

“2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano”

Ciudad Madero, Tamps; a 08 de Mayo de 2013.

OFICIO No.: U1.330/13
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE EXAMEN DE GRADO

C. M. C. HÉCTOR ARNULFO HERNÁNDEZ ENRIQUEZ
DIRECTOR DEL I. T. C. M.
PRESENTE

Por este conducto, solicito su autorización para la aplicación del Examen de Grado del (la) C. M.C. ERNESTINA ELIZABETH BANDA CRUZ, con número de control D96070908, quien presentará el tema de tesis:

“PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE PET RECICLADO Y CLOISITE 10A
MEDIANTE EXTRUSIÓN Y MEZCLADO”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO :	DR. SERGIO GABRIEL FLORES GALLARDO
VOCAL 1 :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
VOCAL 2 :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL 3 :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

El dictamen será responsabilidad del Jurado, confirmando previamente que el aspirante ha cumplido con los requisitos establecidos para su Examen de Grado de DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

ATENTAMENTE
“Por mi patria y por mi bien”

Ma. Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC JLEA jar



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITOR
DE PET RECICLADO Y CLOSITE 10A
MEDIANTE EXTRUSIÓN Y MEZCLADO”**

TESIS

Que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

M.C. Ernestina Elizabeth Banda Cruz

Director de Tesis:

DR. JOSE LUIS RIVERA ARMENTA

Co-Director de Tesis:

DR. SERGIO GABRIEL FLORES GALLARDO

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	3
1.1 Generalidades de los Nanocompositos	3
1.2 Nanocompositos de polímero/arcilla	4
1.3 Estructura y Propiedades de los Filosilicatos	4
1.4 Modificación de la arcillas	6
1.5 Estados de dispersión de las arcillas	8
1.6 Métodos de producción de nanocompositos con organoarcillas	9
1.7 Propiedades de los nanocompositos	11
1.7.1 Propiedades Mecánicas	11
1.7.2 Temperatura de distorsión de calor (HDT)	11
1.7.3 Estabilidad térmica	12
1.7.4 Propiedades de barrera de gases	13
1.7.5 Estabilidad dimensional	14
1.7.6 Propiedades eléctricas y ópticas	14
1.8 Procesamiento de polímeros	14
1.8.1 Cámara de mezclado	15
1.8.1.1 Control de temperatura	16
1.8.1.2 Mezclado	17
1.8.2 Extrusor Monohusillo	18
1.8.2.1 Transporte de sólidos	19
1.8.2.2 Fundido	19
1.9 Polietilentereftalato (PET)	20

1.9.1	Propiedades químicas y físicas del PET	21
1.9.2	Síntesis del PET	21
1.9.3	PET reciclado (R-PET)	22
1.9.4	Métodos de reciclamiento de R-PET	23
1.10	Antecedentes de otros trabajos	23
 CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA		30
2.1	Reactivos	30
2.2	Equipos	33
2.3	Metodología para la preparación de los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A por el método 1	36
2.4	Metodología de la preparación de probetas en prensa	37
2.5	Metodología para la preparación de los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A por el Método 2	37
2.6	Diseño de Experimentos	40
2.6.1	Diseño de experimentos método 1	40
2.6.2	Diseño de experimentos método 2	40
2.7	Técnicas empleadas para la caracterización de los materiales	41
2.7.1	Difracción de rayos X (DRX)	41
2.7.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	42
2.7.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	43
2.7.4	Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	45

2.7.5	Reometría Rotacional	46
2.7.6	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	47
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		48
3.1	Resultados del procesamiento de las mezclas preparadas por el método 1	48
3.2	Resultados del procesamiento de las mezclas preparadas por el método 2	51
3.3	Análisis del comportamiento del torque y la temperatura en la cámara de mezclado	53
3.4	Características físicas de los materiales obtenidos	58
3.4.1	Características físicas de las probetas preparadas, por el método 1	58
3.4.2	Características físicas de las probetas preparadas, por el método 2	59
3.5	Resultados de las caracterizaciones realizadas a las mezclas preparadas por el método 1 y 2	62
3.5.1	Difracción de rayos X (DRX)	61
3.5.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	68
3.5.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	75
3.5.4	Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	84
3.5.5	Reometría Rotacional	91
3.5.6	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	95
3.6	Propuesta de modelo de dispersión de la arcilla	102
CONCLUSIONES		104
RECOMENDACIONES		105
BIBLIOGRAFÍA		106

RESUMEN

Investigadores y especialistas en todo el mundo buscan alternativas para detener la contaminación generada por residuos de PET; una de estas alternativas es la reutilización de estos materiales. El objetivo de este trabajo fue la preparación de nanocompositos de PET reciclado con Cloisite 10A, por dos diferentes métodos, y así mejorar las propiedades mecánicas del PET reciclado y obtener nuevos materiales que sean reutilizables. Método 1: Recolección de las botellas de refresco y la eliminación de las etiquetas, lavado con agua, secado a temperatura ambiente y corte en pequeños trozos, procesamiento del R-PET en extrusor Brabender mono husillo a y molido, después se llevó a cabo la preparación de mezclas físicas de R-PET/Cloisite 10A, posteriormente se procesaron en un mezclador Brabender Plasti-Corder a 50 y 70rpm. Método 2: Recolección de las botellas de refresco y la eliminación de las etiquetas, lavado con agua, secado a temperatura ambiente y corte en pequeños trozos, procesamiento del R-PET en extrusor Beutelspacher monohusillo a 35rpm, el material obtenido fue molido, después se llevó a cabo la preparación de mezclas físicas de R-PET/Cloisite 10A, y posteriormente fueron procesadas en el extrusor Beutelspacher a 30 rpm. Las mezclas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Transmisión (SEM) y el comportamiento reológico fue estudiado usando un reómetro rotacional. Los resultados obtenidos muestran que es posible sintetizar nanocompositos de R-PET con Cloisite 10A. No existe una dispersión homogénea de la arcilla en el R-PET para las mezclas preparadas por el método 1. Se obtuvieron mezclas de R-PET/Cloisite 10A homogéneas por el método 2. El estado de dispersión de la arcilla varía con el contenido de Cloisite 10A y con el método de preparación. El porcentaje de cristalinidad del R-PET es alterado con la inclusión de la Cloisite 10A y el método de preparación empleado. La estabilidad térmica de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A (al 10% de pérdida de peso) varía con el contenido de arcilla y con el método de preparación. Las propiedades mecánicas son alteradas por el método de preparación y la concentración de arcilla. Reometría rotacional revela que los materiales obtenidos presentan un comportamiento pseudoplástico. SEM comprueba la presencia del estado tactoide en las mezclas preparadas por el método

INTRODUCCIÓN

Los materiales híbridos y en particular los polímeros basados en nanocompositos representan una nueva clase de materiales y son objetivo de numerosas investigaciones. La incorporación de nanopartículas como rellenos a una matriz polimérica así como una efectiva dispersión de éstas, ayudan en el reforzamiento de los materiales cambiando su comportamiento mecánico. Dependiendo del grado de dispersión en el polímero, el tipo de polímero y organoarcilla; las propiedades mecánicas, estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia al fuego, propiedades de barrera y ópticas son mejoradas (Duquesne y col., 2003). La principal razón del mejoramiento de las propiedades en nanocompositos es debido al factor, de que la ultra fina o nanodispersión de los rellenos, así como también las interacciones locales entre el relleno y la matriz conducen a un más alto nivel de propiedades (Lei y col., 2006).

Nanocompositos basados en polímeros pueden ser preparados por algunos métodos, en particular por intercalación en fundido. Este proceso consiste en mezclar la arcilla en el polímero fundido, lo cual significa que la naturaleza de la arcilla así como también los parámetros de procesamiento afectan la estructura del composito polímero-arcilla con la posibilidad de obtener un micro-composito, un nanocomposito intercalado o un nanocomposito exfoliado (Duquesne y col., 2003).

El uso de equipo de procesamiento de polímeros a resultado una excelente técnica para la obtención de nanocompositos debido a los esfuerzos de corte que se generan sobre los materiales, suficientes para producir rompimientos de las estructuras de las arcillas favoreciendo la exfoliación, en este estado de dispersión existe mayor área de contacto entre las cadenas de polímero y las láminas de arcilla dándole al material un mayor reforzamiento.

Se han realizado muchas investigaciones en torno a los nanocompositos utilizando varios polímeros para su preparación, en esta tesis se empleó el Polietilen tereftalato (PET)

que presentan un reducido peso y la ausencia de emisiones contaminantes al ser incinerado lo confirman como uno de los materiales más idóneos para la conservación del medio ambiente. Investigadores y especialistas en todo el mundo buscan alternativas para detener la contaminación generada por envases de PET, una de estas alternativas es la reutilización de estos materiales, por lo que en esta tesis se preparó un nanocomposito de PET con Cloisite 10A, tomando el PET de botellas de refrescos de desecho (R-PET) con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas y de esta manera obtener nuevos materiales que sean reutilizables.

Al desarrollar un material nuevo a partir del PET reciclado y una nanoarcilla como relleno, se estaría generando conocimiento básico de este tipo de materiales en dirección de los nanocompositos. Al mejorar las propiedades del R-PET que se perdieron durante el reciclamiento del material, estaríamos obteniendo un material que sería competitivo ya que no sería solo PET reciclado que por su recolección se paga muy poco, sino que sería un material que aumentaría su valor con la incorporación de partículas inorgánicas como rellenos que le daría un valor agregado al material.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades de los nanocompositos

Hoy en día, la incorporación de rellenos en la escala nanométrica en los polímeros a atraído gran interés como uno de los caminos más efectivos para desarrollar nuevos materiales con funcionalidades adaptadas a aplicaciones específicas o cubrir las desventajas que presentan los polímeros (Dong y Byoung, 2007).

Los nanocompositos son materiales compuestos por dos o más componentes de los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, la cual debe estar en tamaño nanométrico, típicamente en el rango de 1-20nm (Barber y col., 2005). El creciente interés en este tipo de sistemas (materiales orgánico-inorgánico) es debido al factor, de que la ultra fina o nanodispersión de los rellenos, así como también las interacciones locales entre el relleno y la matriz, conducen a un más alto nivel de propiedades que para sus equivalentes micro o macro compositos, aún con una disminución de la cantidad de relleno. El potencial interés en estos materiales es el resultado del mejoramiento en sus comportamientos de retraso al fuego y estabilidad térmica, propiedades barrera contra transmisión de gas y vapor, así como también de sus propiedades mecánicas (incremento en los módulos tensil y Young (Duquesne y col., 2003).

Los efectos del reforzamiento dependen fuertemente de la nanoestructura representada por la forma de relleno, tamaño, concentración y la homogeneidad de la distribución de la partícula (Lin, 2006). Típicamente las cargas más adicionadas a matrices poliméricas son: partículas esféricas (silica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados). El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico (compositos) al tamaño nanométrico (nanocompositos) presenta modificaciones dramáticas en el incremento del área interfacial y con esto de las propiedades del material compuesto.

1.2 Nanocompositos de polímero-arcilla

En años recientes los nanocompositos de polímero/silicato en capas han atraído un gran interés por parte del sector industrial y académico, esto debido a que exhiben remarcables mejoramientos en las propiedades de los materiales comparados con polímeros virgen o con los convencionales micro y macrocompositos (Suprakas y Masami, 2003). Las propiedades mejoradas son desde mecánicas, estabilidad dimensional, permeabilidad, estabilidad térmica, propiedades de barrera a gases y retraso a la flama (Roohollah y Ahmad, 2007).

Ha sido demostrado que el uso de la tecnología de nanocompositos de polímero/arcilla es una forma útil para producir materiales con un amplio rango de propiedades ingenieriles. Estos mejoramientos son llevados a cabo por la expansión de las capas de arcilla y la dispersión de las capas de arcillas separadas en forma individual en el polímero (Dhakal y col., 2006). Los factores más importantes para esta área de investigación son (1) dispersión de las nanopartículas inorgánicas en el polímero matriz y (2) compatibilidad entre el relleno inorgánico y el polímero orgánico (Lee y col., 2006). Las propiedades de los nanocompositos de polímero/arcilla son mejoradas adaptando la morfología (intercalado o exfoliado) del sistema y la interacción del polímero matriz con las partículas inorgánicas (Barber y col., 2005).

1.3 Estructura y propiedades de los filosilicatos

De acuerdo con su distribución estructural los minerales arcillosos se dividen en las siguientes familias o grupos: filosilicatos bilaminares, filosilicatos trilaminares y cloritas.

Los filosilicatos trilaminares comprenden tres familias: esmectitas, micas y minerales fibrosos o atapulgita. La familia de las esmectitas o minerales expandibles incluye especies dioctaédricas como la montmorillonita, la nontronita, la Beidelita y trioctaédricas como la saponita, la sauconita y la hectorita, también se les da el nombre de bentonitas.

En los filosilicatos trilaminares (Fig.1.1) cada lámina está formada por dos capas de tetraedros de sílice que encierran una capa de octaedros de alúmina o de magnesia, por ésta razón se les denomina “trilaminares”, 2:1. Debido a sustituciones isomórficas de la alúmina dentro de las capas de sílice (Al^{+3} por Si^{+4}) o magnesio por aluminio (Mg^{+2} por Al^{+3}), cada celda unidad tiene una carga negativa entre 0.5 y 1.3. Las capas son retenidas juntas con una capa de cationes compensantes de carga tales como Li^+ , Na^+ , K^+ y Ca^+ . Estos cationes compensantes de carga proveen una ruta para enriquecer la química de intercalación y la modificación de la superficie requerida para dispersar las arcillas en la nanoescala en los polímeros. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) define el número de cationes intercampa intercambiables y es usualmente descrita como mEq/100g. El rango de valores va desde 60 a 120 para arcillas esmectitas. Las capas son de 20-200 nm de diámetro y se encuentran en agregados conocidos como tactoides, los cuales puede ser 1 nm o más. La separación entre láminas es del orden de 10 Å. (Bernal y col., 2003)

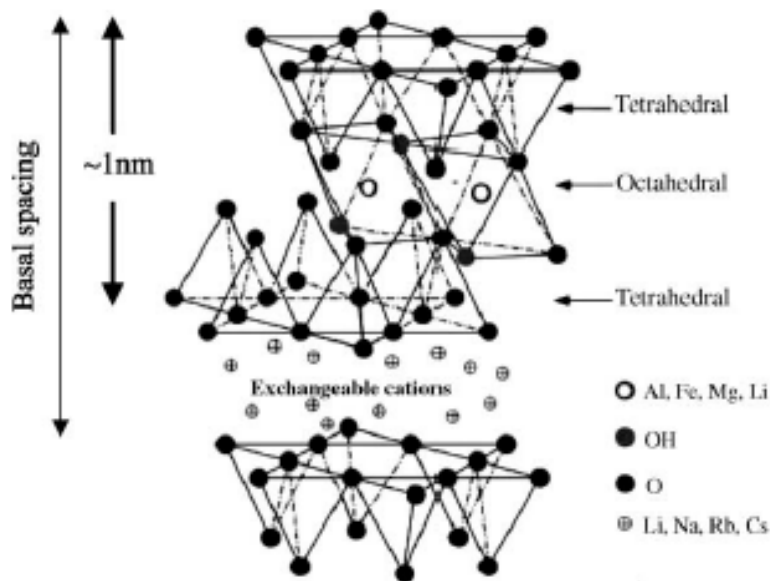


Figura 1.1. Estructura de los filosilicatos 2:1

La montorillonita (MMT) es una arcilla natural perteneciente al grupo de las esmectitas, frecuentemente usada como un relleno nanométrico para nanocompositos de polímero, tiene una alta capacidad de hinchamiento, la cual es esencial para un eficiente intercalación del polímero y las hojas de silicato apiladas proveen buenas propiedades

térmicas, tensiles y de barrera molecular (Chang y Kyung 2007). Presenta un CEC de 76.4-119 mEq/100 g. (Ajayan y col., 2003)

1.4 Modificación de las arcillas

En el estado puro, los filosilicatos son solo miscibles con polímeros hidrofílicos, para dar miscibilidad con otras matrices de polímero, los cationes inorgánicos entre las capas de la arcillas como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , etc., son reemplazados por cationes orgánicos produciendo organoarcillas. El reemplazo de los cationes intercambiables inorgánicos por iones orgánicos de las galerías de las superficies de las arcillas ayuda a igualar la polaridad de la superficie de la arcilla con la polaridad del polímero y a expandir las galerías de la arcilla. Esto facilita la penetración de los espacios de las galerías (intercalación) por las cadenas de polímeros (Chen, 2002). Fukushima e Inagaki en sus estudios detallados de compositos polímero/silicato en capas, demostraron que la lipofilización causada por el reemplazamiento de los cationes inorgánicos en las galerías de la arcilla natural con surfactantes de alquilamonio exitosamente las hace compatibles con las matrices de polímero hidrofóbicos. La arcilla modificada fue así llamada arcilla lipofilizada, arcilla organofílica, o simplemente organoarcilla. Además, ellos encontraron que la lipofilización hace posible la expansión de las galerías de la arcilla y la exfoliación de las capas de silicato en capas individuales de 1 nm de espesor.

La longitud de las cadenas del surfactante, determina la distancia entre las capas. Con densidades de carga bajas los surfactantes se empaquetan en monocapas y, como la densidad de carga incrementa, bicapas y tricapas se forman (Fig. 1.2) a muy alta CEC (120mEq/100 g) y surfactantes largos (15 carbonos, el empaquetamiento puede ser ordenado en una estructura tipo parafina. (Ajayan y col., 2003)

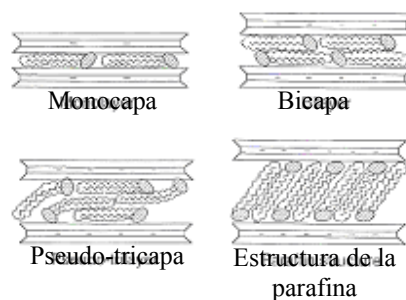


Figura 1.2. Esquema de la orientación de los iones de alquilamonio en las galerías de silicatos en capas con diferentes densidades de carga de capas.

La organoarcilla usada en este proyecto es la arcilla montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternaria, cuyo nombre comercial es Cloisite 10A. Se usa principalmente como aditivo para plásticos para mejorar varias propiedades físicas de éstos, tales como reforzamiento y barrera.

En la figura 1.3 se muestran cuatro tipos de MMT orgánicamente modificada con sus nombres comerciales: Cloisite 30B (metil-T-bis-2-hidroxietil amonio) (MT2EtOH); Cloisite 10A (dimetil-bencil- sebo hidrogenado-amonio cuaternario) (2MBHT); Cloisite 25A (dimetilhidrogenado T-2-etilhexil amonio) (2MHTL8); y Cloisite 20A (dimetil-dihidrogenado T amonio) (2M2HT) (Xu y col., 2005).

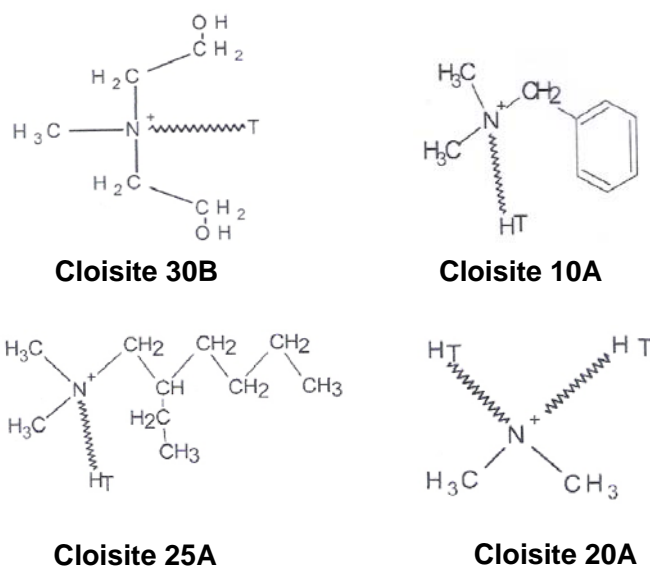
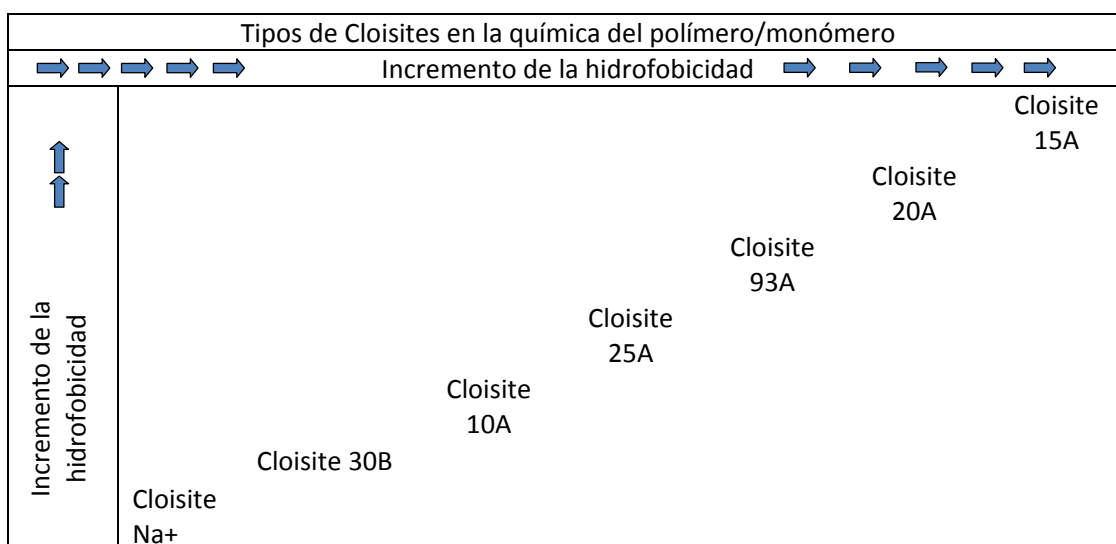


Figura 1.3. Estructura química de los cationes en Cloisite 30B, Cloisite 10A, Cloisite 25A, y Cloisite 20A (T es sebo conteniendo $\approx 65\%$ C18, $\approx 30\%$ C16, y $\approx 5\%$ C14) (Okamoto, 2005).

La Tabla 1.1 muestra el rango de la polaridad para Cloisite Na⁺, Cloisite 30B, Cloisite 10A, Cloisite 25A, Cloisite 93A, Cloisite 20A y Cloisite 15A. La Cloisite Na⁺ es la MMT sin modificar presentando el mayor grado de polaridad.

Tabla 1.1. Rango de polaridad de las diferentes Cloisites (Xu y col. 2005).



1.5 Estados de dispersión de la arcilla

La mezcla física de un polímero y silicatos en capas no forma nanocompositos. En los sistemas inmiscibles, la pobre interacción física entre los componentes orgánicos e inorgánicos producen propiedades mecánicas y térmicas pobres. En contraste, fuertes interacciones entre el polímero y la arcilla permiten que las fases orgánicas e inorgánicas sean dispersadas en el nivel nanométrico (Ajayan y col., 2003).

Comúnmente se usan tres términos para describir el grado de dispersión de la arcilla en el nanocomposito: estado tactoide o inmiscible, intercalado y exfoliado (Fig.1.4) (Kotsilkova, 2005).

En el **estado tactoide o inmiscible**, las partículas completas de arcilla son dispersadas dentro de la matriz del polímero y las capas no son separadas. La mezcla de polímero y organoarcillas son compositos a microescala, y la arcilla solo sirve como un relleno convencional (Duquesne y col., 2003).

Los nanocompositos intercalados consisten de multicapas bien orientadas de polímero/capas de silicato alternadas a una distancia repetida de pocos nanómetros, la penetración del polímero resulta en una expansión finita de las capas de silicato.

La extensiva penetración del polímero resulta en una delaminación desordenada y eventual de las capas de silicato produciendo **nanocompositos exfoliados** consistiendo de capas de silicato individuales dispersadas en la matriz del polímero (Okamoto 2005). Tales diferencias estructurales juegan un papel importante en el incremento de las propiedades de los nanocompositos.

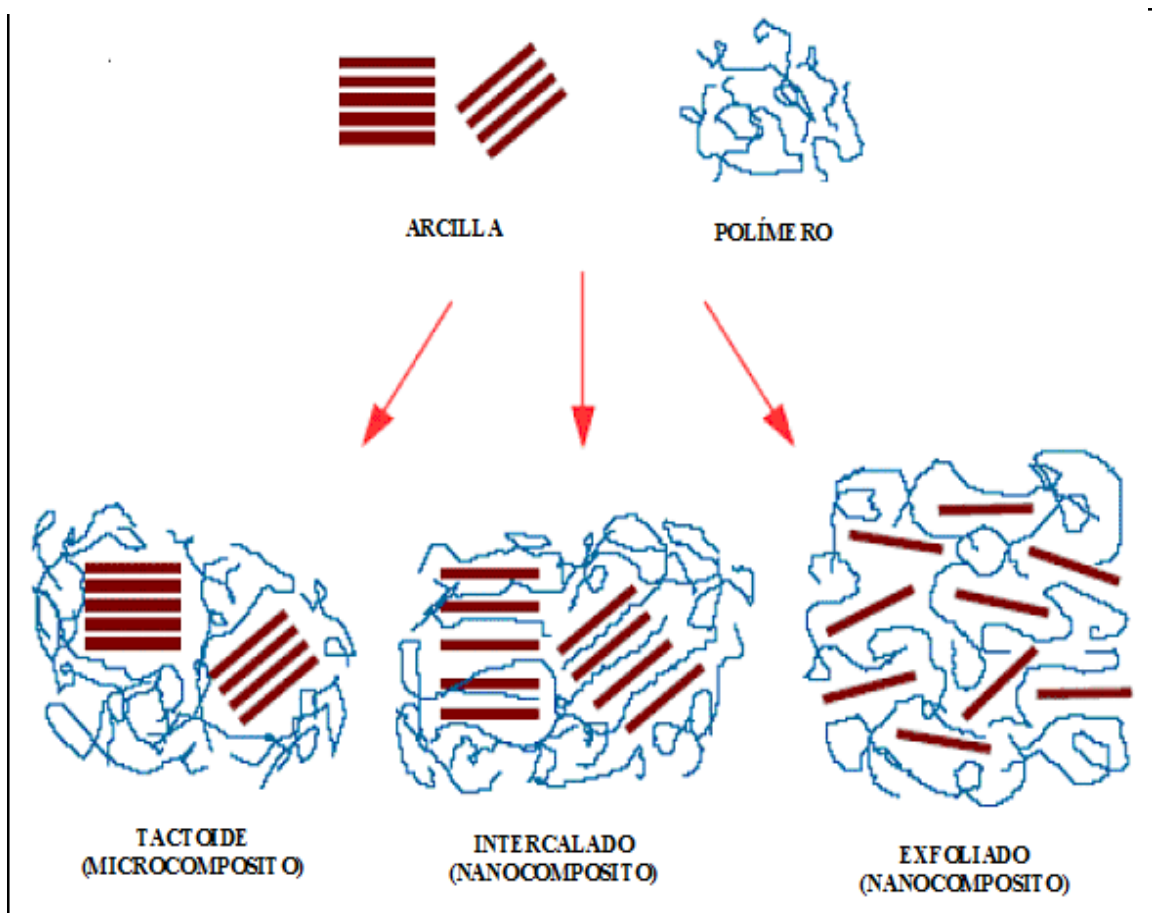


Figura 1.4. Estados de dispersión de las láminas de arcilla en un nanocomposito (Duquesne y col.,2005).

Generalmente, los nanocompositos exfoliados tienen propiedades mecánicas superiores que los nanocompositos intercalados, debido a la mayor área de superficie entre la fase de reforzamiento y la matriz polimérica.

1.6 Métodos de producción de nanocompositos con organoarcillas

Existen tres métodos de producción para obtener nanocompositos de polímeros con organoarcillas: **intercalación de intercapas in situ**, **intercalación en solución** e **intercalación en fundido**.

La polimerización de intercapas in situ (Figura 1.5) consiste en difundir la organoarcilla en el monómero para después iniciar la polimerización in situ ya sea térmicamente o por la adición de un compuesto disponible. El crecimiento de cadena en las galerías de la arcilla acelera la exfoliación de la arcilla y la formación de nanocompositos. Esta técnica de polimerización de intercala in situ es también particularmente atractiva debido a su versatilidad y compatibilidad con monómeros reactivos y está siendo usada para aplicaciones comerciales (Chang y Mu 2006).

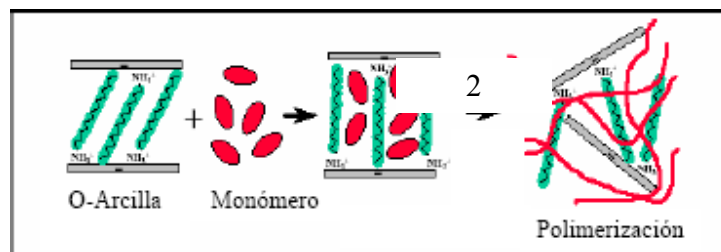


Figura 1.5 Polimerización In-Situ

La intercalación en solución (Figura 1.6) está basada sobre un sistema de solvente en el cual los polímeros son solubles y las capas de silicato son hinchadas. El silicato en capas es primero hinchado en un solvente tal como agua, cloroformo, o tolueno, etc. Cuando el polímero o las soluciones de silicato en capas son mezclados, la intercala de las cadenas de polímero y el desplazamiento del solvente dentro de las intercapas del silicato ocurre. Sobre la eliminación del solvente, los restos de estructura intercalada, resultan en los nanocompositos de polímero/ silicato en capas (Okamoto, 2005).

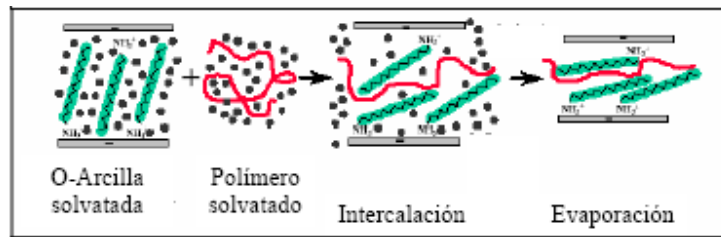


Figura 1.6. Mezclado en disolución

La intercalación en fundido o mezclado en fundido (Figura 1.7) este es el método más atractivo industrialmente para la producción de nanocompuestos, este método consiste en mezclar la arcilla en el polímero fundido, el cual implica que la naturaleza de la arcilla (por ejemplo las interacciones relleno-matriz) así como también los parámetros de procesamiento afecten la estructura del composito-polímero-arcilla obtenido (Duquesne y col., 2003). En este método se usa un mezclador mecánico tipo Brabender, el cual calienta el polímero hasta el punto de fundido, además el mezclador posee rotores que aplican un torque a la muestra generándole fuerza de cizalla. Cuando es adicionada la arcilla el polímero es introducido entre las láminas de ésta.

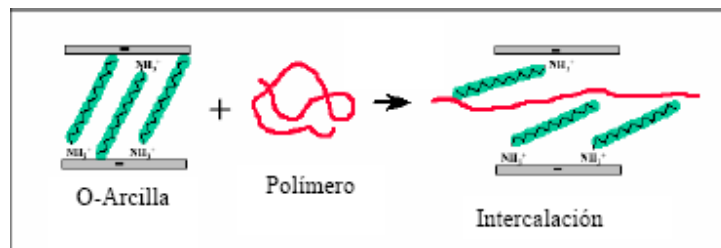


Figura 1.7. Mezclado en Estado Fundido.

1.7 Propiedades de los nanocompositos

1.7.1 Propiedades mecánicas

Una de las razones primarias por la adición de rellenos a polímeros es el mejoramiento de su desarrollo mecánico. Por ejemplo, la adición de rellenos de altos módulos incrementa los módulos y la resistencia de un polímero. En compositos tradicionales, desafortunadamente, esto a menudo viene en el costo de una reducción substancial en la ductibilidad, y algunas veces en la resistencia al impacto, debido a las

concentraciones de tensión causada por los rellenos. Nanorellenos bien dispersados, puede mejorar los módulos y la resistencia y mantener o aun mejorar la ductibilidad debido a su pequeño tamaño no crea grandes concentraciones de esfuerzo. Además, un área interfacial grande provee una oportunidad para modificar las propiedades de la matriz en caminos únicos (Ajayan y col., 2003).

1.7.2 Temperatura de distorsión de calor (HDT)

La temperatura de distorsión de calor (HDT) de un material polimérico es un índice de resistencia al calor aplicada a cargas. Muchos de los nanocompositos estudiados reportan a la HDT como una función del contenido de arcilla, caracterizado por el procedimiento dado en la ASTM D-648. Kojima y col., mostraron que la HDT del N6 (Nylon 6) puro incrementó arriba de 90°C después de la preparación de nanocompositos con silicatos en capas organomodificados. En otros trabajos ellos reportaron la dependencia del contenido de arcilla con la HDT para nanocompositos de N6/MMT. En los nanocompositos de N6/MMT, hay un remarcable incremento en la HDT de 65°C para el N6 puro a 152°C para el 4.7 % peso de arcilla en el nanocomposito. Por otro lado también condujeron pruebas de HDT sobre varios nanocompositos de N6 preparados con diferentes longitudes de arcilla y encontraron que la HDT también depende sobre el aspecto de radio de las partículas de arcilla dispersada. El aumento en el HDT de nanocompositos de N6 es debido a la presencia de fuertes enlaces de hidrógeno entre la matriz y la superficie del silicato.

El incremento de la HDT debido a la dispersión de la arcilla es muy importante para mejorar cualquier propiedad de un material polimérico, no solo desde el punto de vista de aplicación o industrial, sino también porque es muy difícil lograr mejoras similares de la HDT por modificación química o por refuerzos de relleno convencional (Suprakas y Masami, 2003).

1.7.3 Estabilidad térmica

La dispersión de las arcillas es crítica para incrementar la temperatura de degradación. Compositos delaminados tienen un significativo temperatura de degradación

más alta que los nanocompositos intercalados o compositos de arcilla tradicionales. Algunos especulan que el incremento en la estabilidad es debido a el mejoramiento de las propiedades barrera de los compositos. Si el oxígeno no puede penetrar, este no puede causar oxidación de la resina. El mejoramiento de la estabilidad térmica de algunos compositos puede ser limitada por la más baja estabilidad térmica de los iones de alquilamonio (Ajayan y col., 2003).

Blumstein en el 2003 reportó que el mejoramiento de la estabilidad térmica de un nanocomposito de silicato en capas combinado con polimetil metacrilato (PMMA) y arcilla MMT (montmorillonita). Nanocompositos de PMMA fueron preparados por polimerización por radicales libres de MMA (Metil metacrilato) intercalado en la arcilla. Mostró que el PMMA fue intercalado en las galerías de la MMT resistiendo la degradación térmica bajo condiciones que podrían de otro modo degradar completamente la PMMA pura. Los datos de TGA revelan que la PMMA intercalada en capas de MMT tiene una temperatura de descomposición más alta de 40-50°C. Blumstein argumenta que la estabilidad de los nanocompositos de PMMA es debida al restringido movimiento térmico de la PMMA en las galerías.

La arcilla actúa como una barrera del calor, la cual incrementa la estabilidad térmica en general del sistema, así como también asiste en la formación de carbón después de la descomposición térmica. En las etapas tempranas de descomposición térmica, la arcilla podría marcar la descomposición a más altas temperaturas. Después de este efecto de barrera de calor podría resultar en una estabilidad térmica opuesta. En otras palabras, las capas de silicato apiladas po retener calor acumulándolo que podría ser usado como fuente de calor para acelerar el proceso de descomposición, en conjunción con el flujo de calor suplido por una fuente de calor externa (Suprakas y Okamoto, 2003).

1.7.4 Propiedades de barrera de gases

Se cree que las arcillas incrementan las propiedades barrera por crear un laberinto o camino tortuoso que retarda el progreso de las moléculas de gas a través de la resina matriz.

El beneficio directo de la formación de tal camino es claramente observado en nanocompositos de poliimida/arcilla que dramáticamente mejora las propiedades barrera, con un simultáneo decrecimiento en el coeficiente de expansión térmica.

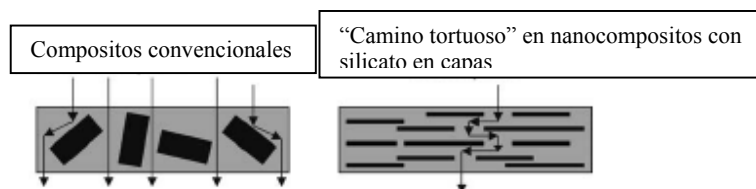


Fig. 1.8. Formación de un camino tortuoso en nanocompositos de silicato en capas.

Los nanocompositos de poliimida/silicato en capas con una pequeña fracción de silicato en capas organomodificado exhibieron una reducción en la permeabilidad de gases como O₂, H₂O, He, CO₂, y vapores de etilacetato. Comparando los nanocompositos hechos con silicatos en capas de varios aspectos de radio, el permeabilidad fue decrecida incrementando el aspecto de radio (Suprakas y Masami, 2003).

1.7.5 Estabilidad dimensional

La estabilidad dimensional es crítica en algunas aplicaciones. Por ejemplo, si las capas de un chip microelectrónico tiene diferente estabilidad térmica y dimensional ambiental, el esfuerzo residual puede desarrollar un deterioro. Pobre estabilidad dimensional esta ocasiona deformación o cambiar otros aspectos que afecten la función del material (Ajayan y col., 2003)

1.7.6 Propiedades eléctricas y ópticas

Las propiedades eléctricas y ópticas de polímeros nanorellenados son áreas de investigación interesantes. Debido a la posibilidad de crear compositos con combinaciones únicas de funcionalidades, tales como compositos eléctricamente conductores con buenas propiedades de desgaste que son óptimamente claras (Schadler y Braun, 2003). Aunque los silicatos en capas están en micrones en tamaño lateral, son solo de un 1nm de espesor. Además, cuando las capas solas son dispersadas en un matriz de polímero, el

nanocomposito resultante es óptimamente claro en la luz visible (Suprakas y Masami, 2003).

1.8 Procesamiento de polímeros

La mayoría de los productos plásticos no son polímeros puros, son mezclas de polímeros base con una variedad de aditivos, tales como pigmentos, lubricantes, estabilizadores, antioxidantes, retardantes de flama, agentes entrecruzantes, rellenos, agentes reforzantes, plastificadores, absorbentes UV, etc. Todos estos aditivos deben ser incorporados en el polímero antes de su fabricación. Algunos de estos aditivos forman una significativa porción de la mezcla, otros solo cantidades diminutas. Algunos son compatibles; otros no lo son.

Dependiendo de la calidad de la resina, aditivos y homogenización de las mezclas, la calidad del producto final variará. Además, desarrollar una resina de calidad y aditivos los cuales tengan las propiedades físicas y mecánicas deseadas del producto y el control de calidad asociado con ellos juega un rol importante en la industria del plástico (Chung, 1988).

1.8.1 Cámara de mezclado.

El mezclador consiste de una cámara de mezclado totalmente cerrada conteniendo dos rotores de mezclado acanalados que revuelven en direcciones opuestas y a diferentes velocidades para llevar a cabo una acción de corte (Fig. 1.9).



Fig. 1.9 Patrones de flujo de material ilustrado en la cámara de mezclado.

En la cámara, los rotores rotan a fin de efectuar una acción cortante sobre el material en su mayor parte cortando el material repetidamente contra las paredes de la cámara de mezclado, como se muestra en la figura 1.9. Los rotores tienen proyecciones helicoidales, los cuales desarrollan funciones de mezclado adicionales revolviendo el material y moviendo este atrás y adelante a través de la cámara de mezclado. La mezcla es alimentada a la cámara de mezclado a través de una rampa vertical con un pisón. La cara mas baja de la rampa es parte de la cámara de mezclado. Hay un pequeño espacio entre los rotores, en el cual usualmente se rota en velocidades diferentes en la pared de la cámara. En estos espacios, la dispersión de la mezcla toma lugar. La apariencia de los rotores y el movimiento del pisón durante la operación aseguran que todas las partículas sufran flujo de corte intensivo en los espacios.

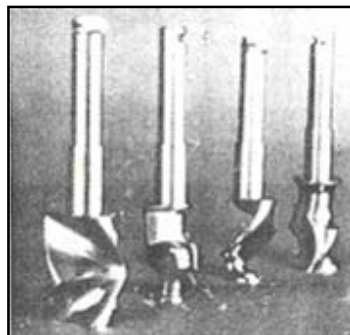


Fig. 1.10. Rotores de rodillo, cama, sigma y Banbury.

Hay tres juegos de rotores intercambiables disponibles en el mercado, rodillo, cama, sigma y Banbury (Fig. 1.10). Normalmente, los rotores rodillo son usados para termoplásticos y termofijos, rotores de cama para caucho y elastómeros, y rotores sigma para materiales líquidos. Los rotores Banbury son usados con un mezclador miniaturizado Banbury para ciertas formulaciones. La figura 1.11 provee un diagrama del interior de un mezclado miniaturizado (Chung, 1988).

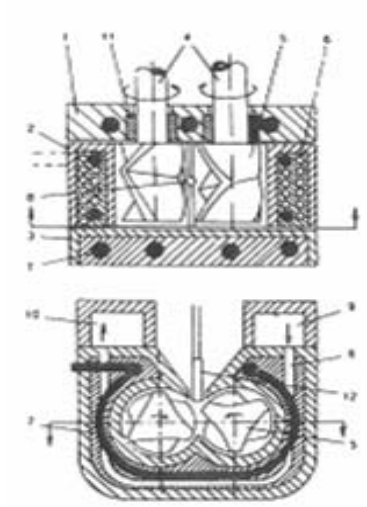


Fig. 1.11. Diagrama del interior de un mezclador miniaturizado.

1.8.1.1 Control de temperatura

La temperatura es el factor más importante en la medición de las propiedades reológicas y/o comportamiento de flujo de los materiales de polímero, debido a que se pueden obtener diferentes resultados con el mismo material cambiando la temperatura aún por algunos grados centígrados.

El mezclador consiste de tres secciones, y cada sección es calentada y controlada por su propio calentador y controlador de temperatura. Este está diseñado como tal para mantener muy exactos y perfiles uniformes de temperatura en todo el mezclador. Ya que la disipación mecánica del calor se lleva a cabo en el pequeño espacio entre los rotadores y el cámara, el calor es conducido hacia el centro del tazón y elevan la temperatura fijada. En este caso, el calentador en el centro del tazón es automáticamente apagado, y la válvula solenoide de enfriamiento es automáticamente energizada para circular aire frío a través de la sección del centro; los calentadores en las secciones traseras y delanteras permanecen energizados para mantener su propia temperatura fijada en toda la prueba (Chung, 1988).

1.8.1.2 Mezclado

Es bien conocido que los materiales plásticos con dos o más componentes siendo procesados deben ser bien mezclados, así que el material compuesto debe proveer mejores propiedades físicas, deseadas para el producto final.

Hay distintos tipos de procesos de mezclado. El primero es la difusión de las partículas sobre las posiciones en el espacio (mezclado distributivo) y el segundo es el corte y distribución de la energía disponible de un sistema entre las partículas por si solas (mezclado dispersivo) como se muestra en la figura 1.12. En otras palabras, el mezclado distributivo es usado para alguna operación empleando incrementar la distribución espacial al azar de las partículas sin la reducción de su tamaño. Este mezclado depende del flujo y de la deformación total, la cual es el producto de la velocidad de corte y del tiempo de residencia. Además, mayores arreglos al azar del flujo patrón, mayor velocidad de corte; y tiempos de residencia más largo, el mezclado será mejor.

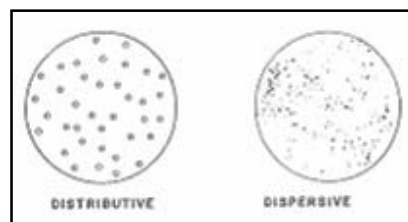


Fig. 1.12. Mezclado distributivo y dispersivo.

Una función más importante del mezclado intensivo es la incorporación de los pigmentos, rellenos, y otros componentes menores en el polímero matriz. El mezclado es una función del esfuerzo de corte, el cual es calculado como un producto de la velocidad de corte y la viscosidad del material. El rompimiento de un aglomerado ocurrirá solo cuando el esfuerzo de corte exceda la resistencia de la partícula (Chung, 1988).

1.8.2 Extrusor monohusillo

El transporte de sólidos, fundido, mezclado y bombeado son las principales funciones de los extrusores para el procesamiento de polímeros. El extrusor mono husillo es la máquina más ampliamente usada para desarrollar estas funciones (Fig. 1.13).

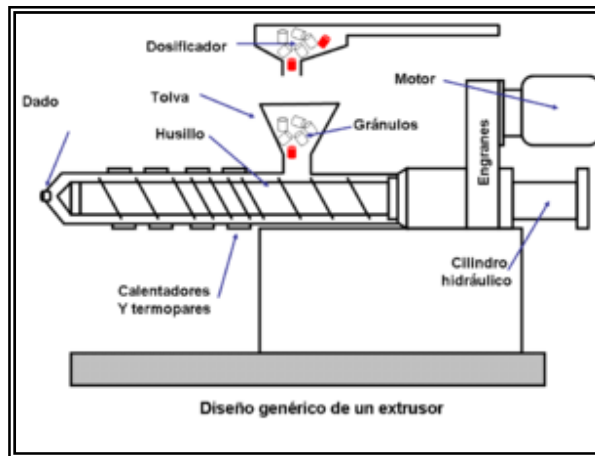


Fig. 1.13. Esquema de un extrusor monohusillo.

El extrusor tiene tres distintas secciones: zona de transporte de sólidos, zona de transición (fusión), y zona de bombeo. Este es alimentado por polímero en la forma de partículas sólidas. Los sólidos (usualmente en forma de pelets o polvos) en la tolva, fluyen por gravedad en el canal del husillo donde son transportados a través de la sección de transporte de sólidos. Son comprimidas por un mecanismo inducido de arrastre, después fundidas por un mecanismo de traslado de fundido inducido en la sección de transición. En otras palabras, el fundido está acompañado por transferencia de calor desde la superficie del barril calentada y por el calentamiento mecánico de corte. El mezclado puede ser llevado a cabo en cualquier estado sólido o fundido, y es llevado a cabo a través de un dado de la apariencia del producto comercial (Chung, 1988).

1.8.2.1 Transporte de sólidos

El transporte de sólidos es una de las funciones básicas del husillo del extrusor. Las partículas de polímero en la zona de transporte de sólidos ejercen un incremento en la fuerza unas sobre otras como el material se va moviendo hacia adelante, y los vacíos entre

los pelets son gradualmente reducidos. Como las partículas se mueven hacia la sección de transición, son empaquetadas cerradamente juntas para alcanzar un estado libre de espacios vacíos, y formar una cama sólida la cual se desliza a lo largo de los canales helicoidales.

1.8.2.2 Fundido

La figura 1.14 muestra el mecanismo de fundido en un extrusor monohusillo. El fundido toma lugar debido a la transformación de la energía mecánica y térmica en calor. El tapón el cual es formado en la zona de transporte genera fricción en contacto con la superficie del barril calentado, y en contacto con el husillo. Ambos procesos friccionantes resultan en la generación de calor el cual incrementa la temperatura del material, excediendo la temperatura de fundido o el punto de reblandecimiento del polímero (Chung, 1988).

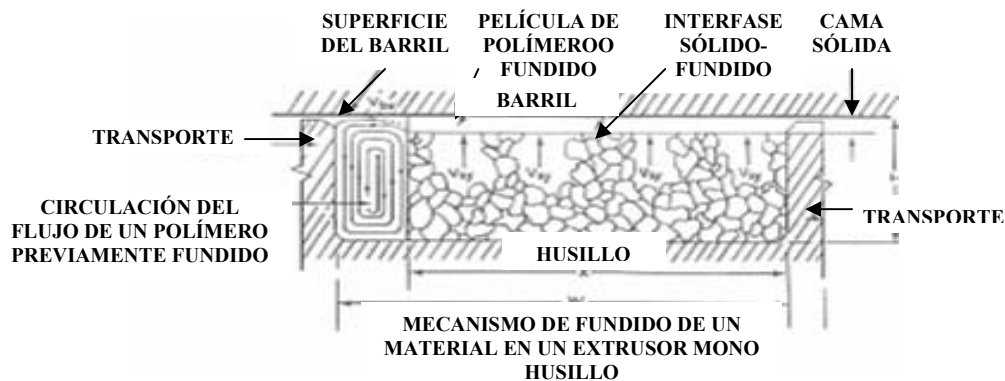


Fig. 1.14. Mecanismo de fundido de un material en un extrusor monohusillo.

1.9 Polietilentereftalato (PET)

El PET (Fig.1.15) virgen es considerado uno de lo más importantes polímeros de ingeniería en las dos pasadas décadas debido al rápido crecimiento en su uso. El PET, es un plástico de alta calidad que se identifica con el número uno, o las siglas PET, rodeado por tres flechas en el fondo de los envases fabricados con este material.

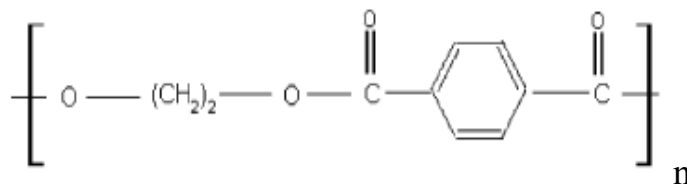


Fig.1.15. Unidad repetitiva del PET.

El PET es ampliamente usado en productos tales como botes, instrumentos eléctricos y electrónicos, productos para automóviles y almacenaje, las películas y las fibras de PET son las más viejas aplicaciones de PET, las cuales se utilizan en aplicaciones fotográficas, hojas de rayos X, empaques para comida, cintas de audio, etc. (Awaja y col.,2005).

Una de las desventajas principales del PET es que en las cadenas moleculares principales existen grupos ésteres hidrofílicos polarizados que fácilmente absorben agua y que provocan que las cadenas se degraden en moléculas inferiores o desfavorables y pequeñas. Durante la degradación, las resinas de PET cambian de colores, forman bulbos y llegan a ser muy crujientes. Cuando el PET molecular absorbe agua y es calentado, sus cadenas son rotas en segmentos con más grupos hidroxil y carboxil. Prácticamente, las resinas de PET usualmente necesitan secarse a vacío para remover el agua absorbida antes del procesamiento. Las desventajas de esto es postergar el tiempo de procesamiento del PET, disipar la energía e incrementar costos, etc. Para superar estas desventajas, algunas medidas deben ser tomadas, tales como, los aditivos son añadidos en el PET para prevenir la penetración de agua a través de su matriz o mejorar sus propiedades límite (Wu y Ke, 2006).

1.9.1 Propiedades químicas y físicas del PET

El PET presenta excelente resistencia química, claridad, procesabilidad, habilidad para ser coloreado, resistencia tensil y al impacto, razonable estabilidad térmica, es un material caracterizado por su gran ligereza, es una barrera contra los gases, reciclable 100% y con posibilidad de producir envases reutilizables, lo cual ha llevado a desplazar a otros materiales como por ejemplo el PVC (Policloruro de vinilo). Además presenta buena

resistencia general en especial a grasas y aceites presentes en alimentos, soluciones diluidas de ácidos minerales, álcalis, sales, jabones, hidrocarburos alifáticos y alcoholes. En la tabla 1.2, se presentan algunas de las propiedades física y químicas del PET (Awaja y col., 2005).

Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas de PET virgen.

PROPIEDAD	VALOR (unidades)
Peso molecular	192(gmol ⁻¹)
Peso molecular promedio MW	30,000-80,000 (gmol ⁻¹)
Densidad	1.41 (gcm ⁻³)
Temperatura de transición vítrea	69-115 (°C)
Temperatura de fusión	265°C
Calor de fusión	166 (J/g)
Resistencia a la ruptura	50 (MPa)
Módulo de Young	1700 (MPa)
Resistencia al impacto	90 (Jm ⁻¹)

1.9.2 Síntesis del PET.

El proceso de producción del PET envuelve dos reacciones de inicio diferentes. La primera reacción de inicio es una esterificación donde el ácido tereftálico (TPA) reacciona con el etilenglicol (EG) a temperatura de entre 240 y 260°C a una presión de entre 300 y 500kPa. La segunda reacción es una reacción de transesterificación donde el dimetil tereftalato (DMT) es reaccionado con el EG a 150°C y 100kPa. El producto de estas dos reacciones es el bis-B-hidroxiethyl tereftalato (BHET). El siguiente paso es la pre-polimerización en el cual el BHET es polimerizado a 250-280°C y 2-3 kPa, produciendo un grado de polimerización (DP) arriba de 30. La tercera etapa es el proceso de policondensación donde el DP es incrementado arriba de 100. Las condiciones de policondensación son 280-290°C y 50-100 Pa (Awaja y Pavel, 2005).

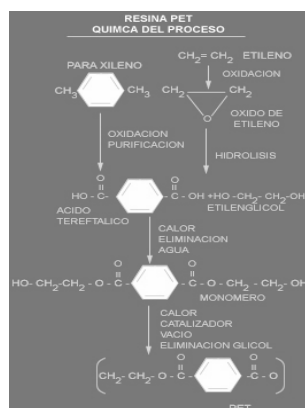


Fig. 1.16. Síntesis del PET.

1.9.3 PET reciclado (R-PET)

El uso de R-PET para dar un valor añadido en muchas aplicaciones es limitado debido a la carencia de propiedades mecánicas deseables. Durante el procesamiento en fundido, el PET post consumo a altas temperaturas, sufre una serie de reacciones de degradación térmicas e hidrolíticas en la presencia de agua y contaminantes, tales como adhesivos, PVC, etc. Esto permite el decrecimiento en la viscosidad intrínseca por la formación de PET de bajo peso molecular con un significativo incremento de los grupos carboxilos e hidroxilos (Awaja y Pavel, 2005).

1.9.4 Métodos de reciclamiento de R-PET.

El reciclado de los envases de PET se consigue por dos métodos; el químico y el mecánico.

El proceso de recuperación mecánico del PET se divide en dos fases. En la primera se procede a la identificación y clasificación de botellas, lavado y separación de etiquetas, triturado, separación de partículas pesadas de otros materiales como polipropileno, polietileno de alta densidad, etc, lavado final, secado mecánico y almacenaje de la escama. En la segunda fase, esta escama de gran pureza se grancea; se seca, se incrementa su viscosidad y se cristaliza, quedando apta para su transformación en nuevos elementos de PET.

El reciclado químico se realiza a través de dos procesos metanólisis y la glicólisis, se llevan a cabo a escala industrial. Básicamente, en ambos, tras procesos mecánicos de limpieza y lavado, el PET se deshace o depolimeriza; se separan las moléculas que lo componen para, posteriormente, ser empleadas de nuevo en la fabricación de PET. www.aprepet.org.mx/esp/sec_2/sec2a.htm, 2007.

1.10 Antecedentes de otros trabajos

Se han realizado muchas investigaciones en torno a la preparación de nanocompositos polímero/organoarcilla y las propiedades que estos muestran en base a los estados de dispersión que presentan en su estructura. A continuación se reportan algunos de estos trabajos que han ayudado como referencias para el desarrollo de este proyecto:

En 1993, Usuki y colaboradores en de Toyota Central Research & Development prepararon exitosamente, un híbrido exfoliado de nylon 6/silicato en capas por polimerización in situ de ϵ -caprolactama, en el cual la organoarcilla modificada con alquilamonio fue totalmente dispersada. El composito resultante posee módulos dobles; incrementó su resistencia por 50%; y un incremento de 80°C en la distorsión del calor comparado al nylon 6. Esto generó una nueva generación de materiales de ingeniería, generando los nanocompositos de polímero/silicato en capas (Okamoto, 2005).

Nanocompositos transparentes con mejoras en el procesamiento, propiedades barrera y mecánicas, de PET reciclado (PET-R) y MMT comercialmente modificada (Cloisite 6A, 15A, 20A, 10A, 25A y 30B) fueron preparados en un micro-extrusor de doble husillo a co-rotación bajo ambiente de nitrógeno a 255°C por 10 min a una velocidad de 200 rpm. Los nanocompositos preparados presentaron parcial exfoliación con la Cloisite 25A, 30B y 10A. Las propiedades de flujo dinámico de los compositos preparados revelan cambios estructurales asociados ambos con el efecto de reforzamiento (formación de una red física con la carga de la arcilla) y aspecto de degradación. Moderada degradación de la matriz causada por algunas organoarcillas no afectó las propiedades visuales (transparencia) de compositos (Kracalík, 2006).

Calcagno y col., 2007, prepararon nanocompositos de PET con Cloisite 15A, 30B y 10A, en un extrusor doble husillo usando un perfil de temperatura de 225-240°C en el dado. Morfologías intercaladas y exfoliadas fueron obtenidas, y una distancia promedio máxima entre las placas fue observada en la morfología intercalada. La arcilla núcleo en el proceso de cristalización del PET, y el efecto nucleante fue más alto cuando se utilizó la Cloisite 10A. Este estudio permitió la evaluación de la influencia de las características de los modificadores orgánicos sobre los procesos de intercalación y exfoliación en el PET. Se observó que los nanocompositos de PET fueron intercalados y exfoliados cuando modificadores polares estuvieron presentes.

Una serie de nanocompositos de PET/organoarcilla modificada fueron preparados por intercalación en fundido en un extrusor doble husillo. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Me₃N⁺-C16) y (4-carboxibutil) bromuro de trifenilfosfonio (F3P⁺-C4) fueron usados como agentes intercalantes de la arcilla Na⁺MMT para la preparación de las organoarcillas. La organoarcilla que se preparó con el agente intercalante (F3P⁺-C4) mostró mejor capacidad de dispersión en el PET, presentando mejores propiedades físicas tales como claridad óptica, estabilidad térmica y resistencia mecánica (Lai y Chang, 2007).

Se prepararon nanocompuestos de una matriz polimérica biodegradable (Policaprolactona (PCL)) y Cloisite 30B utilizando el método de intercalación en fundido en un mezclador Haake Rheomix 600 a 100°C y 150rpm. Se obtuvieron nanocompuestos de estructura mixta (intercalada y exfoliada) presentando buenas propiedades mecánicas debido a la dispersión de la arcilla, el cuál se encuentra relacionado con las tensiones de corte durante el procesamiento, y a una morfología libre de defectos (Ludueña, 2006).

Stoeffler y col., en el 2008 investigaron la influencia de la descomposición del agente de intercalación durante el procesamiento, varias organoarcillas fueron incorporadas en la matriz de PET. En este trabajo organoarcillas modificadas con surfactantes de tetraalquil fosfonio, alquil piridina y dialquil imidazolio fueron preparadas y comparadas con una organoarcilla comercial, Cloisite 20A. Las mezclas de PET/organoarcilla fueron preparadas en un mezclador Brabender a 280°C y 50rpm por 10min bajo atmósfera de

nitrógeno. El color de los nanocompositos fue significativamente afectado por la descomposición térmica del agente intercalante. La cristalización fue analizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopia óptica polarizada (POM) se demostró que la cinética de nucleación y el crecimiento no solo son afectadas por el estado de dispersión, también dependen de las propiedades de la interface polímero/arcilla, y además sobre la naturaleza del agente intercalante.

Nanocompositos de PET/MMT fueron preparados vía mezclado en fundido en un extrusor doble husillo, su morfología de nano-dispersión fue confirmada por difracción de rayos x y microscopia electrónica de transmisión. DRX y TEM indica que el mezclado en fundido puede producir intercalación en los nanocompositos de PET/MMT. La dispersión es mejor cuando el contenido de MMT es del 1%. Los análisis DSC revelaron que la adición de MMT puede incrementar la cristalinidad y la velocidad de cristalización, la cual es deseable para el mejoramiento de la habilidad del procesamiento del PET, por lo tanto reducir la temperatura de moldeo durante el moldeo por inyección. TGA revela que cuando la MMT está en bajo contenido 5% la estabilidad térmica está decidida por el contenido de MMT y su calidad de dispersión (Wang y col., 2006).

Lei y col., (2006), estudiaron el efecto de los intercalantes químicos y la concentración en el procesamiento, morfología y propiedades de nanocompositos de Polipropileno (PP) con seis tipos de arcillas: cloisite Na⁺, cloisite 15A y cloisite 30A, arcillas modificadas con alquilamonio y Nanomer I30E y I31PS, modificadas con alquilamina. El método de preparación usado fue mezclado en fundido usando un plasticorder a una temperatura de 180°C y 60 rpm. Se concluyó que el tratamiento de la superficie de la arcilla puede mejorar la dispersión de la arcilla en la matriz de PP. Entre los seis tipos de nanoarcillas usadas, los intercalantes de iones de alquilamonio tratados en las arcillas tienen mejor estabilidad térmica que aquel tratado para los intercalantes de alquilamina.

Nuevos compositos biodegradables de poliéster alifático (APES)/organoarcilla(cloisite 30B y 10A) fueron preparados a través del método de

intercalación en fundido. Los híbridos APES/cloisite 30B mostraron un más alto grado de intercalación que los híbridos de APES/cloisite 10A, esto debido al fuerte enlazamiento de hidrógeno en la intercalación entre APES y el grupo hidroxilo en las galerías de las capas de silicato de la cloisite 30B. Esto permite las más altas propiedades tensiles y la más baja biodegradabilidad para los híbridos APES/cloisite 30B que para los híbridos APES/cloisite 10A. Incrementando el contenido de organoarcillas en los híbridos APES resultaron en una alta viscosidad de fundido (Lee y col. 2001).

Chan y Mu, en el 2007, utilizaron dodeciltrifenilfosfonio-MMT y dodeciltrifenilfosfonio-mica como rellenos reforzantes en la fabricación de fibras híbridas de PET. TEM reveló que algunas de las capas de arcilla fueron dispersadas homogéneamente en la matriz de polímero, aunque algunas partículas de arcilla fueron aglomeradas. Se determinó que la adición de solo una pequeña cantidad de organoarcilla es suficiente para mejorar las estabilidades térmicas y las propiedades mecánicas de las fibras híbridas. Aún los polímeros con bajos contenidos de organoarcilla (1-5%) exhibieron valores más altos de módulo y resistencia.

Duquesne y col., 2003 prepararon compositos de acetato vinil etileno (EVA) con Cloisite Na⁺ y Cloisite 30B en un mezclador Brabender a 160°C y tres velocidades de mezclado (40, 5 y 80rpm). Observaron que la Cloisite Na⁺ es menos compatible con el polímero ya que el ión es hidrofóbico. La compatibilidad de la Cloisite 30B en EVA es mejorada por la presencia de iones amonio entre las capas de arcilla. Además, la estructura del composito obtenido con Cloisite 30B podría ser estructura tipo nanocomposito, mientras que en el caso de la Cloisite Na⁺, se obtuvo una micro-estructura.

Nanocompositos de poliestireno de alto impacto (HIPS)/organoarcilla fueron sinterizados vía polimerización en situ y sus propiedades reológicas fueron investigadas. Para el estudio, dos tipos de organoarcilla fueron usados: Cloisite 10A (C10A), y una organoarcilla preparada en el laboratorio teniendo un grupo reactante, vinilarcilla (ODVC). La difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión revelaron que el nanocomposito HIPS/ODVC presentó una estructura exfoliada, mientras que el

nanocomposito HIPS/C10A presentó una estructura intercalada. En los experimentos de corte oscilatorio a pequeña amplitud, ambos módulos de almacenamiento y la viscosidad compleja incrementó con el incremento de la organoarcilla. Un pronunciado efecto del contenido de organoarcilla fue observado, resultando en un mayor módulo de almacenamiento y más fuerte comportamiento de rendimiento en la región de baja frecuencia comparado al HIPS puro. Las frecuencias cruzadas asociadas con el inverso de un tiempo de relajación más largo decrecieron con el incremento en el contenido de organoarcilla. Sobre un cierto valor del contenido de ODVC, un cambio de patrón en las propiedades reológicas podría ser encontrado, indicando una respuesta como sólido con módulos de almacenamiento más grandes que los módulos de pérdida en todas las frecuencias (Kim y Lee, 2008).

Vassiliou y col., en el 2009, estudiaron una serie de nanocompositos de PET los cuales fueron preparados por polimerización in situ usando diferentes cantidades de orgánicamente modificada montmorillonita con una mezcla de trifenilfosfina y nanopartículas de humo de sílice (SiO₂). En las micrografías de TEM se verificó la dispersión de ambas nanopartículas dentro de la matriz de PET fue homogénea mientras que la montmorillonita fue dispersada en forma exfoliada. Las viscosidades intrínsecas de los nanocompositos preparados fueron afectadas por la adición de las nanopartículas y en ambos casos un ligero incremento fue observado. El esfuerzo tensil fue también incrementado por incremento del contenido de nanopartículas mientras ambos tipos de nanopartículas actúan como agentes nucleantes, incrementando las velocidades de cristalización del PET. De las curvas termogravimétricas fue concluido que el PET y las muestras con diferentes nanopartículas presentan buena estabilidad térmica, ya que no ocurrió una pérdida de masa arriba de 320°C (<5%).

Wang y col., en el 2006 prepararon nanocompositos de PET/Montmorillonita fueron preparados vía mezclado en fundido y su morfología de nanodispersión fue confirmada por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión. Las propiedades térmicas y mecánicas del composito fueron estudiadas. A la composición del 1%, la temperatura fijada de degradación térmica y la temperatura de deformación térmica del

PET fueron incrementadas en 12 y 35°C, respectivamente, y el esfuerzo tensil del PET fue incrementado por 25% con un ligero incremento del esfuerzo al impacto.

Organoarcillas con varios contenidos de grupos hidroxilo y amonio absorbido fueron preparadas y mezcladas con PET, formando nanocompositos de PET/arcilla vía extrusión en fundido. Las técnicas de dilución de viscosidad en solución fueron usadas para evaluar el nivel de peso molecular de los nanocompuestos de PET/arcilla. En realidad, una significativa reducción en el peso molecular del PET fue observado. El nivel de degradación depende sobre ambas, la estructura de la arcilla y la química del surfactante en las organoarcillas. Los compositos basados en arcilla con una cantidad más grande de grupos hidroxilos sobre el borde las láminas de arcilla, experimentan mucha más degradación, debido a que los grupos hidroxilo actúan como sitios ácidos Bronsted para acelerar la degradación del polímero. Además, las organoarcillas con diferentes cantidades de amonio absorbido conducen a diferentes grados de degradación del polímero, dependiendo sobre los sitios ácidos producidos por reacción de eliminación Hofmann. Además, la composición con mejor estado de dispersión de la arcilla, la cual fue considerada como una creciente cantidad de superficie de arcilla y amonio expuesto a la matriz de PET, experimenta seriamente más degradación del polímero. Para compensar la degradación del polímero durante la extrusión en fundido, dianhídrido pirometálico (PMDA) fue usado como entendedor de cadena para incrementar la viscosidad intrínseca de la matriz del polímero; la adición de PMDA tuvo una pequeña influencia sobre el estado de exfoliación de los nanocompositos de PET/arcilla (Xu y col., 2009).

Barber y colaboradores en el 2006, prepararon nanocompositos de Ionómero de PET con Cloisite Na⁺, 15A y 10A por extrusión, observaron que la Cloisite 10A y 15A no son tan efectivas como la Cloisite Na⁺ como agente nucleante en la cristalización del PET. Para la relación al 5% de Cloisite 10A se obtuvo un pico grande centrado en 2.4° (35.3A°) y uno más pequeño localizado en 5.03° (17.4A°), estos picos son atribuidos a el arreglo lamelar de las láminas de arcilla. Esta distancia corresponde al plano d₀₀₁, es el espacio de las galerías de la arcilla y es dependiente sobre la modificación. En contraste la Cloisite 10A (en la ausencia de polímero) tiene un espaciamento de las galerías de 19.2A° (4.6°). El

incremento en el espacio de la galerías de la Cloisite 10A, como se observa por DRX, sugiere que las láminas de arcilla han sido intercaladas.

Mishra y colaboradores en el 2009, estudiaron el efecto de la montmorillonita orgánicamente modificada (OMMT) en nanocompositos de poliamida fue estudiado. Los nanocompositos de OMMT /poliamida fueron preparadas a través de mezclado en fundido en un extrusor doble husillo. La adición de una pequeña cantidad de OMMT (1-4% masa) mostró un incremento en las propiedades mecánicas, parámetro de flamabilidad, dureza y comportamiento reológico debido a la dispersión uniforme de OMMT en la matriz polimérica. Sin embargo, OMMT también actuó como agente de lubricación, el cual redujo el torque y disminuye la viscosidad con el incremento de la elongación en la ruptura.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Se llevó a cabo la elaboración de las mezclas de RPET/Cloisite 10A por medio de dos métodos diferentes de preparación, esto con el objetivo de determinar el método de preparación óptimo en la obtención de nanocompositos.

Posteriormente se llevó a cabo la caracterización de las mezclas obtenidas por medio de las siguientes técnicas:

2.1 Reactivos

- Cloisite 10A de Products Southern Clay.

Tabla 2.1. Especificaciones de la cloisite 10A.

ESPECIFICACIONES	
Modificador Orgánico	2MBHT
Concentración de modificador	125 meq/100 g de arcilla
% de Humedad	< 2%
Color	Blanco
Geometría	Tactoidal

Tabla 2.2. Tamaños de partícula típicos secos de la cloisite 10A: Micrones, por volumen.

Menos del 10%:	Menos del 50%:	Menos del 90%:
2 μ m	6 μ m	13 μ m

La figura 2.1 muestra el polvo de la cloisite 10A, con el que se prepararon las mezclas



Figura 2.1. Polvo reactivo de Cloisite 10A.

La figura 2.2 muestra el PET de las botellas de Coca-Cola en la presentación de 600 ml, 1 y 2 L no retornables, que fueron usadas para la preparación de las mezclas.



Figura 2.2. Botellas de PET.

En la figura 2.3 se presenta el PET recortado en tiras y en la figura 2.6 se muestra el PET recortado en pequeños cuadros de 0.5cm de largo por 0.5cm de ancho, el cual se manejó en el procesamiento.



Figura 2.3. PET en tiras.



Figura 2.4. PET en pequeños cuadros.

2.2 Equipos

- Mezclador. Especificaciones: Brabender Plasti-Corder (Figura 2.5) Modelo DDRV752 con una cámara de mezclado de 60 cm³, equipada con alabes intercambiables, rango de velocidad de 1 a 100 rpm y un rango de temperatura de 30 a 350°C.



Figura 2.5. Cámara de mezclado Brabender

- Extrusor Brabender. Especificaciones: Extrusor mono husillo (Figura 2.6) de ¾" de diámetro de salida, relación L/D = 25, rango de velocidad de 1 a 100 rpm, rango de temperatura de 30 a 350°C.



Figura 2.6. Extrusor Monohusillo.

- Extrusor Beutelspacher. Especificaciones: Extrusor mono husillo (Figura 2.7) de $\frac{3}{4}$ " de diámetro de salida, relación L/D = 25, rango de velocidad de 1 a 100 rpm, rango de temperatura de 30 a 350°C



Figura 2.7. Extrusor Beutelspacher.

- Molino. Especificaciones: Molino con cuchillas y contracuchillas de acero templado, tamices de acero inoxidable (Figura 2.8).



Figura 2.8. Molino de cuchillas Fritsch.

- Prensa. Especificaciones del equipo: Prensa Carver hidráulica, de 11 ton, manual, de doble columna, platos de 12 X 15 pulg, temperatura máxima 300°C. Cuenta con sistema de enfriamiento (Figuras 2.9 y 2.10).



Figura 2.9. Prensa Carver Hidráulica.



Figura 2.10 Molde para prensa hidráulica.

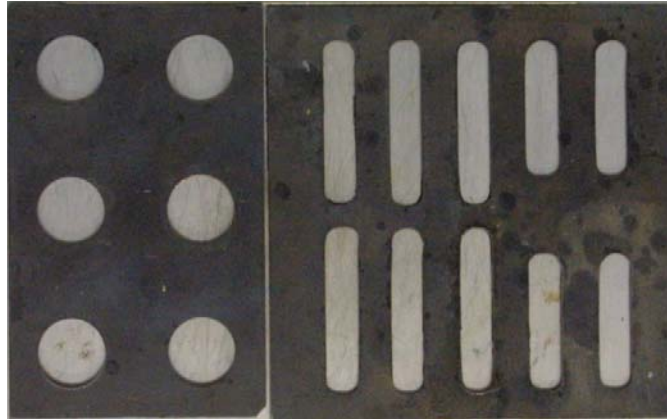


Figura 2.11 Moldes para probetas de 2 y 4 mm.

En la figura 2.11 se muestran los moldes para las probetas de 2 y 4 mm.

2.3 Metodología para la preparación de los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A por el método 1.

Para llevar a cabo la preparación de los materiales el primer paso fue la recolección de las botellas de refresco y la eliminación de las etiquetas, lavado con agua, secado a temperatura ambiente y corte en pequeños trozos para su mejor manejo, posteriormente se llevó a cabo el procesamiento del R-PET en el extrusor monohusillo Brabender con el siguiente perfil de temperatura: 260°C en la zona de alimentación, 270°C en la zona de compresión y 290°C en la zona de fusión, a una velocidad de 35 rpm. A la salida del extrusor monohusillo Brabender se recolectó el material extruido, y después se llevó a cabo molido del R-PET extruido para su mejor manejo.

Las mezclas se prepararon en una cámara de mezclado Platicorder a una temperatura de 290°C y dos velocidades de mezclado 50 y 70 rpm. Para la preparación de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A primeramente se establecieron las condiciones iniciales para el procesamiento de los materiales en la cámara de mezclado, después se adicionaron 50 g de R-PET procesado al interior de la cámara de mezclado lentamente, posteriormente se agregó la arcilla poco a poco y se dejó mezclar por un periodo de 15min. Las mezclas de R-PET/Cloisite 10A, se prepararon al 1, 3, 5 y 7% peso. Al término del mezclado el

material obtenido se recolecto, y se dejó enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se molió y se preparon probetas de 2 y4 mm.



Figura 2.13 R-PET a la entrada del extrusor



Figura 2.14 Procesamiento de las mezclas en la Cámara de mezclado.

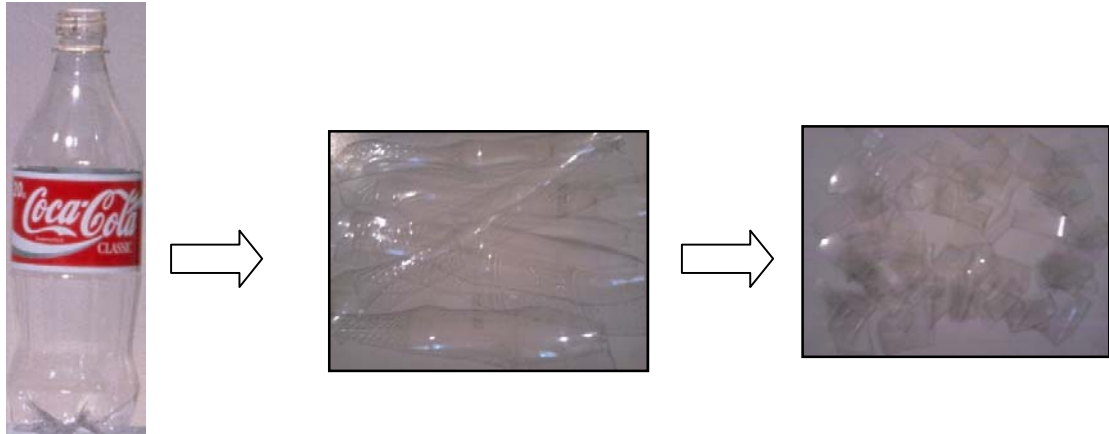


Figura 2.12 Esquema reducción de botella de RPET a pequeños trozos.

2.4 Metodología de la preparación de probetas en prensa

Para la preparación de las probetas de 2 y 4mm, primeramente se llenaron los moldes para probetas con las mezclas de R-PET/Cloisite 10A y se colocaron en la prensa, posteriormente se aplicó una carga de plastificación de 1.5 toneladas durante un tiempo de 10 segundos, después se aplicó una carga de conformación de 5 toneladas por un tiempo de 30 segundos y por último se dejaron enfriar durante 40 minutos, transcurrido este tiempo se desmoldaron.

2.5 Metodología para la preparación de los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A por el Método 2

Para la preparación de los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A por el método 2, primeramente se llevó a cabo el procesamiento del R-PET en el extrusor monohusillo Beutelspacher con el siguiente perfil de temperatura: 270°C en la zona de alimentación y 280°C en la zona de fusión, a una velocidad de 30 rpm. Posteriormente el material procesado fue molido para su mejor manejo.



Figura 2.15. Procesamiento de las mezclas en el Extrusor Beutelspacher.

Las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1, 3 ,5 y 7% peso en el extrusor Beutelspacher monohusillo se procesaron con el siguiente perfil de temperatura: 270°C en la zona de alimentación y 280°C en la zona de fusión, a una velocidad de 30 rpm. Para la preparación de los nanocompositos primeramente se prepararon las mezclas físicas de las diferentes relaciones a procesar en contenedores de plástico en lotes de 500 g, posteriormente se establecieron las condiciones iniciales para el procesamiento de los materiales en el extrusor, ya alcanzadas las condiciones se agregaron las mezclas físicas de las diferentes relaciones poco a poco, por último se recolectaron las mezclas a la salida del extrusor las cuales fueron molidas y se hicieron pasar a través de un dado capilar con un $L/D=20$ en el extrusor monohusillo Brabender.

2.6 Diseño de experimentos

Para la preparación de los materiales se establecieron en un inicio las relaciones de R-PET con Cloisite 10A.

2.6.1 Diseño de experimentos método 1.

Para la preparación de la mezclas de R-PET/Cloisite 10A en la cámara de mezclado se estableció un diseño de experimentos en base a los contenidos de arcilla propuestos y dos velocidades de mezclado a la temperatura de 290°C.

Tabla 2.3. Diseño de experimentos para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas por el método 1.

% peso de arcilla	Velocidad de mezclado (rpm)	
	50	70
1	M150	M170
3	M350	M370
5	M550	M570
7	M750	M770

2.6.2 Diseño de experimentos método 2

En la preparación de la mezclas de R-PET/Cloisite 10A en el extrusor Beutelspacher se desarrolló un diseño de experimentos solo en base a los contenidos de arcilla propuestos, mantenido fija la velocidad de extrusión con 30rpm y el perfil de temperatura.

Tabla 2.4. Diseño de experimentos para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas por el método 2.

% Peso de arcilla	Velocidad de mezclado (30rpm)
1	M130
3	M330
5	M530
7	M730

2.7 Técnicas empleadas para la caracterización de nanocompositos

La caracterización de los materiales proporciona información muy importante de las propiedades químicas, físicas, mecánicas y térmicas de los materiales, así como también revela información sobre la estructura que presentan. Las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales obtenidos fueron: Difracción de rayos X (DRX), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Reometría Rotacional y Microscopía Electrónica de Barrido.

2.7.1 Difracción de rayos X (DRX)

Generalmente, la estructura de los nanocompositos ha sido típicamente establecida usando análisis WAXD. Debido a su facilidad y disponibilidad, WAXD es comúnmente usada para probar las estructuras de los nanocompositos y ocasionalmente para estudiar la cinética de la intercalación en fundido de los polímeros. Por monitoreo de la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales de las capas de silicato distribuidas, la estructura del nanocomposito (intercalada o exfoliada) puede ser identificada.



Figura 2.17. Difractómetro de rayos X.

Los experimentos de DRX se llevaron a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Xpert MPD Phillips 0–20. En la figura 2.17 se muestra un Difractómetro de rayos X. Las mezclas obtenidas en ambos procesamientos fueron pulverizadas con un mortero, el polvo obtenido se colocó en un portamuestras. Las muestras fueron escaneadas en el modo de reflexión usando rayos X de Cu-K, a un paso de $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde $2\Theta=3^{\circ}$ a 8° .

2.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencia de barrido se ha convertido en la técnica de análisis térmico más usada. En esta técnica la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de transición.

Se empleó un Calorímetro diferencial de barrido modelo DSC 800 de la marca Perkin Elmer. El análisis se llevó desde temperatura ambiente hasta 0°C se mantuvo durante 5 minutos, posteriormente se realizó una rampa de calentamiento a una velocidad de 10°C/min de 0°C hasta 200°C seguida de un enfriamiento controlado de 200 a 0°C con una velocidad de 20°/min se mantuvo a 0°C durante 5 minutos para posteriormente hacer un segundo barrido hasta 300°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min todo lo anterior con un flujo de N₂ de 20ml/min.

2.7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Por ejemplo, la termogravimetría puede registrar directamente la pérdida en peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera en condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material dado debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son frecuentemente una función de la estructura molecular. Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o productos de reacción que conllevan a un cambio del peso de la muestra. Los datos obtenidos por termogravimetría son útiles en la caracterización de los materiales al igual que en la investigación de la termodinámica y la cinética de las reacciones y transiciones que resultan de la aplicación de calor a estos materiales.

El intervalo de temperatura usual para la termogravimetría es desde temperatura ambiente hasta 1200°C, tanto en atmósfera inerte como reactiva. (Figura 2.18)



Figura 2.18, TGA-DSC simultáneo, SDT Q600 TA Instrumentes.

En termogravimetría el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Las muestras se colocan en un crisol o platillo poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

El TGA-DSC simultáneo mide el flujo de calor y el cambio en peso de un material como función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. La medición simultánea de estas dos propiedades del material no solo mejora la productividad sino que también simplifican la interpretación de resultados. La información complementaria obtenida permite la diferenciación entre eventos endotérmicos o exotérmicos a los cuales no se les asocia una pérdida de peso (ejemplo fundido y cristalización) y aquellos que involucran una pérdida de peso (ejemplo degradación).

El analizador empleado fue un SDT Q600 de la marca TA Instruments. Para el análisis DSC se realizaron dos barridos a una rampa de calentamiento de 10°C/min. El primer calentamiento se llevó a cabo partiendo de 25°C hasta 150°C, posteriormente se enfrió se realizó un segundo calentamiento a partir de 25°C hasta 300°C.

2.7.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis mecánico dinámico es la técnica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros. La técnica comprende la medición de la frecuencia de resonancia y la amortiguación mecánica de un material obligado a flexionarse a una amplitud seleccionada. La amortiguación mecánica es la cantidad de energía disipada por la muestra mientras oscila, en tanto que la frecuencia de resonancia define el módulo elástico o rigidez.

El análisis dinámico mecánico mide la respuesta de un material a una deformación oscilatoria con respecto a la temperatura. Los resultados de DMA están compuestos de tres parámetros: módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y $\tan \delta$, útil en la determinación de la presencia de transiciones de movimientos moleculares, tales como la temperatura de transición vítrea (Suprakas y Masami, 2003).

Esta técnica consiste en deformar mecánicamente, en forma sinusoidal o constante, un material y monitorear su respuesta como función de la temperatura, frecuencia tiempo, o grado de deformación.

El DMA es una técnica útil en la determinación de la eficacia de agentes reforzantes y de relleno usados en polímeros. La prueba de creep es una prueba básica de las relajaciones de polímeros y una forma fundamental del comportamiento de polímeros. Esta prueba envuelve aplicar una carga a una muestra con un peso fijo y observando el cambio en la deformación con respecto al tiempo.

La caracterización por DMA se llevó a cabo en un equipo RSAIII TA Instrument el cual tiene las siguientes especificaciones: Frecuencia: $1E^{-6}$ hasta 80 Hz, Temperatura: 34°C. A, Resolución Deformación: $\pm 5 \mu$.



Figura 2.19, Analizador Termomecánico (DMA).

En el modo creep a 35°C se aplicaron cuatro deformaciones (150, 300, 450 y 900gm_f). Además se realizaron rampas de temperatura a las probetas para estudiar las propiedades viscoelásticas del compuesto.

2.7.5 Reometría Rotacional

Los materiales viscoelásticos son aquellos que presentan un comportamiento dual. Esto significa que el material posee una componente elástica (como si fuera un sólido) y una componente de flujo.

El comportamiento elástico puede ser modelado por un resorte el cual almacena energía a través de su propia deformación la cual es liberada posteriormente. La componente elástica puede ser caracterizada por el módulo de almacenamiento G' . El comportamiento viscoso se modela mediante el uso de un amortiguador el cual posee un pistón moviéndose en un líquido viscoso. La componente viscosa se caracteriza por el

módulo de pérdida G'' . Ambos módulos se miden mediante experimentos de corte oscilatorio en lugar de estacionarios.



Figura 2.20, Reómetro rotacional RDA-II marca Haake.

La caracterización reológica se llevó a cabo midiendo la viscosidad contra la velocidad de corte de los materiales en flujo oscilatorio de pequeña amplitud generado en una geometría de platos paralelos en un reómetro rotacional RDA-II marca Haake, a una temperatura de 265°C (Figura 2.20).

2.7.6 Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

Para la preparación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido éstas son recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones

acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.



Figura 2.21, Microscopio electrónico de barrido o SEM.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados del procesamiento de las mezclas obtenidas por el Método 1.

Como primer paso en la preparación de los materiales en el extrusor Brabender, se determinó el perfil de temperatura: partiendo de la temperatura de fusión del R-PET la cual fue obtenida por medio de los análisis DSC. Se propusieron varios perfiles de temperatura para procesar el R-PET en el extrusor, determinando el óptimo en base a la obtención del R-PET completamente fundido a la salida del extrusor. El perfil de temperatura óptimo obtenido fue el siguiente: 260°C en la zona de alimentación, 270°C en la zona de compresión y 290°C en la zona de fusión, a una velocidad de 35 rpm, a estas condiciones se

obtuvo un material completamente fundido. La figura 3.1 muestra la alimentación del R-PET en la tolva del extrusor. La figura 3.1 muestra el R-PET totalmente fundido y aglomerado a la salida del extrusor, donde se observa un material café y presentó un olor desagradable, coincidiendo con Lei y colaboradores en el 2006 quienes prepararon mezclas de Polipropileno con Cloisite 15A, 20A y 30B en cámara de mezclado y obtuvieron materiales con estas mismas características físicas, las cuales indican degradación.



Figura 3.1 Extrusión del R-PET.



Figura 3.2 R-PET fundido a la salida del extrusor.

Ya con las condiciones establecidas para el procesamiento de R-PET en el extrusor, se extruyeron 10 kg de R-PET, para posteriormente realizar la preparación de las mezclas. La figura 3.3 muestra el R-PET recolectado a la salida del extrusor, el R-PET presentó un color blanco atribuido al enfriamiento lento que se llevó a cabo a temperatura ambiente, esto favorece que las cadenas de PET se vayan acomodando lentamente una con otras y se presente la cristalización de los materiales, presentando la coloración blancuzca, estos resultados fueron corroborados por medio de la técnica de DSC donde se determinó que el R-PET procesado presenta cristalinidad en su estructura.



Figura 3.3 R-PET, procesado en el extrusor.



Figura 3.4 R-PET procesado molido.

Posteriormente el R-PET que se recolectó a la salida del extrusor se molió para un mejor manejo, en la figura 3.4 se muestra la apariencia del R-PET procesado en el extrusor Brabender y molido.

Se realizó la determinación de la temperatura de procesamiento óptima en la cámara de mezclado (Figura 3.5) probando con varias temperaturas. Cuando se trabajó a las temperaturas de 250, 260, 270 y 280°C no se logró fundir completamente el R-PET, mientras que a la temperatura de 290°C se obtuvo un material completamente fundido, estableciendo que esta temperatura es la óptima para el procesamiento del R-PET.

Debido a la dificultad en el manejo del R-PET en este equipo solo se logró preparar la mezcla al 7% de arcilla ya que el R-PET presentó alta fluidez y una consistencia líquida, causada por la degradación sufrida bajo los altos esfuerzos de corte a los que fue sometido el material y por la mezcla del R-PET con la Cloisite 10A, ya que los grupos reactivos amonio pueden incurrir en la degradación del PET, a través de reacciones de aminólisis (Vassiliou y col., 2009).



Figura 3.5 Cámara de mezclado.

3.2 Resultados del procesamiento de las mezclas obtenidas por el Método 2

En base a las condiciones de procesamiento obtenidas para el extrusor Brabender, se llevó a cabo el procesamiento y preparación de las mezclas de R-PET con Cloisite 10A, en el extrusor Beutelspacher con las siguientes condiciones: 270°C en la zona de alimentación y 280°C en la zona de fusión, a una velocidad de 30 rpm.

Primeramente se llevó a cabo la extrusión de 15kg de R-PET y posteriormente la preparación las mezclas de R-PET con arcilla, las cuales se prepararon de forma física, posteriormente se agregaban en el extrusor y se recolectaba el material obtenido a la salida.

En total se prepararon 3kg de cada mezcla por cada relación (0, 1, 3, 5 y 7%). Posteriormente las mezclas preparadas se pasaron a través de un dado capilar acoplado al extrusor Brabender con un $L/D=20$. Al comparar los métodos de preparación, se obtuvieron materiales muy similares en consistencia y en apariencia, además se logró mejor manejo de los materiales por el método 2 ya que el flujo a la salida del extrusor fue constante, lo cual podría deberse a que se contaba con el husillo especial para PET. La figura 3.6 muestra el extrusor Beutelspacher.



Figura 3.6 Extrusor Beutelspacher.

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran los materiales obtenidos por el método 2, durante algunos lapsos de tiempo los materiales presentaron flujo continuo a la salida del extrusor y en otros intervalos de tiempo el material se aglomeró a la salida del extrusor. La figura 3.7 muestra las mezclas obtenidas en forma de fibras debido a que el flujo fue constante en algunos periodos de tiempo a la salida del extrusor. La figura 3.8 muestra los aglomerados de material obtenidos a la salida del extrusor.



Figura 3.7 Fibras de mezclas de RPET/Cloisite 10A.



Figura 3.8 Aglomerados de las de RPET/Cloisite 10A.

3.3 Análisis del comportamiento del torque y la temperatura en la cámara de mezclado. Método 1.

El procesamiento de los composites es importante en la determinación de las propiedades finales. El mezclado facilita la dispersión a nanoescala y puede permitir el alineamiento de la arcilla y/o el polímero. El grado de corte durante el moldeo determina las propiedades finales (Ajayan y col., 2003).

Se llevó a cabo la preparación de mezclas de R-PET con Cloisite 10A en una Cámara de mezclado. Durante los primeros 3 minutos el sistema no fue estable porque toma un tiempo introducir los ingredientes en la cámara de mezclado, la figura 3.9 muestra la gráfica para el R-PET a 50 rpm, donde se observa un ligero aumento en el torque alcanzando un máximo de 14 Nm en el minuto 1 atribuido a que durante este tiempo se empezó a dosificar la mezcla física de R-PET/Cloisite 10A en la cámara de mezclado, durante el minuto 2 y 3 se agregó el resto de la carga y aumento el torque a 10 Nm posteriormente después del minuto 3 el torque empieza a estabilizarse y se mantiene constante hasta los 25 minutos que duró la prueba, indicando que el R-PET y la arcilla están mezclados, durante el mezclado el color de las mezclas se tornó café y con olor desagradable conforme aumento el tiempo de residencia, coincidiendo con Lei y colaboradores en el 2006, quienes prepararon mezclas de Polipropileno con Cloisite 15A, 20A y 30B, y presentaron las mismas características físicas, que indican degradación.

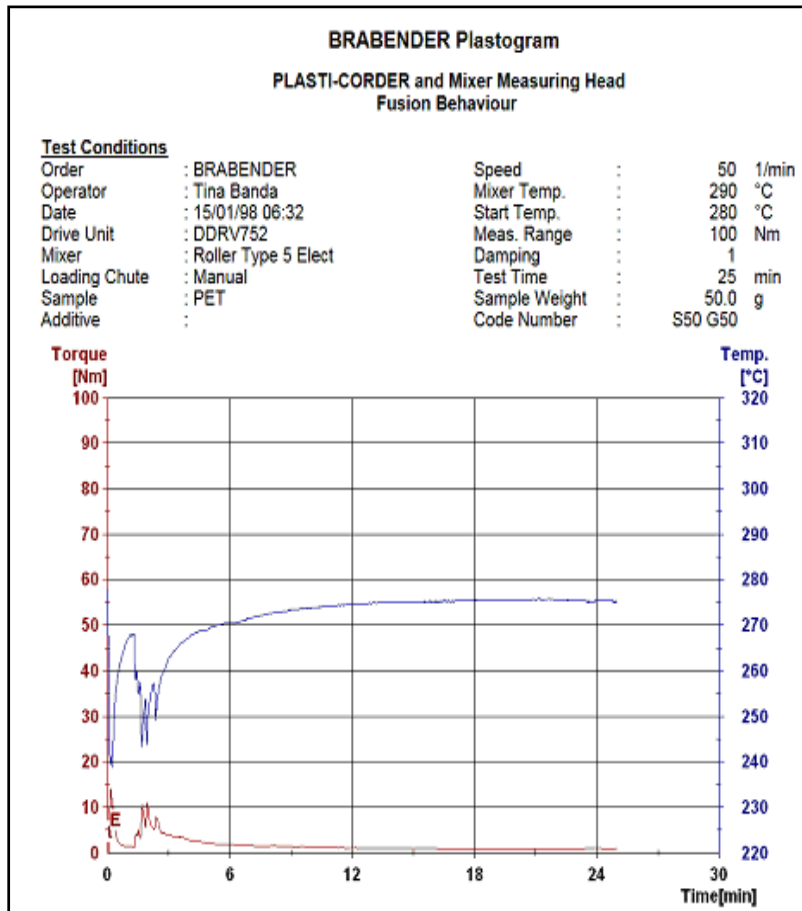


Figura 3.9 Gráfica de torque y temperatura en la cámara de mezclado para el blanco de R-PET a 50rpm.

La figura 3.10 muestra la gráfica para el R-PET procesado a 70 rpm, durante los dos primeros minutos hay un aumento del torque llegando a un máximo en el minuto 1 con un valor de 14 Nm, esto atribuido a la dosificación de R-PET. Después del minuto 3 el torque empieza a estabilizarse, llega a cero en el minuto 5 y se mantiene este valor hasta los 25 minutos de prueba, lo que indica que la mezcla presenta degradación.

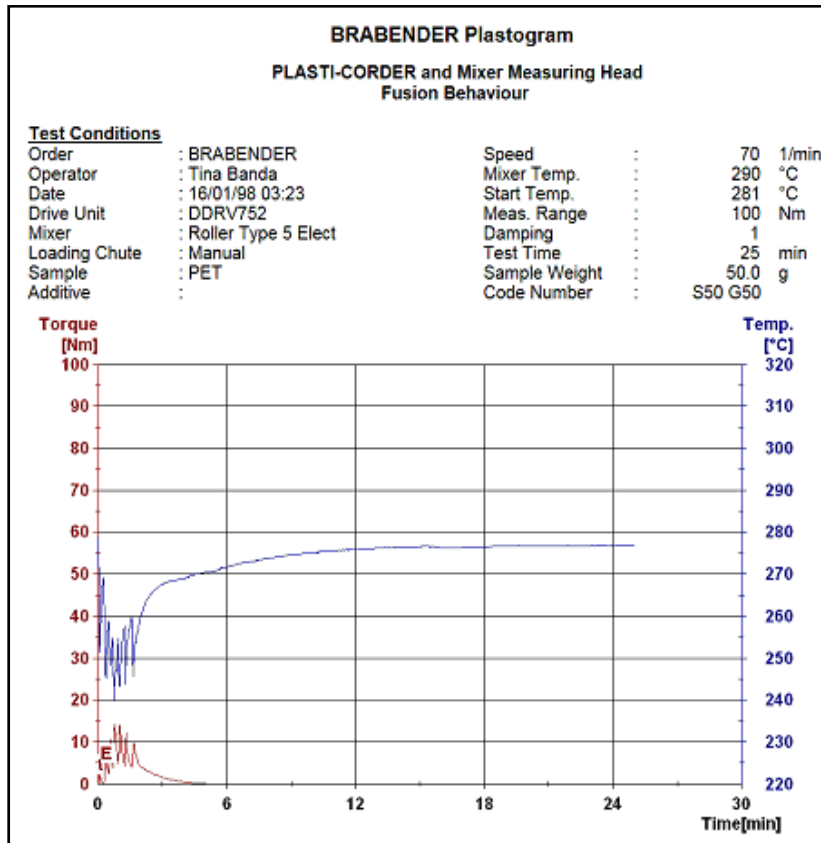


Figura 3.10 Gráfica de torque y temperatura en la cámara de mezclado para el blanco de R-PET a 70rpm.

Al comparar la señal de torque a ambas velocidades para el R-PET se observa que a la velocidad de 70 rpm el torque llega a cero, mientras que a 50 rpm no se presenta este comportamiento atribuyéndose a que a mayor velocidad de mezclado el R-PET está sufriendo mayor degradación debido a que aumenta la fricción entre las cadenas poliméricas causando rompimiento de estas y por lo tanto generando una disminución del peso molecular. Incarnato y Scarfato en el 2000, monitorearon el torque contra el tiempo para el PET y observaron una disminución considerable del torque lo cual lo atribuyen a la degradación sufrida por el PET debida al procesamiento térmico y mecánico que sufre el material.

Con respecto a la señal de la temperatura para ambas velocidades se observa una disminución de la temperatura dentro de la cámara de mezclado durante los primeros

minutos de la prueba, esto debido a la transferencia de calor de la cámara de mezclado hacia el R-PET hasta que llega a estabilizarse después de los 12 minutos indicando con esto que después de este tiempo transcurrido existe una temperatura uniforme dentro del equipo entre los 275 y 276°C.

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran los comportamientos de torque para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 7% peso a 50 y 70 rpm, donde para ambas velocidades el torque no alcanza el valor de cero, lo cual se atribuye a la presencia de la arcilla en la mezcla, coincidiendo con lo reportado por Lei y colaboradores en el 2006 quienes determinaron que el aumento del torque se debe a la inclusión de Cloisite Na, 20A y 30B en mezclas con polipropileno y por lo tanto un aumento en la viscosidad de las mezclas. Para la mezcla preparada a 50 rpm el torque aumenta ligeramente llegando a un máximo de 12 Nm durante los primeros 5 minutos y para la mezcla preparada a 70rpm llegó a un máximo de 15 Nm durante los primeros 3 minutos, esto debido a la dosificación de R-PET y de la Cloisite 10A.

Para ambas velocidades de mezclado el torque empieza a estabilizarse después de los 6 minutos indicando la obtención de la mezcla. Claramente se percibe el efecto de la arcilla en la mezcla de R-PET/Cloisite 10A al 7% y 70 rpm ya que el torque aumenta a 4 Nm en el minuto seis al compararlo con la relación de R-PET/Cloisite 10A al 0% a 70rpm que al minuto seis el valor del torque ya es cero, este aumento es debido a la presencia de interacciones entre el R-PET y la arcilla,(la cual se confirma por medio de DRX ya que se obtuvo un estado de dispersión de exfoliación) aun cuando se está presentando una alta degradación en el R-PET al incluir la arcilla lo cual se ve reflejado en la gráfica 3.12 al disminuir el torque en el minuto 9.

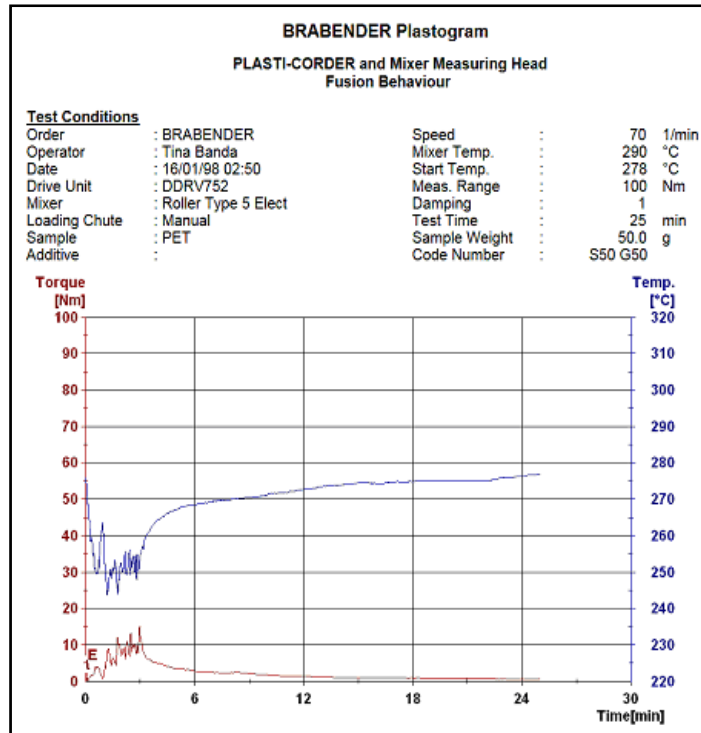


Figura 3.11 Gráfica de torque y temperatura para la mezcla de R-PET/Cloisite 10A al 7% y 50rpm.

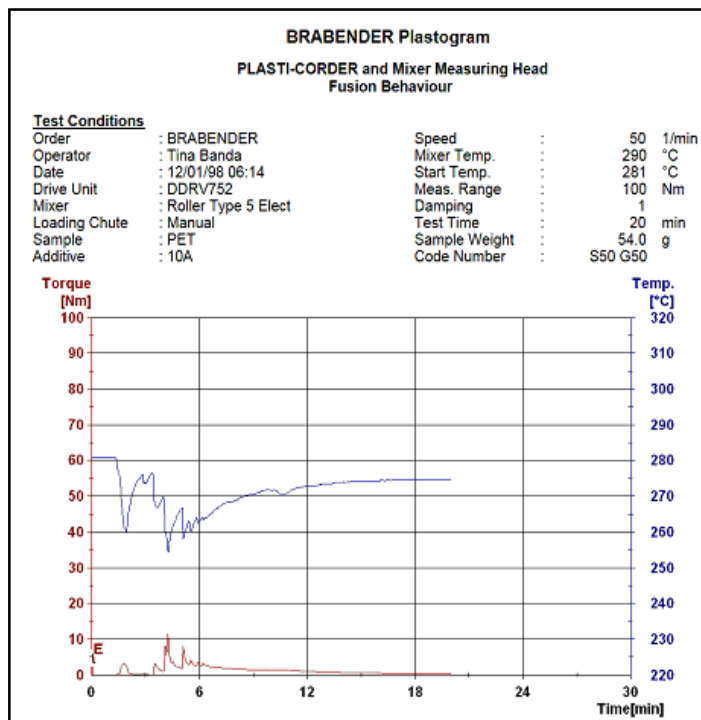








Figura 3.12 Gráfica de torque y temperatura para la mezcla de R-PET/Cloisite 10A al 7% a 70rpm.

3.4 Características físicas de los materiales obtenidos

3.4.1 Características físicas de las probetas preparadas, por el método 1

La tabla 3.1 muestra las características físicas de las probetas preparadas para las diferentes relaciones de R-PET/Cloisite 10A.

Tabla 3.1. Descripción de la apariencia física de las probetas preparadas por el Método 1 de R-PET/10A a las diferentes relaciones preparadas.

RELACIÓN R-PET/10A	APARIENCIA FÍSICA	DESCRIPCIÓN DE LA APARIENCIA VISUAL
Blanco a 50 Rpm		Homogénea en la superficie, color ligeramente gris y quebradiza.
1%		Presenta en la superficie una mancha de R-PET degradado, color ligeramente gris, quebradiza.
7%		Color gris, quebradiza, superficie homogénea, presenta una mancha de R-PET.
Blanco a 70 Rpm		Color ligeramente gris, totalmente rígida, superficie homogénea.
1%		Color ligeramente gris, quebradiza, superficie homogénea.
7%		Color gris, quebradiza, superficie homogénea.






En general se obtuvieron materiales con superficies homogéneas para las todas las relaciones preparadas y una consistencia quebradiza, Torres y colaboradores en el 2000, determinaron que la presencia de cristalinidad en el PET produce drásticas restricciones en la movilidad que hacen al material quebradizo. Los resultados en la DSC indican la presencia de cristalinidad para las relaciones al 0, 1 y 7% a 50 y 70rpm preparadas por el método 1. Por otro lado, al fracturar las probetas de todas las relaciones preparadas estas presentaron pequeñas burbujas en su interior, la presencia de estas burbujas dentro del material se debe a que al momento de llenar los moldes existen espacios vacíos que no se alcanzan a llenar de material lo cual ocasiona que se presente este fenómeno. La presencia de estas burbujas no permite que se lleven a cabo pruebas confiables sobre el material ya que la probeta elaborada no queda en su totalidad homogénea. En tabla 3.1 muestra la apariencia física de las probetas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A preparadas al 0 y 7% a 50 rpm, las cuales presentan un color gris, con algunas manchas oscuras lo que indica que los materiales están degradados, Kracalik y colaboradores en el 2007 prepararon mezclas de R-PET con Cloisite 6A, 15A, 20A, 10A, 25A y 30B) obtuvieron mezclas transparentes y determinaron moderada degradación. Davis y colaboradores en el 2002 prepararon nanocompositos de PET y MMT-Na con sales de amonio, los cuales presentaron una coloración oscura y fueron quebradizos, características físicas que indican degradación.

3.4.2 Características físicas de las probetas preparadas, por el método 2

En la tabla 3.2 se presentan los materiales preparados por el método 2. Los materiales se obtuvieron en forma de chorro debido a que las mezclas fueron procesadas a través de un capilar con un $L/D=20$.

El R-PET presentó una apariencia opaca con una coloración blanca. En general las mezclas de R-PET/Cloisite 10A presentaron una coloración ligeramente café y una consistencia quebradiza, la relación al 1% presentó una consistencia lisa, mientras que las relaciones al 3, 5 y 7% presentaron una consistencia rugosa la cual se la está dando la arcilla ya no se está mezclado completamente en el R-PET.

Tabla 3.2. Descripción de la apariencia física de las mezclas preparadas de RPET/Cloisite 10A, por el método 2

RELACIÓN R-PET/10A	APARIENCIA FÍSICA	DESCRIPCIÓN
0%		Color blanco sólido, superficie en algunas parte lisa y en otras rugosa. Material quebradizo.
1%		Coloración ligeramente café, superficie lisa y quebradiza.
3%		Coloración ligeramente café, superficie en partes rugosa y en otras lisa. Material quebradizo.
5%		Coloración ligeramente café, superficie rugosa en su mayoría. Material quebradizo.
7%		Coloración ligeramente café, superficie rugosa en su mayoría. Material quebradizo.

Al comparar los resultados obtenidos por el método 1 y 2 se observa de forma visual que los materiales preparados por el método 1 presentan un mayor grado de degradación debido a que presentaron un color más oscuro y fueron más quebradizos, coincidiendo con lo reportado por Davis y colaboradores en el 2002 prepararon nanocompositos de PET y organoarcillas con sales de amonio, los cuales presentaron una coloración oscura y fueron quebradizos, características físicas que indican degradación.

3.5 Resultados de las caracterizaciones realizadas a las mezclas preparadas por el método 1 y 2

3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Debido a su facilidad y disponibilidad DRX es la técnica más común usada para probar la estructura de los nanocompositos. Por monitoreo de la posición, apariencia e intensidad de las reflexiones basales de las capas de silicato distribuidas, la estructura de los nanocompositos (intercalada o exfoliada) es identificada. En un nanocomposito exfoliado, la extensiva separación está asociada con la delaminación de las capas originales de silicato en la matriz polimérica, eventualmente resulta si los picos obtenidos son extremadamente anchos o desaparecen completamente, esto indica una completa exfoliación (Ajayan y col., 2003). Por otro lado, para nanocompositos intercalados la finita expansión de las capas asociada con la intercalación del polímero resulta en la apariencia de una nueva reflexión basal correspondiente a una altura mayor de las galerías. Picos intensos entre 3° y 9° indican un composito intercalado (Ajayan y col., 2003). Aunque DRX ofrece un método conveniente y simple para determinar el promedio de espaciamiento intercapas de las capas de silicato y en los nanocompositos intercalados, más allá la técnica no puede determinar la distribución espacial de las capas de silicato así como también alguna no homogeneidad estructural en los nanocompositos estudiados.

Se realizó la caracterización mediante difracción de rayos X para determinar la exfoliación o intercalación de la arcilla. Los resultados fueron los siguientes:

a) Método 1: Mezclas preparadas en Brabender/Cámara de mezclado. La figura 3.13 muestra los difractogramas de DRX para la Cloisite 10A pura y para los nanocompositos con R-PET al 1, 3, 5 y 7% peso de arcilla a 50rpm. A 4.60 en la escala 2Θ aparece un pico pronunciado correspondiente a la Cloisite 10A coincidiendo con el valor que se da de manufactura y coincidiendo con Barber y colaboradores en el 2009, quienes realizaron mezclas de PET con Cloisite 10A y los análisis de difracción de rayos X muestran que para la Cloisite 10A pura aparece un pico a 4.60° con un $d_{001} = 19.1$ correspondiente al arreglo lamelar de la arcilla, además reportan que el incremento en el espaciamiento basal es indicativo del estado intercalado/exfoliado de la arcilla en la matriz polimérica.

Los difractogramas muestran (figura 3.13) la ausencia de señal correspondiente a la arcilla para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1 y 7% indicando la presencia del estado exfoliado en las mezclas. Calcagno y colaboradores en el 2007, en sus investigaciones muestran que la ausencia de señal en DRX indica exfoliación de la arcilla. Sang-Soo y colaboradores en el 2005, determinaron que la dispersión de las capas de arcilla en el estado intercalado/exfoliado podría ser llevada a cabo en ciertos polímeros, los cuales tienen grupos funcionales polares como el PET y que son compatibles con los grupos hidroxilos polares sobre las capas de arcilla de silicato.

Para las relaciones al 3 y 5% (figura 3.13 y acercamiento en la figura 3.14) se observa que aparece un pico a 5.3° en la escala 2Θ para ambas relaciones, el cual es atribuido a que existe un alto grado de orden periódico en el material, indicando una exfoliación parcial de la arcilla, Kracalik en el 2007 realizaron mezclas de R-PET/Cloisite 10A y obtuvieron en DRX dos picos uno a 3° y otro a 5.6° con disminución en la intensidad, lo cuales atribuyen a una exfoliación parcial. Barber y colaboradores en el 2005 prepararon mezclas de PET con Cloisite 10A (5% peso), los resultados de DRX indican la presencia de dos picos uno a 2.48° y otro a 5.03° en la escala 2Θ , estos picos son atribuidos al arreglo lamelar de las láminas de arcilla, aunque el espaciamiento de las láminas de arcilla ha sido incrementado a través de la incorporación del PET, hay aún un alto grado de orden de la láminas presentes en los tactoides de la arcilla, lo cual fue comprobado mediante DRX y TEM.

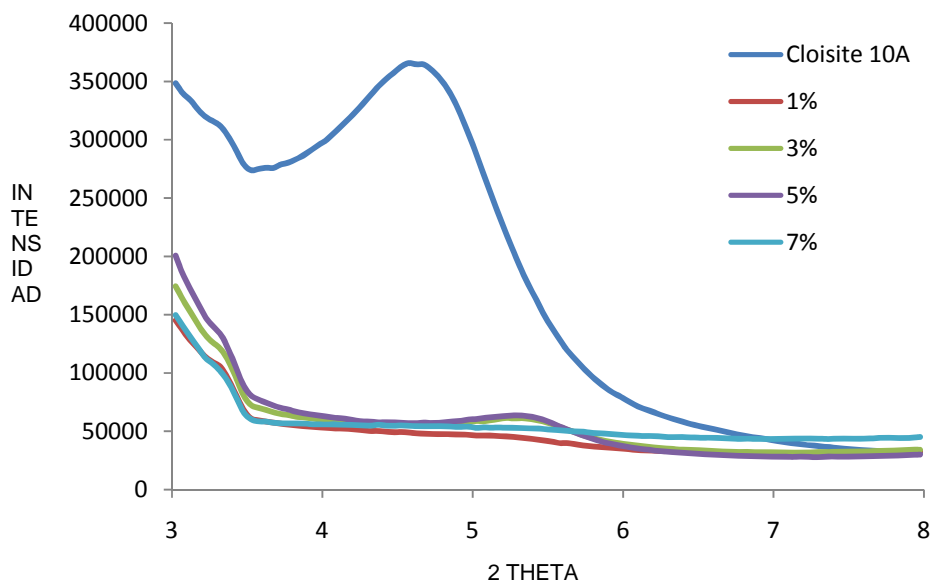


Figura 3.13 Patrones de DRX de la cloisite 10A pura y de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a la velocidad de mezclado de 50 rpm.

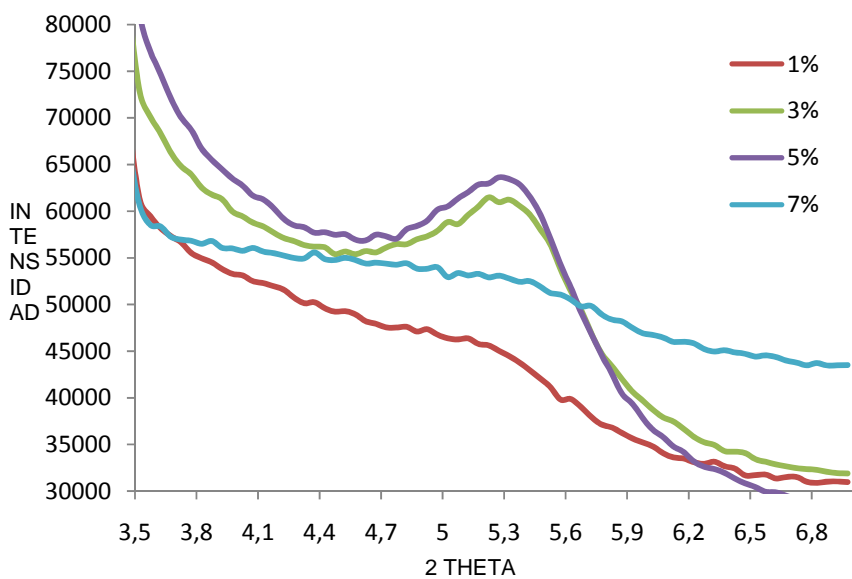


Figura 3.14 Patrones de DRX de la cloisite 10A pura y de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a la velocidad de mezclado de 50 rpm.

Con respecto a los difractogramas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a la velocidad de 70 rpm (Figura 3.15 y 3.16), se observa la ausencia de señales para las relaciones al 1 y 7% lo cual indica que la arcilla está siendo exfoliada, coincidiendo con Calcagno y colaboradores en el 2007, quienes en sus investigaciones muestran que la ausencia de señal en DRX indican exfoliación de la arcilla. Para las relaciones 3 y 5% de arcilla en la escala 2θ se observa la presencia de un pico intenso en 5.3° , el cual se atribuye a la presencia del estado de exfoliación parcial, Kracalik en el 2007, realizaron mezclas de R-PET/Cloisite 10A y obtuvieron en DRX dos picos uno a 3° y otro a 5.6° con disminución en la intensidad, lo cuales atribuyen a una exfoliación parcial. Barber y colaboradores en el 2005 prepararon mezclas de PET con Cloisite 10A, reportan la presencia de 2 picos en DRX uno a 2.48° y otro a 5.03° lo cual atribuyen a que existe un alto grado de orden periódico presente en el material, aunque el espaciamiento de las láminas de arcilla ha sido incrementado a través de la incorporación del PET, hay aún un alto grado de orden de las láminas presentes en los tactoides de la arcilla.

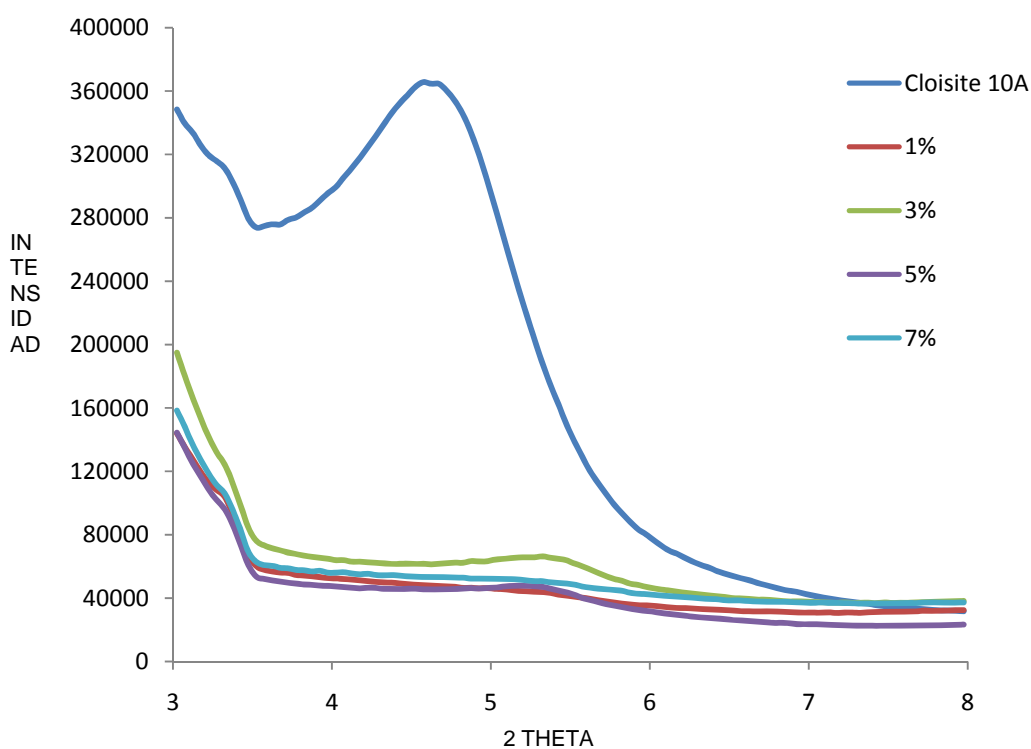


Figura 3.15 Patrones de DRX de la cloisite 10A pura y de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a la velocidad de mezclado de 70 rpm.

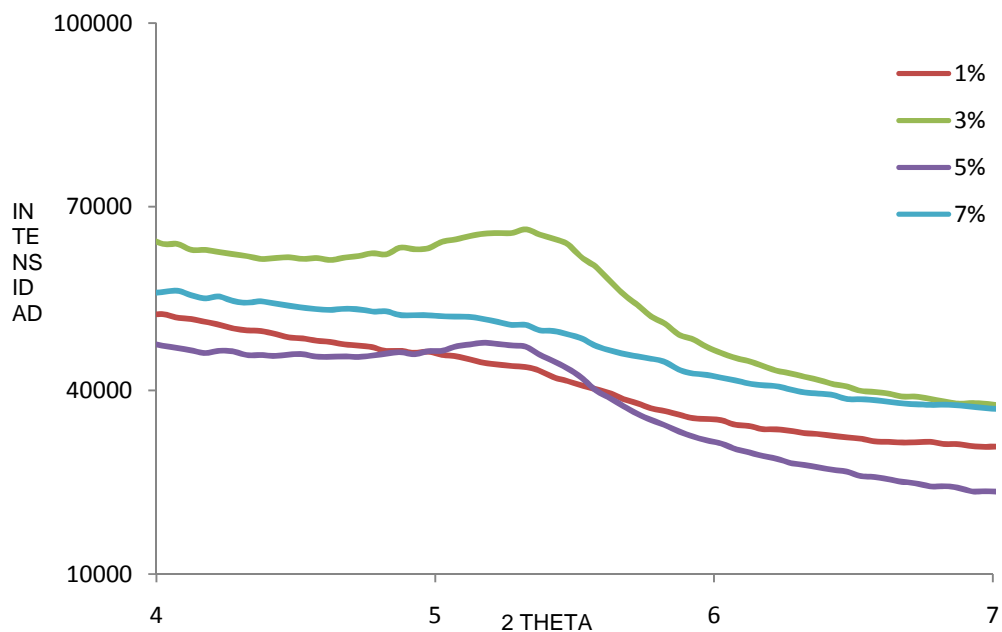


Figura 3.16 Patrones de DRX de la cloisite 10A pura y de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a la velocidad de mezclado de 70 rpm.

Al comparar los resultados obtenidos para las dos velocidades de mezclado se observa que para las relaciones al 1 y 7% en ambos casos se están obteniendo materiales totalmente exfoliados indicando que para estas relaciones a las velocidades de 50 y 70rpm se favorece que exista exfoliación así como a estas concentraciones. Otro factor que favorece la exfoliación son las fuerzas de atracción entre el PET y la arcilla, ya que el PET presenta grupos polares en su estructura y son compatibles con los grupos hidroxilos polares sobre las capas de arcilla de silicato (Sang-Soo y col., 2005).

b) Mezclas preparadas en extrusor Beutelspacher: Las figuras 3.17 y 3.18 muestra los difractogramas para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A preparadas en el extrusor al 0, 3, 5 y 7% de Cloisite 10A. Para el R-PET sin arcilla se observa la presencia de 8 picos a 16°, 18°, 20°, 23°, 24°, 26° y 28°, los cuales corresponden a las fases cristalinas de PET.

La ausencia de señal para la relación al 1% indica la exfoliación de la arcilla en el R-PET coincidiendo con Calcagno y colaboradores en el 2007, quienes en sus

investigaciones muestran que la ausencia de señal en DRX indica exfoliación de la arcilla. Con respecto a las relaciones 3, 5 y 7% se observa la presencia de un pico a $2\Theta=5.6^\circ$ el cual es atribuido a un alto grado de orden periódico presente en el material señalando el estado intercalado, Barber y colaboradores en el 2005 realizaron DRX para mezclas de Ionómero de PET con 5% en peso de Cloisite 10A y observaron la presencia de dos picos en la escala 2Θ uno a 2.48° y otro a 5.03° , los cuales son atribuidos al arreglo lamelar de las capas de arcilla. Conforme se aumenta el contenido arcilla en las mezclas el pico alcanza valores de intensidad ligeramente mayores, debido a la presencia de un mayor número de tactoides presentes en las mezclas. Wang y colaboradores en el 2006 encontraron en DRX que para mezclas de PET/MMT aparece una señal correspondiente a la MMT a 3.8° la cual va aumentando con el incremento de la concentración de MMT (1, 3 y 5%) en el PET.

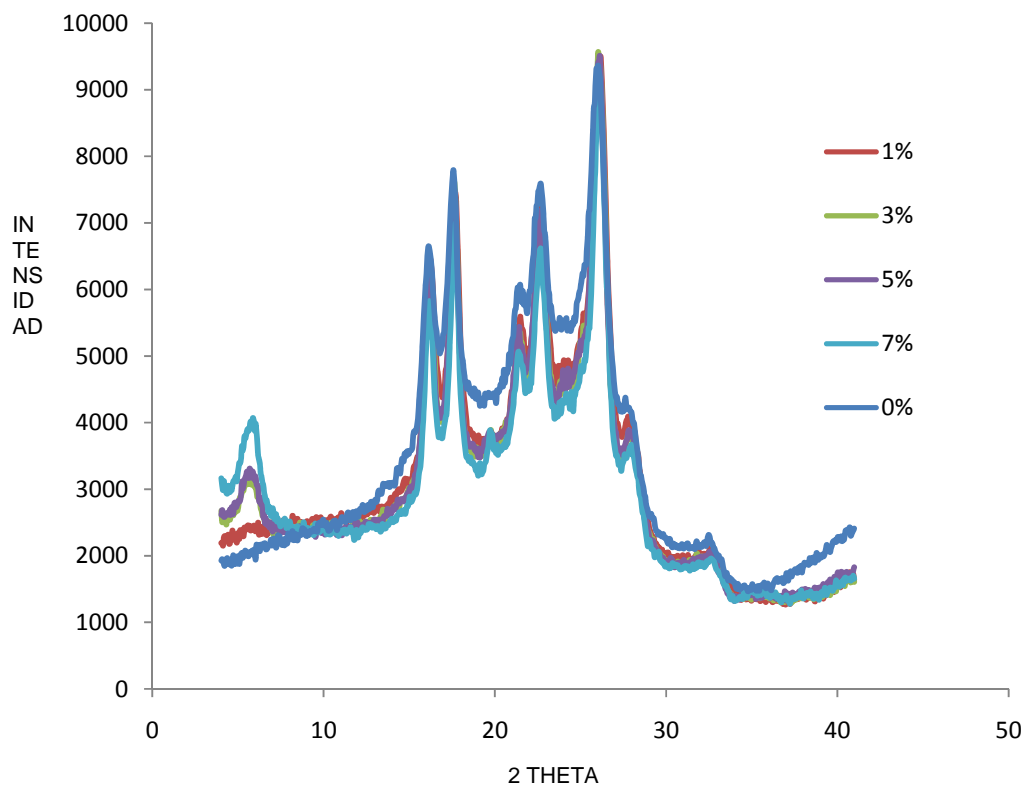


Fig. 3.17 Patrones de DRX de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 0, 1, 3, 5 y 7% de arcilla preparadas por el método 2.

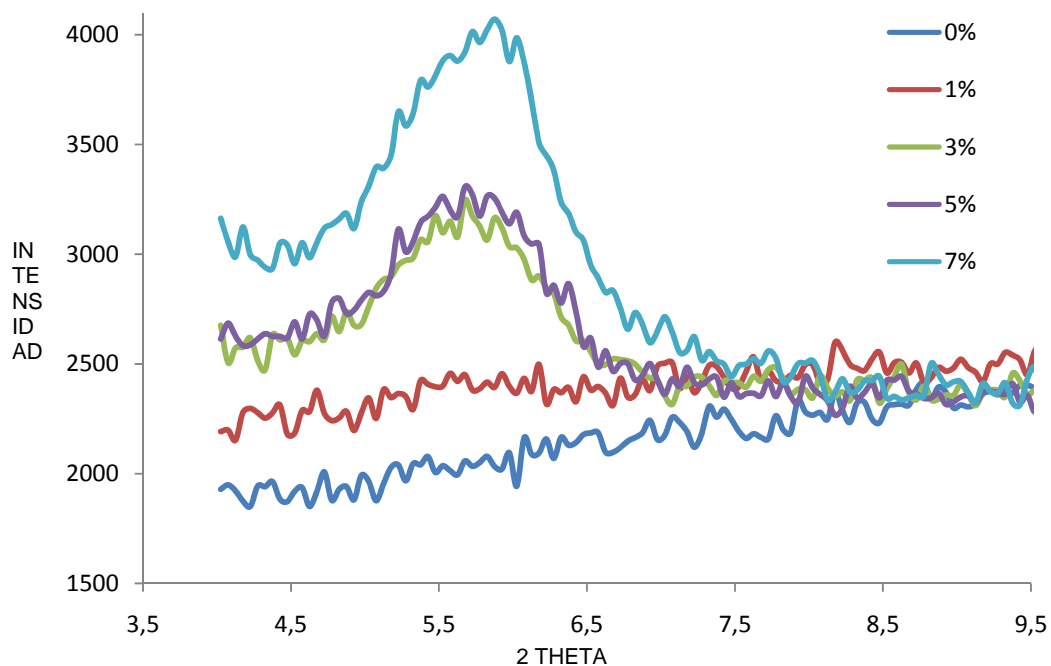


Fig. 3.18 Acercamiento de la figura 3.15. Patrones de DRX de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A preparadas por el método 2.

Al comparar los resultados obtenidos para las mezclas preparadas por ambos métodos, se observa claramente que la dispersión de la arcilla está siendo afectada por el método de preparación, la concentración de arcilla y por la velocidad de mezclado, lo cual se refleja claramente en los difractogramas obtenidos para la mezclas preparadas por el método 2 donde se observa que al aumentar el porcentaje de arcilla en las mezclas se ve disminuida la dispersión de la arcilla, mientras que para las mezclas preparadas por el método 1 a las dos velocidades de mezclado se está obteniendo una completa dispersión para las relaciones al 1 y 7 % de Cloisite 10A, mientras que para las relaciones al 3 y 5% se está obteniendo el estado de exfoliación parcial.

3.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo el estudio de la influencia de las partículas laminares en el comportamiento de la cristalización y fusión de los materiales preparados. La cristalización de los polímeros con nanoarcillas ha sido estudiada extensivamente. Algunos estudios han mostrado un efecto nucleante de la nanoarcilla en diferentes polímeros. Este efecto puede ser usado para incrementar las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros (Lei y col., 2006).

El porcentaje de cristalinidad se calculó con la siguiente ecuación:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_{100}) * 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde:

X_c = Porcentaje de cristalinidad.

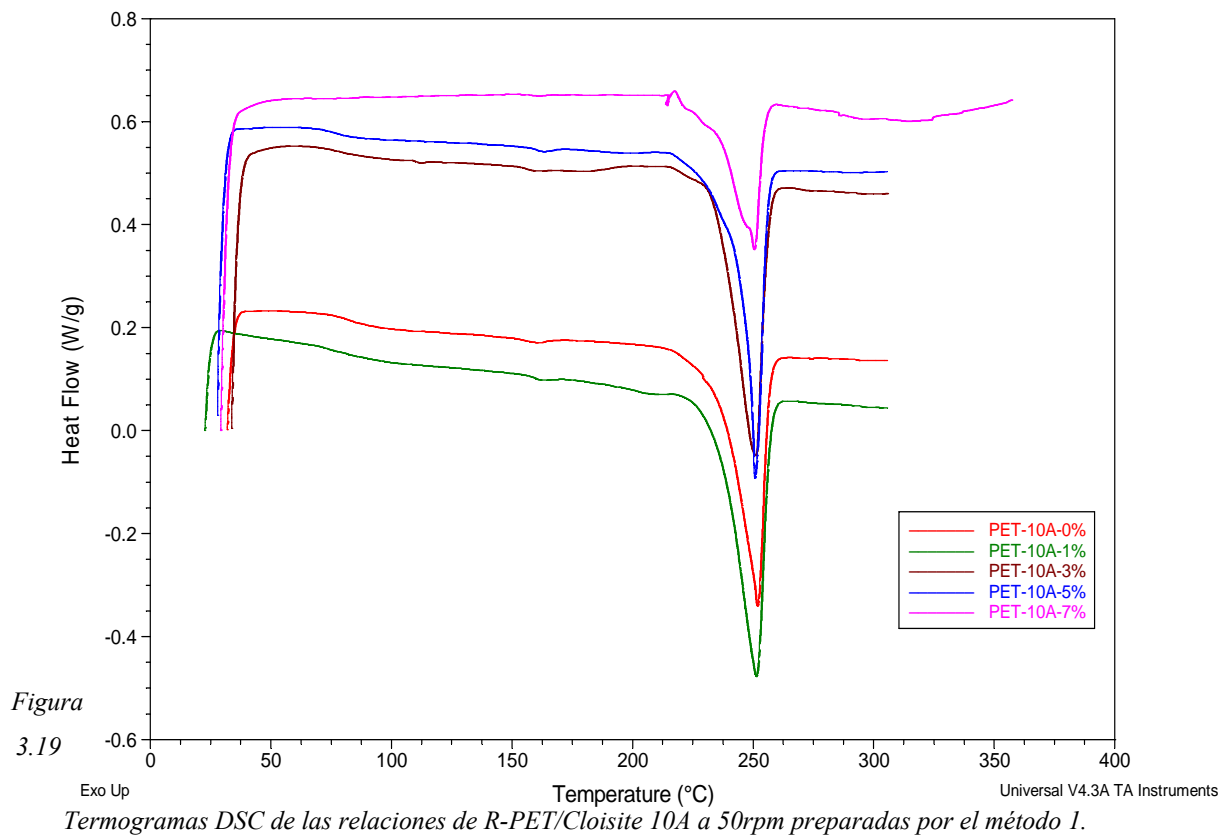
ΔH_f = Entalpía de fusión.

ΔH_{100} = Entalpía de fusión de PET 100% cristalino (126.77 J/g)

Se realizó un primer calentamiento a una velocidad de 10°C/min hasta 150°C, posteriormente se realizó un segundo calentamiento a una velocidad de 10°C/min obteniendo los siguientes resultados:

a) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A preparadas por el Método 1:

La figura 3.19 muestra los termogramas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 50rpm. Todas las relaciones mostraron el pico de fusión en el rango entre 250 y 252°C indicando la presencia de zonas cristalinas atribuidas al PET (Chang y Mu, 2006).



En la tabla 3.3, se observa que para el R-PET sin arcilla se obtuvo un porcentaje de cristalinidad del 31% menor que el valor obtenido para la relación al 1% de Cloisite 10A con 34% este aumento en el porcentaje de cristalinidad se debe a que el mezclado está favoreciendo el alineamiento de las cadenas, DRX indica la presencia del estado exfoliado, Ajayan y colaboradores en el 2003 determinaron que el mezclado facilita la dispersión a nanoescala y puede permitir el alineamiento de la arcilla y/o el polímero, además de que el grado de corte durante el moldeado determina las propiedades finales. Con respecto a la relación al 3% de arcilla el porcentaje de cristalinidad aumento en un 3% con respecto al R-PET este incremento se debe a que la arcilla puede estar actuando como agente nucleante ya que DRX indica la presencia del estado tactoide para esta relación, Barber y colaboradores en el 2009 determinaron que cuando la Cloiste 10A se encuentra en estado tactoide actúa como agente nucleante. Este incremento en el porcentaje de cristalinidad también se atribuye al mezclado el cual favorece el alineamiento de las cadenas de polímero. TGA indica que al 10% de pérdida de peso la relación al 3% de arcilla obtuvo

una temperatura de degradación térmica de 206°C la cual fue similar a la del R-PET, lo que indica que para esta concentración no hay presencia de degradación térmica. En cuanto al porcentaje de cristalinidad para el R-PET este fue del 31%, mientras que para las mezclas al 5 y 7% de Cloisite 10A el porcentaje de cristalinidad fue del 29 y 20%, menor que el del R-PET. Los resultados obtenidos por TGA indican que la relación al 5% está sufriendo degradación y por lo tanto el porcentaje de cristalización está disminuyendo lo cual se observó en DSC. Vassiliou y colaboradores en el 2009, reportan que la montmorillonita modificada con aditivos orgánicos como lo son las sales de amonio cuaternarias no son particularmente estables y no pueden ser usadas en el caso del PET ya que éste tiene un punto de fusión y una temperatura de procesamiento arriba de los 250°C, los grupos reactivos amonio pueden incurrir en la degradación del PET, a través de reacciones de aminólisis, y por lo tanto la obtención de cadenas más cortas y valores de cristalinidad menores. Wang y colaboradores en el 2006 determinaron por medio de DRX que para mezclas de PET/MMT al 1, 3 y 5% de MMT se obtienen nanocompositos intercalados lo cual indica que las cadenas de arcilla están penetrando en las galerías de arcilla lo cual favorece que se separen las cadenas de polímero impidiendo la cristalización. TGA indica que la relación al 7% de Cloisite10A no se está degradando, por lo que la disminución en el porcentaje de cristalinidad es atribuida a que la arcilla se encuentra en estado exfoliado, lo cual impide que se acomoden las cadenas de polímero impidiendo la cristalización, DRX confirma el estado de exfoliación para esta relación.

Tabla 3.3 .Valores de ΔH de fusión, temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad para las relaciones de R-PET/Cloisite 10A a 50rpm preparadas por el método 1.

RELACIÓN R-PET/10A	ΔH_f (J/g)	T_f °C	% Cristalinidad
0%	39	252	31
1%	43	251	34
3%	43	251	34
5%	37	251	29
7%	25	250	20

ΔH_f =Calor de fusión, T_f =Temperatura de fusión

La figura 3.20 muestra los termogramas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A preparadas a 70rpm, se observa que conforme aumenta el contenido de arcilla en el R-PET la temperatura de fusión permanece sin mucha variación coincidiendo con lo reportado con Stoeffler y colaboradores en el 2008. La tabla 3.3 muestra valores de ΔH de fusión, temperatura de fusión y porcentajes de cristalinidad para las relaciones de R-PET/Cloisite 10A preparadas a 70rpm.

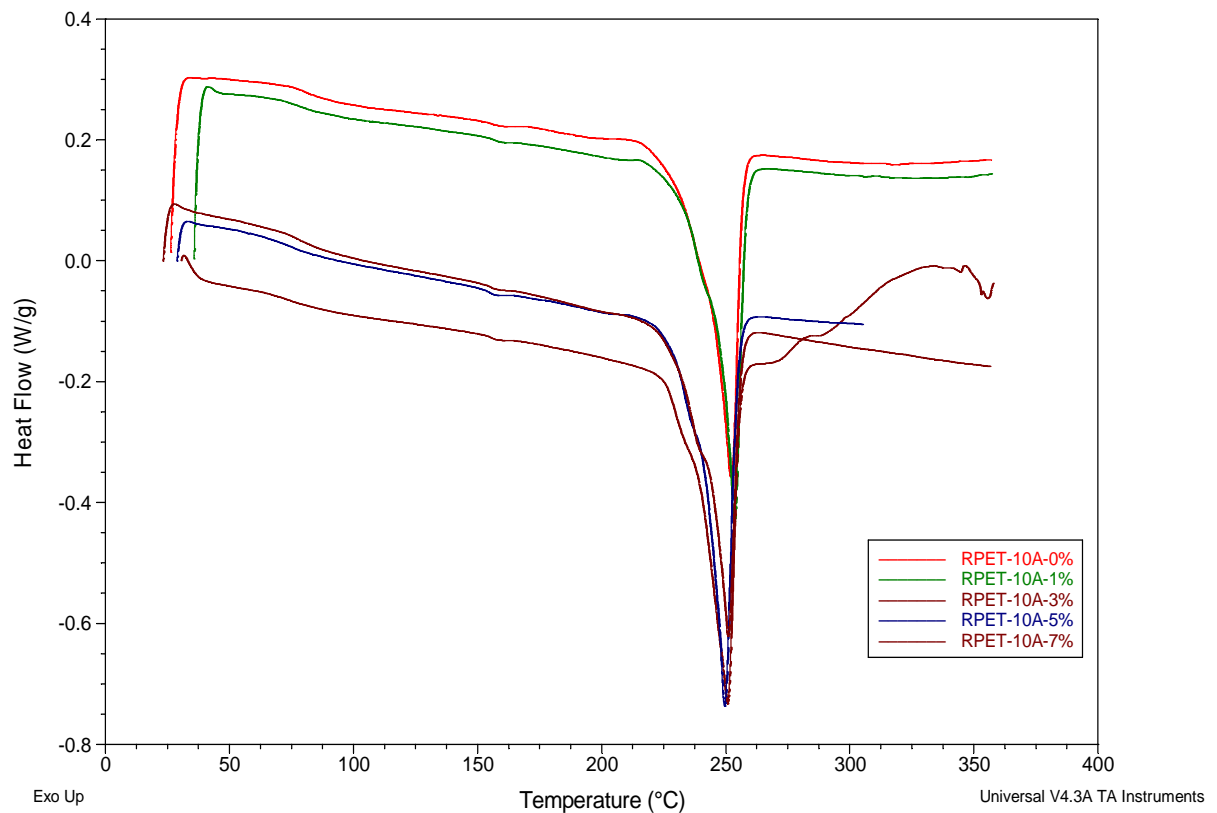


Figura 3.20 Termogramas DSC de las relaciones de R-PET/Cloisite 10A a 70rpm preparadas por el método 1.

La tabla 3.3 muestra los valores de cristalinidad obtenidos para las relaciones preparadas a 70 rpm. Para las relaciones 1 y 3% de Cloisite 10A se observa un porcentaje

de cristalinidad promedio del 34% igual al porcentaje del R-PET, lo que indica que para estas relaciones el porcentaje de cristalinidad se mantiene constante al incluir la Cloisite 10A en las mezclas, aunque TGA indica que existe degradación térmica al 10% de pérdida de peso para ambas concentraciones y lo cual se debería ver reflejado en una disminución en el porcentaje de cristalinidad, no está ocurriendo debido a que el porcentaje de cristalinidad se mantiene en 34% por efecto del mezclado el cual favorece el alineamiento de las cadenas de polímero (Ajayan y col., 2006). Con respecto a la relación al 7% se observa una disminución del 2% en la cristalinidad con respecto al R-PET. Por medio del análisis termogravimétrico se comprueba la degradación que está sufriendo la relación al 7% de Cloisite 10A ya que con el 10% de pérdida de peso se obtuvo una temperatura de degradación térmica de 406°C y para el R-PET la temperatura de degradación térmica fue de 413°C. Al estar obteniendo cadenas más cortas se estaría favoreciendo que la arcilla penetre con mayor facilidad entre las cadenas del R-PET, lo cual concuerda con DRX ya que para la relación al 7% se obtiene una exfoliación total, Krcalík y colaboradores en el 2007 indican que cuando las cadenas de R-PET son seccionadas por efecto de la degradación causada por la Cloisite 10A se favorece que las láminas de arcilla penetren con mayor facilidad entre las cadenas de polímero.

Tabla 3.4. Valores de ΔH_f de fusión, temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad para las relaciones de R-PET/Cloisite 10A a 70 rpm preparadas por el método I.

RELACIÓN R-PET/10A	ΔH_f (J/g)	T_f °C	% Cristalinidad
0%	44	252	34
1%	44	253	34
3%	42	251	33
5%	44	252	36
7%	39	250	32

ΔH_f =Calor de fusión, T_f =Temperatura de fusión

Al estudiar el efecto de la velocidad sobre las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 50 y 70 rpm, se observa que para el R-PET procesado a 50rpm se obtuvo el 31% de

cristalinidad y a 70 rpm el 34 % observando un incremento del 3%, atribuyendo esto a que a mayor velocidad de mezclado se esté favoreciendo el despliegue y ordenamiento de las cadenas poliméricas y por lo tanto la obtención de mayores porcentajes de cristalinidad presentes en las mezclas. El mezclado facilita la dispersión a nanoescala y puede permitir el alineamiento de la arcilla y/o el polímero. El grado de corte durante el moldeo determina las propiedades finales (Ajayan y col., 2003).

b) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas por el método 2:

La figura 3.21 muestra los termogramas de las mezclas preparadas por el método 2 alrededor de los 200°C aparece una endoterma previa a la fusión para todas las relaciones, Cayuela y Gacén en el 2005 atribuyen estas endotermas al historial térmico de los materiales.

Todas las relaciones mostraron el pico de fusión en el rango entre 250 y 253°C indicando la presencia de zonas cristalinas atribuidas a las zonas cristalinas del PET, Chang y Mu en el 2006.

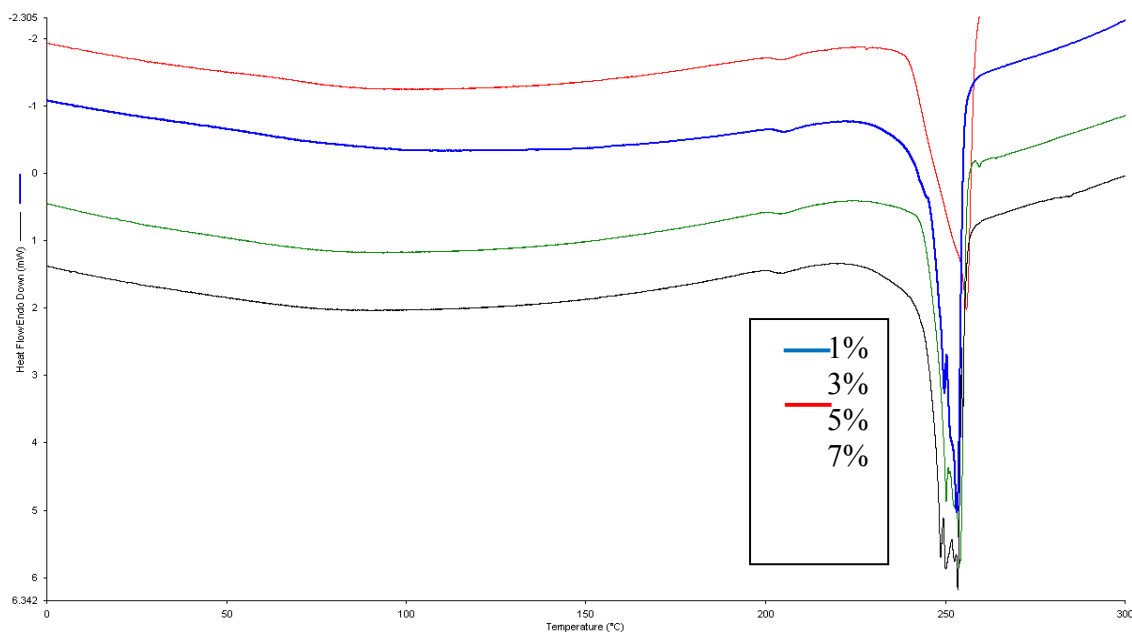


Figura 3.21 Termogramas DSC de las relaciones de R-PET/Cloisite 10A a 30 rpm.

Tabla 3.5. Valores de ΔH_f de fusión, temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad para las relaciones de R-PET/Cloisite 10A a 30rpm.

RELACIÓN R-PET/10A	ΔH_f (J/g)	T_f °C	% Cristalinidad
0%	44	251	35
1%	49	253	38
3%	50	253	39
5%	50	253	39
7%	51	253	40

ΔH_f =Calor de fusión, T_f =Temperatura de fusión

En la tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos por DSC los cuales indican que el porcentaje de cristalinidad para el R-PET fue de 35%, mientras que las mezclas al 1, 3, 5 y 7% fue de 38, 39, 39 y 40%. Este incremento en el porcentaje de cristalinidad para las relaciones 3, 5 y 7% de Cloisite 10A se debe a que la arcilla aún se encuentra en estado tactoide en las mezclas, lo cual es confirmado por DRX. El estado tactoide de la arcilla favorece que actúe como agente nucleante. Barber y colaboradores en el 2005, determinaron que la Cloisite 10A cuando se encuentra en estado intercalado actúa como agente nucleante. Vassiliou y colaboradores en el 2009 y Wang y colaboradores en el 2006, determinaron en sus estudios que la MMT modificada actúa como agente nucleante. Los resultados SEM indican que las partículas de aglomerados de arcilla están presentes en la superficie de los materiales, conforme va aumentando el porcentaje de arcilla en las mezclas estos aglomerados se presentan en mayor tamaño. Vassiliou y col., 2009 y Wang y col., 2006, muestran micrografías de mezclas con Cloisite 10A con PET donde se presenta

este tipo de morfología. En el caso de la relación al 1% de Cloisite 10A, el porcentaje de cristalinidad incremento en un 3% comparado con del R-PET esto debido al efecto del mezclado el cual favorece el alineamiento de las cadenas y las láminas de arcilla favoreciendo el incremento en la cristalinidad.

En la tabla 3.5 se presentan las temperaturas de fusión obtenidas para las relaciones al 0, 1, 3, 5 y 7% de contenido de Cloisite 10A. Para la relación al 0% de arcilla se obtuvo una temperatura de fusión de 251°C menor 2°C que para la relación al 1% que fue de 253°C, lo que indica que la arcilla está actuando como agente nucleante, coincidiendo con Vassiliou y colaboradores en el 2009, y Wang y colaboradores en el 2006, quienes prepararon mezclas de PET con MMT y determinaron que la arcilla actúa como agente nucleante en este tipo de mezclas y este efecto se observa en un incremento en la temperatura de fusión.

3.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los materiales poliméricos es usualmente estudiada por análisis termogravimétrico (TGA). La pérdida de peso debido a la formación de productos volátiles después de la degradación a alta temperatura es monitoreada como una función de la temperatura. Generalmente, la incorporación de arcilla en una matriz polimérica encuentra un incremento en la estabilidad térmica actuando como un aislante superior y una barrera de transporte de masa para los productos volátiles durante la descomposición (Suprakas y Okamoto, en el 2003).

a) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas por el método 1:

Las curvas termogravimétricas (Figura 3.22) para los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A a 50rpm se observan dos etapas de degradación la primera etapa de degradación corresponde a los 410°C correspondiente a la degradación del PET, la cual es reportada a la misma temperatura por Grimm y colaboradores en el 2001 y por Herrera y

Estrada en el 2012. La segunda etapa de degradación corresponde a una degradación oxidativa producida por la atmósfera de aire a la cual fueron sometidas las muestras la cual es reportada por Bandyopadhyay y colaboradores en el 2007.

Cuando la pérdida de peso de las muestras es del 10% peso el R-PET presentó una temperatura de descomposición de 407°C, mientras que para la mezcla al 1% de contenido de Cloisite 10A fue de 412°C, existiendo un diferencia de 5°C lo que indica que se está presentando un incremento en la estabilidad térmica por la inclusión de la Cloisite 10A. DRX confirma que el estado exfoliado está presente en la mezcla al 1% de arcilla. Wang y colaboradores en el 2006, reportan que cuando la MMT está en bajo rango (< 5%) en mezclas con PET la estabilidad térmica está decidida por el contenido del MMT y su calidad de dispersión. La introducción de componentes inorgánicos en polímeros orgánicos puede mejorar su estabilidad térmica; la arcilla presenta buena estabilidad térmica debido al efecto aislante de calor de las capas de arcilla y la barrera transportadora de masa que ellas crean a productos volátiles generados durante la descomposición (Chang y Mu, 2006).

En cuanto a las relaciones al 3 y 7 % de arcilla, al 10% de pérdida de peso las temperaturas de degradación fueron de 406 y 407°C respectivamente, similar a la temperatura de degradación de R-PET al mismo porcentaje de pérdida peso, lo que indica que estas relaciones no están sufriendo degradación. Wang y colaboradores en el 2006 reportan que la estabilidad térmicas de mezclas de PET con MMT con contenidos mayores a 5% peso de MMT ya no depende de la MMT, por lo cual para esta relación la estabilidad térmica se está viendo afectada por la degradación del R-PET.

La relación al 5% de Cloisite 10A y el R-PET (10% pérdida de peso) obtuvieron temperaturas de degradación térmica de 400°C y 407°C respectivamente, estos resultados indican que al agregar el 5% peso de Cloisite 10A, el R-PET está sufriendo degradación. Por medio de DSC se determinó que el porcentaje de cristalinidad para la relación al 5% la cual fue de 29% y para el R-PET de 31%, la disminución del porcentaje cristalinidad indica existe rompimiento de las cadenas de R-PET, el cual se debe a la degradación del mismo.

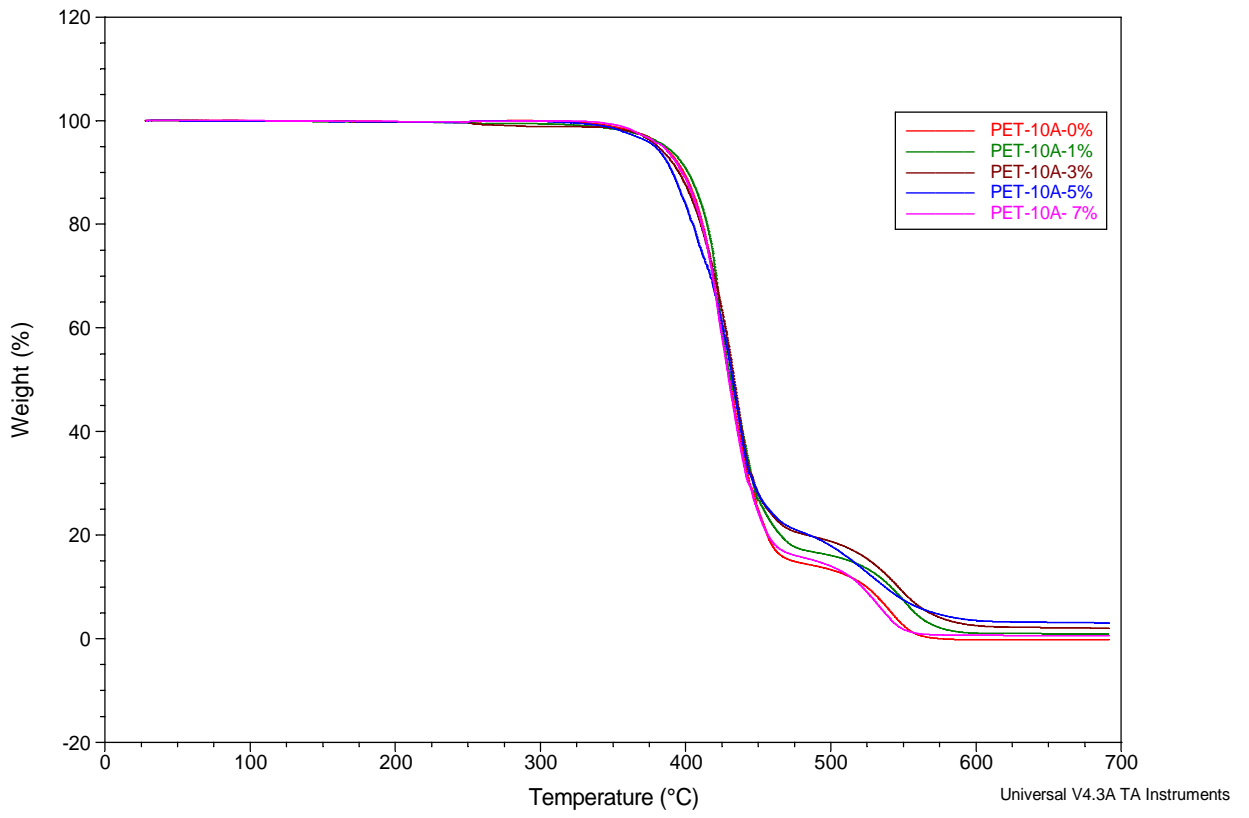


Figura 3.22 Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 50rpm.

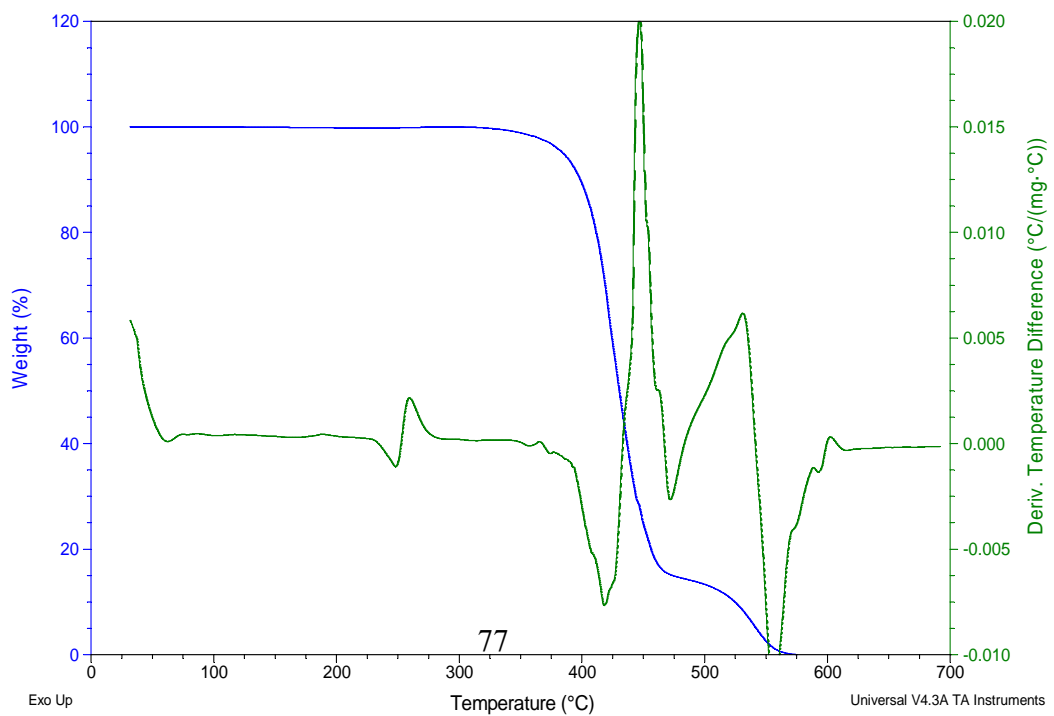


Figura 3.2 Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 50rpm

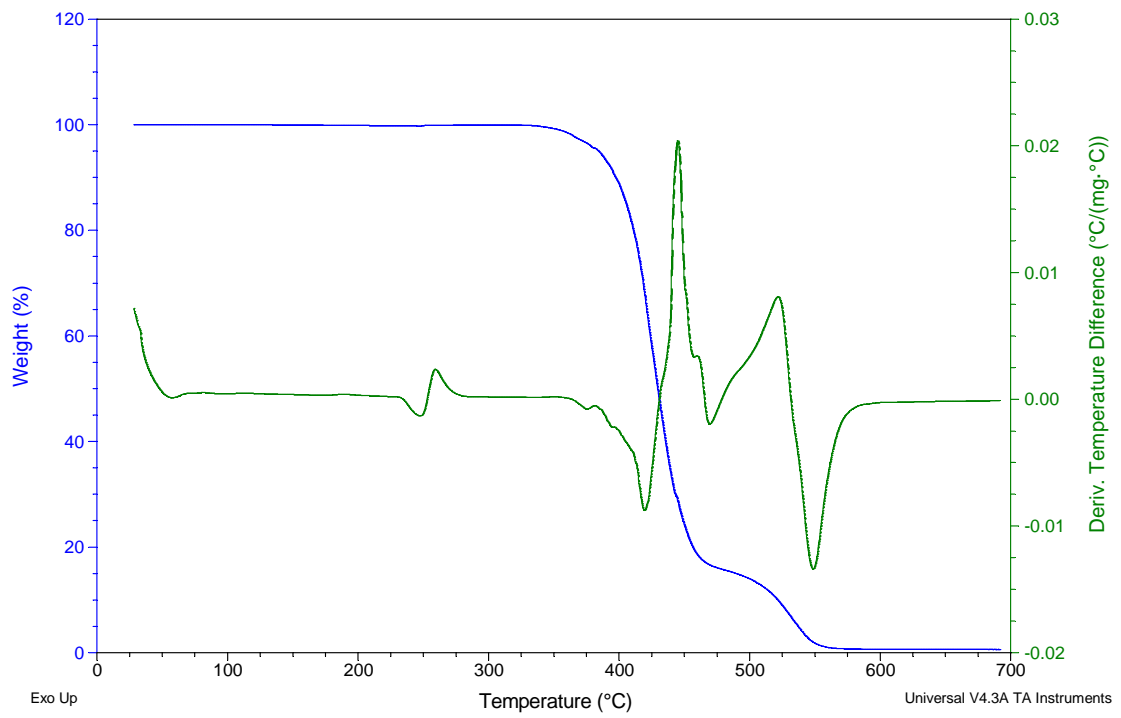
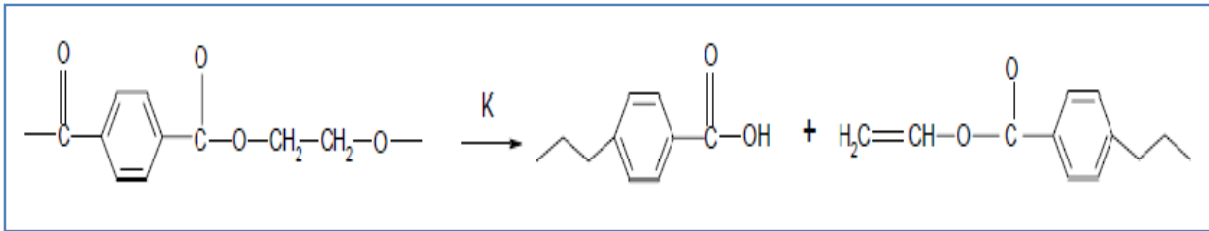


Figura 3.24 Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 7% de arcilla y 50rpm.

En las figuras 3.23 y 3.24 se presentan las curvas termogravimétricas incluyendo la



primera derivada para el R-PET a 50 y 70rpm. En la curva de la primera deriva a 250°C aparece una señal que corresponde a la fusión de R-PET, está señal es reportada por Grimm y colaboradores en el 2001. La velocidad de degradación del R-PET aumenta abruptamente después de los 300°C, atribuido a la degradación del R-PET, Grim y colaboradores en el 2001 reportan que la degradación térmica del PET se ha atribuido principalmente a una reacción de eliminación tipo β que conduce a la formación de grupos terminales vinilo y carbonilo (figura 3.25).

Figura 3.25 Reacción de descomposición de PET, por degradación térmica.

Al comparar las curvas de la primera derivada del R-PET y del nanocomposito de R-PET/Cloisite 10A al 7% y 50 rpm se observa que el nanocomposito de R-PET/Cloisite 10A al 7% presentó mayor estabilidad térmica, debido a la dispersión de las láminas de arcilla en el R-PET la cual por naturaleza tienen una alta estabilidad térmica, este efecto es reportado por Bandyopadhyay y colaboradores en el 2007. DRX confirma el estado de exfoliación para la relación al 7% de arcilla y 50 rpm.

En las figuras 3.26 y 3.27 se presentan las curvas de la primera derivada para el R-PET y el nanocomposito de R-PET/Cloisite 10A al 7% y 70 rpm donde se observa que el nanocomposito está presentando mayor estabilidad térmica que el R-PET, la estabilidad térmica es atribuida por la dispersión de las láminas de arcilla en el R-PET, las láminas de arcilla por naturaleza tienen una alta estabilidad térmica. DRX confirma el estado de exfoliación para la relación al 7% y 70 rpm.

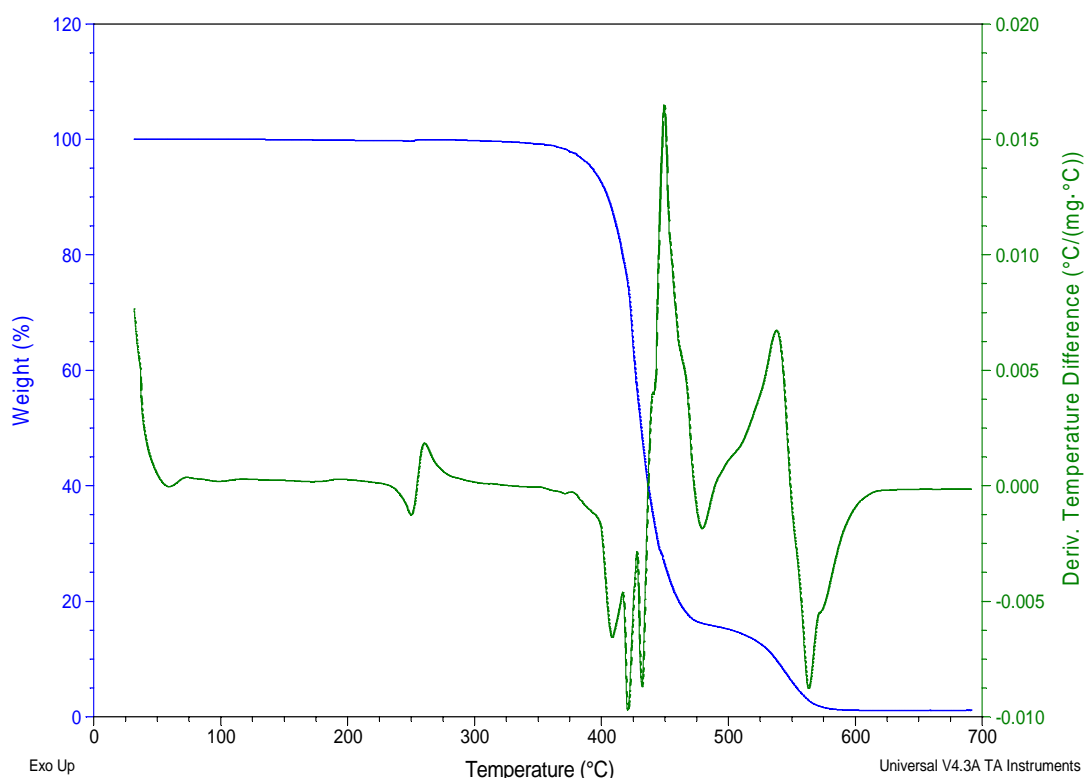


Figura 3.26 Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 70rpm.

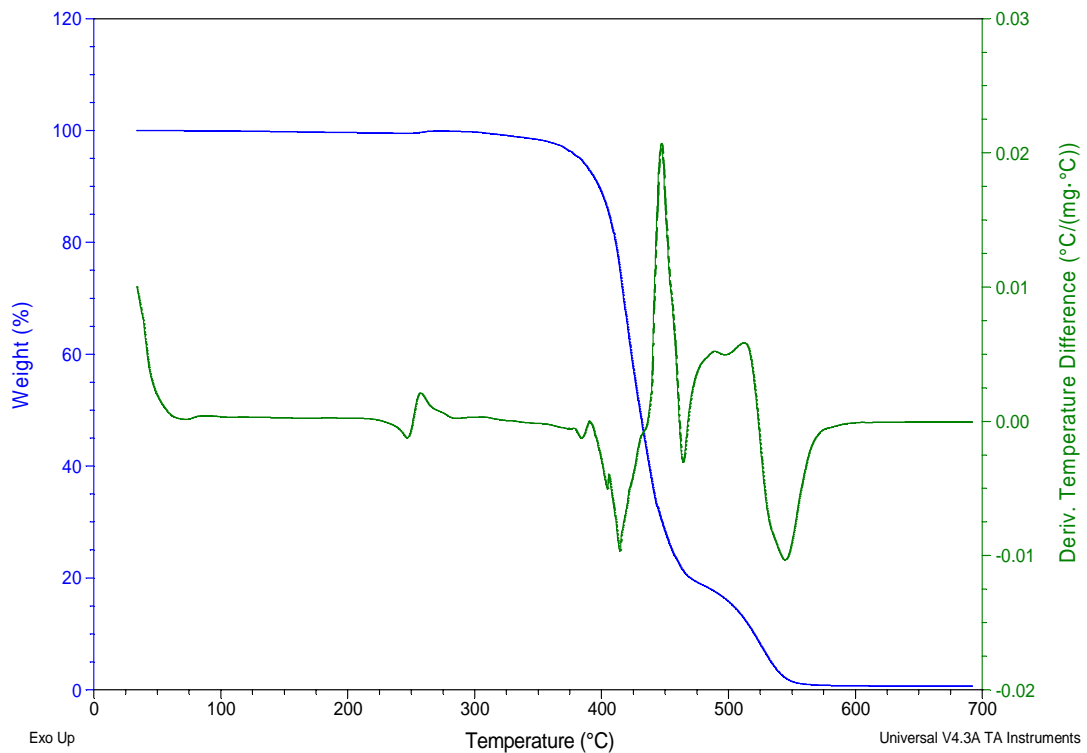


Figura 3.27 Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 7% de arcilla y 70 rpm.

La figura 3.28 presenta las curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/10A preparadas a 70rpm, donde se observa al igual que a 50 rpm dos etapas de descomposición que corresponden al R-PET. Al 10% de pérdida de peso se presenta una temperatura de descomposición de 413°C para el R-PET, mientras que para las relaciones al 1, 3, 5 y 7% las temperaturas de descomposición fueron de 406, 407, 400 y 406°C respectivamente. Se observa que las temperaturas de degradación para las relaciones al 1, 3 y 7% son muy similares entre ellas y menores con respecto a la del R-PET en aproximadamente 7°C, diferencia significativa lo cual nos indica que para estas relaciones se está presentando una degradación, la cual se debe a la Cloisite 10A, Vassiliou y colaboradores en el 2009, reportan que la montmorillonita modificada con aditivos orgánicos como lo son las sales de amonio no son particularmente estables y no pueden ser usadas en el caso del PET ya que este tiene un punto de fusión y una temperatura de procesamiento arriba de los 250°C, los grupos reactivos amonio pueden incurrir en la degradación del PET, a través de reacciones de aminólisis, así como también con Bandyopadhyay y colaboradores en el 2007, quienes

determinaron que nanocompositos de PET/Cloisite 10A, exhibieron menor estabilidad térmica en la primera etapa de descomposición que el PET, esto debido a la degradación del surfactante usado para la modificación de la MMT, modificadores de alquilamonio que se sabe que sufren degradación alrededor de los 200°C.

Otro posible factor que está causando esta degradación se lo podemos atribuir a que a velocidad de mezclado el R-PET presente mayor degradación debido a que aumenta la fricción entre las cadenas poliméricas obteniendo cadenas más cortas y por lo tanto menor efecto aislante de la arcilla coincidiendo con lo reportado por Lei y col. en el 2006, donde ellos encontraron que el esfuerzo que se genera dentro de la cámara de mezclado afecta al PP degradándolo.

Al 10% de pérdida de peso la relación al 5% de Cloisite 10A y el R-PET obtuvieron temperaturas de degradación térmica de 400°C y 413°C respectivamente, estos resultados indican que al agregar el 5% peso de Cloisite 10A, el R-PET se degrada. Por medio de DSC se determinó que la relación al 5% de Cloisite 10A presentó el mismo porcentaje de cristalinidad que el R-PET el cual fue de 34% y el cual debería verse disminuido por la degradación que está sufriendo el R-PET. Estas diferencias entre TGA y DSC se deben a que la arcilla no se encuentra dispersa en forma homogénea en el R-PET, debido a que a la velocidad de 70 rpm no se está llevando a cabo una distribución homogénea de las láminas de arcilla. La combinación de los datos de cristalización y los datos obtenidos en DRX sugiere que el grado de dispersión de la arcilla es importante en el proceso de cristalización, Barber y colaboradores en el 2005.

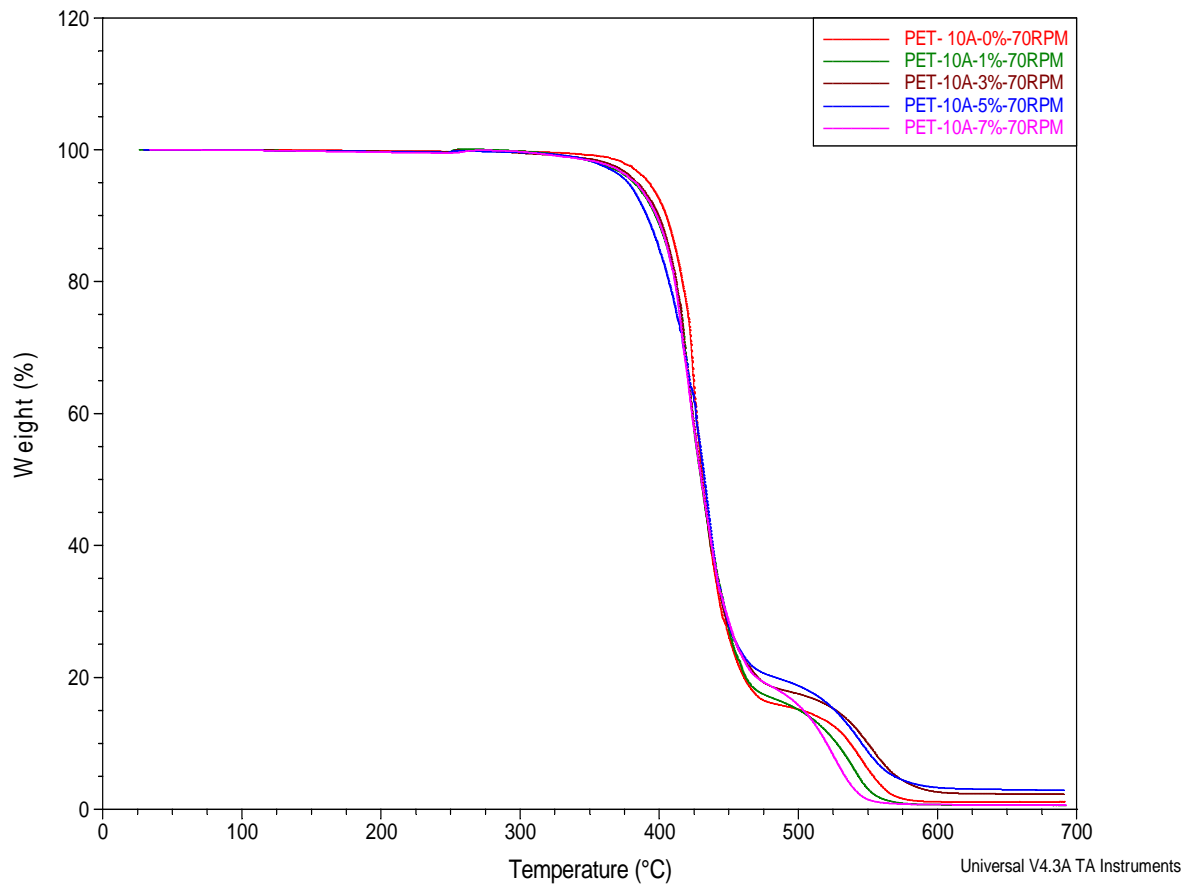
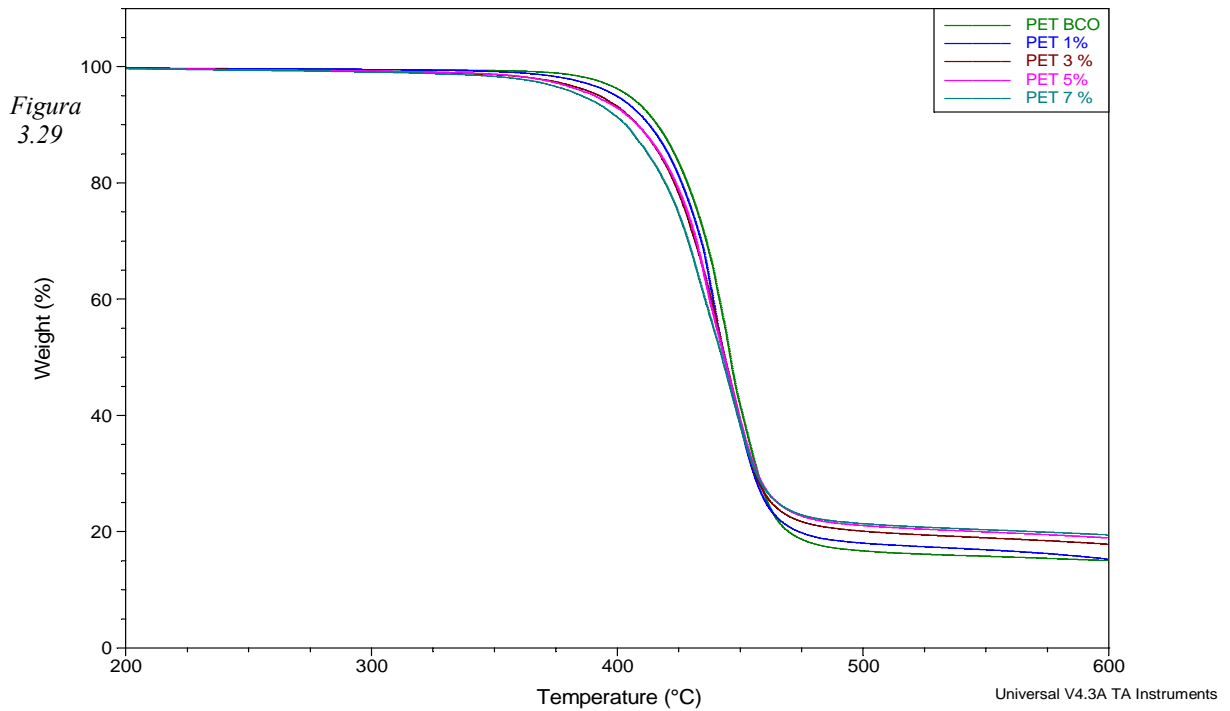


Figura 3.28 Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 70 rpm.

b) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas por el método 2:

La figura 3.29 muestra el termograma de TGA para las mezclas preparadas en el extrusor Beutelspacher, donde se observa solo una etapa de descomposición de las mezclas, las temperaturas de descomposición térmica para las mezclas y el R-PET oscilan entre los 460 y 465°C. La segunda etapa de descomposición térmica que se presenta en las mezclas preparadas por el método 1, no se presentó en el método 2, esto se debe a que fueron sometidas a una atmósfera de nitrógeno. Cuando la pérdida de peso de las muestras es del 10% peso el R-PET presentó una temperatura de descomposición de 420°C, mientras que

para las mezclas al 1, 3, 5 y 7% fueron de 414, 410, 410 y 406°C respectivamente, lo que está indicando que los materiales preparados están sufriendo una degradación debido a la incorporación de la Cloisite 10A en el R-PET. Estos resultados indican que no está existiendo buena interacción entre el R-PET y la Cloisite 10A, Ge y colaboradores en el 2007 indican que un aumento al menos de 6°C en la temperatura de descomposición térmica del nanocomposito indica que hay fuertes interacciones en el PET y la MMT



Curvas termogravimétricas de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 30 rpm.

3.5.4 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El análisis dinámico mecánico mide la respuesta de un material a una deformación oscilatoria con respecto a la temperatura. Los resultados de DMA están compuestos de tres parámetros: módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y $\tan \delta$, útil en la determinación de la presencia de transiciones de movimientos moleculares, tales como la temperatura de transición vítrea (Suprakas y Okamoto, 2003).

Los nanocompositos de polímero y silicato en capas, frecuentemente exhiben remarcables mejoramientos en las propiedades mecánicas comparados con aquellos de polímeros puros conteniendo una pequeña cantidad de silicato en capas (5% peso), estos mejoramiento incluyen mayores módulos e incremento en la resistencia. Los nanocompositos mantienen o mejoran aún la ductibilidad debido a que el pequeño tamaño de los nanorellenos no crea grandes concentraciones de esfuerzo, además estos mejoramientos también se deben a la más fuerte interacción interfacial entre la matriz y el silicato en capas, comparado con sistemas reforzados con rellenos convencionales (Suprakas y Okamoto, 2003).

a) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas en Cámara de mezclado.

Con la finalidad de estudiar el efecto de reforzamiento de las nanopartículas de arcilla en el R-PET se realizó la caracterización de los materiales por DMA. Las gráfica 3.30 y 3.31 muestran el comportamiento del E' para el R-PET al 0% y para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1, 3, 5 y 7% a 50 y 70 rpm.

Para las mezclas preparadas a 50 rpm en el rango de temperatura de 30 a 65°C se observa el módulo de almacenamiento de los materiales cuando se encuentran aún en el estado vítreo, y se observa que conforme aumenta el contenido de arcilla en las mezclas el valor del módulo va aumentando, indicando con esto el efecto de la arcilla la cual está mejorando ligeramente la propiedad mecánica de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A, Barber y colaboradores en el 2005, prepararon mezclas de Ionómero de PET con 5% de contenido de Cloisite 10A y observaron que las propiedades del PET son incrementadas significativamente al incluir la Cloisite 10A, Bandyopadhyay y colaboradores en el 2007 prepararon mezclas de polietilentereftalato con Cloisite 20B y concluyen que la Cloisite 20B incrementa el módulo del PET con un contenido de arcilla de 1.3%. Lei y colaboradores en el 2006 determinaron que la presencia de arcilla en mezclas con polipropileno presentó mayores módulos de almacenamiento que el polipropileno puro.

Para el R-PET alcanzo un valor máximo de E' de 2×10^9 Pa a 35°C , Bandyopadhyay y colaboradores en el 2007 reportan un valor de módulo de almacenamiento para el PET de 3×10^9 Pa a 40°C lo que indica que el R-PET está sufriendo degradación.

Para la relación al 1% de Cloisite 10A y para el R-PET se obtuvo un valor de módulo de almacenamiento de 2×10^9 Pa a 40°C , por lo que no se percibe el efecto de la arcilla, aunque DRX indica la presencia de exfoliación y TGA muestra un aumento de 5°C en la temperatura de degradación térmica al 10% de pérdida de peso, debido a que el 1% es un contenido muy bajo de arcilla, Wang y colaboradores en el 2006, reportan que cuando la MMT se agrega en contenido de menos del 5% al PET, la estabilidad térmica del material está en función del contenido de arcilla y de la calidad de la dispersión.

Para la relación al 7% de Cloisite 10A se observa que existe un reforzamiento de la arcilla en el R-PET, ya que obtuvo el módulo de almacenamiento más alto en comparación con las otras relaciones preparadas el cual fue de 3×10^9 Pa, TGA indica que no hay degradación térmica en comparación con la del R-PET sin arcilla al 10% de pérdida de peso, DRX confirma la presencia del estado de exfoliación para esta relación y DSC indica que el porcentaje de cristalinidad disminuyó 11% con respecto al R-PET sin arcilla, lo que confirma que la arcilla está reforzando al R-PET.

Con respecto a la relación al 3% de arcilla está obtuvo un módulo de almacenamiento ligeramente mayor el cual fue de 2.5×10^9 Pa que el que presentó el R-PET con 2×10^9 Pa, TGA indica que al 10% de pérdida de peso no está existiendo degradación, DRX confirma la presencia del estado exfoliado/intercalado y DSC indica un incremento del 3% en la cristalinidad con respecto al R-PET. Para la relación al 5% se obtuvo un módulo de almacenamiento de 2.5×10^9 Pa a 40°C igual al de la relación al 3% de Cloisite 10A y mayor que el R-PET el cual fue de 2×10^9 Pa, este aumento en el módulo se debe a dos factores: el primero a que la arcilla está reforzando al R-PET ya que DRX indica que se encuentra en estado parcialmente exfoliado y segundo a la cristalinidad ya que fue incrementada en un 2% con respecto al R-PET sin arcilla, TGA indica que al 10% de pérdida de peso la relación al 5% de Cloisite 10A está sufriendo degradación. En el

rango de los 65 y 100°C (figura 3.20) se presenta la transición vítrea de los materiales, en esta región los módulos de almacenamiento variaron con el contenido de arcilla, no presentaron un tendencia en cuanto al contenido lo cual indica que la arcilla no fue homogéneamente dispersada, Kotsilkova y colaboradores, en el 2005 determinaron que en nanocompositos el incremento en los módulos de almacenamiento al incrementar el contenido de arcilla indican la obtención de nanocompositos homogéneamente dispersado.

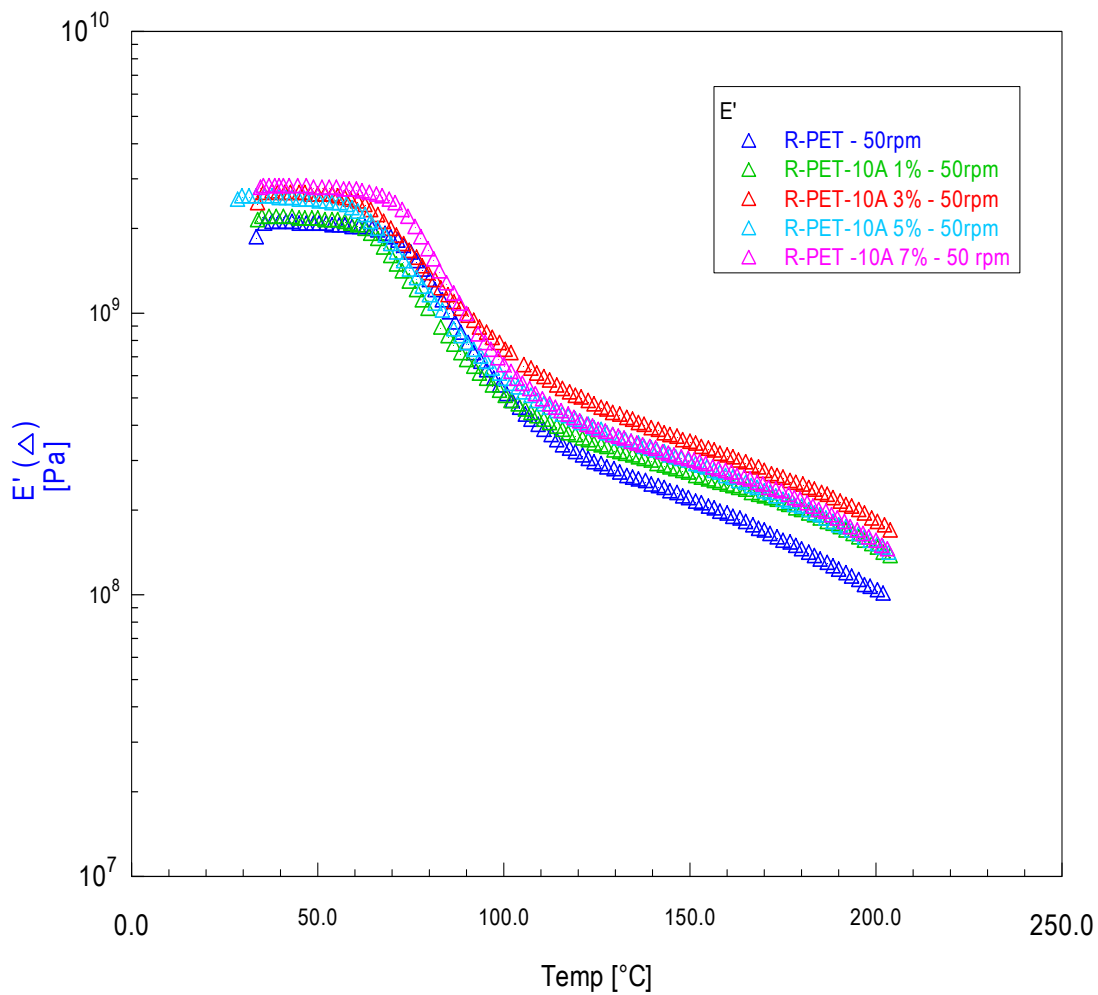
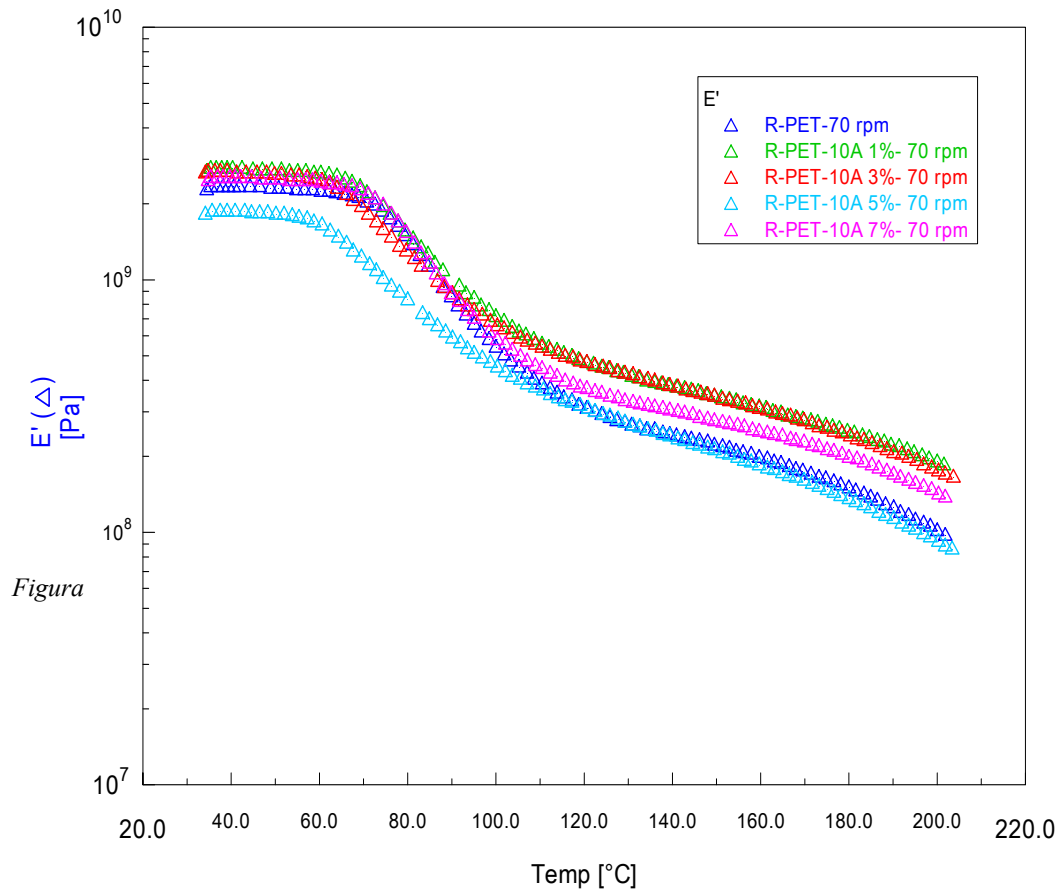


Figura 3.30 Módulos de almacenamiento para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 0, 1, 3, 5 y 7% a 50 rpm

Después de los 100°C se presenta el estado huloso sin llegar a estabilizarse con un descenso exponencial de los módulos para todas las mezclas. Al comparar el comportamiento del módulo de almacenamiento del R-PET con el de las mezclas después

de los 100°C se observa que la arcilla está reforzando a los materiales ya que las mezclas presentan mayor resistencia al flujo que el R-PET.



3.31 Módulos de almacenamiento para las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 0, 1, 3, 5 y 7% a 70 rpm.

Para las relaciones al 0, 1, 3, 5, y 7% de arcilla a 70 rpm en el rango de los 40 a 65°C (figura 3.23) se obtuvieron los valores de módulos de 2.0×10^9 , 2.5×10^9 , 2.3×10^9 , 1.9×10^9 y 2.1×10^9 Pa respectivamente, como se observa no existe una tendencia de incremento o decremento en los valores de los módulos al ir aumentando el contenido de arcilla en las mezcla esto se debe a que a la velocidad de 70rpm no se está llevando una distribución homogénea de las láminas de la arcilla, Yuan y colaboradores en el 2008,

reportan que la descomposición de los surfactantes de alquil amonio altera el nivel enlazamiento interfacial en la exfoliación, debido a la degradación de la matriz polimérica, e influyen las propiedades mecánicas y físicas de los nanocompositos finales. TGA confirma la degradación que están sufriendo los nanocompositos, para las relaciones al 1, 3, 5 y 7% de arcilla al 10% de pérdida de peso. Después de los 65°C se presenta la transición vítrea de los materiales y a partir de los 105°C se observa un descenso exponencial de los módulos indicando la poca resistencia al flujo que están presentando los materiales.

Después de los 100°C el comportamiento de los módulos fue mayor para las mezclas al 1, 3 y 7% de arcilla en contraste con las relaciones al 5%, atribuyéndolo a una dispersión no uniforme de las capas de arcilla, estos resultados coinciden con los resultados de TGA que indican que la relación al 5% de Cloisite 10A está sufriendo degradación (10% pérdida de peso), lo cual también se ve reflejado en el módulo de almacenamiento, ya que fue el que obtuvo el valor más bajo en comparación con el resto de las relaciones ($1.9 \times 10^9 \text{Pa}$).

La figura 3.32 muestra el comportamiento de los materiales preparados a 50rpm con 0, 1, 3, 5 y 7% de arcilla en el modo multicroep donde se aplicaron cuatro deformaciones 150, 300, 450 y 900 gf a 35°C. La relación al 0% de Cloisite 10A obtuvo deformaciones ligeramente mayores comparadas con las mezclas, confirmando el efecto reforzante de la arcilla, estos resultados coinciden con lo reportado por Yang y colaboradores en el 2006, quienes determinaron que la inclusión de nanopartículas en poliamida 66 incrementa la resistencia creep.

En cuanto a las mezclas, no se observa una tendencia en las deformaciones con respecto al porcentaje de arcilla agregado, una de las causas probables de este comportamiento se debe a la existencia de burbujas en el interior de las probetas, causando la obtención de datos poco confiables, otra causa es la distribución no uniforme de las láminas de arcilla aunque se encuentren en el estado exfoliado.

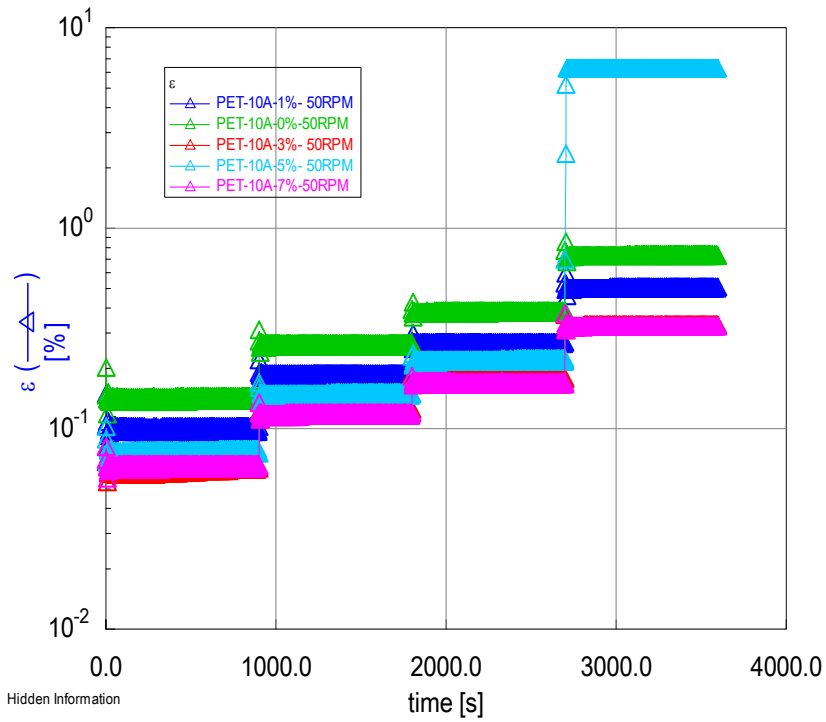


Figura 3.32 Comportamiento de las mezclas de R-PER/Cloisite 10A a 50 rpm en el modo multicroep, aplicando cuatro deformaciones (150, 300, 450 y 900gf).

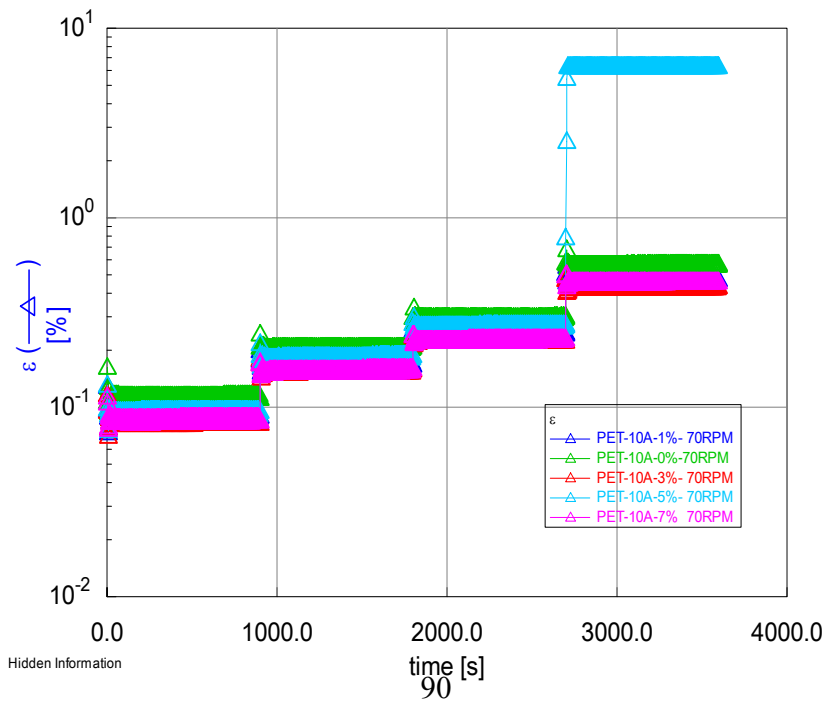


Figura 3.33 Comportamiento de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A a 70 rpm en el modo multicroep, aplicando cuatro deformaciones (150, 300, 450 y 900gf)

En la figura 3.33 se presenta el comportamiento de las mezclas preparadas a 70 rpm con 0, 1, 3, 5 y 7% de arcilla en el modo multicroep aplicando cuatro deformaciones 150, 300, 450 y 900 gf a 25°C, donde se observa que la relación al 0% de arcilla fue la que sufrió ligeramente mayor deformación que las mezclas que contienen arcilla, indicando que la arcilla está reforzando a los materiales. En cuanto al contenido de arcilla agregado al R-PET no se observó una tendencia con respecto a las deformaciones sufridas.

3.5.5 Reología Rotacional

Las propiedades reológicas de polímeros rellenos son influenciadas por el tipo de relleno, tamaño, distribución, propiedades de la superficie, etc.

La caracterización reológica de nanocompositos es necesaria por dos aspectos. Primeramente, las propiedades reológicas bajo diferentes condiciones son examinadas para una buena manufactura de productos de nanocompositos a través de procesamientos convencionales, tales como la extrusión, la inyección, y el moldeo por soplado. Segundo, la caracterización reológica provee información sobre la estructura interna de nanocompositos, ya que los nanocompositos con estructuras internas diferentes muestran diferente comportamiento reológico. En otras palabras, los estudios reológicos pueden ser una herramienta de la caracterización para la estructura interna en nanocompositos de polímero/arcilla.

Las propiedades reológicas de polímeros rellenos son influenciadas por el tipo de relleno, tamaño, distribución, propiedades de la superficie, etc.

a) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A, preparadas por el método 2

Los filamentos obtenidos por el método 2 se analizaron por medio del reómetro rotacional, utilizando la geometría de platos paralelos. Se obtuvieron gráficas de viscosidad

contra velocidad de corte (figura 3.34), donde se observa que el PET puro presentó un valor de viscosidad máximo de 821.90 Pa.s a la velocidad de corte de 0.15 1/s, mientras que el R-PET presentó un valor de viscosidad de 65.15 Pa.s a la velocidad de corte de 3.47 1/s. La mezcla con el 1% de contenido de carga fue la que obtuvo el valor mayor de viscosidad con 18.40 Pa.s a la velocidad de 15.97 1/s, mientras que el resto de las mezclas el valor máximo de viscosidad fue de 5 Pa.s a la velocidad de 21 1/s, lo cual se debe que a mayor contenido de arcilla aumenta el grado de degradación de R-PET (Vassiliou y col., 2009), TGA confirma la degradación que están sufriendo las mezclas, lo cual se ve reflejado al 10% de pérdida de peso. DRX y SEM indican que la dispersión de la arcilla disminuye al aumentar el contenido de arcilla. En cuando al comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte, para todas las muestras la viscosidad disminuyó con el aumento de la velocidad de corte, indicando la presencia de un comportamiento pseudoplástico. Existen dos factores que controlaron la viscosidad de los nanocompositos. 1) La viscosidad decrece con el incremento de la velocidad de corte, 2) La viscosidad es influenciada por la composición de la mezcla.

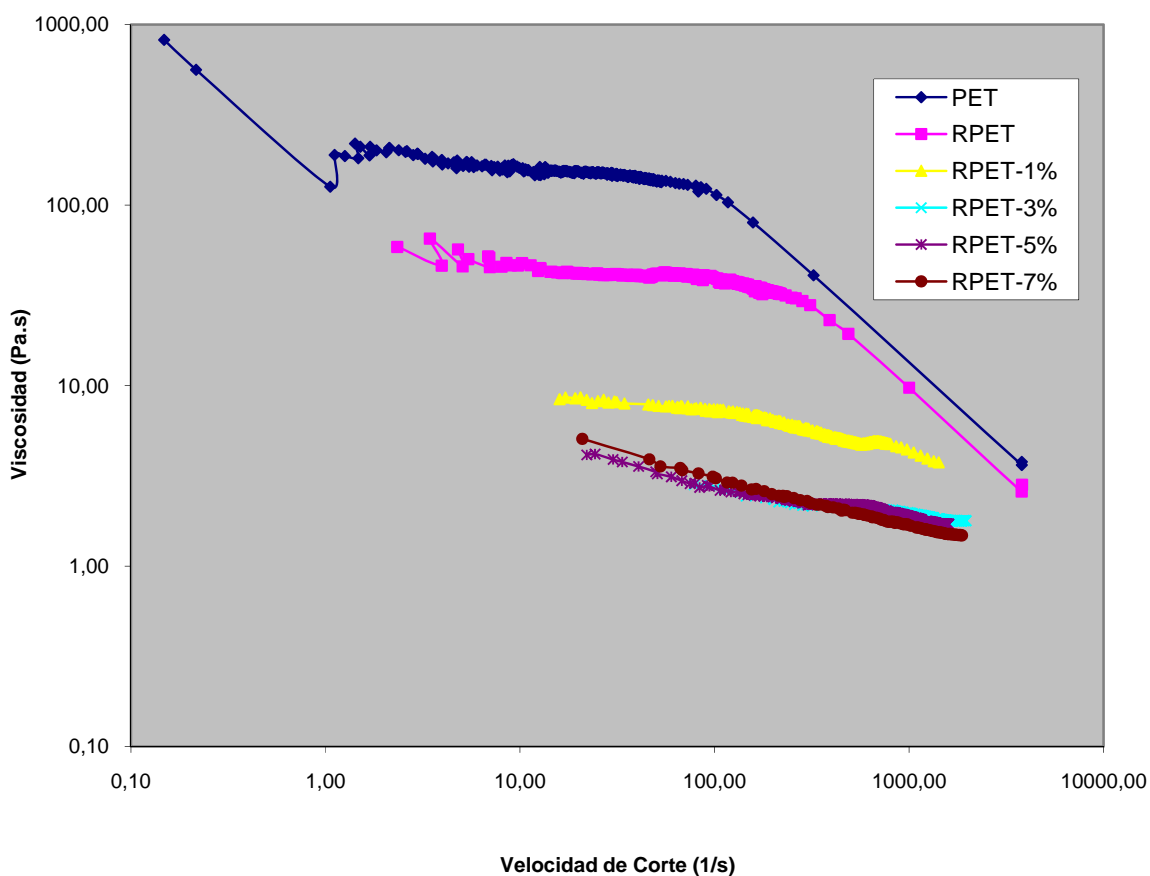


Figura 3.34 Gráfica de viscosidad (Pa.s) contra velocidad de corte (1/s), de los filamentos obtenidos por el método 2 de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A, al 1, 3, 5 y 7% peso.

Para las mezclas preparadas a 30 rpm, la viscosidad decrece con el incremento de la velocidad de corte indicando que las cadenas fueron fácilmente deformadas. El descenso en la viscosidad con aumento del contenido de arcilla puede ser debido a un efecto de lubricación de la arcilla durante el procesamiento de PET (Mishra y col., 2009). Muy probablemente es efecto de lubricación de la arcilla en la mezcla con el R-PET esté ocurriendo, por lo cual se ve disminuida la viscosidad con concentraciones altas de arcilla (7%). Por otro lado el descenso en la viscosidad pudiera estar siendo causado por degradación del PET debido a la presencia de la arcilla y por lo tanto una disminución del peso molecular, Vassiliou y colaboradores en el 2009 reportan que la montmorillonita modificada con aditivos orgánicos como lo son las sales de amonio no son particularmente estables y no pueden ser usadas en el caso del PET ya que este tiene un punto de fusión y una temperatura de procesamiento arriba de los 250°C, los grupos reactivos amonio pueden incurrir en la degradación del PET, a través de reacciones de aminólisis. En la literatura también se reporta que al incrementar la velocidad de corte el número de arreglos entre las cadenas es reducido, e incrementa la dependencia de la viscosidad sobre el peso molecular (Chang, 1988).

3.5.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utiliza para caracterizar nanocompositos con la finalidad de corroborar lo obtenido por difracción de rayos X, en cuanto a la dispersión de la arcilla. Los nanocompositos preparados por el método 2 fueron caracterizados por medio de SEM.

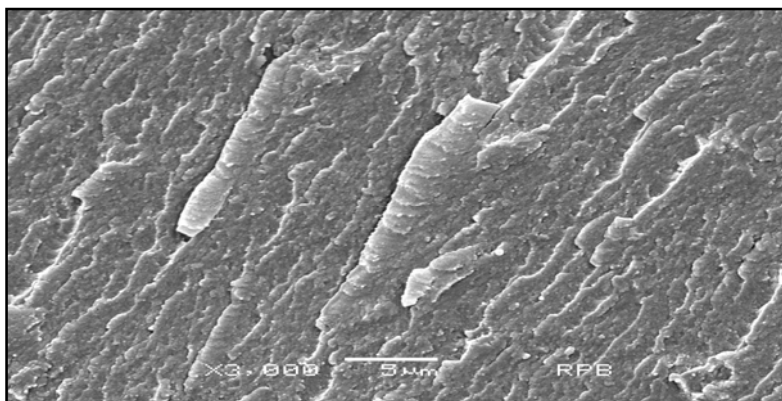


Figura 3.35 R-PET a 3000 aumentos.

La figura 3.35, muestra la micrografía del R-PET, a 3000 aumentos donde se observan las fibra degradadas del RPET, Shirin e Izadyar en el 2012, reportan micrografías de PET virgen donde se observa claramente una morfología constituida por fibras completas, al comparar esta morfología con la obtenida para el RPET se observa una clara degradación de las mismas. La figura 3.36 se muestran las micrografías de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1% a 100 aumentos, se observa un material homogéneo con la presencia de pequeñísimas partículas de arcilla, en las figuras 3.37 (a) y (b) se observa la misma zona a 500 y 1000 aumentos, donde se ve la homogeneidad del material y conforme se van incrementando los aumentos se perciben pequeñas partículas de arcilla muy dispersas, Lin y col., 2007 reportan un efecto similar. Estos resultados concuerdan con lo obtenido en los difractogramas de rayos X, donde para la relación al 1% de arcilla existe el estado de exfoliación.

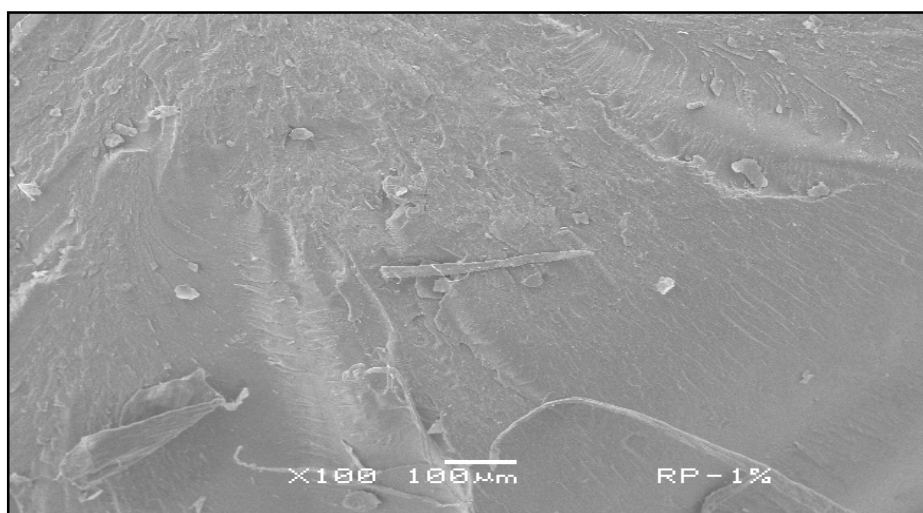
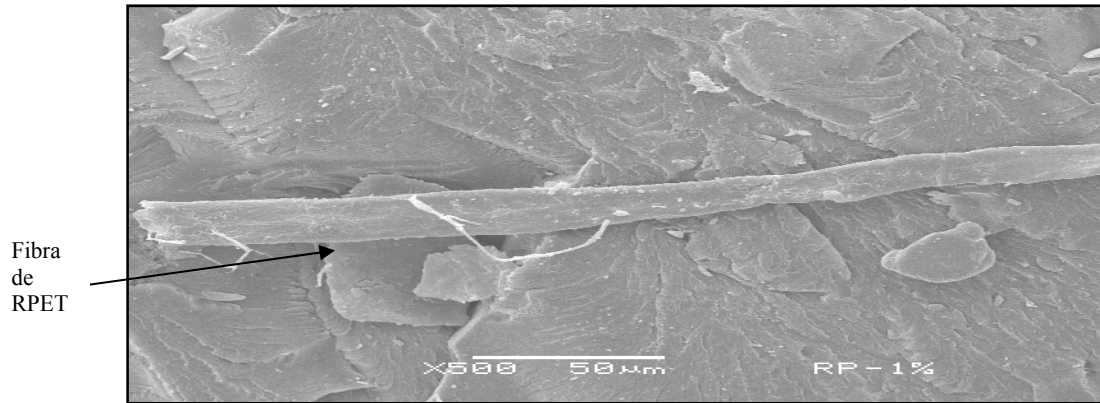


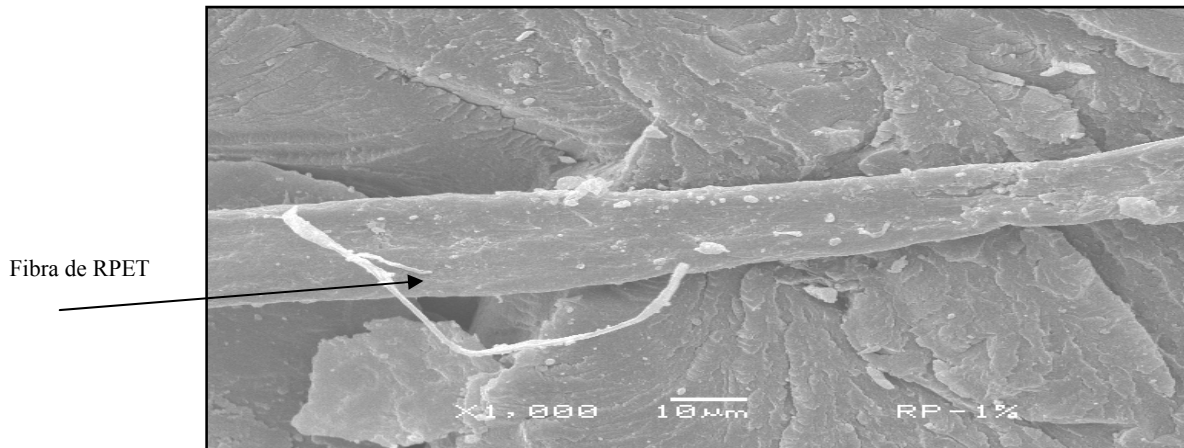
Figura 3.36 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1%, a 100 aumentos.

En la figura 3.37 (c) y 3.38, aparecen partículas de arcilla a diferentes tamaños, en su mayoría se observan partículas pequeñas menores a una micra y solo algunas del tamaño de 5 μm . El valor según especificaciones grado reactivo con respecto al tamaño de partícula de la arcilla, varía de 2 μm a 13 μm , tomando como base esta información se establece que está existiendo una buena dispersión de la arcilla ya que se están obteniendo partículas de tamaño nanométrico según la morfología obtenida y los resultados DRX lo confirman ya

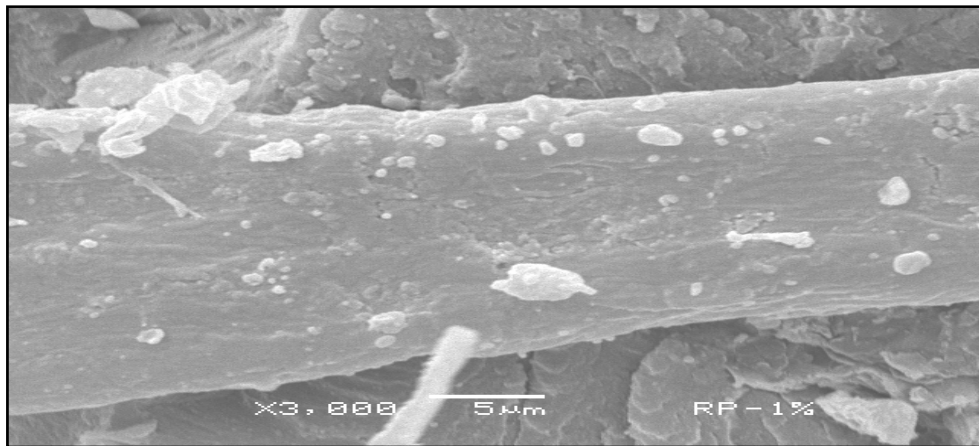
que están indicando que está existiendo una exfoliación de la arcilla en buen grado pero que aún el estado tactoide está presente en una muy pequeña cantidad.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.37, (a), (b) y (c) Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1%, (a)500 ,(b) 1000 y (c) 3000 aumentos.

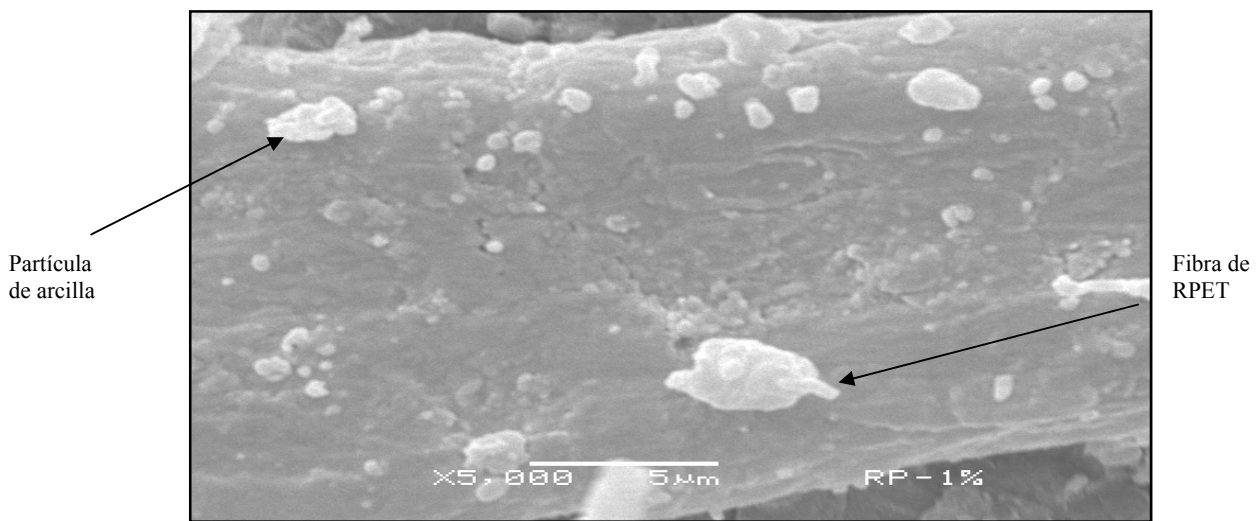
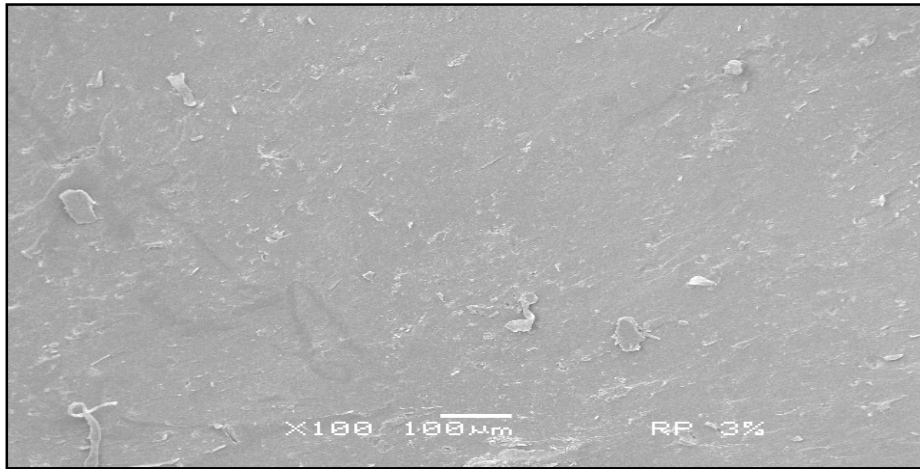
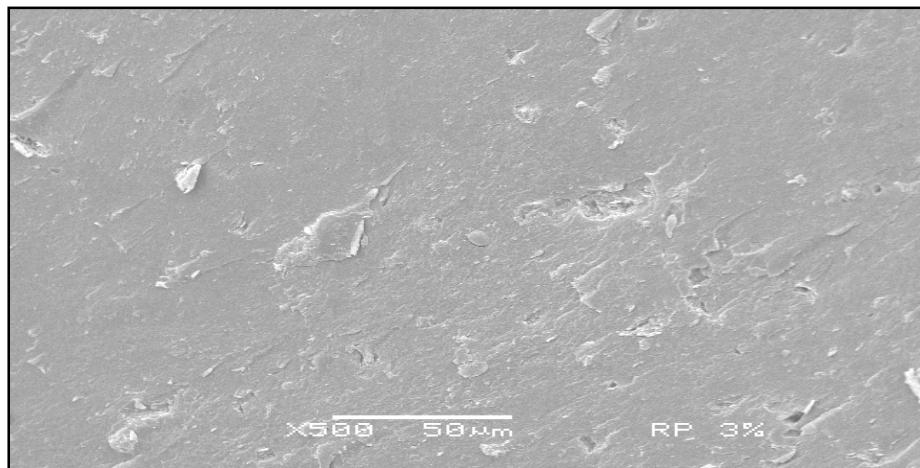


Figura 3.38 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 1%, a 5000 aumentos.

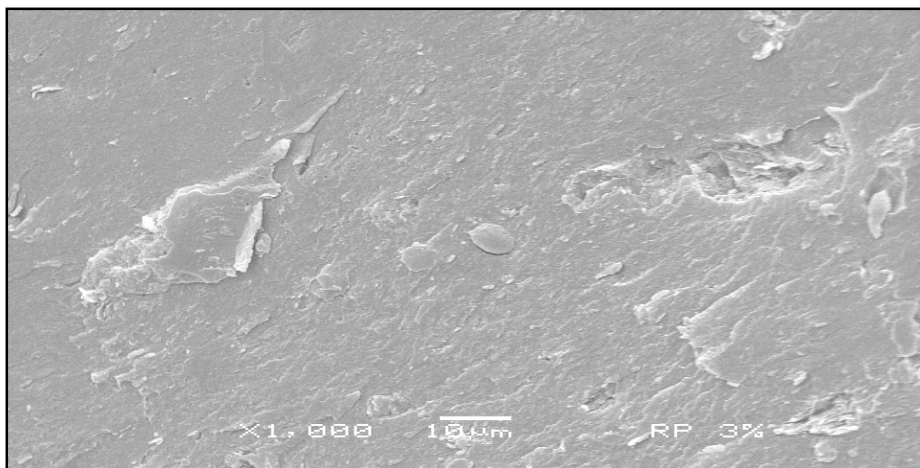
En la figura 3.39 (a), (b), (c) y 3.40 (a) y (b) se observan las micrografías para la mezcla preparadas al 3% de arcilla a 100, 500, 1000, 3000 y 5000 aumentos. En las figura 3.39 (a) y (b) a 100 y 500 aumentos se observa sobre la superficie la presencia de partículas en un rango de tamaño entre 1 y 5 µm. En la figura 3.39 (c) a 1000 aumentos se presenta un material no homogéneo ya que están presentes tanto la morfología del R-PET así como la de la arcilla. El tamaño de partículas de arcilla se observan en el rango de 1 a 5 µm, al comparar el tamaño de partícula con respecto al valor según especificaciones grado reactivo (2 µm a 13 µm), podemos determinar que está existiendo una disminución del tamaño de las partículas de arcilla debido al esfuerzo de corte que se le está aplicando en el extrusor monohusillo. En la figura 3.40 a 3000 y 5000 aumentos se percibe una superficie con grumos los cuales corresponden a la presencia de la arcilla de tamaño entre 1 y 5 µm de longitud. Al comparar las micrografías de la relación al 1 y 3 % se observa que para la ambas relaciones se presentan partículas de arcilla de tamaño entre 1 y 5 µm de longitud pero de mayor volumen para la relación al 3% de arcilla. Es aquí donde se observa el efecto de dos factores fundamentales en la preparación de nanocompuestos: la velocidad del mezclado y la cantidad de arcilla presente en las mezclas.



(a)

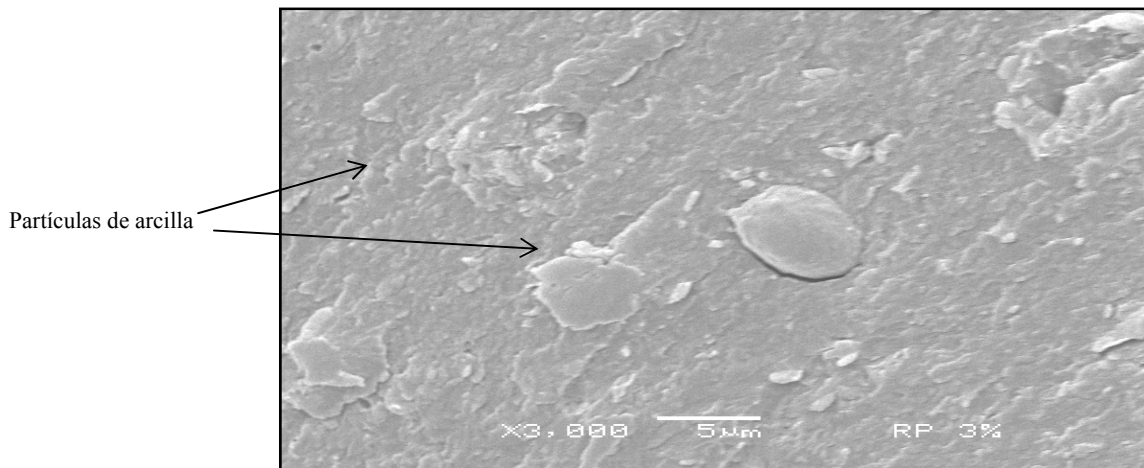


(b)

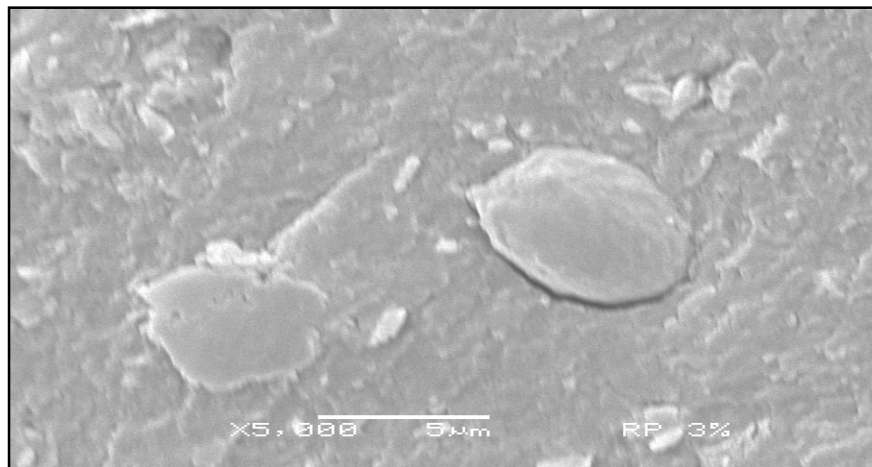


(c)

Figura 3.39 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 3%, (a) 100, (b) 500 y (c) 1000 aumentos.



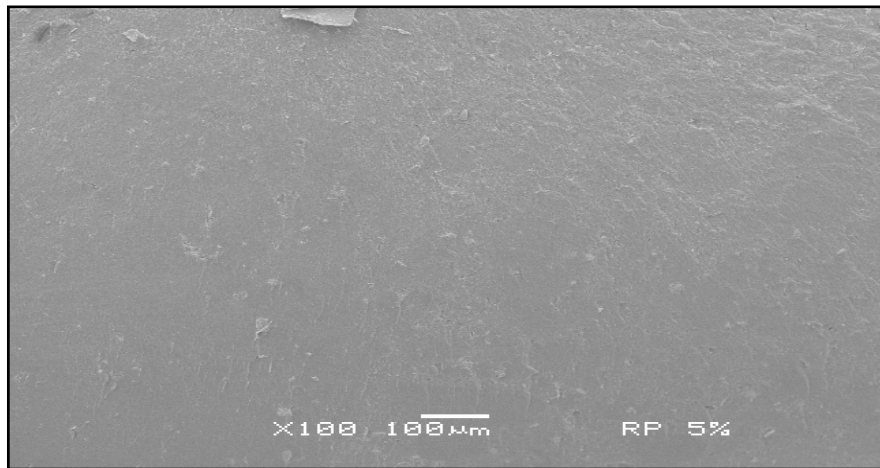
(a)



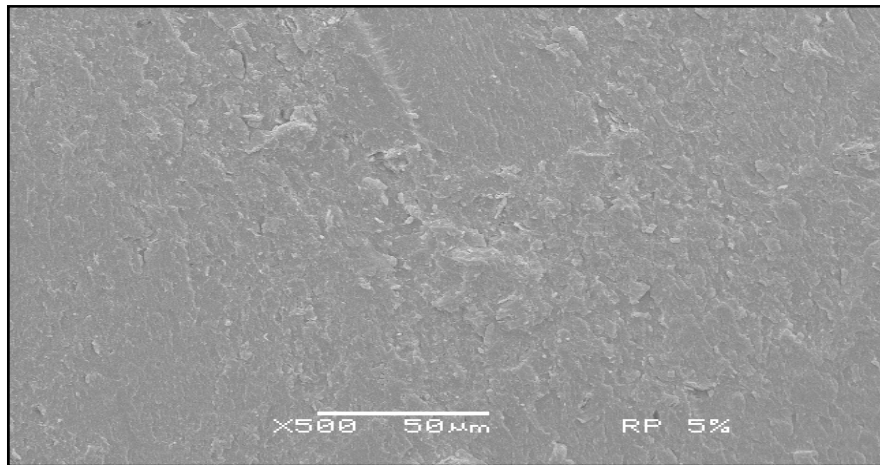
(b)

Figura 3.40 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 3%, (a) 3000 y (b) 5000 aumentos.

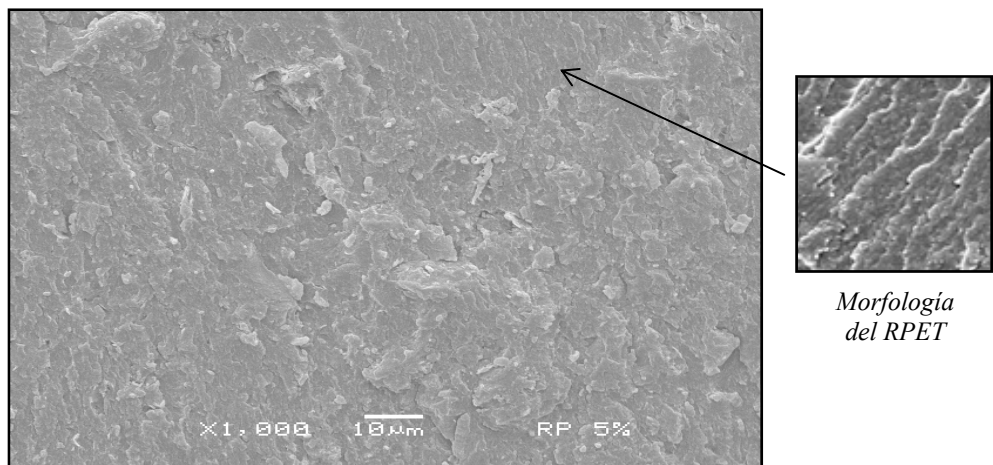
Las figuras 3.41 (a), (b), (c) y 3.42 (a) y (b) muestran las micrografías para la relación al 5%. En la figura 3.41 (a) a 100 aumentos no se logra distinguir completamente la morfología del material, pero conforme se van incrementando los aumentos se logra percibir una imagen de la morfología mejor, ya a 500 aumentos se logran distinguir tanto la morfología del R-PET así como la de la arcilla. En la figura 3.41 (c) a 1000 aumentos, se aprecia una mejor imagen de la morfología del materiales, claramente se distingue tanto la morfología de R-PET la cual es señalada en la figura 3.41 (c), además grandes aglomerados de arcilla en la superficie están presentes de tamaños entre 1 y 10 μm , Lin y colaboradores en el 2006 y Kashiwagi y colaboradores en el 2008, Cloisite 30B.



(a)

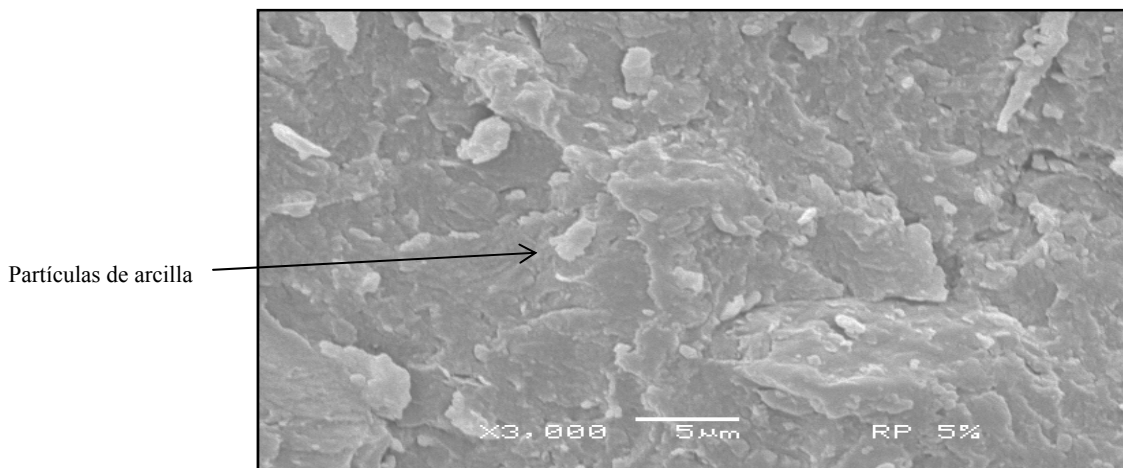


(b)

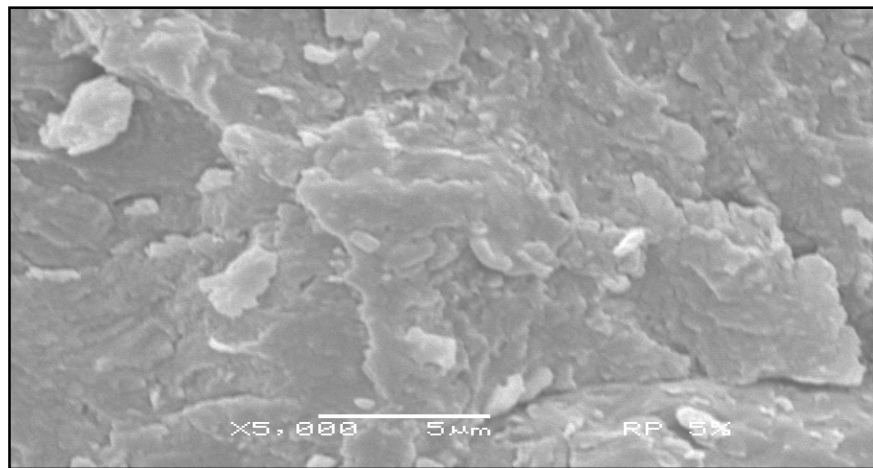


(c)

Figura 3.41 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 5%, (a) 100, (b) 500 y (c) 1000 aumentos.



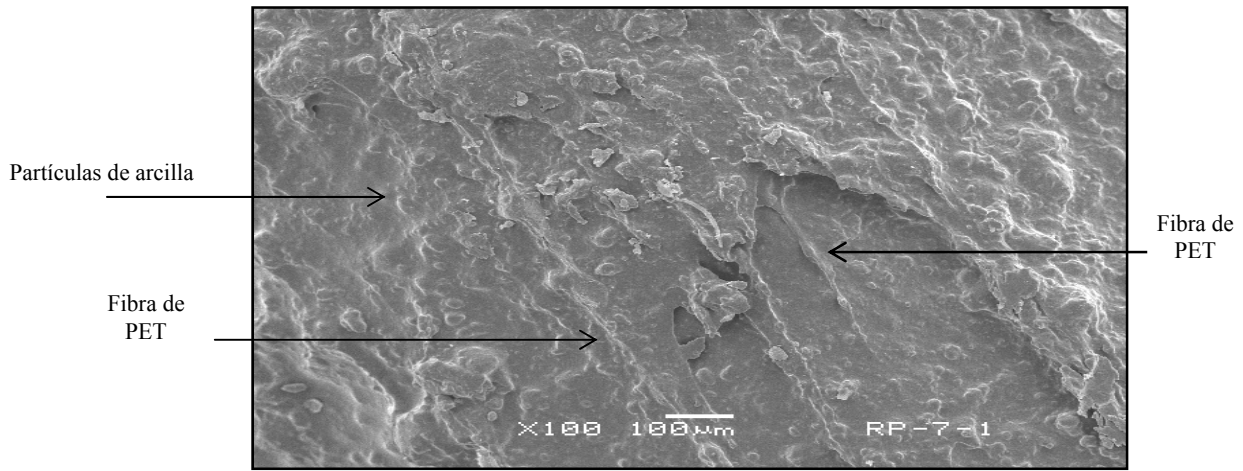
(a)



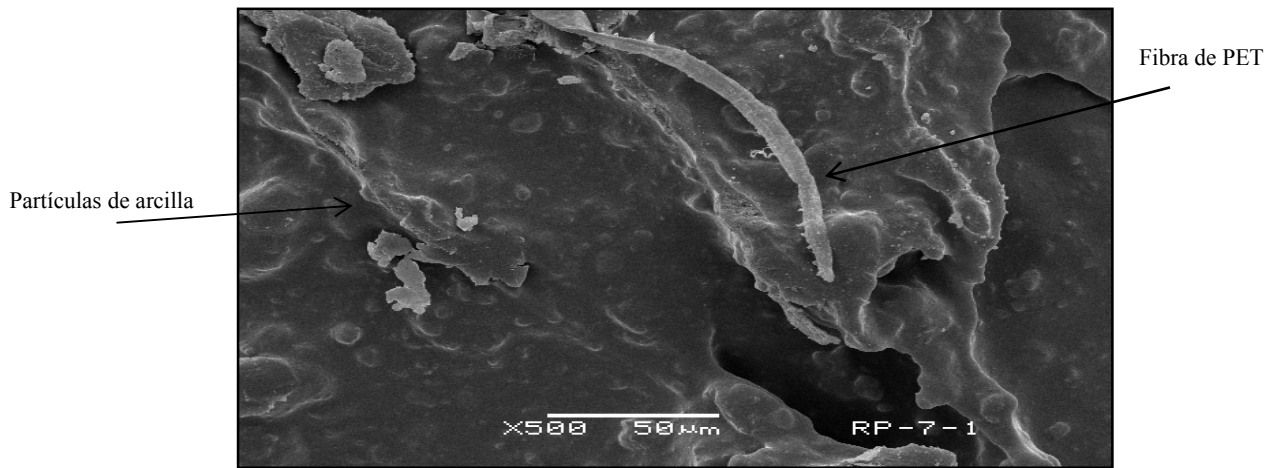
(b)

Figura 3.42 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 5%, (a) 3000 y (b) 5000 aumentos.

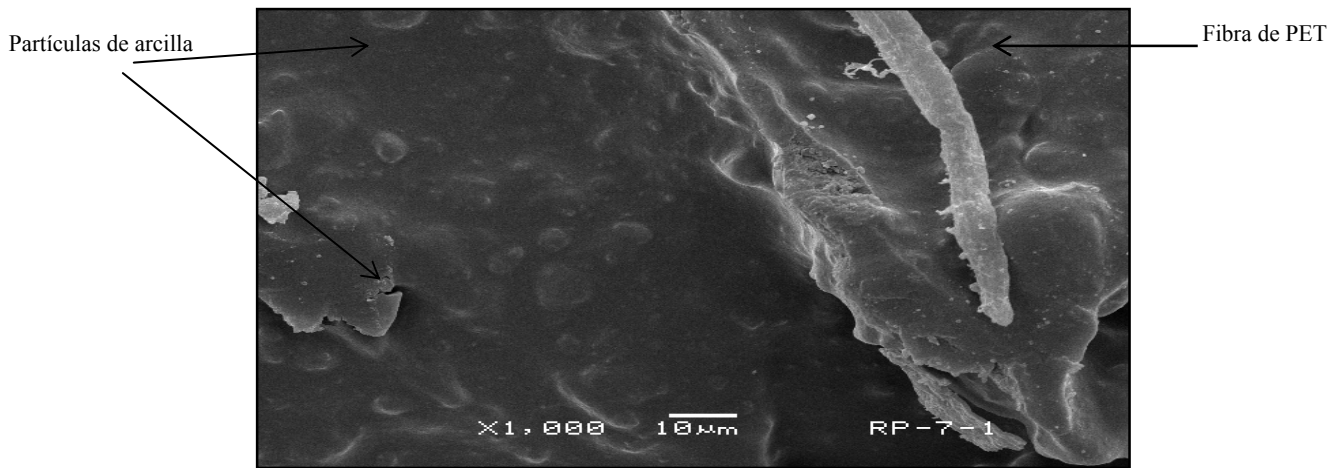
Las figuras 3.43 (a), (b), (c) y 3.44 (a) y (b) se muestran las micrografías para la relación al 7% de arcilla a diferentes aumentos. En la figura 3.43 (a) a 100 aumentos se observa la presencia de fibras de R-PET así como también la existencia de grandes partículas de aglomerados de arcilla, lo cual indica la poca integración de los materiales. En las figuras 3.43 (b) y (c) a 500 y 1000 aumentos se observa el estado tactoide en la superficie de la muestra el cual se identifica como partículas de tamaño en un rango de 1 a 13 μm , Calcagno y colaboradores en el 2007 y Barber y colaboradores en el 2005 reportan la presencia de este tipo de morfología en nanocompositos de PET/Cloisite, cuando se está presente este estado en particular. Los resultados DRX indican también la presencia del estado tactoide, lo que indica que la velocidad a la cual se preparó las mezclas (30 rpm) y así como la concentración de la arcilla está afectando la dispersión.



(a)

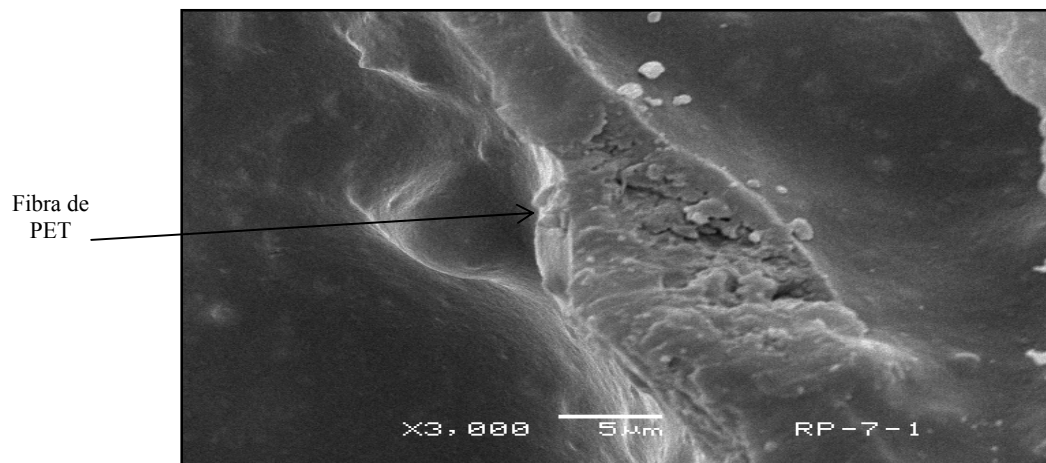


(b)

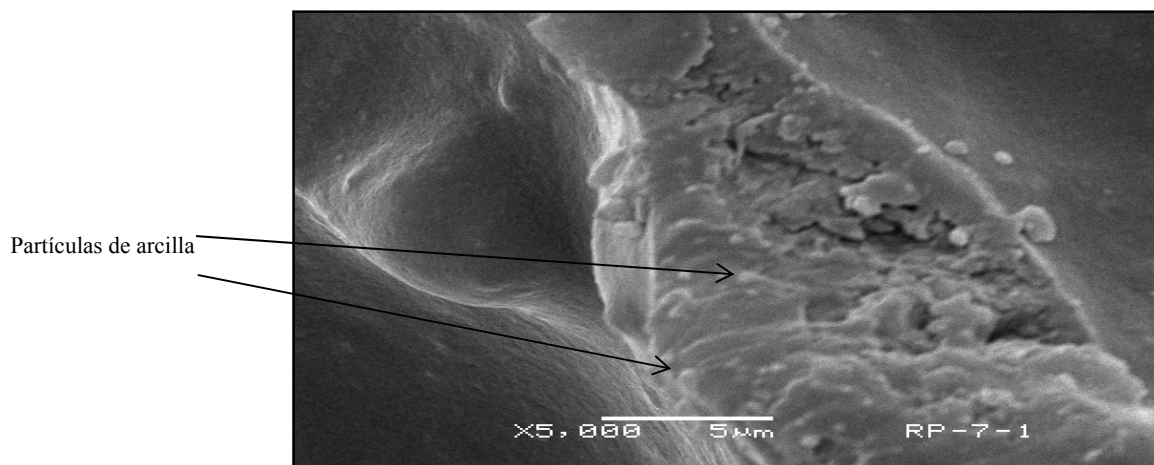


(c)

Figura 3.43 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 7%,(a) 100 aumentos.



(a)



(b)

Figura 3.44 Mezclas de R-PET/Cloisite 10A al 7%, (a) 5000 aumentos.

Las figuras 3.44 (a) y (b), a 3000 y 5000 aumentos se aprecia un acercamiento a una fibra de R-PET, la cual se ve cubierta de partículas de arcilla en el rango de 2 a 0.5 μm .

Al comparar las diferentes micrografías obtenidas para cada una de las relaciones preparadas se observa claramente que conforme va aumentando el contenido de arcilla en las relaciones se observa la presencia de una mayor cantidad de partículas de arcilla en un mayor tamaño y en menor dispersión, lo que indica que la velocidad de mezclado es un factor determinante en cuanto a la dispersión y el rompimiento del orden de la arcilla, estos resultados concuerdan con DRX ya que conforme se va aumentando el contenido de arcilla se está obteniendo poco rompimiento del orden de la arcilla.

Por otro lado con respecto a las fibras RPET, éstas van desapareciendo conforme se aumenta el contenido de arcilla en las mezclas, lo que sugiere que la velocidad de mezclado pueda estar degradando el material al igual que la presencia de la arcilla a altos contenidos.

3.6 Propuesta de modelo de dispersión de la arcilla.

En la figura 3.45 se presenta el modelo de la dispersión de la arcilla propuesto para los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A, el estado de dispersión parcial intercalado/exfoliado no homogéneo, esta dispersión la presentaron los nanocompositos de R-PET/Cloisite 10A al 3 y 5% de arcilla a las velocidades de 50 y 70 rpm.

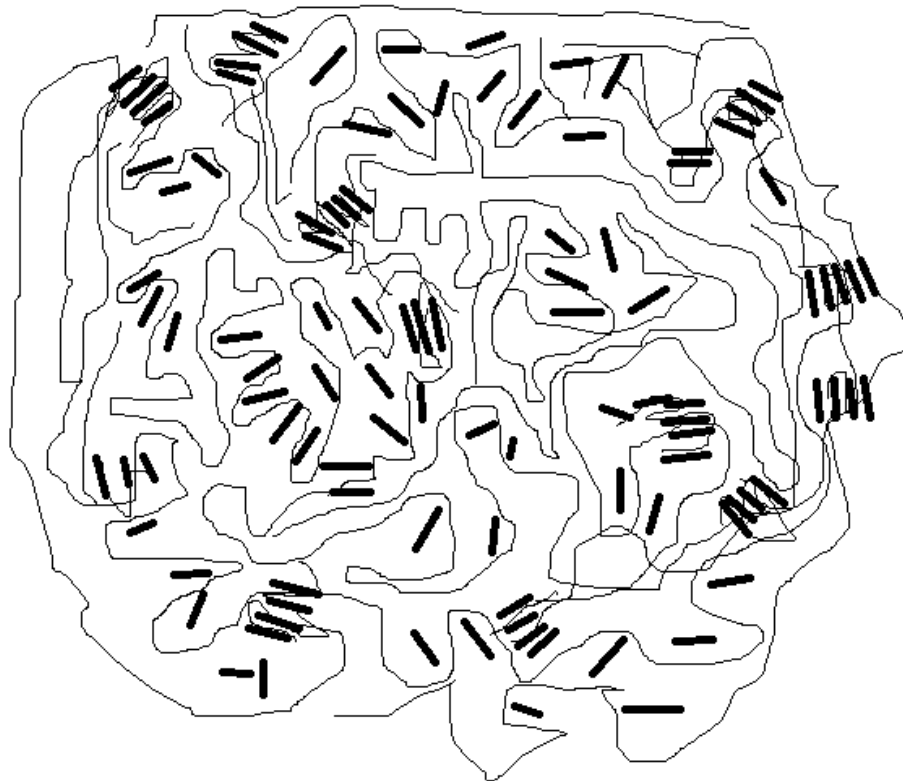


Figura 3.45 Propuesta de un modelo de dispersión de la arcilla para el estado exfoliado/intercalado no homogéneo.

CONCLUSIONES

- No existe una dispersión homogénea de la arcilla en el R-PET para las mezclas preparadas por el método 1 a ambas velocidades de mezclado.
- Se obtuvieron mezclas de R-PET/Cloisite 10A homogéneas por el método 2.
- El estado de dispersión de la arcilla varía con el contenido de Cloisite 10A y con el método de preparación.
- Con concentraciones del 1 y 7% de Cloisite 10A por el método 1 a ambas velocidades de mezclado se obtienen nanocompositos exfoliados.
- Con concentraciones del 3 y 5% de Cloisite 10A por el método 1 a ambas velocidades de mezclado se obtienen nanocompositos parcialmente exfoliados.
- A la concentración del 1% de Cloisite 10A por el método 2 se obtienen nanocompositos exfoliados.
- El porcentaje de cristalinidad del R-PET es alterado con la inclusión de la Cloisite 10A y el método de preparación empleado.
- La Cloisite 10A actúa como agente nucleante cuando se encuentra en estado parcialmente exfoliado.
- La estabilidad térmica de las mezclas de R-PET/Cloisite 10A (al 10% de pérdida de peso) varía con el contenido de arcilla y con el método de preparación.
- Las propiedades mecánicas son alteradas por el método de preparación y la concentración de arcilla.
- Reometría rotacional revela que los materiales obtenidos presentan un comportamiento pseudoplástico.

RECOMENDACIONES

- Probar con un rango de velocidades mayores de 30 rpm utilizando el método 2, ya que los resultados DRX muestran poca dispersión de la arcilla.
- Realizar análisis de difracción de rayos X a ángulos bajos para comprobar el estado de dispersión de la arcilla.
- Realizar pruebas mecánicas para las mezclas preparadas por el método 2, para determinar en que medida la arcilla está reforzando al R-PET.
- Caracterizar por medio de SEM las mezclas preparadas por el método 1, para observar la morfología y la dispersión en la superficie de estas mezclas.
- Analizar por medio de TEM las mezclas preparadas por ambos métodos para observar la dispersión y la distribución de la arcilla en el PET.

BIBLIOGRAFÍA

- Ajayan P., Schadler L. and Braun P., Nanocomposite Science and Technology, Ed. Wiley-VCH, 2003, p.27-144.
- Awaja F. and Pavel Dumitru., Recycling of PET, European Polymer Journal 41, 2005, p.1453-1477.
- Barber G., Calhoun B., Moore R., Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion, Polymer 46, 2005, p.6706–6714.
- Bandyopadhyay J., Ray S. y Bousmina M., Thermal and Thermo-mechanical Properties of Poly (ethyleneterephthalate) Nanocomposites, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 4, (2007) 614-623.
- Bernal I., Cabezas H., Espitia C., Mojica J. y Quintero J., Análisis próximo de arcillas para cerámica, Rev. Acad. Colomb. Cienc., No. 105, Vol. XXVII, 2003, p. 569-578.
- Calcagno C., Mariani C., Teixeira S., Mauler R., The effect of organic modifier of the clay on morphology and cristallization properties of PET nanocomposites, Polymer 48, 2007, p. 966-974.
- Cayuela y Gacén J., Calorimetría diferencial de barrido de sustratos de poliéster y poliamida 6 tratados térmica e hidrotérmicamente, 2005, Boletín Intexter No. 127.
- Chang J. y Mu, K., “Nanocomposite fibers of poly(ethyleneterephthalate) with montmorillonite and mica: thermomechanical properties and morphology”, Society of chemical industry, Vol. 66, 2006, p. 57-69.
- Chaudhary D., Prasad R., Gupta R., Bhattacharya S., Morphological Influence on Mechanical Characterization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer–Clay

Nanocomposites, Rheology and Materials Processing Centre, Polymer Engineering and science, Vol. 10, 2005, p. 889-897.

- Chen S. C., Synthesis and Characterization of Polyurethane/ Clay Nanocomposite: Melt Compounding, Department of Chemical Engineering, The University of Queensland, 2002, p. 18-33.
- Chung J., Applied Rheology and Polymer Processing, Encyclopedia of Fluid Mechanics, Rheology and Non-Newtonian Flows, Vol. 7, 1988, p. 1110-1115, 1088-1092.
- Davis C. H., Mathias L. j. Gilman J. W., Schiraldi D. A., Shields J. R., Trulove P., Sutto T. E., Delong H. C., Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites, Vol. 40, 2002, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, p. 2661-2666.
- Dhakal H., Zhang Z., Richardson M., Nanoindentation behavior of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites, Polymer Testing 25, 2006, p.846-852.
- Duquesne S., Jama C., Le B. M., Delobel R., Recourt P., Gloagen J. M., Elaboration of EVA-nanoclay systems characterization, thermal behavior and fire performance, Composite science and technology, vol. 63, 2003, p. 1141-1147.
- Dong C., Byoung C., Thermal and rheological properties of highly concentrated PET composites with ferrite nanoparticles, Composites Science and Technology 67, 2006, p. 1348–1352.
- Ge Xin-Guo, Wang De-Yi, Wang Chuan, Qu Ming-Hai, Wang Jun-Sheng, Zhao Cheng-Shou, Jing Xin-Ke, Wang Yu-Zhong, A novel phosphorus-containing copolyester/montmorillonite nanocomposites with improved flame retardancy, European Polymer Journal 43, 2007, p. 2882-2890.

- Giraldi M., R., Cardoso de Jesús, Mei, I., The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites, *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, p.90-95.
- Incarnato L., Scarfato P., Di Maio L., Acierno P., Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion, *Polymer*, 2000, Vol. 41, p.6825-6831.
- Jae Woo Chung, Se-Bum Son, Sang-Wook Chun, Tae Jin Kang, Seung-Yeop Kwak, Thermally stable exfoliated poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites as prepared by selective removal of organic modifiers of layered silicate, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, p. 1-8.
- Byung Chul Kim and Seong Jae Lee, Silicate dispersion and rheological properties of high impact polystyrene/organoclay nanocomposites via in situ polymerization, *Korea-Australia Rheology Journal*, Vol. 20, No.4, 2008, p. 227-233.
- Herrera J., y Estrada A., Depolimerización de botellas de Poli(tereftalato de etileno)PET post-consumo mediante glicólisis, efecto del catalizador y del tipo de glicol, *Revista Iberoamericana de polímeros*, Vol.13, No.3, 2012, p. 117-129.
- Kashiwagi T., Minfang M., Winey K., Cipriano B., Raghavan S. R., Seongchan P., Rafailovich M., Yang Y., Grulke E., Shields J., Harris R., Douglas J., Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer Nanocomposites, *Polymer* 49, 2008, 4358–4368.
- Kimura M. Nakamura K. y Tsutsumi K., Surface free energies of silica fillers and their relation to the adsorption of poly(ethylene terephthalate), *Journal of colloid and interface science*, vol. 279,2004, p. 509-513.
- Kotsilkova R., Processing-Structures-Properties Relationships of Mechanically and Thermally Enhanced Smectite/Epoxy Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol., 97, 2005, p. 2499-2510.

- Kracalík M., Mikesova J., Puffr R., Baldrian J., Thomann R. y Friedrich C., Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites, *Polymer Bulletin*, vol. 58, 2007, p.313-319.
- Lee H., Mall S., He P., Shi D., Narasimhadevara S., Yeo-Heung Y., Shanov V., Schulz M. J., Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique, *Composites: part B*, vol. 38, 2006, p. 58-65.
- Lei S. G., Hoa S. V., y Ton-That M.T., Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites, *Composites science and technology*, vol. 66, 2006, p. 1274-1278.
- Lin J., “Compression and wear behavior of composites filled with various nanoparticles”, *Composites: Part B*, vol. 38, 2006, p. 79-85.
- Ludueña L., Obtención de nanocompuestos de matriz polimérica biodegradable y arcilla comercial, *Asociación argentina de materiales*, vol. 3, p. 1-7, (2006).
- Mamalis A.G., Recent advances in nanotechnology, *Journal of materials processing technology*, vol. 181, p. 52-58, (2006).
- Mishra S., Sonawane S.S. y Shimpi N. G., Influence of organo-montmorillonite on mechanical and rheological properties of polyamide nanocomposites, *Applied Clay Science* 46, 2009, p.,222-225.
- Okamoto M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review, *Handbook of Biodegradable Polymeric, Materials and Their Applications*, vol. 1, 2005, p. 1-45.

- Park H., Li X., Jin C., Park C., Cho W., Ha C., Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol.8, 2002, 553–558.
- Roohollah D. And Ahmad R., Melt preparation and investigation of properties of toughened Polyamide 66 with SEBS-g-MA and their nanocomposites, *Materials and Design* 2007, p.1-6.
- Sang-Soo L., Young T., Hee-Woo R., Junkyung K., Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET–clay nanocomposites, 2005, *Polymer*, vol. 46, p.2201–2210.
- Seong D., Kang T., Youn J., Rheological characterization of polymer-based nanocomposites with different nanoscale dispersions, *e-Polymers*, vol. 005, 2005, p. 1-14.
- Shirin N. y Izadyar E., Different Surface Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) and Polyamide 66 Fibers by Atmospheric Air Plasma Discharge and Laser Treatment: Surface Morphology and Soil Release Behavior, *Textile Science & Engineering Vol. 2*, 2012, p. 1-5.
- Stoeffler K., Lafleur P., Denault J., Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties, *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, p.1332–1350.
- Suprakas S., Masami O., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28, 2003, p.1539–1641.

- Torres N., Robin J., Boutevin B., Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding, *European Polymer Journal* 36, 2000, p.2075-2080.
- Vassiliou A., Chrissfis K. And Bikiaris D.N., In situ prepared PET nanocomposites: Effect of organically modified montmorillonite and fumed silica nanoparticles on PET physical properties and thermal degradation kinetics, *Thermochimica Acta*, 2009, p. 1-9.
- Wan D., Seung S., Hyung-Mi L., Kwang-Jin K., Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethyleneterephthalate) nanocomposites by direct melt compounding, *Polymer* 47, 2006, p.1364–1371.
- Wang Y., Gao J., Ma, Y., Agarwal, U., Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites, *Composites: Part B* 37, 2006, p.399–407.
- Wu T., y Ke Y., The absorption and termal behaviors of PET-SiO₂ nanocomposite films, *Polymer degradation and stability*, vol. 91, p. 2205-2212, (2006).
- Xu Y., Zhou J., y Milford A. H., Melt-Intercalated Starch Acetate Nanocomposite Foams as Affected by Type of Organoclay, *Association of Cereal Chemists, Inc.*, Vol. 82, No. 1, 2005, p. 1-6.
- Xu X., Ding Y., Qian Z., Wang F., Wen B., Zhou H., Zhang S., and Yang M., Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, *Polymer Degradation and Stability* 94, 2009, p.,113-123.
- Yang J., Zhang Z., Schlarb K., Friedrich K., On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part I. Experimental results and general discussions, *Polymer*, Vol. 47 , 2006, p. 2791–2801.

- Zidelkheir B., Boudejema S., Abdel M. y Djellouli B., Preparation and Characterization of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite by Melt Intercalative Compounding, Iranian Polymer Journal, No.15, vol. 8, 2006, p. 645-653.
- www.aprepet.org.mx/esp/sec_2/sec2a.htm, 2007.