOGÍA Y FLUJO DE FLUIDOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**TUTOR DE TESIS:**

**DR. OCTAVIO MANERO BRITO**

## **AGRADECIMIENTOS**

**AL POSGRADO DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO, POR PERMITIRME HACER MIS ESTUDIOS  
DOCTORALES EN INGENIERÍA QUÍMICA EN LA FACULTAD DE  
QUÍMICA.**

**EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO GRACIAS A LA BECA  
OTORGADA POR CONACYT CON REGISTRO 168091.**

## ÍNDICE

NOMENCLATURA	5
RESUMEN	7
PALABRAS CLAVE	7
ABSTRACT	8
KEYWORDS	8
OBJETIVO	9
HIPÓTESIS	10
1. INTRODUCCIÓN	11
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
2.1 Materiales	13
2.2 Equipo	14
2.3 Procedimiento	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
3.1 Experimentos en flujo estacionario simple	15
3.2 Relajación de esfuerzos instantánea	15
3.3 Inicio de flujo	21
3.4 Relajación de esfuerzos después de la interrupción de flujo en estado estacionario	21
3.5 Morfología	24
4. CONCLUSIONES	25
BIBLIOGRAFÍA	26

## NOMENCLATURA

PET	Poli (Tereftalato de etileno)
PEN	Poli (Naftalato de etileno)
phr	partes por cien de resina
FT	Transformada de Fourier
UV	Ultravioleta
$G'$	Módulo de almacenamiento
$G''$	Módulo de pérdida
MAH	Anhídrido maleíco
MMTg	Arcilla montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de amonio
$M_w$	Peso molecular
$\sigma$	Tensor de esfuerzos [Pa]
$\sigma_j$	j-ésima componente del tensor de esfuerzos [Pa]
$\dot{\sigma}$	Derivada codeformacional del tensor de esfuerzos [Pa /s]
<b>D</b>	Tensor rapidez de deformación [1/s]
$G_0$	Módulo elástico [Pa]
k	Constante cinética [1/Pa]
$\nabla \mathbf{V}$	Tensor gradiente de velocidad [1/s]
$\nabla \mathbf{V}^T$	Transpuesta del tensor gradiente de velocidad [1/s]
$S_1 \xrightarrow{k} S_2$	Representación de una transformación estructural con constante cinética k
$\dot{\gamma}(\mathbf{R},t)$	Rapidez de deformación [1/s]

## LETRAS GRIEGAS

$\sigma$	Tensor de esfuerzos [Pa]
$\eta(\underline{t},t)$	Función viscosidad [Pa s]
$\eta_0$	Viscosidad a rapidez de deformación pequeña [Pa s]
$\eta_\infty$	Viscosidad a rapidez de deformación grande [Pa s]
$\lambda$	Tiempo de restructuración del material [s]
$\sum_{j=1}^N$	Suma desde j=1 hasta N [1]
(.)	Producto interior [1]
(:)	Doble producto tensorial [1]

## OTROS SIMBOLOS

$\frac{D}{Dt}$   
T

$\text{Lim}_{\gamma \rightarrow 0}$

$\text{Lim}_{\gamma \rightarrow \infty}$

**V**

**r**

Operador de Stokes [1/s]

Transpuesta de una matriz

Límite a rapidez de deformación pequeña

Límite a rapidez de deformación grande

Vector Velocidad [m/s]

Vector de posición [m]

## **RESUMEN**

Se prepararon mezclas y nanocompuestos de Poli(Tereftalato de etileno, PET) y poli(naftalato 2, 6 dicarboxilato de etileno, PEN) por un proceso de extrusión con arcilla montmorillonita modificada con un compuesto orgánico (sal de amonio cuaternaria). La viscosidad en estado estacionario de todas las mezclas disminuye en comparación con el sistema sin arcilla en todo el intervalo de rapidez de deformación medido. Se realizó un estudio reológico en estado estacionario y no-estacionario para conocer más acerca de la compleja estructura formada por las interacciones de la matriz del polímero con la arcilla. Se presentan los resultados de las pruebas de relajación de esfuerzo instantánea para el PEN, PEN-PET y sistemas de arcilla PET-PEN-1phr. Mediante la transformada de Fourier en el espacio de frecuencias, se obtuvieron las curvas de los módulos de pérdida y almacenamiento dependientes de la frecuencia y se compararon con los datos obtenidos en flujo oscilatorio. Se observó que los datos obtenidos por relajación de esfuerzos presentan una región de frecuencia extendida comparados con los de flujo oscilatorio. Los resultados fueron modelados con una ecuación constitutiva reológica que representa la dinámica de destrucción-formación de la microestructura durante el flujo. Se reportan los espectros de tiempos de relajación obtenidos a partir de dos diferentes pruebas reológicas, es decir, relajación de esfuerzos instantáneo y flujo oscilatorio lineal (datos independientes de la deformación). Se presentan además micrografías obtenidas por microscopía de barrido de electrones (SEM), las cuales revelan la presencia de una capa de deslizamiento en reometría de flujo capilar cuando se agrega la arcilla al sistema.

### **PALABRAS CLAVE:**

Arcilla, Transformada de Fourier, Nanocompuestos, Reología, Relajación de esfuerzos.

## **ABSTRACT**

Polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene 2, 6 naphthalene dicarboxylate (PEN) nanocomposites were prepared by an extrusion process with organics-modified montmorillonite clay. The steady state viscosity of all blends diminishes as compared to the system with no clay added. A rheological study was conducted to know more about the complex structure formed by the polymer matrix-clay interactions. Instantaneous stress relaxation curves are presented for the PEN, PEN-PET and PET-PEN-1phr clay systems. A Fourier transform (FT) frequency response was obtained from the relaxation curves which lead to an extended frequency region as compared to the curves obtained from linear oscillatory experiments. The results were modeled by a rheological equation of state which accounts for the formation-destruction dynamics of the microstructure during flow. Relaxation time spectra are presented and compared for both rheological tests, namely instantaneous stress relaxation and linear oscillatory flow. Additional studies using scanning electron microscopy (SEM) are presented, which reveal the presence of a slip layer in capillary flow for the system with clay.

### **KEYWORDS:**

clay, Fourier transform, nanocomposites, rheology, stress relaxation

## Objetivo

### Objetivo general

- Estudiar la interacción polímero-arcilla en nanocompuestos poliméricos por medio de la reología.

### Objetivos particulares.

- Caracterizar reológicamente en flujo transitorio: relajación de esfuerzos instantánea e inicio de flujo, nanocompuestos poliméricos y, especialmente, al sistema PET (Poli-tereftalato de etileno)-PEN (Poli-naftalato de etileno)-arcilla montmorillonita con diferentes aditivos compatibilizantes como el anhídrido maleico y el pentaeritritol.
- Caracterizar el sistema por pruebas no-reológicas como son: Microscopía electrónica de barrido, rayos x, pruebas mecánicas para completar el estudio y relacionar los resultados de la reometría.
- Obtener tiempos de relajación característicos a partir de los datos reológicos que puedan atribuirse al efecto de la interacción polímero-arcilla y probar la estabilidad de las estructuras físicas formadas por dicha interacción.
- Modelar el comportamiento reológico del sistema por medio de una ecuación que tome en cuenta los complejos procesos de formación y destrucción de estructuras físicas por flujo.

## **HIPÓTESIS**

El estudio reológico del nanocompuesto PET-PEN-Montmorillonita a régimen transitorio revelará diferencias claras en la forma de la curva de relajamiento de esfuerzos de los nanocompuestos comparada con el sistema sin arcilla con lo cual se podrán separar las contribuciones de la interacción polímero-arcilla. Además el estudio reológico complementado con pruebas mecánicas y con el estudio de la microestructura revelará información adicional (morfología, estructura) para hacer un análisis de la relación estructura-propiedades de éstos sistemas.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos son materiales relativamente nuevos que contienen una fase dispersa con dimensiones del orden 1-100 nm. Estos materiales tienen un gran potencial en diversas aplicaciones, tales como películas de barrera de gas, retardantes a la flama y como cargas [1]. Con pequeñas concentraciones de nanopartículas (1-5%), estos materiales han demostrado un incremento de diferentes propiedades al adicionarse a diferentes matrices poliméricas. Estas propiedades incluyen barrera a gases [2], propiedades mecánicas [3], resistencia a la degradación UV [4], entre otras.

El comportamiento reológico de estos materiales está aún lejos de ser completamente entendido, pero la relación entre su reología y el grado de exfoliación de las nanopartículas ha sido previamente estudiado [5]. En la mayoría de los trabajos se ha observado un aumento en la viscosidad con el contenido de nanopartículas [6,7] mientras que en algunos casos, la viscosidad de cizalla disminuye con la adición de nanopartículas [8,9]. Otra característica importante de los nanocompuestos exfoliados es en la prueba de flujo oscilatorio en donde se presenta una meseta en el módulo de almacenamiento a bajas frecuencias, este comportamiento ha sido denominado como similar a un sólido (“solid-like”) pero con  $G'' > G'$ , a diferencia de un sólido elástico real [10-14].

Los experimentos reológicos transitorios han sido utilizados para estudiar la respuesta mecánico-reológica de nanocompuestos poliméricos. El grado de exfoliación se asocia con la magnitud de los máximos en la curva de esfuerzo normalizado contra tiempo en experimentos de inicio de flujo, en donde se mide la respuesta del material al imponerle una rapidez de deformación al corte inicial constante y medir cómo cambia el esfuerzo en función del tiempo de prueba hasta que llega a un estado estacionario, es decir ya no varía con el tiempo. Para ciertas rapidezces de deformación al corte mayores a

una rapidez crítica, el esfuerzo presenta un máximo y después decae hasta llegar al estado estacionario. Para rapidezces menores a la rapidez de deformación crítica, la curva no presenta máximos y el esfuerzo en este caso aumenta monótonamente hasta llegar al estado estacionario [15].

Dos tiempos característicos han sido observados en la prueba de relajación de esfuerzos instantánea. En esta prueba se aplica una deformación inicial de manera instantánea y se mide la respuesta del material en términos del esfuerzo que inicia de un valor máximo y decae para tiempos mayores al tiempo cero (esfuerzo de relajación). La curva obtenida presenta dos pendientes características una de estas pendientes corresponde a un tiempo de relajación rápido asociado a la respuesta de matriz polimérica y la otra pendiente corresponde a un tiempo de relajación corto asociado a la interacción polímero-arcilla [16]. La presencia de una red polimérica formada por la interacción arcilla-polímero ha sido evidenciada con curvas reológicas del tipo Cole-Cole [17]. La prueba de relajación de esfuerzos ha sido empleada para otro tipo de sistemas micro y nanocompuestos poliméricos como es el caso del polipropileno con alta concentración de partículas de silicio (>5%), se reporta que existe un esfuerzo de cedencia y un esfuerzo residual en este tipo de sistemas evidenciados por la curva de relajación de esfuerzos [18].

En el presente estudio se prepararon nanocompuestos formados de PET, PET y arcilla montmorillonita orgánicamente modificada (MMTg) por extrusión, se procesaron a diferentes temperaturas y tiempos de residencia. Para evidenciar las propiedades mecánicas de estos compuestos, se hicieron pruebas reométricas de relajación de esfuerzos instantáneas y relajación de esfuerzos con el fin de estudiar la respuesta dinámica de estos materiales.

La preparación y caracterización de este sistema ya se ha reportado previamente [19]. La exfoliación de los nanocompuestos fue demostrada por difracción de rayos X. Los detalles del equipo y los métodos de procesamiento para este sistema también han sido reportados previamente [19, 20].

Los resultados de los experimentos reológicos en estado estacionario y no-estacionario fueron modelados por una ecuación constitutiva reológica que representa la dinámica de destrucción-formación de la estructura durante el flujo [21]. Esta ecuación constitutiva se puede generalizar a un modelo multimodal reportado en sistemas que tienen estructura transitoria [22]. También se ha utilizado para predecir el aumento de flujo en un sistema pulsátil y en uno vibrátil [23,24]. La ecuación BMP ha demostrado ser válida para modelar fluidos complejos que presentan fenómenos reológicos como el flujo bandedado [25], para predecir el comportamiento reológico del descenso de un cuerpo sólido en un fluido viscoelástico [26] una revisión completa de la ecuación BMP y sus predicción ha sido publicada recientemente por Calderas et al [27].

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

El PET utilizado en las pruebas experimentales (Eastpack 9921 from Eastman Chemical) tiene una densidad de  $1.40 \text{ g/cm}^3$ , una temperatura de fusión de  $262^\circ\text{C}$ , temperatura de transición vítrea de  $61.2^\circ\text{C}$  y el peso molecular promedio es de  $29,700 \text{ g/mol}$  con un índice de polidispersidad de 4.9. Por otra parte, el PEN (Kalidar X-70 de Dupont) tuvo un punto de fusión a  $258^\circ\text{C}$ , la  $T_g$  es de  $112^\circ\text{C}$  con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de  $108,700 \text{ g/mol}$  con 3.6 de índice de polidispersidad. La arcilla montmorillonita (Cloisite 15 A, de SouthernCorporation), es una arcilla natural modificada con una sal de amonio cuaternaria del tipo cloruro de

dimetildi(grasa)hidrogenada, de la grasa solo se conoce su composición aproximada al ser un producto comercial (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14), que tiene una densidad de 1.66 g/cm<sup>3</sup> y una capacidad de intercambio iónico de 125 meq/100g. Se utilizó anhídrido maléico (MAH) de Aldrich, sin ningún tratamiento especial, es decir, como se recibió.

## 2.2 Equipo

Las pruebas reológicas se realizaron en un reómetro AR TA Instruments 1000-N, de esfuerzo controlado, con una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y 0.75 mm de distancia entre platos. Los experimentos de relajación de esfuerzos instantánea se realizaron en un reómetro AR-G2 (TA-Instruments) y la relajación de esfuerzos en un reómetro de esfuerzo controlado ARES-LS (“Advanced Rheometrical Expansion System”). En estos dispositivos se usó una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y 0.75 mm de distancia entre platos. La temperatura se fijó a 270°C para todos los experimentos [19].

Para las micrografías se usó un microscopio electrónico de barrido (Leica-Cambridge-440).

## 2.3 Procedimiento

Las mezclas fueron preparadas en un extrusor de 30 mm de diámetro co-rotatorio de doble husillo (Werner &Pfleiderer ZSK30) con una configuración de husillo de uso general, incluyendo dos filas de elementos para dispersar (15 elementos por fila de 5 mm de ancho cada uno) y  $L / D = 30$ .

Para reología, todas las muestras fueron secadas a 110°C al menos 12 horas previo a la medición. Para microscopía se seccionaron las muestras bañándolas primero en

nitrógeno líquido y se fracturaron para conservar la microestructura. Después se sometieron a un baño de oro a condiciones de vacío.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

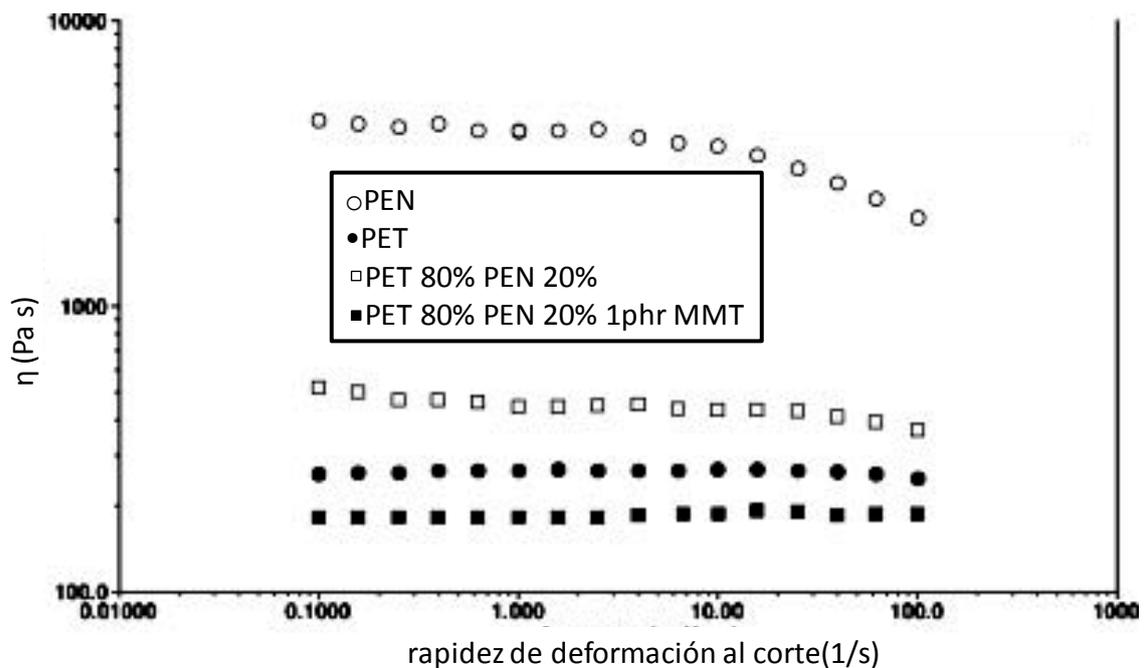
#### **3.1 Experimentos en flujo estacionario simple**

La viscosidad de cizalla en el estado estacionario se midió para los polímeros puros que conforman la matriz (PET-PEN) y para los nanocompuestos de polímero-arcilla. La ventana de observación se fijó entre 0.1 y 100 s<sup>-1</sup>, los datos fueron tomados en condiciones de estado estacionario y se verificaron por duplicado (hay que mencionar que en este tipo de sistemas se debe usar muestra fresca en cada medición). Los polímeros puros fueron procesados a las mismas condiciones utilizadas para mezclar los nanocompuestos. Para este contenido de arcilla (1 %), la viscosidad del nanocompuesto es menor que la de la matriz sin arcilla (ver Fig.1). Este comportamiento se ha reportado para sistemas similares [28].

#### **3.2 Relajación de esfuerzos instantánea**

En esta prueba se aplica a la muestra una deformación de pequeña amplitud durante un periodo  $t_1$  (que depende del equipo). Este período en este caso es de 0,06 s. Entonces, para todo  $t > t_1$ , al esfuerzo se relaja. El módulo de relajación de esfuerzos  $G(t)$ , es decir, el esfuerzo cortante dividido por la deformación angular aplicada, se representa en función del tiempo. El esfuerzo fue monitoreado hasta que se alcanzó una pendiente constante. El tiempo necesario para llegar a esta pendiente fue de unos 60 s aproximadamente, para todos los materiales.

La Figura 2 muestra las curvas de relajación instantánea. Todos los sistemas presentan dos modos principales de relajación (dos pendientes), un modo rápido asociado a la pendiente inicial (tiempos cortos) y uno lento asociado a la pendiente final (tiempos largos). Como era de esperarse, el PEN puro (la mayor viscosidad de cizalla constante), posee el módulo inicial más alto (Pa), pero la transición entre los dos modos principales de la relajación es más suave en comparación con los otros sistemas (ver Fig. 2).



**Figura 1. Efecto de la arcilla en las pruebas de flujo cortante simple en estado estacionario.**

El cambio más drástico entre los dos modos principales se observó en el PET puro, mientras que para la mezcla PET-PEN y el nanocompuestos los cambios de pendiente no son tan drásticos como para el PET puro, ni tan graduales como para PEN puro. La Figura 3 muestra las curvas de relajación normalizada para los tres sistemas en una gráfica log-log. La curva del PET muestra una relajación inicial rápida y más pronunciada (la pendiente es mayor), mientras que en los otros sistemas, la presencia del PEN y la arcilla de alguna manera restringe la relajación rápida (la pendiente es menor)

y el cambio de pendiente se observa tiempos menores. La respuesta a tiempos largos de la curva de la relajación instantánea se ha asociado a las interacciones polímero-partícula de la fase dispersa [16]. Para estos sistemas la pendiente terminal es similar para el PEN puro y para el nanocompuesto.

La curva normalizada (Figura 3) muestra que, a tiempos cortos, el PEN relaja más lento que los otros sistemas (su pendiente es menos pronunciada), mientras que el PET relaja rápido (pendiente más pronunciada). Sin embargo, al comparar la mezcla de polímeros y el nanocompuesto, es evidente que la relajación en el nanocompuesto (movimientos de las cadenas) es de alguna manera restringida por la presencia de las nanopartículas ya que la pendiente de este sistema es menor que la que tiene el sistema sin arcilla. En el caso de la mezcla de polímeros, las cadenas de PET y PEN forman una red estable por la reacción de transesterificación que se produce durante el procesamiento y que da como resultado un copolímero [19, 20, 28, 29]. La posible explicación para la relajación restringida en el caso del nanocompuesto es la interacción que se puede dar entre las arcillas y el polímero, ya que las cadenas de alto peso molecular se absorben preferentemente en la arcilla, restringiendo el movimiento incluso con poca cantidad de arcilla, siempre y cuando esta se encuentre exfoliada. Esta red de interacción polímero-arcilla es inestable a diferencia de la red de transesterificación, lo cual provoca una dinámica de adsorción-desorción.

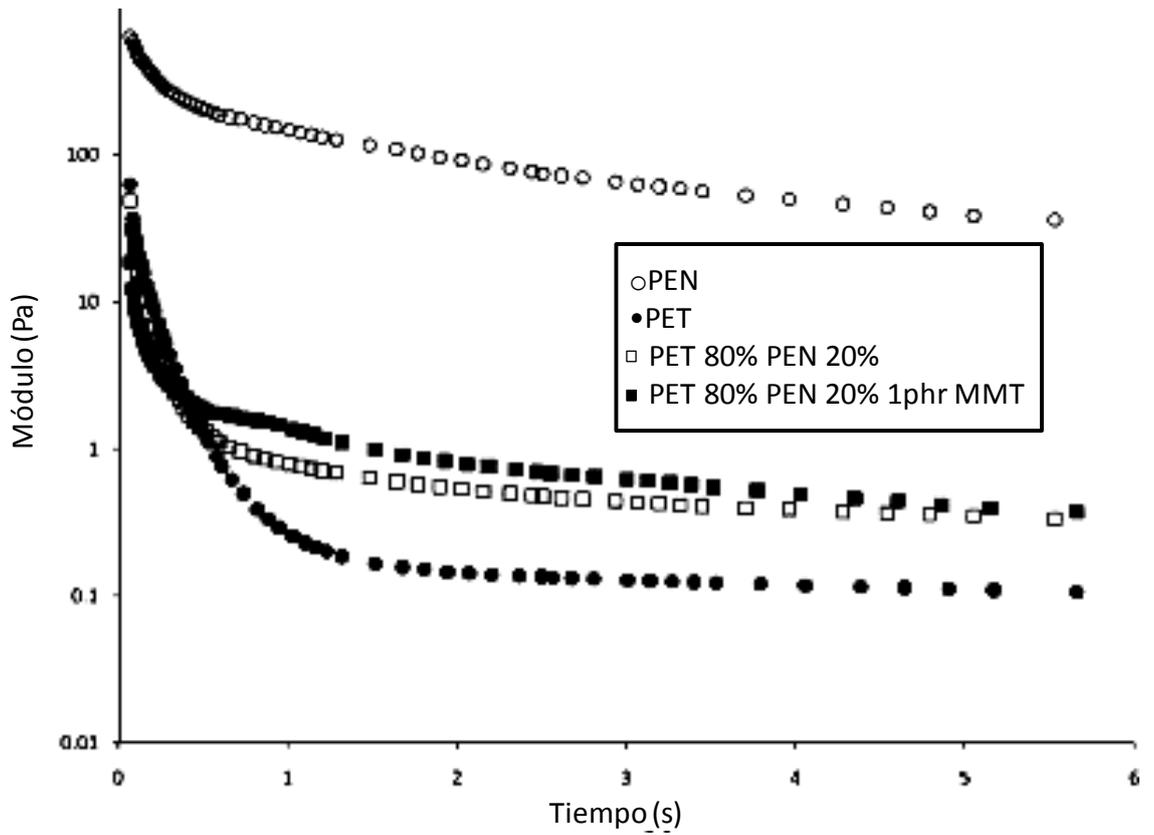


Figura 2. Pruebas de relajación de esfuerzos instantáneas,  $G(t)$ .

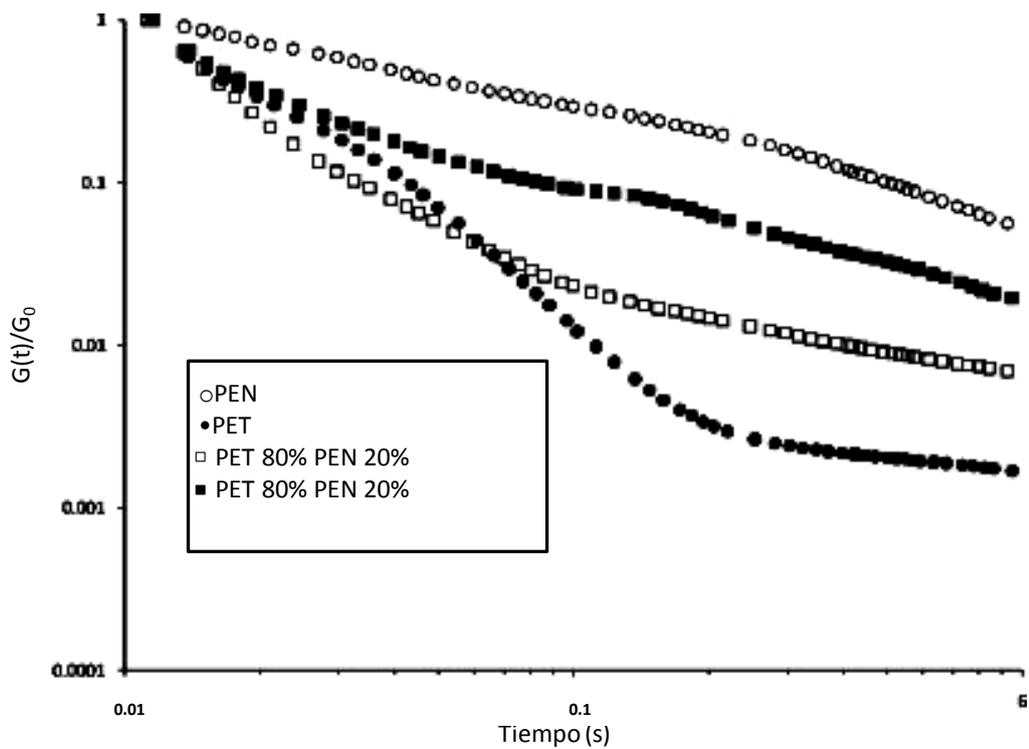
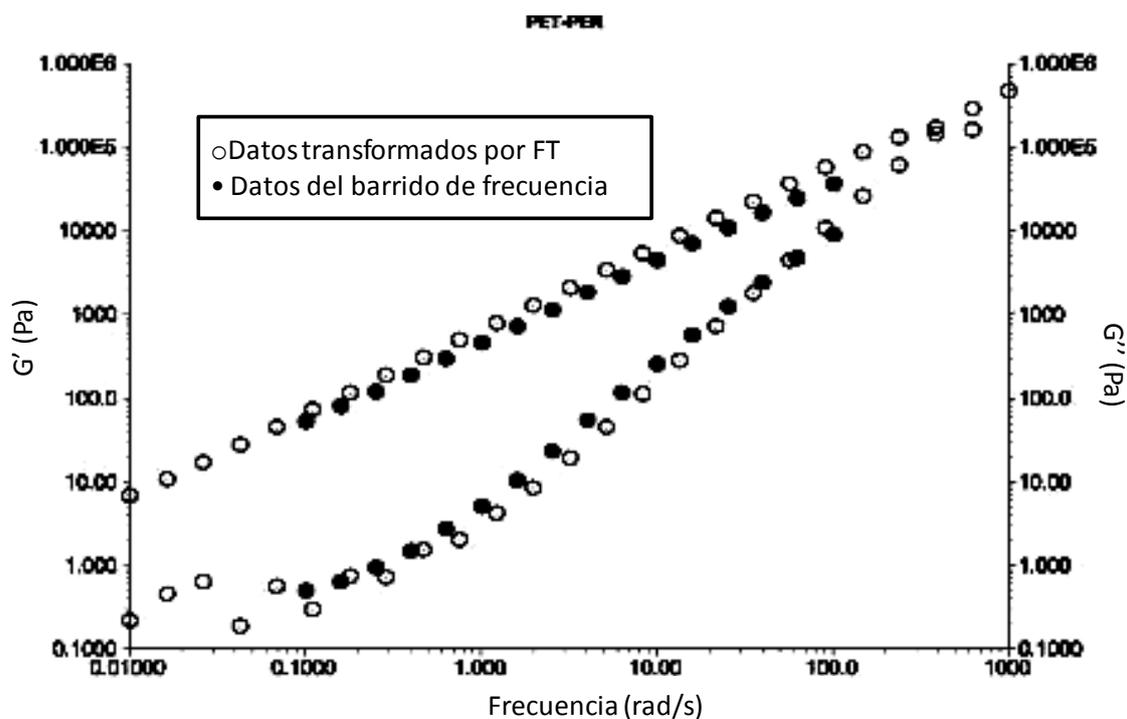


Figura 3. Modulo elástico Normalizado  $G(t)/G_0(t)$  como función del tiempo para el sistema estudiado. La deformación inicial es del 30 %

Además, se ha reportado que la presencia de la arcilla en la matriz polimérica restringe la reacción de transesterificación, posiblemente por el mismo fenómeno de restricción del movimiento libre de las cadenas poliméricas al absorberse en la arcilla [19,20]. Mediante la transformada de Fourier en el espacio de frecuencias, se obtuvo la respuesta de frecuencia a partir de las curvas de relajación y se comparó con datos de pruebas de viscoelasticidad lineal en flujo oscilatorio (ver Figura 4). Se puede observar que el intervalo de frecuencias obtenido de las curvas de relajación es un intervalo mayor que el que se obtuvo con la prueba visco-elástica lineal, incluso se llega a ver el equimódulo ( $G' = G''$ ). Debido a esta última característica de poder extender la región de frecuencias para observar el equimódulo, esta técnica se ha utilizado recientemente para sistemas altamente elásticos para los cuales la prueba de barrido de frecuencias es particularmente problemática y se presenta la opción de hacer una relajación de esfuerzos instantánea para obtener el tiempo característico del sistema [30-32].



**Figura 4. Comparación entre las pruebas de flujo oscilatorio en el intervalo viscoelástico lineal y la transformada de Fourier de las pruebas de relajación de esfuerzo.**

El modelo BMP fue utilizado para determinar los tiempos característicos de los modos lentos y rápidos para los sistemas. Es decir, 2 son los modos de relajación que dominan, uno a tiempos cortos ( $\lambda_0$ ) y otro a tiempos largos ( $\lambda_\infty$ ), estos están reportados para cada sistema en la tabla 1.

Tabla 1. Tiempos de relajación [s].

<i>Modos</i>	<i>PEN</i>	<i>PET</i>	<i>PET-PEN</i>	<i>PET- PEN/MMT</i>
Lento	6.83	11.95	13.82	6.50
Rápido	0.12	0.10	0.13	0.09

Además, de acuerdo con los resultados del modelamiento con la ecuación bmp, el sistema de PEN necesita dos modos, el PET puro necesita 3 tiempos de relajación mientras que la mezcla PET-PEN requiere de cuatro tiempos y el nanocompuesto de 5 tiempos, revelando la complejidad añadida por la presencia de la arcilla y sus interacciones con las matriz polimérica. Los modos es el número de componentes necesarios en el modelo multimodal de Maxwell necesarios para que la curva experimental pueda ser reproducida con un error menor al 3% comparando el modelo con los datos experimentales. Comparativamente, el tiempo característico del modo lento en el sistema PET-PEN es el más grande, lo cual se ve reflejado en la meseta de la curva de la relajación a tiempos cortos y está relacionado con el efecto inducido por la reacción de transesterificación que producen en este sistema una gran cantidad de enlaces cruzados y estables [33]. Los tiempos característicos de los modos rápidos tienen valores similares para todos los sistemas estudiados.

### **3.3 Inicio de flujo**

En la prueba reológica de inicio de flujo, el esfuerzo se monitorea con respecto al tiempo, y los resultados se exponen en la Figura 5. Los resultados muestran que el material con arcilla (nanocompuesto) alcanza el máximo esfuerzo inicial (overshoot). Este valor refleja la elasticidad máxima inicial del sistema, lo que evidencia la formación de una red elástica inducida por fuertes interacciones matriz de polímero en el nanocompuesto, es decir esta red formada por la interacción polímero-arcilla tiene una respuesta elástica mayor a deformaciones súbitas.

Las Curva de PET y mezcla PET-PEN se superponen, no muestran cambios importantes. El máximo en las curvas se ha interpretado físicamente con el grado de exfoliación de las nanoarcillas. Por otra parte, la amplitud de las máximos en la curva de esfuerzo contra tiempo se ha asociado al grado de exfoliación de las nanopartículas de arcilla, de tal forma que entre más exfoliada este la arcilla mayor será el máximo obtenido para una misma rapidez de deformación aplicada[15].

### **3.4 Relajación de esfuerzos después de la interrupción de flujo en estado estacionario**

Por otra parte, en la prueba de relajación después de un estado estacionario, la muestra se deforma constantemente a una rapidez de deformación fija ( $10 \text{ s}^{-1}$ ). En el instante  $t = 0$ , el flujo se detiene repentinamente y la relajación del esfuerzo es analizada en función del tiempo. La Figura 6 muestra las curvas de la relajación de las mismas muestras analizadas en la Figura 5.

El PET muestra una relajación rápida, mientras que los sistemas PET, PET-PEN y PEN-MMT presentan pendientes similares al inicio y al final sólo los sistemas PET-PEN y PET-PEN-MM (tiempos cortos y largos respectivamente). El comportamiento a tiempos largos, refleja una fuerte interacción, en el caso de la mezcla PET-PEN, la

reacción de transesterificación y, en el caso del nanocompuesto, la interacción polímero-arcilla.

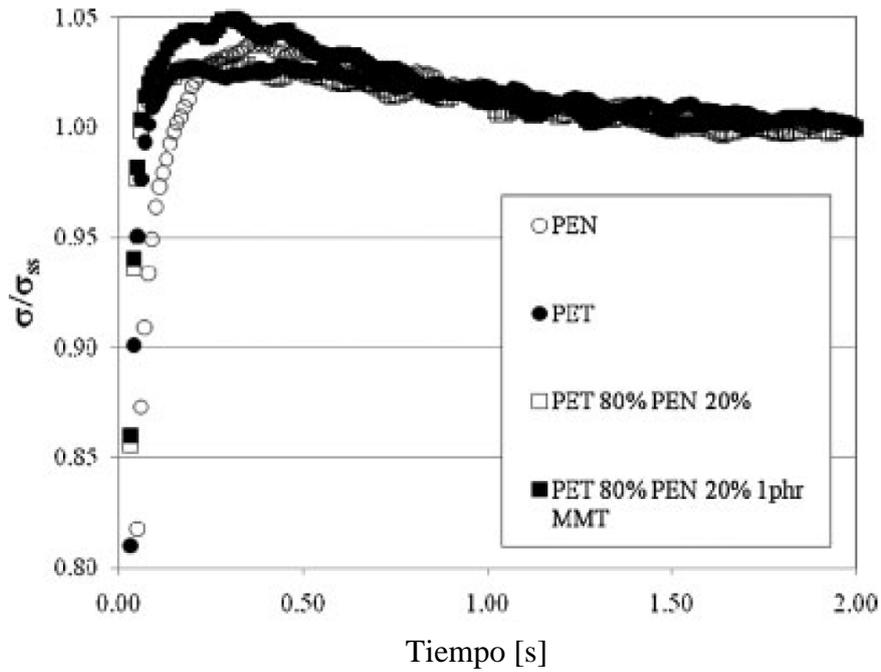


Figura 5. Inicio de flujo normalizado para diferentes materiales. Una rapidez de deformación constante de  $5 \text{ s}^{-1}$  fue aplicada a todas las muestras.

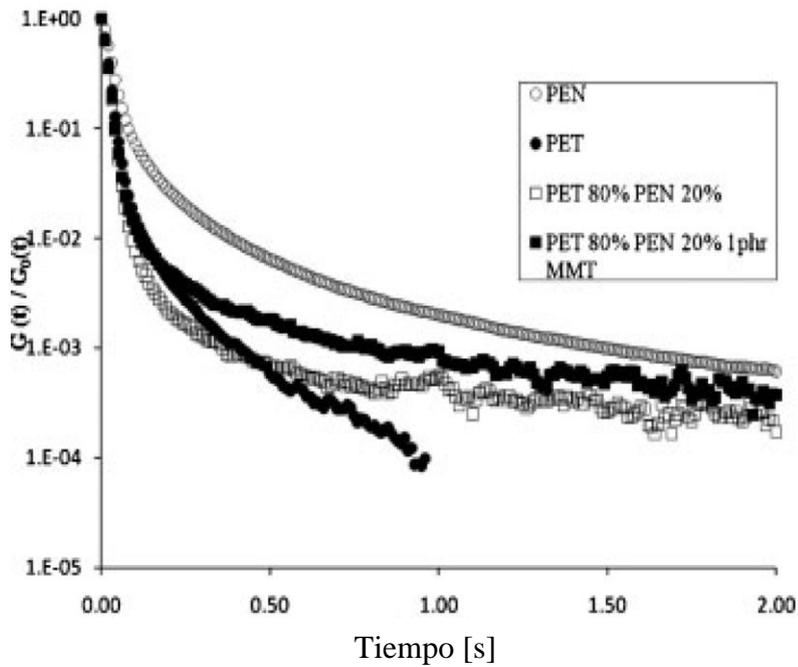


Figura 6. Pruebas de relajación de esfuerzos después de la interrupción en el flujo (rapidez de deformación:  $10 \text{ s}^{-1}$ ).

La Tabla 2 muestra los dos principales tiempos de relajación de las mezclas. Con excepción del PEN, todas las curvas muestran el mismo comportamiento rápido inicial en los tiempos de relajación. A tiempos largos, el PET muestra un tiempo característico dominante  $\lambda(s)$ , obtenido con la prueba de relajación de esfuerzos después de la interrupción de flujo en estado estacionario.

**Tabla 2. Tiempos de relajación [s].**

<i>Modos</i>	<i>PEN</i>	<i>PET</i>	<i>PET-PEN</i>	<i>PET-PEN/MMT</i>
Lento	1.24	0.312	1.74	1.50
Rápido	0.10	0.017	0.016	0.016

A tiempos largos, la curva de PET decae rápidamente a valores muy bajos de esfuerzo, es decir, por debajo de la resolución del equipo (datos dispersos). La curva de relajación para el sistema PET-PEN parece estabilizarse a tiempos largos (Figura 6) y presenta el mayor tiempo característico del modo lento (véase la tabla 2). Esto se puede atribuir de nuevo a los entrecruzamientos causados por la reacción de transesterificación, mientras que la curva de PET-PEN-arcilla muestra un tiempo de relajación pequeño para el modo lento. Se cree que, en este sistema, la estructura experimenta una ruptura debida a los esfuerzos cortantes inducidos por el flujo anterior a la relajación, por lo tanto el sistema se vuelve menos estructurados (posiblemente la alineación de flujo de las nanopartículas de arcilla) lo que afecta a la dinámica de relajación después de la interrupción de flujo.

### 3. 5 Morfología

Con el fin de estudiar la morfología, se utilizó microscopía electrónica de barrido para explorar la superficie de un filamento obtenido utilizando un reómetro capilar con un dado de  $L / D = 20$  (a  $270^{\circ}\text{C}$ .  $10 \text{ s}^{-1}$ ). Los resultados obtenidos por esta técnica, muestran la formación de una capa de polímero de bajo peso molecular en el filamento mostrado en la pared del dado. Esto puede ser la causa de la disminución de la viscosidad de cizalla cuando se añade la arcilla al sistema. Esta capa externa no se observó en el sistema sin arcilla (ver Figura 7). Una capa de deslizamiento interior también fue observada. Observaciones similares se reportan en mezclas de polímeros puros

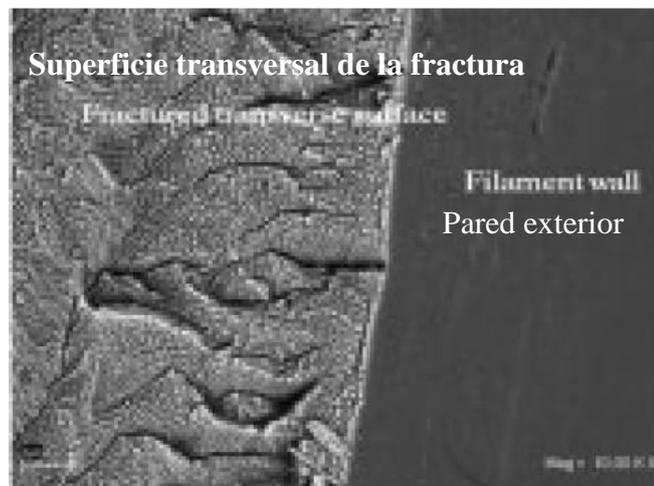
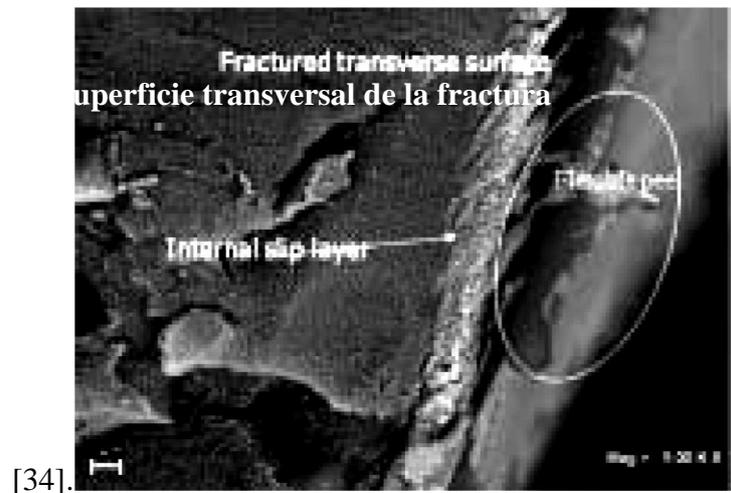


Figura 7. Micrografía en el borde del capilar. Arriba: La mezcla con arcilla. Abajo: Mezcla sin arcilla.

## 4. CONCLUSIONES

Los nanocompuestos formados con arcilla PET-PEN/MMT fueron estudiados bajo diferentes pruebas reológicas en estado estacionario y no estacionario, como son: (i) Flujo cortante simple, (ii) relajación de esfuerzos instantánea y (iii) relajación de esfuerzos después de la interrupción de flujo. Los tiempos de relajación lentos en relajación de esfuerzos fueron muy largos para los sistemas que cuentan redes de entrecruzamiento presumiblemente permanentes (PET-PEN) o redes de tipo dinámicas (PET-PEN/MMT). Estos resultados son consistentes con los encontrados en relajación de esfuerzos después de la interrupción de flujo. Se observó que la presencia de arcilla restringe la movilidad de las cadenas poliméricas en el nanocompuesto formado (debido a la interacción polímero-arcilla). La disminución en viscosidad en flujo a corte simple presentada en los nanocompuestos en comparación con la matriz polimérica, puede ser atribuida a efectos de deslizamiento del sistema polímero-polímero debido a la formación de capas de menor y mayor peso molecular, según lo revelado por las observaciones en microscopía electrónica de barrido.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Okamoto, *Mat. Sci. Tech.* **2006**, 22, 756.
- [2] O. Gain, E. Espuche, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois, *J. Polym. Sci, part B. Polym Phys.* **2005** 43, 205.
- [3] J. Njuguna, K. Pielichowsky, *Adv. Eng. Mat.* **2004**, 6, 193
- [4] A. Tidjani, *Polym. Deg. Stab.* **2005**, 87, 43.
- [5] R. Wagner, T. Reisinger, *Polymer* **2003**, 44, 7513.
- [6] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Chem Mat.* 1996, 8 1728.
- [7] L.A. Utracki, J. Lyngaae-Jorgensen, *Rheol. Acta* **2002**, 41, 394.
- [8] T. D. Forres, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer* **2001**, 42, 9929.
- [9] J. Cho, D. Paul, *Polymer* **2001**, 42 1083.
- [10] Y. Hyun, S. Lim, H. Choi, M. Jhon, *Macromol*, **2001**, 34 8084.
- [11] M. McAlcapine, N. Hudson, J. Liggat, J. Pethrick, D. Pugh, I. Rhoney, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 2614.
- [12] Z. Wang, G. Xie, X. Wang, Z. Zhnag, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 1000, 4434.
- [13] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Polymer***2005**, 46, 3462.
- [14] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 314.
- [15] W. Letwimolnun, B. Vergnes, G. Ausias, P.J. Carreau, *J. Non-NewtonianFluidMech.* **2007**, 141, 167.
- [16] Q. Zhang, L. A. Archer, *Langmuir* **2002**, 18, 10345.
- [17] A. Abrányi, L. Százdi, B. Pukánszky, Jr., G. J. Vancsó, B. Pukánszky, *Macromol. Rapid Comm.* **2006**, 27, 132.
- [18] G. Havet, A. I. Isayev, *Polym Sci Series A.* **2012**, 54, 476.
- [19] A. Sánchez-Solís, A. García-Rejón, M. Estrada, A. MartinezRicha, G. Sanchez, O. Manero, *Polym. Int.* **2005**, 54, 1669.

- [20] F. Calderas, G. Sánchez-Olivares, E. E. Herrera-Valencia, A. Sánchez-Solís and O. Manero, Capítulo 6: “PET-MMT and PET-PEN-MMT Nanocomposites by Melt Extrusion”, del libro Nanocomposites materials, Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications, **2011**, Intech Rijeka, Croatia.
- [21] F. Bautista, J. M. de Santos, J. E. Puig, O. Manero, J. Non-Newt. Fluid Mech. **1999**, 80, 93.
- [22] Y. Caram, F. Bautista, J. E. Puig, O. Manero, Rheol. Acta **2006**, 46, 45.
- [23] E.E. Herrera-Valencia, F. Calderas, A.E. Chávez, O. Manero, B. Mena. Rheol. Acta **2009**, 48, 779.
- [24] E. E. Herrera-Valencia, F. Calderas, A. E. Chávez, O. Manero. J. Non-Newtonian Fluid Mech., **2010** 165, 174.
- [25] F. Bautista, M. Muñoz, J. Castillo-Tejas, J. H. Pérez-López, J. E. Puig, O. Manero. J. Phys. Chem. B, **2009**, 113, 16101.
- [26] A. J. Mendoza-Fuentes, R. Montiel, R. Zenit, O. Manero. Phys. Fluids, **2009**, 21, 33104.
- [27] F. Calderas, G. Sánchez-Olivares, E. E. Herrera-Valencia, O. Manero, Capítulo 5: “RHEOLOGICAL THEORY AND SIMULATION OF COMPLEX LIQUIDS” en el libro: Advances in Engineering Research, Volume 3. Ed. Victoria M. Petrova, **2011**, 3, 265 Nova Science Publishers, Inc. NY, USA. ISBN: 978-1-62100-069-3
- [28] A. Sánchez-Solís, A. García-Rejon, O. Manero, Macromol. Symp. **2003**, 192, 281.
- [29] R. Medina, D. Likhatchev, L. Alexandrova, A. Sánchez Solís, O. Manero, Polymer **2004**, 45. 8517.
- [30] J. R. Velez-Cordero, R. Zenit. J. Non-Newt. Fluid Mech. **2011**, 32, 118.

[31] J. R. Velez-Cordero, D. Samano, P. T. Yue, J. J. Feng, R. Zenit. J. Non-Newt. Fluid Mech. **2011**, 166, 118.

[32] J. R. Velez-Cordero, D. Samano, R. Zenit. J. Non-Newt. Fluid Mech. **2012**, 175, 1.

[33] A. Sánchez Solís, A. García-Rejón, A. Martínez-Richa, F. Calderas, O. Manero, J. Polym. Eng**2005**, 25, 533.

[34] A. Maciel, V. Salas, J. F. A. Soltero, J. Guzman, O. Manero, J. Polym. Sci. part B. Polym, Phys. **2002**, 40, 303.

## **Publicaciones**

- **F. Calderas**, A. Sanchez Solís, A. Maciel, O. Manero (2009), The transient flow of the PET-PEN-Montmorillonite Clay Nanocomposite, Macromol. Symp. 2009, 283-284, 354-360. ISSN: 1022-1360.
- **FAUSTO CALDERAS**, GUADALUPE SÁNCHEZ-OLIVARES, EDTSON EMILIO HERRERA-VALENCIA, ANTONIO SÁNCHEZ-SOLÍS, OCTAVIO MANERO. CHAPTER 6. PET-MMT AND PET-PEN-MMT NANOCOMPOSITES BY MELT EXTRUSION. EN EL LIBRO: ADVANCES IN NANOCOMPOSITES - SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INDUSTRIAL APPLICATIONS. Boreddy Reddy (Ed.). INTECH, Croacia. Rijeka. FECHA DE PUBLICACIÓN 20110401. ISBN 978-953-307-165-7

## **CONGRESOS**

- Mar del Plata, Argentina. PASI (Pan-American Advanced Studies Institute on interfacial fluid dynamics) 2007  
Trabajo presentado:
  - Estudio reológico del nanocompuesto PET-PEN-Motmorilonita. (Poster)
- Salerno, Italia: 2008 PPS-24 (Processing Polymeric Society).
  - Rheology of the PET-PEN-MMT nanocomposite (Presentación Oral)