



UNIVERSIDAD LA SA

ESCUELA DE QUIMICA  
Incorporada a la U.N.A.M.

USO DE MODIFICADORES METILMETACRILATO-  
BUTADIENO - ESTIRENO EN MEZCLAS  
POLICARBONATO / POLI (BUTILEN -  
TEREFTALATO)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :

ANA LORENA FERNANDEZ VIÑALLONGA

México, D. F.

1991



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

INTRODUCCION	PAG.
1.- Materiales Plásticos	IV
1.1 Introducción	1
1.2 Generalidades	1
1.2.1 Estructura lineal	2
1.2.2 Estructura ramificada	4
1.2.3 Estructura red	5
1.3 Clasificación	7
1.3.1 De acuerdo a su estructura química	7
1.3.2 De acuerdo a su comportamiento al calor	8
1.3.3 De acuerdo a su grado de cristalinidad	8
1.3.4 De acuerdo a su consumo	8
1.4 Plásticos de Ingeniería	10
1.4.1 Antecedentes	10
1.4.2 Propiedades	12
1.5 Policarbonato	14
1.5.1 Generalidades	14
1.5.2 Obtención	15
1.5.3 Propiedades	19
1.5.4 Usos y aplicaciones	26
1.6 Polibutilentereftalato	28
1.6.1 Generalidades	28
1.6.2 Obtención	28
1.6.3 Propiedades	29
1.6.4 Usos y aplicaciones	35

2.- Compuestos Modificadores	37
2.1 Introducción	37
2.2 Consideraciones teóricas	38
2.3 Modificadores MBS	40
2.4 Caracterización de propiedades	44
2.4.1 Propiedades térmicas	44
2.4.2 Propiedades mecánicas	47
2.4.3 Resistencia al impacto	54
3.- Mezclas Poliméricas	58
3.1 Introducción	58
3.2 Terminología	59
3.3 Conceptos históricos	62
3.4 Tipos de mezclas	63
3.4.1 De acuerdo al grado de miscibilidad	63
3.4.2 De acuerdo al nivel de interacción	64
3.4.3 De acuerdo al método de preparación	65
3.5 Diferentes métodos para la preparación de mezclas	69
3.5.1 Mezclado por fusión	70
3.5.2 Mezclado en solución	71
3.5.3 Secado en frío	72
3.5.4 Mezclado por dispersión	73
3.5.5 Mezclado vía reacción	74
3.6 Termodinámica de la Miscibilidad	74
3.6.1 Aspectos de termodinámica básica	74
3.6.2 Separación de fases	83
3.7 Morfología de fases	87
3.7.1 Morfología	87
3.7.2 Naturaleza de la interfase	90

3.8	Rutas hacia la miscibilidad	91
	3.8.1 Diferentes métodos	91
	3.8.2 Agentes compatibilizantes	93
3.9	Criterios para la combinación de mezclas	96
3.10	Mezclas policarbonato-poliéster	104
	3.10.1 Miscibilidad	104
	3.10.2 Comportamiento intrínseco	107
	3.10.3 Propiedades	111
	3.10.4 Procesamiento	112
	3.10.5 Usos	116
4.-	Desarrollo Experimental	117
	4.1 Diseño experimental	117
	4.2 Resultados	118
	4.2.1 Análisis de miscibilidad	118
	4.2.2 Caracterización de propiedades	118
5.-	Conclusiones	131
	5.1 Análisis de Miscibilidad	131
	5.2 Caracterización de propiedades	135
	5.3 Relación miscibilidad/propiedades mecánicas	137
	5.4 Conclusiones generales	139
	5.5 Recomendaciones	142
	BIBLIOGRAFIA	148

## **INTRODUCCION**

## I N T R O D U C C I O N

El término "modificador" que se aplica a aditivos poliméricos de alto peso molecular y cuya función es la de mejorar ciertas propiedades, es relativamente vago.

La resistencia al impacto es una de las propiedades más críticas en los polímeros termoplásticos. Se sabe que la resistencia al impacto de un plástico modificado está determinado principalmente por dos factores :

- 1o. Cantidad de modificador utilizado
- 2o. Condiciones de procesamiento en la producción de piezas moldeadas.

La obtención, ya sea de mezclas poliméricas con alta resistencia al impacto o termoplásticos modificados para este fin, se basa en la combinación de polímeros de alto peso molecular con propiedades complementarias diferentes, de tal manera que el nuevo producto obtenido se caracteriza por tener un adecuado balance de propiedades.

En teoría, dos polímeros de alto peso molecular, ya sea en solución, fundidos o estado sólido, son compatibles, pero solo dentro de un rango limitado de concentraciones; por lo que, generalmente no existe una dispersión molecular uniforme, es decir, la mezcla no es homogénea. De aquí, que la mayoría de los sistemas poliméricos multicomponentes no sean mezclas verdaderas, sino mezclas heterogéneas compuestas por fases dispersas.

Las mezclas poliméricas constituyen en la actualidad la vía más rápida y económica para la obtención de materiales con propiedades idóneas para una aplicación determinada ("tailor made").

Las mezclas de policarbonato de bisfenol A y polibutilentereftalato (PBT) se caracterizan por ser materiales tenaces y resistentes a bajas temperaturas, así como por presentar alta resistencia química, buena

estabilidad al intemperismo, altas temperaturas de deflexión (HDT) y buena procesabilidad. El PBT contribuye con un aumento en la rigidez y resistencia química. El policarbonato contribuye con las propiedades mecánicas; sin embargo, su alta resistencia al impacto disminuye, haciendo necesario el uso de un modificador elastomérico.

Los modificadores metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS) son polímeros graft, que se obtienen por la polimerización de metilmetacrilato o mezclas de metilmetacrilato con otros monómeros en presencia de polibutadieno o hule polibutadieno-estireno.

Los modificadores metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS) fueron desarrollados en los años cincuentas, siendo potencialmente competitivos en el mercado de los envases transparentes de PVC rígido. La expansión de este mercado en los últimos treinta años, provocó un crecimiento acelerado del MBS como modificador de impacto. Actualmente, las nuevas técnicas de soplado bio-orientado de botellas de PVC rígido, así como la aparición en el mercado de envases transparentes fabricados con nuevos materiales con igual o mejor balance de propiedades y menor costo, han posicionado al PVC como un material de salida dentro del mercado de envases transparentes. Esto ha obligado a los productores de modificadores MBS al desarrollo de nuevas aplicaciones.

El objetivo de la presente investigación de tesis es el evaluar el uso del MBS como modificador de impacto en mezclas policarbonato/polibutilentereftalato (PC/PBT), mediante un análisis de miscibilidad y una caracterización de propiedades mecánicas y térmicas de mezclas a diferentes niveles de policarbonato y modificador.

# 1.- M A T E R I A L E S      P L A S T I C O S

## 1.1 INTRODUCCION

Los materiales plásticos son macromoléculas de alto peso molecular, cuyo origen puede ser natural o sintético y que poseen en su cadena por lo menos un elemento de estructura química regular.

Esta definición es muy amplia y abarca gran variedad de materiales con propiedades físicas, químicas y biológicas muy diferentes, desde proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos; que tienen funciones específicas en diversas formas de vida, hasta celulosa y hule, que se utilizan como materiales estructurales para diferentes industrias.

Los polímeros sintéticos encuentran a su vez aplicación en casi todos los campos de la tecnología, como por ejemplo: en adhesivos, pinturas, barnices, como materiales estructurales, aislantes térmicos y eléctricos, así como en fibras sintéticas y recubrimientos para fibras naturales en la industria textil.

Esta versatilidad de aplicaciones se debe principalmente a que la tecnología de los polímeros comprende desarrollos especializados que ofrecen un amplio espectro de propiedades físicas que van, desde compuestos de alta dureza hasta materiales con comportamiento elástico. De aquí que en los últimos años, la reciente Ciencia de los Polímeros se haya convertido en la base del conocimiento de un amplio sector de la Industria Química : la Industria del Plástico.

## 1.2 GENERALIDADES

No obstante la gran variedad de polímeros comerciales actualmente disponibles, existen ciertos principios básicos que aplican a todos estos compuestos.

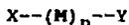
Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión química de un gran número de unidades estructurales denominadas "monómeros". Esta unión química se produce a

partir de dos tipos de reacciones químicas orgánicas : condensación y adición.

Por medio de estas reacciones, las unidades químicas estructurales se combinan de múltiples maneras, dando lugar a tres categorías básicas de estructuras moleculares poliméricas : lineal, ramificada y de red.

### 1.2.1 Estructura lineal

La estructura de un polímero puede representarse por la fórmula :



en donde :

M= monómeros o unidades estructurales

n= grado de polimerización

X, Y= grupos terminales, pueden ser iguales o diferentes. Representan tan solo una pequeña fracción del peso total del polímero.

Las n unidades estructurales de la cadena lineal pueden ser idénticas o diferentes, dando lugar a la siguiente sub-clasificación :

a) **Homopolímeros.** - La cadena polimérica está constituida por unidades estructurales idénticas. Por ejemplo : polipropileno, policarbonato, polietileno, etc.

b) **Copolímeros lineales** .- La cadena polimérica está constituida por dos tipos de unidades estructurales químicamente diferentes. Existen tres tipos de copolímeros lineales :

b.1) **Copolímeros aleatorios.** - Se obtienen al hacer reaccionar dos unidades estructurales bifuncionales diferentes (A y B), de tal forma que el arreglo de los mismos en la cadena polimérica es aleatorio. La

probabilidad del arreglo depende de las cantidades relativas de A y B. Ejemplo: hidroquinona-policarbonato de bisfenol A. Se representan de la siguiente forma esquemática :

~~~~~ AABABBABAABA ~~~~~

b.2) Copolímeros bloque.- La cadena polimérica está compuesta por bloques estructurales idénticos. Estos bloques están formados por igual número unidades estructurales A y B. Ejemplos : copolímero etileno-propileno. Se representan de la siguiente forma:

~~~~~ AAAABBBBAAAABBBB ~~~~~

De acuerdo al acomodo de sus bloques, podemos distinguir cuatro tipos :

- Dibloque. Ejemplo: Hule SBR.

~~~~~

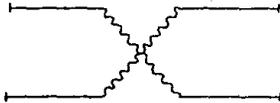
- Tribloque. Ejemplo : Nylon 6-Polisulfona.

~~~~~

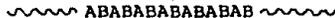
- Multibloque. Ejemplo : Poli(tetrametilén-glicol)-PBT

~~~~~

- Bloque estrella. Ejemplo : Copolímeros de Silicio.



b.3) **Copolímeros alternados** .- La cadena polimérica está compuesta por unidades estructurales distribuidas en forma alternada. Ejemplo : Copolímero estireno-acrilonitrilo. Se representan :

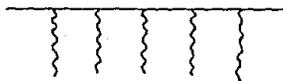


c) **Terpolímeros** .- La cadena polimérica está constituida por tres tipos de unidades estructurales diferentes. Son estructuras muy raras de obtener sintéticamente. En contraste, los polímeros de origen natural, poseen estructuras altamente complejas, con múltiples unidades estructurales diferentes. Un ejemplo de terpolímero obtenido sintéticamente es el estireno-acrilonitrilo-alfa-metilestireno.

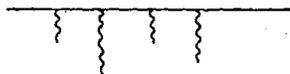
### 1.2.2 Estructura Ramificada

Si los polímeros son trifuncionales ( o de mayor funcionalidad), se pueden formar cadenas lineales en las que se insertan otras cadenas laterales. En estos casos especiales, en que una cadena lineal de copolímero AB se injerta con cadenas laterales de un polímero C, se conocen como "copolímeros injertados" o "copolímeros graft". Ejemplos de este tipo lo constituyen el ABS y el MBS. El tipo de "injerto" (cadena injertada, tamaño y secuencia de la cadena), en algunos casos puede controlarse por medio de las condiciones de reacción; en otros casos tan solo se han obtenido a nivel laboratorio. De acuerdo a lo anterior, se han identificado los siguientes tipos de copolímeros ramificados :

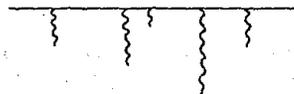
- peine regular



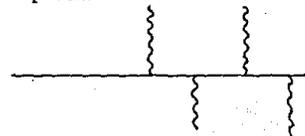
- peine estadístico



- injerto estadístico



- palma



### 1.2.3 Estructura de Red

Los polimeros de red se obtienen a partir de sistemas reaccionantes que tienen un número suficiente de monómeros con funcionalidad tres o mayor. También es posible obtenerlos a partir de cadenas lineales.

a) **Sistemas reaccionantes multifuncionales.**- Se consideran un tipo de mezclas (Ver Capítulo 3, sección 4.3). Se conocen tres tipos :

a.1) **Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's).**- La red se forma por la polimerización de un monómero bifuncional (o mayor). Cuando se introduce un segundo monómero las cadenas se extienden. Esto se atribuye al hinchamiento provocado por la acción del segundo monómero.

a.2) **Redes Poliméricas Interpenetradas Simultáneamente (SIN's).**- En este caso los monómeros se introducen al mismo tiempo. Teóricamente, ambos monómeros reaccionan simultánea pero independientemente. En realidad, esto es muy difícil de lograr.

a.3) **Redes Elastoméricas Interpenetradas (IEN's).**- Este tipo de estructuras se obtienen al mezclar y coagular dos látices diferentes.

b) **Entrecruzamiento de cadenas lineales o ramificadas.**- En este tipo de estructura todas las cadenas se interconectan entre si para que finalmente se forme una molécula gigantesca. Ejemplo de este tipo de proceso es la vulcanización.

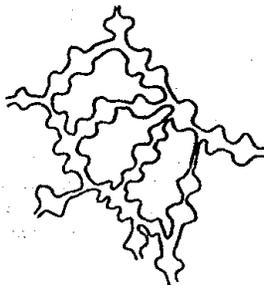


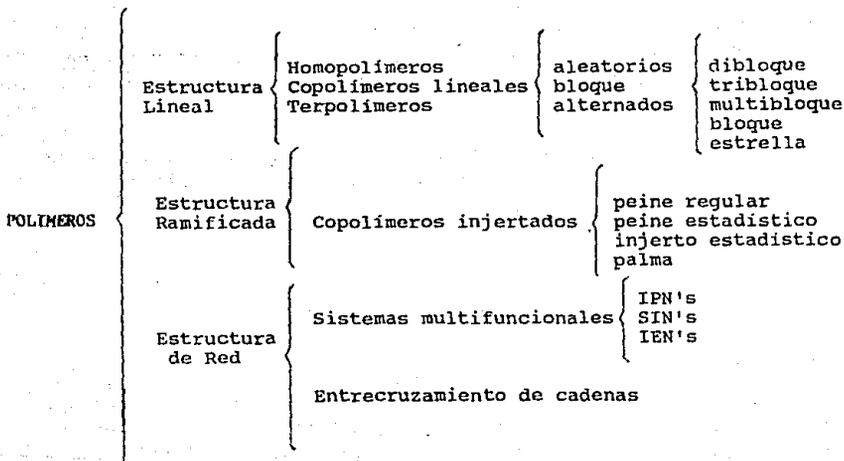
Figura No.0.- Red interpenetrada

### 1.3 CLASIFICACION

Existen muchas formas de clasificar a los plásticos. Se presentan a continuación las mas usuales.

#### 1.3.1 De acuerdo a su estructura química

El siguiente esquema, resume lo que se describió en la sección anterior :



### 1.3.2 De acuerdo a su comportamiento al calor

a) **Termofijos.**- Son aquellos que al someterse al calor sufren un curado químico. Nunca regresan a su estado original, por lo que no pueden reprocesarse. Por ejemplo, poliuretano, urea-formaldehido, baquelita, melamina.

b) **Termoplásticos.**- Son aquellos que al someterse al calor regresan a su estado original, siendo posible su reproceso. Por ejemplo, polietileno, polipropileno, policarbonato, etc.

### 1.3.3 De acuerdo a su cristalinidad

a) **Polímeros cristalinos.**- Son todos aquellos polímeros que presentan altos grados de cristalinidad. Por ejemplo: PBT, poliestireno cristal, polipropileno.

b) **Polímeros amorfos.**- Son todos aquellos que no presentan cristalinidad. Por ejemplo: policarbonato, ABS, polisulfonas, poliarilatos.

### 1.3.4 De acuerdo a su consumo

a) **Commodities.**- Presentan altos índices de consumo, fácil comercialización, procesamiento y equipo simples, altos volúmenes de producción, bajos precios. Entre ellos : polietileno, polipropileno, poliestireno y PVC.

b) **Versátiles.**- Presentan un consumo medio, poca tecnología, corta difusión de aplicación, participación de mercado definida, desarrollo técnico estancado, su competencia está en base al procesamiento. Entre ellos : ABS, SAN, acrílicos (PMMA) y resinas epóxicas.

c) De Ingeniería .- Presentan altos precios, bajos volúmenes de producción y venta, altos márgenes de utilidad, diversidad de formulaciones y grados, ventas en base a propiedades de la resina, procesamiento y equipo especializado. Entre ellos : nylon, policarbonato, PBT, PET.

d) Especialidades.- Presentan altos precios, escasos volúmenes de producción, procesamiento y equipo sofisticado, altos márgenes de utilidad, ventas con servicio técnico. Entre ellos : polisulfonas, polieteretercetona (PEEK), poliimida, poliariatos.

TABLA O.- Notación de diversos polímeros comerciales  
(Iniciales derivadas del Inglés)

---

ABS	=	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
EVA	=	Etilén-Vinil-Acetato
SAN	=	eStireno-Acrilonitrilo
HDPE	=	PoliEtileno de Alta Densidad
LDPE	=	PoliEtileno de Baja Densidad
PA6	=	PoliAmida 6
PAN	=	PoliAcrilonitrilo
PBT	=	Poli(ButilénTereftalato)
PET	=	Poli(EtilénTereftalato)
PEEK	=	Poli(EterEterCetona)
PPO	=	Poli(Oxido de Fenileno)
PPS	=	Poli(Sulfuro de Fenileno)
PMMA	=	Poli(MetilMetacrilato)
POM	=	Poli(OxiMetileno)
PP	=	Polipropileno
PS	=	Poliestireno
HIPS	=	PoliEstireno de Alto Impacto
PTFE	=	Poli(TetraFluoroEtileno)
PU	=	PoliUretano
PVA	=	Poli(Vinil-Acetato)
PVC	=	Poli(Cloruro de Vinilo)
BR	=	Hule Butadieno
CR	=	Hule Cloropreno
NR	=	Hule Natural
IR	=	Hule Isopreno
EPDM	=	Hule Etileno-Propileno-Dieno

---

## 1.4 PLASTICOS DE INGENIERIA

### 1.4.1 Antecedentes

El desarrollo de las resinas de ingeniería empezó con el trabajo de Carothers sobre los nylons en E.I. Du Pont durante los años 30's. Estos trabajos entraron en una etapa de investigación y desarrollo muy dinámica en las décadas de los 60's y 70's; en este período emergieron al mercado varios materiales poliméricos que ofrecían una versatilidad muy grande en cuanto a sus propiedades térmicas y mecánicas, todos ellos podían sustituir a materiales tradicionales como la madera, el vidrio, la cerámica, el acero, etc., en varias de sus aplicaciones, gracias a que mantenían su estabilidad dimensional y la mayoría de sus propiedades a temperaturas mayores de 100 ° C y menores de 0 ° C.

La disponibilidad de estos materiales hizo que su aplicación en mercados especiales como la electrónica, la aeronáutica y el automotriz creciera pronunciadamente, y a su vez muchas compañías vieron en este negocio rentabilidad en los proyectos de desarrollo, por lo cual gastaron cada vez más recursos en ellos, teniendo como efecto principal el disminuir el tiempo entre el desarrollo y la comercialización de cada uno de estos plásticos.

Actualmente, los plásticos de ingeniería forman un grupo de materiales con una relación de bajo volumen de producción/alto precio, muy diferente a la de los plásticos de gran volumen/bajo precio, incluso, esto ha permitido diferenciar a todos los materiales plásticos en aquellos de gran volumen, de ingeniería y plásticos especiales. En la Figura No.2 se muestra la ubicación de las diferentes resinas en función de su relación precio/volumen. Los precios son gobernados principalmente por los costos de las materias primas, por lo tanto los monómeros de los plásticos de ingeniería y de los

plásticos especiales son mucho más caros que los monómeros de las poliolefinas; no obstante, cuando un plástico de ingeniería se encuentra consolidado en su ciclo de vida, el alcanzar altos niveles de producción les permite aprovechar el efecto de la economía de escala para lograr una disminución en los costos de producción, lo que se refleja en una reducción de sus precios.

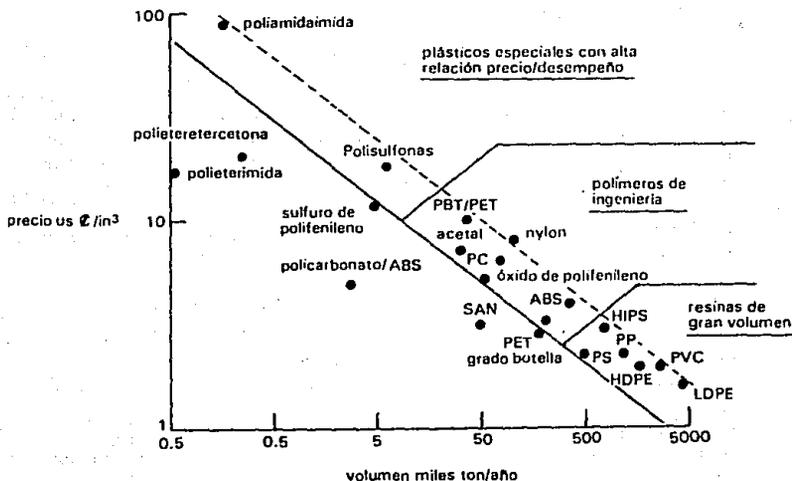


Figura No.2.-Relación precio/volumen de algunos plásticos comerciales

A pesar de que en los últimos 20 años se desarrollaron y comercializaron varios plásticos de

ingeniería, solo la polieterimida ha sido el único material comercializado en los 80's; lo cual no es sorprendente a la luz del alto riesgo asociado con la introducción de nuevos materiales, cuyo desarrollo cuesta millones de dólares y años de esfuerzo. Sin embargo ahora se están comercializando nuevas mezclas de plásticos de ingeniería, a menudo diseñados para aplicaciones específicas (taylor made) y para las cuales solo se requieren entre dos o cuatro años para su comercialización. Además, las inversiones en equipo y planta de manufactura son mínimas.

#### 1.4.2 Propiedades

##### a) **Propiedades físicas**

La morfología de los plásticos de ingeniería tiene un efecto determinante en sus propiedades físicas; en general, los polímeros cristalinos no transmiten la luz como los acetales, la mayoría de los nylons, la polieteretercetona, etc., en tanto que los polímeros amorfos si lo hacen. Otras propiedades afectadas por las características morfológicas son las siguientes :

Tabla I.- Propiedades Físicas de Plásticos de Ingeniería

Propiedad	Plástico cristalino	Plástico amorfo
transmisión de la luz	nada-baja	alta
lubricidad	alta	baja
estabilidad dimensional	alta	moderada
encogimiento al moldeo	alta	baja
resistencia a solvente	alta	baja

El grado de absorción de agua también afecta profundamente las propiedades físicas, de modo que los plásticos que absorben agua no pueden ser seleccionados para la manufactura de partes grandes, en donde se debe mantener la estabilidad dimensional.

### **b) Propiedades térmicas**

Todos los plásticos de ingeniería presentan excelentes propiedades térmicas, lo que permite aplicaciones en altas o muy bajas temperaturas, por ejemplo, los policarbonatos pueden usarse continuamente a 115 °C, 25 °C más que el acetal y 40 °C más que los nylons; presentan una temperatura de deflexión de calor generalmente alta y además, en los grados reforzados estas propiedades se mejoran en forma notable.

Sin embargo, la investigación y desarrollo que los fabricantes de estas resinas están realizando está enfocada a producir materiales con propiedades térmicas predecibles, adecuadas para el tipo de procesamiento. Si cada resina tiene sus parámetros particulares, es posible determinar cuando se puede optimizar la producción; en este sentido se están desarrollando plásticos con mejor temperatura de fluidez, ciclos de manufactura más cortos y grados con alta productividad.

### **c) Propiedades eléctricas y mecánicas**

Las propiedades eléctricas como resistencia dieléctrica, factores de disipación y resistividad volumétrica pueden cambiar con la temperatura y con la absorción de agua, las propiedades mecánicas también se ven afectadas con estos parámetros.

Los plásticos de ingeniería presentan propiedades mecánicas que los hacen ideales para la manufactura de partes pequeñas y muy complejas; ahí donde se requieren paredes delgadas y muy resistentes es imprescindible el uso de estos materiales. Por otro lado, se están desarrollando algunos plásticos que presentan propiedades eléctricas especiales como fotosensibilidad, conductividad eléctrica, piezo-eléctricidad, etc., todos ellos presentan un panorama halagueño para la industria eléctrica y electrónica en donde ya se están utilizando.

#### d) Resistencia quimica

Este tipo de propiedades está menos definida que las anteriores; los métodos de prueba incluyen inmersión en vapores o líquidos, tratamiento superficial, prueba a altas temperaturas, etc., pero la mayoría de las resistencias al ataque químico se evalúan midiendo las propiedades de los plásticos de ingeniería antes y después de las pruebas. Los agentes que afectan la resistencia química son : químicos orgánicos, ácidos y bases acuosas, sales, soluciones tampón, luz de varias longitudes de onda, etc. En muchos folletos comerciales acerca de plásticos de ingeniería la resistencia química se indica como excelente, buena, regular o pobre y aunque el método de prueba se describe, las interpretaciones pueden ser muy amplias.

Varias resinas de ingeniería contienen moléculas aromáticas que absorben luz visible y ultravioleta, particularmente entre 2,500 y 3,000 nm de longitud de onda, de modo que la susceptibilidad a factores fotoquímicos es importante para aplicaciones en la construcción o uso a la intemperie.

### 1.5 POLICARBONATO

#### 1.5.1 Generalidades

Los policarbonatos son una clase especial de poliésteres, resultantes de la reacción entre los derivados del ácido carbónico con dioles aromáticos. Estos productos presentan altos niveles de resistencia al impacto y estabilidad dimensional, además de buenas propiedades eléctricas. Las resinas sin pigmentar están disponibles en grados de gran claridad óptica, lo que permite su utilización en vidrios especiales de alta resistencia, aunque tienen menor resistencia abrasiva que el vidrio y su resistencia a algunos solventes aromáticos y clorados también es baja.

El policarbonato más común es el que se obtiene a partir de la reacción entre el bisfenol A y el fósgeno. Su procesamiento a productos finales se efectúa principalmente mediante moldeo por inyección y soplado, aunque también pueden usarse otros tipos de procesamiento como extrusión (para fabricar hojas de policarbonato) y calandreo.

### 1.5.2 Obtención

Existen dos rutas tecnológicas para producir las resinas policarbonato :

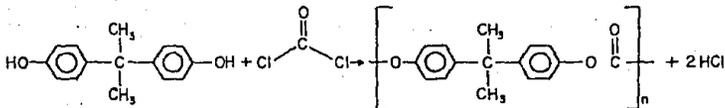
- Ruta de fosgenación directa
- Ruta de transesterificación

En el primer caso el polímero se obtiene a partir de la reacción entre el bisfenol A y el fósgeno como primera etapa, y una policondensación en una etapa posterior. En el caso de la segunda ruta, la reacción principal consiste en la transesterificación de un compuesto intermedio.

#### a) **Fosgenación directa**

Existen dos métodos para la fosgenación directa de bisfenol A, la fosgenación en solución y la fosgenación interfacial. Esta última es la que se usa comercialmente, ya que la fosgenación en solución, al tener costos asociados más altos, ha caído en desuso.

La reacción básica de esta ruta es la siguiente:



Bisfenol A	Fósgeno	Policarbonato	Ac.clorhidrico
P.M. 228	P.M. 99	P.M. 12,000-	P.M. 36.5
		50,000	

En la polimerización se ha utilizado en forma casi exclusiva el bisfenol A como monómero debido a su disponibilidad y a las propiedades finales del polímero resultante. Otros comonómeros se han utilizado para lograr características especiales; por ejemplo, el bisfenol A bromado se ha utilizado para producir grados retardantes de flama; el ácido tereftálico ha sido usado recientemente como un monómero que mejora su resistencia al desgaste y a la temperatura.

La ruta de fosgenación directa interfacial se utiliza por las compañías Mobay, General Electric, y Dow en Estados Unidos; por Bayer, General Electric y Termi en Europa y por Mitsubishi Chemical Industries y Teijin Chemicals en Japón.

Dentro del proceso interfacial se pueden distinguir dos tipos de proceso. En el primer tipo, el bisfenol A (BPA) reacciona completamente con el fósgeno en una primera etapa, para formar un oligómero de carbonato o prepolímero, seguido de una etapa de policondensación. El segundo proceso se realiza en dos pasos; en el primero el 70-80% del BPA reacciona con el fósgeno formándose un prepolímero, el cual se separa de la solución acuosa y se carga a un reactor de policondensación.

Los solventes más utilizados son el cloruro de metileno, clorobenceno, o una mezcla de ambos. Para disolver el BPA se utiliza una solución acuosa caústica. La reacción se efectúa en un exceso de sosa para mantener el pH = 11-13. En el control del peso molecular del oligómero que se forma en la primera etapa se utiliza frecuentemente el paraterbutilfenol o el fenol. El catalizador más usado es la trimetilamina en concentraciones menores al 0.5 % en peso (con respecto al BPA).

El proceso interfacial se puede realizar tanto en forma intermitente, como en forma continua. El proceso continuo produce policarbonato con una mejor distribución de peso molecular.

La solución del polímero después de la policondensación se lava eficientemente con ácido diluido para neutralizar el material cáustico residual y el catalizador, y con agua desionizada para remover algunos electrolitos remanentes. Algunas ocasiones se sugiere un lavado adicional con agua desionizada para eliminar el BPA que quedó sin reaccionar. En la práctica, generalmente después de cada lavado se forma una mezcla en emulsión de la que es difícil separar las fases acuosa y orgánica; el agregar surfactantes (agentes superficiales) o una solución saturada de cloruro de sodio facilita la separación. Una forma alternativa que también ha reportado resultados satisfactorios, es usar un lecho empacado con capas de vidrio, polipropileno, nylon y teflón.

Por lo que a la recuperación de polímero se refiere, se han usado tanto la precipitación como la evaporación, en forma comercial. En el método de precipitación la solución purificada del polímero se mezcla con un antisolvente o un no solvente como el n-heptano, n-hexano o metanol, en un rango que va de 1:3 a 1:6 (de solución a antisolvente), finalmente los solventes separados se recuperan por destilación.

En la recuperación por evaporación la solución de polímero se concentra inicialmente de 7-10% hasta 15-30% de donde se pasa a un aparato que tiene una zona de evaporación y una zona de pulverización.

En la Figura No.3 se presenta un proceso específico para obtener policarbonato mediante el proceso interfacial intermitente. Este proceso utiliza una precipitación como método de separación, así también incluye el equipo necesario para producir diferentes grados comerciales ( reforzados con fibra de vidrio, retardantes a la flama y otros aditivos).

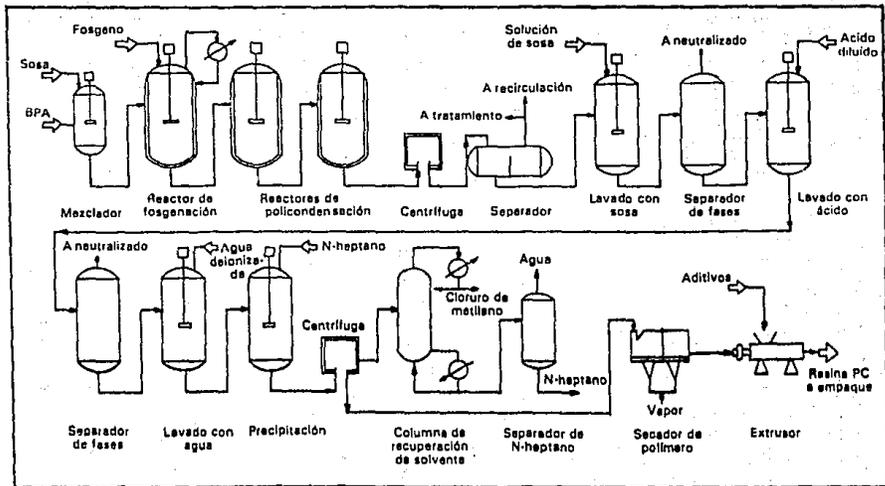


Figura No. 3.- Producción de policarbonato vía fosgenación directa

## b) Transesterificación

Esta ruta de obtención, también se conoce como proceso en fundido. Convencionalmente el polímero se produce transesterificando difenil carbonato con bisfenol A en presencia de un catalizador como la sal de sodio del propio bisfenol A. En una primera etapa se forma el monofenil carbonato de bisfenol A el cual reacciona para producir oligómeros con grupos terminales fenoxi e hidroxilo, los oligómeros se policondensan para dar el policarbonato.

Durante la polimerización, la temperatura se mantiene arriba del punto de fusión de la mezcla (de ahí que se denomine al proceso "en fundido"), iniciando a 150°C, dicha temperatura se incrementa hasta 300°C, inversamente, la presión se disminuye también paulatinamente de 760 mm Hg a menos de 1 mm Hg en la etapa final de la polimerización.

El proceso fundido generalmente requiere menos inversión que el proceso interfacial debido a que no se usa solvente en la transesterificación.

La reacción de transesterificación se caracteriza por requerir altas temperaturas de reacción y altos vacíos, (temperaturas de 50 °C a 300 °C y presiones de 760 mm Hg a 1 mm Hg), los catalizadores usados son metilato de sodio, acetato de calcio, bisfenolato de sodio, sales alcalinas de ácido benzoico o ácido iminocarboxílico. En la Figura No.4 se muestra un diagrama de flujo de este proceso.

### 1.5.3. Propiedades

El policarbonato tiene en general una alta ductibilidad (al esfuerzo de impacto), amplios límites de temperatura de uso, alta rigidez, buena estabilidad dimensional, alta resistencia al rasgado, buenas propiedades eléctricas y baja absorción de agua.

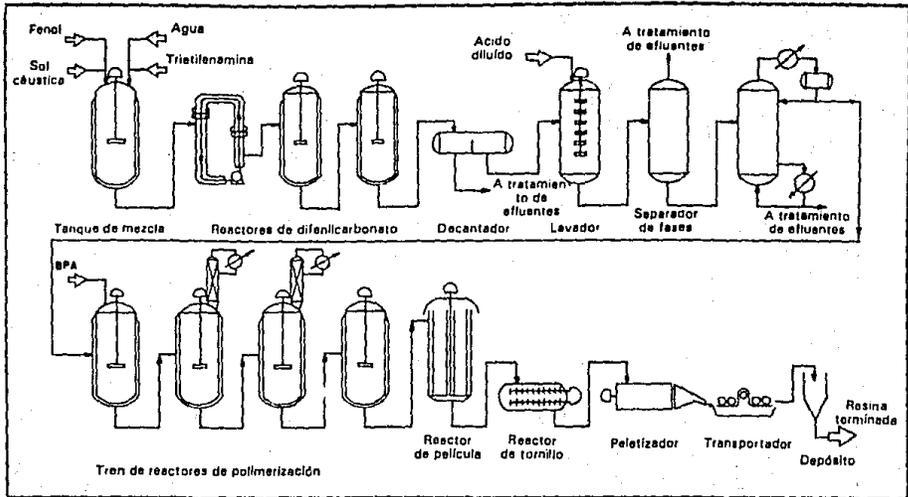


Figura No. 4.- Producción de policarbonato vía transesterificación

En muchos casos todas las propiedades se combinan con la gran transparencia del material ( se parece al vidrio ) o alternativamente, como un rango completo de colores opacos, translúcidos, transparentes o de efectos especiales.

Este material posee una buena resistencia a las manchas y se tienen grados aceptados por la FDA , para estar en contacto con alimentos y que cumplen tambien las normas de la industria biomédica de Estados Unidos.

En la siguiente tabla se resumen las propiedades del policarbonato.

Tabla II.- Propiedades del policarbonato derivado de bisfenol A moldeado por inyección

PROPIEDADES	VALOR	PRUEBA ASTM
<b>Físicas</b>		
Densidad, gr/cm <sup>3</sup>	1.200	D 792
% Absorción en 24 hrs. mm/mm	0.15	D 570
% de Agua a equilibrio	0.35	
% de Transmisión de luz	86 - 89	D 1003
% de Bruma	1 - 2	D 1003
Indice de refracción	1.586	
<b>Térmicas</b>		
Temperatura de deflexión, °C		D 648
a 18.56 kg/cm <sup>2</sup>	132	
a 4.64 kg/cm <sup>2</sup>	138	
Capacidad calorífica KJ/KG °C	1.26	C 351
Expansión térmica lineal por °C.	6.75 x 10 <sup>5</sup>	D 696
Temperatura de uso continuo, °C	121	C 177
Flamabilidad, m m.	< 25	D 635
Estándar U.L. 3.18 m m de espesor	94 V-2	U.L. 94
1.5 m m de espesor	94 V-2	U.L. 94
% de Indice de oxígeno	25	D 2863
Conductividad térmica W/(m-k)	0.195	C 177

Tabla II.- Propiedades del policarbonato  
derivado de bisfenol A moldeado por inyección  
(Continuación)

PROPIEDADES	VALOR	PRUEBA ASTM
<b>Eléctricas</b>		
Resistencia eléctrica, mV/m(380V/min)	15	D 149
Constante dieléctrica		D 150
a 60 Hz	3.17	
a 296 Hz	2.96	
Factor de poder		D 150
a 60 Hz	0.0009	
a 1000 Hz	0.010	
Resistividad volumétrica, cm.	$8 \times 10^{16}$	D 257
<b>Mecánicas</b>		
Resistencia a la tensión, kg/cm <sup>2</sup>		D 638
al cede	633	
a la ruptura	677	
% Elongación		D 638
al cede	6 - 8	
a la ruptura	11	
Módulo en tensión, kg/cm <sup>2</sup>	24.329	D 638
Resistencia a la flexión, kg/cm <sup>2</sup>	949	D 790
Módulo en flexión, kg/cm <sup>2</sup>	23.860	D 790
Resistencia a la compresión, kg/cm <sup>2</sup>	879	D 695
Impacto Izod, J/m		D 256
ranurado	860	
sin ranurar	no falla	

### a) Propiedades mecánicas

Los policarbonatos aromáticos son plásticos tenaces, rígidos y relativamente duros, que conservan estas características en un amplio rango de temperaturas.

Los policarbonatos derivados del bisfenol A se vuelven significativamente frágiles a  $-100^{\circ}\text{C}$  y generalmente conservan sus cualidades a  $120^{\circ}\text{C}$ . La influencia del medio ambiente externo y los métodos de preparación en las propiedades mecánicas se han estudiado en muchos laboratorios. Para tal propósito han sido preparados especímenes de prueba por moldeo por inyección, extrusión o colado, particularmente en forma de películas. Las características de las fibras de policarbonatos han sido materia de estudios más recientes.

Las propiedades mecánicas de los policarbonatos aromáticos dependen de su peso molecular. Los productos con un peso molecular promedio (MW) menor de 10,000 no muestran peculiaridades de formación de película. Los compuestos de peso molecular entre 10,000 y 18,000 tienen valores moderados en sus propiedades mecánicas. Arriba de 18,000 se observa que tienen un comportamiento a la tensión y al impacto excelentes. Al aumentar el peso molecular a más de 25,000 no se tiene un mejoramiento sustancial en las propiedades mecánicas.

Estos materiales muestran un comportamiento reversible en su extensión lineal, que llega hasta valores de esfuerzos altos, lo cual significa que la estabilidad dimensional del policarbonato es muy buena.

Se han llevado a cabo también experimentos de balística con placas, los cuales confirman el comportamiento extraordinariamente bueno del policarbonato.

Las películas de policarbonato pueden ser orientadas y cristalizadas por tratamiento mecánico, que consiste en su estiramiento. El esfuerzo de tensión se

incrementa significativamente en la dirección del estrechamiento del material. Al mismo tiempo se aumenta la resistencia térmica de la película.

#### b) Propiedades eléctricas

Estos productos presentan propiedades eléctricas muy buenas, por lo que son de importancia en aplicaciones de esta área. Por sus cualidades, los policarbonatos obtenidos a partir del bisfenol A son especialmente útiles como aislantes y dieléctricos. También los policarbonatos derivados de otros compuestos del tipo del bisfenol A presentan esta estructura.

#### c) Propiedades térmicas

En la siguiente tabla se exponen las propiedades térmicas del policarbonato.

Tabla III.- Propiedades térmicas del policarbonato

---

Temperatura de fusión °C	220-230
Temperatura de deflexión :	
Martens °C	115-127
Vicat °C	164-166
Temperatura de servicio	
máxima °C	135
Temperatura de fragilidad °C	< 100

---

#### d) Resistencia química

Hay algunos líquidos orgánicos, así como sus vapores, capaces de "hinchar" el policarbonato de bisfenol A, lo cual en ocasiones da como resultado el estrellamiento, bajo condiciones extremas. Este policarbonato es estable en presencia de soluciones acuosas de ácidos orgánicos e inorgánicos, sales, oxidantes, y álcalis débiles. Sin embargo, la acetona lo "hincha" y altera sus propiedades.

Las bases organofílicas como el hidróxido de amonio y las aminas, favorecen el ataque del material, así como las bases acuosas fuertes. Cuando el componente bisfenólico tiene sustituyentes como metilo, metoxi, cloro o bromo, en la posición orto, se tienen compuestos más estables.

Este plástico posee una buena resistencia para aplicaciones en que tenga que estar en contacto con soluciones de jabón, blanqueadores, jugos de frutas y bebidas alcohólicas, grasas animales y vegetales, aceites y otros alimentos.

La absorción de agua por estos materiales es relativamente baja, por el carácter no polar de los polímeros. Su magnitud real depende de la constitución del policarbonato y su cristalinidad. El nivel máximo de absorción de líquido es 0.36 % en agua y 0.2 % en aire, con una humedad relativa del 60 %. Las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del material no son afectadas esencialmente por la pequeña absorción de agua.

El policarbonato de bisfenol A es estable al agua hasta los 60 °C. Si se aumenta esta temperatura comienza la degradación del material, por lo que no es factible usar este plástico para aplicaciones como tuberías, en que se estuviera en contacto con agua caliente. Sin embargo, el material es capaz de soportar exposiciones relativamente cortas al agua caliente o vapor sobrecalentado. Un ejemplo de esto es el secado de los platos de este material, que se han sujeto hasta 5,000 ciclos de lavado con agua hirviendo, sin evidencia de daño.

#### e) Propiedades fisiológicas

Los artículos moldeados por policarbonato de bisfenol A no tienen olor ni sabor. No sufren alteraciones por extracción de alguna sustancia cuando se les trata con agua, alcohol o aceite.

Los alimentos como la leche, crema, grasa, café, té, bebidas alcohólicas o jugos de frutas no sufren

cambios en olor ni sabor en contacto con el policarbonato.

Los policarbonatos de bisfenol A están permitidos para estar en contacto con alimentos de todo tipo, de acuerdo con las normas de salud tanto en los Estados Unidos como en la República Federal Alemana.

#### 1.5.4 Usos y aplicaciones

Una de las industrias en las que este termoplástico ha logrado mayor aplicación es la automotriz, que comprenden desde luces traseras y laterales, estructuras de micas ("calaveras") donde el material se refuerza con un 10% de fibra de vidrio, hasta paneles de instrumentos y componentes relacionados. Algunos otros usos son los detalles decorativos en el cuerpo de los autos.

Otros modos de utilizar estos productos en la transportación incluyen los cuerpos de semáforos, donde se colocan los focos y lentes, de señales de navegación e indicaciones para ferrocarril.

Los usos en los que estos materiales se encuentran en contacto con alimentos incluyen botellas de leche retornables, recipientes contenedores de agua, para enfriadores de agua usados en la oficina y el hogar, trastos para hornos de microondas y otros aparatos, así como artículos de uso doméstico no eléctricos, entre los que están: platos para helado, trastos y recipientes para guardar alimentos.

El policarbonato se utiliza cada vez más en aplicaciones médicas, ejemplo de lo cual es el empaque de diferentes objetos, para distintos propósitos. Con estos materiales puede llevarse a cabo la esterilización de las diversas piezas por cualquiera de los procedimientos tradicionales. También se emplea en componentes de estuches para uso intravenoso y en equipo de procesamiento de sangre, como son los componentes centrifugos y unidades de oxigenación de sangre.

Los campos de aplicación tradicionales de estos materiales han sido los de las industrias eléctrica, electrónica, de artículos de consumo y las comunicaciones.

Los nuevos sistemas de conectores para teléfono modular y otras partes son de estos materiales. Asimismo, los cuerpos de muchas herramientas e instrumentos de mano son de policarbonato.

Los componentes internos en las unidades de televisión son un campo en crecimiento, para los grados de este material que tienen retardantes a la flama.

Algunas otras aplicaciones recientes incluyen equipos y accesorios en las industrias marina y naval, componentes para equipo de manejo de materiales como rodamientos, cintas transportadoras, componentes de equipo agrícola como partes de las cabinas de tractores, cascos de seguridad y guardas para las industrias de proceso y minera.

En la industria de la construcción se incluyen usos en ventanas transparentes, protecciones, cubiertas, como aislante térmico, sin perder sus características de transparencia a la luz solar y en colectores solares.

También se incluyen aplicaciones como son las tapas o cubiertas de discos de procesamiento de datos, componentes y ventanas para vehículos de transporte de uso masivo.

Por sus propiedades mecánicas características estos materiales son usados también en la manufactura de los vidrios anti-balas para automóviles, camiones y vehículos blindados, puesto que reúne una ligereza notable y una resistencia al impacto única.

Se pueden emplear técnicas de coextrusión para añadir a las placas de policarbonato diferentes materiales de acabado, ya sea para fines decorativos o protectores.

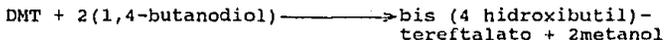
## 1.6 POLIBUTILENTEREFTALATO

### 1.6.1 Generalidades

El Poli(butilentereftalato) o PBT es un polímero cristalino formado por la policondensación del 1,4 butanodiol y el dimetiltereftalato. Las propiedades del PBT lo convierten un material de ingeniería para aplicaciones finales exigentes en el mercado eléctrico-electrónico, automotriz y electrodoméstico y ha sido especialmente útil reemplazando metales y termofijos debido a las propiedades que ofrece : Excelente estabilidad dimensional, baja absorción de humedad, alta resistencia al calor, resistencia dieléctrica superior, auto-lubricidad y alta resistencia química.

### 1.6.2 Obtención

El PBT se produce mediante la reacción de intercambio de éster (transesterificación), entre el 1,4 butanodiol y el dimetil tereftalato, seguida de una polimerización a alta temperatura y vacío, con la remoción del exceso de butanodiol, hasta que el peso molecular sea el deseado.



El 1,4 butanodiol se convierte en tetrahidrofurano, principal subproducto, lo que constituye la principal diferencia con respecto al proceso de obtención del PET, mediante la reacción :



Butanodiol

Tetrahidrofurano

Aguo

La ruta alternativa utiliza ácido tereftálico (TPA), pero esta no se usa comercialmente.

Los catalizadores utilizados en la ruta del DMT son compuestos de titanio como el terbutil titanio y algunos tetra alquil titanatos, tetraoctil titanato, etc. Por otro lado, los utilizados en la ruta del TPA son sales del ácido de fluorotitanio y metales alcalinotérreos como el sodio y el potasio o bien, compuestos orgánicos como dilauratos de butilo. Cuando se utiliza la primera ruta, las pérdidas del butanodiol son menores.

La producción de PBT se puede dividir en dos etapas: transesterificación y policondensación. La primera se efectúa, a presiones cercanas a la atmosférica o menores y temperaturas de entre 150° y 200 °C, en presencia de un catalizador de titanio durante 1-3 horas. La segunda etapa puede a su vez dividirse en dos pasos : prepolicondensación y policondensación, también en presencia de un catalizador de titanio, aumentando gradualmente la temperatura y disminuyendo la presión. La operación puede realizarse tanto en forma continua como en forma intermitente, la comparación entre ambas formas de trabajo muestran que las características del polímero obtenido son similares y los costos en ambos procesos son comparables.

En la Figura No.5 se muestra el diagrama de flujo para la obtención de PBT.

### 1.6.3 Propiedades

Las resinas PBT exhiben buena resistencia a la tensión, tenacidad, baja absorción de agua, buena resistencia química y buenas propiedades eléctricas y de fricción; sin embargo, para las aplicaciones que requieren resistencia a temperaturas elevadas, se necesita un reforzamiento con fibra. Cerca de 80-85% del PBT vendido contiene entre 7 y 30% de reforzamiento de fibra de vidrio y/o mineral, lo que ocasiona una mejora en sus propiedades mecánicas. El reforzamiento logra además, una disminución en el precio de la resina por

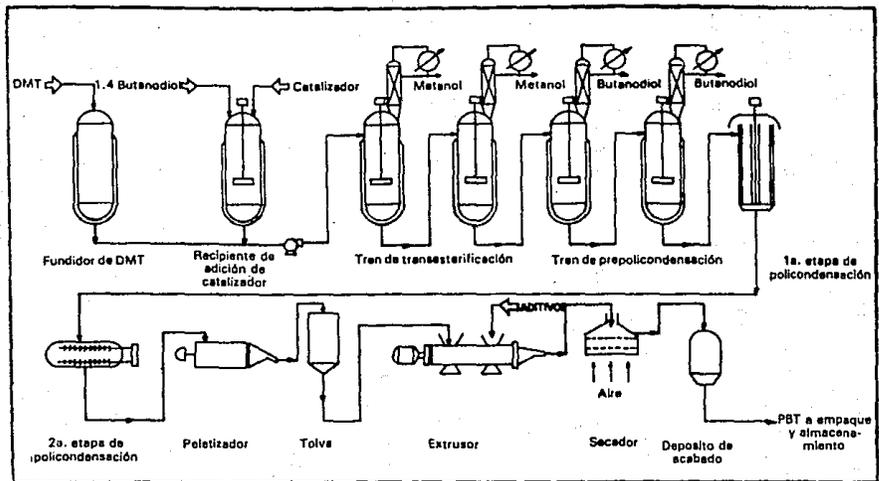


Figura No. 5.- Producción de PBT a partir de DMT y butanodiol.

pulgada cúbica, lo que permite hacerla competitiva con otras resinas de ingeniería como son las acetales, nylon y policarbonato.

En la siguiente tabla se resumen las propiedades del PBT.

Tabla IV.- Propiedades del PBT

PROPIEDADES	(% DE FIBRA DE VIDRIO)		
	0	15	30
<b>Generales</b>			
Densidad específica	1.31	1.41	1.53
% de Absorción de agua (23°C)			
después de 24 hrs.	0.80	0.07	0.06
al equilibrio	0.34	0.30	0.26
% de Merma al moldearse	2.0	8.8	0.6
Dureza Rockwell	R 117/M 68	R 118	R118/M
Coefficiente de fricción			
contra sí mismo	0.17	0.22	0.15
contra metales	0.13	0.24	0.19
<b>Resistencia y Dureza a 23°C</b>			
Resistencia en tensión, kg/cm <sup>2</sup>	0.53	9.2	1.19
% Elongación en tensión	300	5	4
Módulo en flexión, kg/cm <sup>2</sup>	0.84	1.4	1.96
Resistencia a compresión, kg/cm <sup>2</sup>	0.92	1.05	1.26
Resistencia al corte kg/cm <sup>2</sup>	0.54	0.56	0.62
<b>Tenacidad</b>			
Impacto Izod j/m			
ranurado a 23°C	53	59	96
a - 40°C	37	53	85
sin ranurar a 23°C	sin ruptura	530	800
a - 40°C	sin ruptura	480	747

Tabla IV.- Propiedades del PBT  
(Continuación)

PROPIEDADES	(% DE FIBRA DE VIDRIO)		
	0	15	30
<b>Térmicas/Flamabilidad</b>			
Temperatura de deflexión, °C			
a 4.7 kg/cm <sup>2</sup>	155	210	216
a 18 gk/cm <sup>2</sup>	55	191	210
Coefficiente de expansión lineal			
térmica X 10 <sup>-5</sup> /°C	12.8	4.5	2.5
Conductividad térmica, W/(K)	0.16	---	0.21
Indice de temperatura UL, °C			
eléctrico y mecánico con impacto	120	130	140
mecánico sin impacto	140	140	140
Indice de oxígeno %	20.6	18.5	18.2
Resistencia química	<b>excelente</b>	<b>excelente</b>	<b>excelente</b>
<b>Eléctricas</b>			
Resistencia al arco, S	184	129	146
Resistencia volumétrica, cm X 10 <sup>6</sup>	4.0	3.3	3.2
Resistencia dieléctrica			
(corto tiempo 1.6 mm) KV/mm	23.2	23.2	24.8
Constante dieléctrica			
a 100 Hz.	3.3	3.6	3.8
a 10 <sup>6</sup> Hz.	3.1	3.4	3.7
Factor de disipación			
a 100 Hz.	0.002	0.002	0.002
a 10 <sup>6</sup> Hz.	0.02	0.02	0.02

#### a) Propiedades mecánicas

Los grados sin reforzar muestran resistencias a la tensión de 7,500 psi y resistencias a la flexión de 12,000 psi, que son equivalentes a las de otros termoplásticos de ingeniería cristalinos. Con módulos de flexión de 340,000 psi resultan apropiados para aplicaciones que requieren rigidez moderada. Demuestran una resistencia muy pobre al impacto, soportando 30 lb-pie en la prueba de impacto Gardner. Los especímenes sometidos a la prueba de impacto Izod sin ranura no muestran ruptura sobre un amplio intervalo de temperaturas. Si bien estas pruebas demuestran buena resistencia al impacto, el PBT es sensible a la ranura, mostrando un impacto Izod ranurado bajo (1 lb-pie/pulg), por lo cual, en el diseño de piezas debe tenerse cuidado especial redondeando todos los vértices y aristas para asegurar un comportamiento óptimo.

#### b) Estabilidad dimensional

La combinación de alta temperatura de distorsión al calor, excelente resistencia química y baja absorción de agua hacen que el PBT ofrezca estabilidad dimensional a largo plazo, única entre los polímeros cristalinos, así como baja deformación bajo carga.

La características de fluencia del PBT muestran baja deformación bajo carga, a temperaturas elevadas y por largos periodos de tiempo. Esta estabilidad, la baja cristalización después del moldeo y su baja absorción de agua hacen del PBT un candidato lógico para reemplazo de metales fundidos.

#### c) Auto-lubricidad

La superficie lisa de las piezas moldeadas de PBT las hacen apropiadas en aplicaciones en superficies de cojinetes de carga. Las piezas moldeadas en PBT son silenciosas en levas, rodamientos, cojinetes, engranes y bujes.

Las resinas PBT tienen muy bajos coeficientes de fricción estáticos y dinámicos contra metal. También poseen bajos coeficientes de fricción contra si mismos, lo que permite fabricar trenes de engranes de un solo grado de PBT.

Las resinas de PBT exhiben superficies relativamente duras con valores Rockwell de R-117.

#### **d) Propiedades Térmicas**

Las resinas de PBT muestran excelente resistencia térmica. Las temperaturas de deformación bajo carga, varían desde 154 °C a 66 psi en grados sin reforzar, hasta 215 °C a 66 psi en grados reforzados con fibra de vidrio.

La temperatura de uso continuo para las resinas de PBT varía de 120° a 140 °C para todas las propiedades eléctricas y mecánicas.

#### **e) Resistencia química**

En general, las resinas de PBT tienen excelente resistencia a una amplia variedad de agentes químicos incluyendo hidrocarburos alifáticos, gasolina, aceites y grasas, alcoholes, ácidos y bases diluidas, detergentes y a la mayoría de soluciones acuosas de sales.

#### **f) Absorción de humedad**

Las resinas de PBT sobresalen por sus características de baja absorción de humedad, resistiendo ambientes húmedos sin cambios en propiedades o dimensiones originales de moldeado. En el equilibrio, las resinas de PBT absorben menos de 0.4% de humedad bajo condiciones normales. A 66 °C, el contenido de humedad en el equilibrio es menor de 0.7%.

#### **g) Estabilidad hidrolítica**

Las resinas de PBT exhiben una pérdida muy pequeña de resistencia a la tensión, después de inmersión continua en agua a temperaturas hasta de 65 °C. Puede resistir mayores temperaturas en forma intermitente, pero no se recomiendan en uso continuo. No se recomienda para exposiciones al vapor de agua.

#### **h) Propiedades eléctricas**

Las resinas de PBT tienen excelentes propiedades eléctricas. Comparado con la mayoría de los materiales termoplásticos de ingeniería, el PBT exhibe mayor resistencia dieléctrica y de aislamiento, resistencia superior al arco, constante dieléctrica consistente y bajo factor de disipación.

Debido a su resistencia a los solventes, los componentes electrónicos moldeados en PBT pueden ser fácilmente desengrasados usando alcoholes o freones.

Debido a su muy baja absorción de agua, las resinas de PBT mantienen sus propiedades eléctricas aun bajo condiciones de humedad.

#### **1.6.4 Usos y aplicaciones**

Esta resina se dirige a tres sectores del mercado: automotriz, enseres domésticos, plomería y cerrajería.

##### **a) Automotriz**

El PBT alguna vez se usó en partes exteriores grandes, pero su aceptación fue limitada debido a que presentaba deformación. Ahora se puede disponer de un grado de PBT reforzado con mineral que presenta una deformación lenta.

Los usos más comunes del PBT son el reemplazo de partes moldeadas de metal y termopartes para aplicaciones

debajo de la cubierta del motor, como son tapas del distribuidor, rotores, deflectores del ventilador, extensiones deflectoras, bobinas de ignición, partes de transmisiones eléctricas y válvulas de vacío. Todas estas aplicaciones se deben a sus propiedades de rigidez, dureza, tenacidad (en amplios rangos de temperatura), aunado a su resistencia a solventes, humedad y gasolina.

Se usa en pequeñas cantidades en aplicaciones eléctricas en autos; en conectores moldeados para cables, cajas de fusibles y terminales, puentes del rectificador y parabrisas. Las aplicaciones mecánicas incluyen tapas del tren de engranes, interruptores del limpia-brisas, partes del sistema de freno y cerrajería de puertas y ventanas. Los empleos en exteriores incluyen extensiones de salpicaderas y paneles, su uso en defensas se ha incrementado a últimas fechas.

#### **b) Enseres domésticos**

En esta área, las aplicaciones de las resinas de PBT han reemplazado a las resinas termofijas (fenólicas). Las aplicaciones típicas incluyen asas, bases y armaduras de aparatos de mediano y pequeño tamaño tales como tostadores, hornos de convección, freidores, tenazas eléctricas, sartenes eléctricos y planchas. Otras aplicaciones incluyen secadoras de pelo y cuchillas de procesado de comida.

#### **c) Plomería y cerrajería**

En el área de plomería y cerrajería, las resinas PBT tienen un volumen pequeño de aplicaciones. Debido a sus características, las aplicaciones típicas son armaduras de bombas, componentes de albercas, soportes, broches, partes de herramientas, cerraduras de puertas, válvulas de irrigación, cámaras de medidores de agua y rociadores mecánicos. También puede usarse en aplicaciones donde se maneje agua fría; sin embargo no se recomienda su uso con agua a temperaturas mayores a 52 °C.

## 2.- COMPUESTOS MODIFICADORES

### 2.1 INTRODUCCION

Actualmente, la obtención de productos termoplásticos con elevada resistencia al impacto y buenas propiedades mecánicas, se basa en un concepto muy simple, como lo es la combinación de varios materiales con propiedades diferentes pero complementarias, de tal manera que el producto resultante sea un material con propiedades balanceadas.

Como regla general, los compuestos poliméricos modificadores de alto peso molecular, ya sea en solución, estado fundido o estado sólido, son limitadamente compatibles con otros polímeros; por lo que no pueden mezclarse en forma homogénea para lograr una buena dispersión molecular. De aquí que, los sistemas multicomponentes no sean mezclas verdaderas, sino sistemas heterogéneos que presentan separación de fases, cuyas propiedades están determinadas por la composición química, la estructura molecular de los componentes individuales, y la morfología o arreglo espacial de las fases.

El hecho de que, los sistemas multicomponentes presenten estructuras constituidas por varias fases, es el resultado de la incompatibilidad de la fase polimérica con la fase elastomérica y constituye una característica morfológica esencial de los polímeros con buena resistencia al impacto.

La resistencia al impacto se considera una propiedad crítica en el amplio espectro de propiedades que ofrecen los termoplásticos. Por ejemplo, la resistencia al impacto a bajas temperaturas del PVC (Cloruro de polivinilo), poliestireno, policarbonato y polipropileno no es suficiente para algunas aplicaciones. Sin embargo, la resistencia al impacto de muchos termoplásticos puede mejorarse considerablemente, al formularlos con ciertos compuestos poliméricos de alto peso molecular; los cuales funcionan como modificadores de esta propiedad. En estas condiciones, la resistencia al impacto del material modificado depende de dos factores :

10.- La cantidad de modificador agregado

20.- Condiciones de procesamiento

Existen varios métodos para la caracterización de los compuestos poliméricos con resistencia al impacto. Pruebas de impacto tales como Impacto Izod, Impacto Dardo, Impacto Charpy, Impacto Gardner; son las más comunes. Otro método importante es la determinación de propiedades mecánicas en tensión, flexión y fatiga. Igualmente importantes se consideran las propiedades mecánico-elásticas; como el módulo de corte y el factor de abatimiento mecánico a una frecuencia constante (por ejemplo, 100 Hz), que se determinan en función de la temperatura y que proveen información sobre la estructura del material. La estructura de deformación bajo carga (HDT) es otra propiedad que también se afecta con la adición de compuestos modificadores, así como la temperatura de reblandecimiento Vicat, por lo que ambas pruebas también se incluyen en la caracterización del material.

El uso de estos compuestos poliméricos constituye en la actualidad la práctica más común para modificar no solo la resistencia al impacto, sino también otras propiedades del material. De aquí que, el término "modificador", como se mencionó anteriormente, sea un término conceptualmente vago.

## 2.2 CONSIDERACIONES TEORICAS

Cuando una pieza moldeada de material termoplástico modificado se somete a una fuerza de choque o de impacto, la energía mecánica que se transmite se absorbe primeramente por la matriz polimérica (fase "dura"). Para evitar la fractura de la pieza, la energía debe transferirse inmediatamente a la fase elastomérica que se encuentra dispersa en la matriz. Si esto no sucede, se presenta la fractura de la pieza, como consecuencia de una localización puntual poco favorable del esfuerzo. En la siguiente Figura No.6 se muestra una descripción simplificada de este comportamiento.

Los mecanismos exactos sobre la acción del compuesto modificador ante la fractura, son aún materia de discusión,

por lo que la hipótesis anterior puede no ser la correcta. Lo que si se conoce a ciencia cierta de estos materiales es que deben ser insolubles en la matriz polimérica, quizás a consecuencia de la incompatibilidad entre ambos, pero al mismo tiempo, la adhesión entre las fases debe ser muy buena, a fin de permitir una adecuada transferencia de esfuerzos de choque. Una vez que se cumplen estos criterios; la extensión de la modificación de impacto y otras propiedades (mecánicas, dinámico-elásticas y térmicas), dependen de las propiedades y el tipo de modificador que se utilice.

Existen diferentes tipos de modificadores de impacto. La selección de cada uno de ellos dependerá del polímero que se quiera modificar, aunque en ocasiones es necesario hacer un correcto balance de las propiedades que se requieren en base a la aplicación a la que se destinará el material.

Los modificadores recomendados para plásticos de ingeniería, específicamente policarbonato y PBT son los del tipo acrílico (elastómeros acrílicos) y MBS.

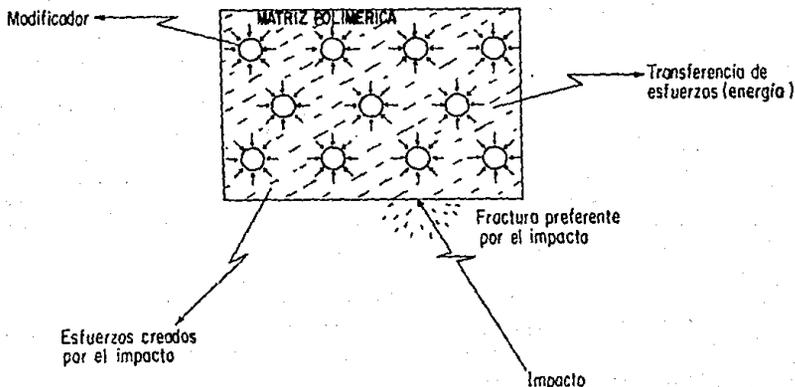


Figura No.6.- Transferencia de esfuerzos a la fase elastomérica

## 2.3 MODIFICADORES MBS

Los modificadores metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS) fueron desarrollados en los años 50's y se introdujeron en el mercado como grados especialmente diseñados para PVC rígido. Sin embargo, la reciente contracción del mercado del PVC grado botella, debido a la introducción de nuevas técnicas de soplado así como nuevos materiales para esta aplicación, han obligado a los grandes productores de estos modificadores a rediseñarlos y dirigirlos hacia otras aplicaciones. Así pues, la relativamente reciente (1988) aparición en el mercado de nuevos grados de modificadores MBS no es casual, ya que obedece a una nueva estrategia para hacer que estos materiales permanezcan en el mercado.

El MBS es un terpolímero termoplástico injertado, producto de la polimerización de metilmetacrilato (MMA) o mezclas de MMA con otros monómeros en presencia de polibutadieno o hule polibutadieno-estireno.

La tecnología para la manufactura de este material se considera básicamente una extensión de la tecnología del ABS, aunque prestando una especial atención al control de la compatibilidad, así como la composición y configuración del hule. El proceso de obtención consiste en dos polimerizaciones sucesivas. La primera etapa consiste en la copolimerización de un núcleo elastomérico butadieno-estireno. La segunda etapa consiste en una polimerización graft por medio de la cual se injertan cadenas poliméricas de metilmetacrilato (MMA)-estireno. El tipo de polimerización más adecuada para la obtención comercial de este compuesto es la que se lleva a cabo por emulsión vía radicales libres. La formulación típica es la que sigue :

Tabla V.- Formulación Típica MBS

Núcleo Elastomérico (partes)		Reacción Graft (partes)	
75	butadieno	60	núcleo elastomérico
25	estireno	20	estireno
0-2	agente reticulante	0-1	agente reticulante
1.5-5	compuestos no-polim.	0.5-2	compuestos no-polim.

La relación butadieno-estireno 75:25 en la primera polimerización, es la adecuada para obtener un hule que presente una baja temperatura de transición vítrea (Tg). Los agentes reticulantes se incluyen con el fin de controlar el porcentaje de geles del hule así como mejorar las propiedades ópticas y de resistencia al impacto del material. Las principales variables a controlar durante la primera polimerización (obtención del núcleo elastomérico) son el tamaño y distribución de partícula, densidad y relación estireno-butadieno. La ruta de obtención comercial utiliza reactores presurizados. La reacción de conversión es típica de cualquier polimerización en emulsión.

La segunda polimerización (reacción de injercción) es muy compleja, ya que involucra muchos mecanismos como propagación, injercción de cadena y terminación. En esta etapa, el MMA y el estireno deben agregarse simultánea o secuencialmente en presencia de un iniciador de la reacción. Las principales variables de control en esta reacción son el nivel de hule, el nivel de agente de entrecruzamiento, el peso molecular y el nivel de injercción de las cadenas. A medida avanza la reacción, se van formando cadenas de copolímero MMA-estireno, que se injertan en el núcleo de hule, formando sobre el mismo una especie de "coraza". Al final de la reacción se obtiene un polímero cuya estructura es típica de polímeros obtenidos vía emulsión y que se conocen ampliamente bajo el término de "estructuras núcleo-coraza" o "core-shell".

El tamaño de partícula del producto final está en función de las condiciones de extracción de agua y de las etapas subsecuentes a la segunda polimerización.

Al finalizar la reacción de injercción, se precipita el polímero con ácidos o sales. Posteriormente se procede a secar el material precipitado en secadores de lecho fluidizado, rotatorios o de esparado. Si se utilizan altas temperaturas de secado, se deben agregar antioxidantes apropiados para evitar la oxidación del polímero, lo que, en caso de suceder, significaría un deterioro de las propiedades del producto final. Los antioxidantes idóneos para el terpolímero MBS son una combinación de antioxidantes del tipo fenólico-fosfitos o tioésteres.

## CONVERSION vs TIEMPO

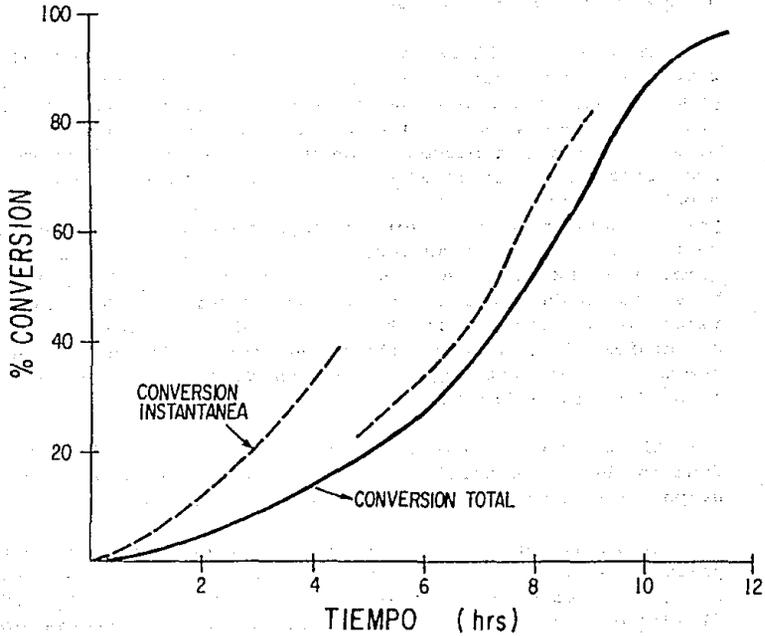


Figura No.7.- Curva conversión vs tiempo de una polimerización en emulsión

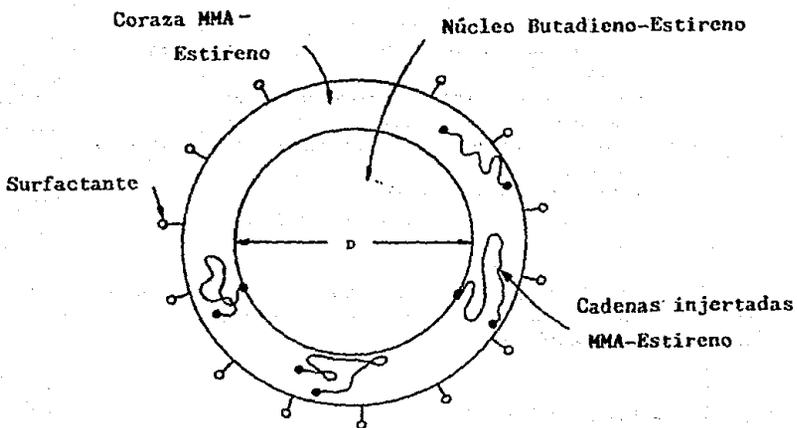


Figura No.8.- Partícula de látex MBS. Estructura núcleo-coraza

## 2.4 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES

La caracterización de materiales tiene como objetivo fundamental la determinación de propiedades por medio de pruebas que tienen como finalidad simular condiciones de servicio.

Los resultados de una caracterización pueden utilizarse para diferentes propósitos :

- Como criterio en control de calidad
- Como base en la comparación y selección de materiales
- Como datos para cálculos de diseño
- Como base para predicciones de servicio
- Como indicador en programas de desarrollo de materiales
- Como punto de partida para formulacion de teorías en la ciencia de los materiales.

El tipo de propiedades que se determinan son las del tipo físico, mecánicas, térmicas, químicas , ópticas, eléctricas y de moldeo.

### 2.4.1 Propiedades Térmicas

Sirven para saber cómo se comporta el material plástico cuando es expuesto a los efectos del calor. Las más utilizadas son la temperatura de deformación bajo carga (HDT) y temperatura Vicat.

#### a) Temperatura de Deformación bajo carga (HDT)

Se utiliza con la finalidad de medir la habilidad de los plásticos para mantener su rigidez (forma) a temperaturas elevadas. Es una prueba práctica para determinar la máxima temperatura de operación de un plástico en condiciones de carga. Se lleva a cabo de la siguiente forma :

La muestra se detiene en soportes separados 4 pulgadas y se coloca dentro de un baño de aceite aplicándole una carga de 264 psi o 66 psi mediante pesas. El aceite se calienta a una velocidad de 2°C/minuto. El valor de temperatura reportado corresponde a una deflexión de la barra 0.010 pulgadas (ver Figura No.9 ).

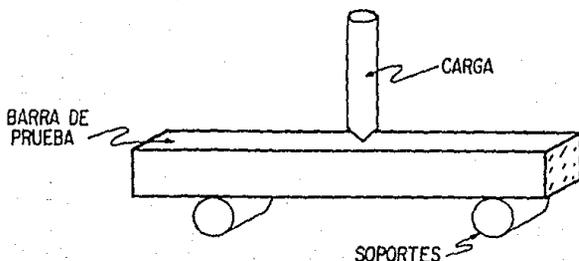


Figura No.9.- Temperatura de deformación bajo carga

**b) Temperatura de reblandecimiento (Vicat)**

Mide la resistencia de un material plástico a la penetración hasta una profundidad de 1 mm de una aguja chata que tiene de área transversal 1 mm<sup>2</sup>. La penetración se lleva a cabo por un efecto combinado de una carga constante de 1,000 gr y una elevación gradual de temperatura (0.8 °C/min) controlada por medio de un baño de aceite (ver Figura No.10).

debajo de la superficie del motor, como son tapas del  
 pulgada cúbica, lo que permite hacerla competitiva con  
 otras resinas de ingeniería como son las acetales, nylon  
 y policarbonato. etc. y válvulas de vacío. Todas estas  
 aplicaciones se deben a sus propiedades de rigidez,  
 dureza, resistencia a la humedad y gasolina.  
 En la siguiente tabla se resume las propiedades  
 del PBT su resistencia a solventes, humedad y gasolina.

**Tabla IV.- Propiedades del PBT**  
 Se usa en pequeñas cantidades en aplicaciones

		15	30
electricas en autos; en conectores moldeados para cables, cajas de fusibles y terminales, ( <b>DE FIBRA DE VIDRIO</b> )ador y parabrisas. Las aplicaciones mecanicas incluyen tapas			
<b>PROPIEDADES:</b>	de engranes, interruptores del limpia-brigas,		
<b>Generales</b>	partes del sistema de freno y cerrajería de puertas y ventanas. Los empleos en exteriores incluyen extensiones de salpicaderas y paneles, su uso en defensas se ha incrementado a últimas fechas.		
Densidad específica	1.31	1.41	1.53
% de Absorción de agua (23°C) después de 24 hrs.	0.80	0.07	0.06
al equilibrio	0.34	0.10	0.26
% de Merma al moldearse	2.0	8.8	0.6
Dureza Rockwell	R 117/M 68	R 118	R 118/M
Coefficiente de fricción	0.17	0.22	0.15
contra el mismo	0.13	0.24	0.19
contra metales			
<b>Resistencia y Dureza a 23°C</b>			
Resistencia en tensión, kg/cm <sup>2</sup>	0.53	9.2	1.19
% Elongación en tensión	300	5	4
Módulo en flexión, kg/cm <sup>2</sup>	0.84	1.4	1.96
Resistencia a Comprensión, kg/cm <sup>2</sup>	0.92	1.05	1.26
Resistencia al corte, kg/cm <sup>2</sup>	0.54	0.56	0.62
<b>Tenacidad</b>			
Impacto Izod J/m	53	59	96
ranurado a 23°C	37	53	85
a - 40°C			
sin ranurar a 23°C	sin ruptura	530	800
a - 40°C	sin ruptura	480	747

### 2.4.2 Propiedades Mecánicas

Estas propiedades indican la resistencia que tienen los materiales cuando son sometidos a la acción de una o varias fuerzas. Se determinan mediante un Probador Universal INSTRON. Se utilizan probetas inyectadas de material de dimensiones 5"x1/2"x1/8", cuyos extremos se sujetan por medio de dos mordazas. Una de las mordazas se mantiene en su posición original mientras que la otra (extremo inferior) se mueve hacia abajo, sometiendo a la pieza a fuerzas de tensión. Durante la trayectoria vertical de la mordaza inferior, el instrumento traza automáticamente una curva Esfuerzo-Deformación. El esfuerzo se calcula :

$$\text{Esfuerzo} = \frac{\text{Carga} \quad \text{lb}}{\text{Area sección transversal} \quad \text{pulg.}^2} = \frac{\quad}{\quad}$$

La deformación que sufre el material se obtiene mediante :

$$\% \text{ Deformación} = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inicial}}} \times 100$$

Las curvas esfuerzo-deformación son características de cada material. Podemos distinguir cinco tipos de curvas (ver Figura No.11).

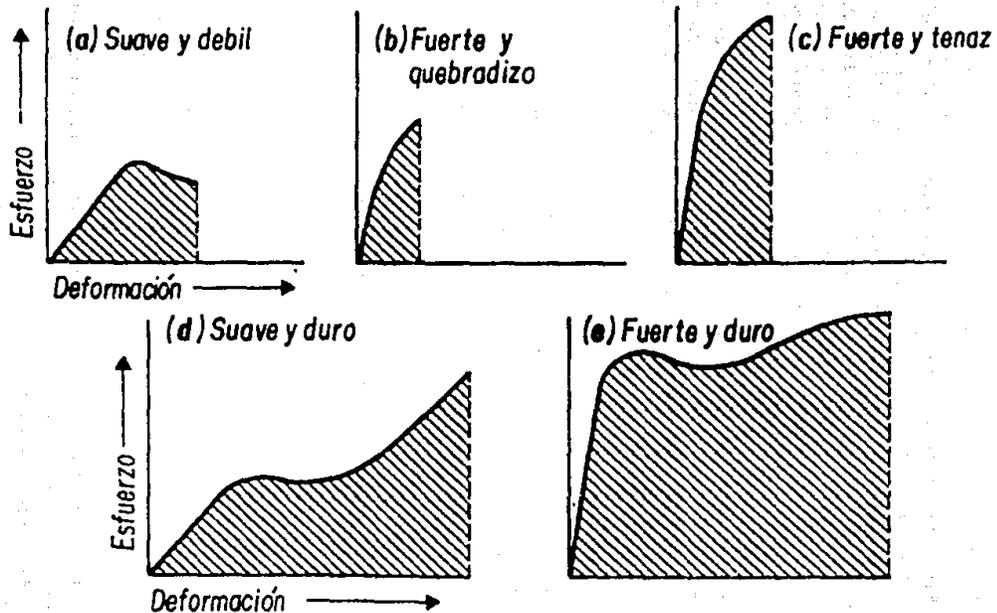


Figura No. 11.- Curvas Esfuerzo-Deformación para diferentes tipos de plásticos.

### a) Resistencia a la Tensión

Esta prueba indica las condiciones a las cuales un material plástico se deformará definitivamente o se romperá, al aplicarle una fuerza en tensión, definidas como resistencia al cede y resistencia a la ruptura (psi; Kg/cm<sup>2</sup>, N/m<sup>2</sup>). Estas propiedades se infieren de la curva esfuerzo-deformación de la siguiente manera :

La curva esfuerzo-deformación presenta dos puntos de inflexión,

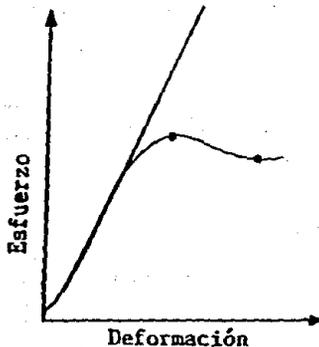


Figura No.12.- Puntos de Inflexión en curva esfuerzo-deformación

El límite elástico o punto de cede es aquel en el cual existe una deformación permanente. Es la carga máxima que soporta el material. Se obtiene de la relación :

$$\text{Tensión Cede} = \frac{\text{Carga máxima al pico}}{\text{área de sección transversal}} = \frac{\text{lb, kg}}{\text{in}^2, \text{cm}^2}$$

$$\text{Tensión Cede} = \frac{\text{Carga máxima al pico}}{\text{área de sección transversal}} = \frac{\text{lb, kg}}{\text{in}^2, \text{cm}^2}$$

El punto de ruptura es aquel en el cual el material se rompe. Generalmente se presenta a menor esfuerzo que el cede, excepto cuando el material se recupera. Se cree que este fenómeno se debe a una mejor orientación de las moléculas del material en este punto.

$$\text{Tensión Ruptura} = \frac{\text{Carga que causa la falla}}{\text{área de sección transversal}} = \frac{\text{lb, kg}}{\text{in}^2, \text{cm}^2}$$

Ejemplos de objetos plásticos sujetos a fuerzas de tensión : cuerdas, asas de equipaje, asas para gabinetes de radio y TV, etc.

#### b) Elongación

La elongación va de la mano con la resistencia a la tensión y se determina en el mismo espécimen y al mismo tiempo. En la curva Esfuerzo-Deformación notamos que la elongación se incrementa linealmente con la carga hasta que se inclinación cambia dramáticamente.

En este punto ocurre una deformación permanente y la elongación en se punto se conoce como elongación al cede.

Si se continúa aplicando una carga, el material plástico continua alargándose hasta que rompe. La elongación a la cual esto ocurre se le llama elongación a la falla. La elongación a la falla proporciona un indicio de cuanto puede alargarse un material despues de su ruptura.

Algunas aplicaciones en las que se requieren elongaciones a la ruptura altos son : tazas de plástico, liners de puertas de refrigerador, tuberías, etc., donde el material cumplirá satisfactoriamente su propósito ya que se puede deformar pero sin romper.

### c) Módulo de elasticidad

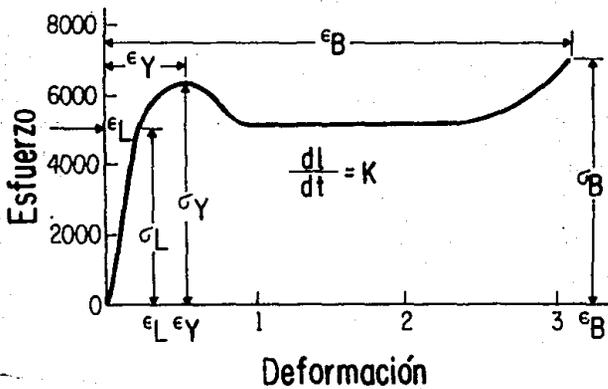
El Módulo de elasticidad o Módulo de Young es una propiedad utilizada para definir la dureza o rigidez de un material. Es referido de la curva Esfuerzo-Deformación , la cual se obtiene durante las pruebas en tensión, compresión ó esfuerzo cortante. El módulo corresponde a la pendiente de la curva en donde la relación esfuerzo-deformación es lineal y la cual esta delimitada por el punto de cede (punto máximo de proporcionalidad). Se calcula ,

$$\text{Módulo} = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}} = \text{psi} ; \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$$

e indica la cantidad de deformación que ocurre cuando se aplica una carga determinada a un material.

Algunas de las aplicaciones en las cuales se requieren altos módulos son : canales de instrumentos, canales, engranes, liners de refrigeración, etc., en general en aplicaciones en las que se requiere que la pieza mantenga sus dimensiones, forma y mejor contacto con otro componente.

En la siguiente figura se presentan en forma esquemática, las propiedades mecánicas en tensión.



Curva esquemática esfuerzo — deformación.

- $\sigma_Y$  = Tensión al cede.
- $\epsilon_Y$  = Elongación al cede.
- $\sigma_B$  = Tensión a la ruptura.
- $\epsilon_B$  = Elongación a la ruptura
- $K$  = Módulo en tensión

Figura No.13.- Propiedades mecánicas en tensión

#### d) Resistencia a la flexión

Es la propiedad de un material para resistir fuerzas de arqueo ( o flexión), las cuales involucran una combinación de tensión-compresión.

Se lleva a cabo sujetando los especímenes de prueba (5"x1/2"x1/8") por sus extremos, formando un puente simple y aplicando una carga en el centro.

Su determinación es en el punto en el cual el material cede y se reporta como resistencia a la flexión en el punto de cede. Se obtiene de la siguiente relación:

$$\text{Resistencia a la flexión} = \frac{3 P L}{2 b d^2} = \text{psi, kg/cm}^2, \text{ etc}$$

donde :

P = carga o fuerza que causa la falla

L = distancia entre soportes

(fijada a razón de 16 veces el espesor de la muestra).

b = ancho del espécimen

d = espesor del espécimen

Los plafones, charolas, perfilera, etc., son ejemplos de piezas sujetas a fuerzas de flexión.

#### e) Módulo en Flexión

Es la relación entre el esfuerzo y la deformación como el módulo en tensión. A mayor módulo, mayor rigidez presenta el material.

Las variables, características, ventajas y beneficios son los mismos que afectan a las propiedades en tensión.

### 2.4.3 Resistencia al Impacto

La resistencia al impacto es una de las principales propiedades consideradas en la caracterización de muchos termoplásticos, por ser una aplicación crítica para muchas aplicaciones de ingeniería. Esta propiedad indica la resistencia que tiene un objeto plástico al romperse, por la aplicación violenta de un esfuerzo. Al determinarla se está midiendo la energía necesaria para romper un espécimen bajo ciertas condiciones específicas.

Los valores obtenidos de las diferentes pruebas de resistencia al impacto están relacionados con la geometría del espécimen de prueba, la presencia de grietas (imperfecciones) naturales del material o bien con las condiciones de inyección. Aunque a través de esta prueba todavía no es posible obtener interpretaciones rigurosas y fundamentales de la resistencia al impacto, en muchos casos es posible obtener correlaciones de ciertos factores que aseguren la reproducibilidad de la prueba.

Las mediciones de resistencia al impacto se llevan a cabo mediante instrumentos diseñados especialmente para tal fin, que permiten altas velocidades y diferentes magnitudes de carga. Existen cinco tipos de pruebas para la determinación de la resistencia al impacto :

#### a) Impacto IZOD

Es una propiedad frecuentemente utilizada en la selección de materiales para una aplicación. Mide la resistencia a los golpes o la capacidad del plástico de absorber energía cuando una fuerza se le aplica rápida y repentinamente. Es una medida indirecta de que tanto fuerza absorbe el material antes de romperse cuando es golpeado o cuando se cae.

Consiste en soportar por un extremo un espécimen (moldeado) ranurado y romperlo con un péndulo de peso y brazo conocidos, golpeando el espécimen por el extremo libre y se mide por el desplazamiento en energía del péndulo después de haber roto el espécimen, y se relaciona con el espesor correspondiente. Se reporta en lb-pie/pulgada ó J/m.

**b) Impacto CHARPY**

A diferencia del anterior, en esta prueba se sujeta una barra del material al que se le va a determinar el impacto y se le sujeta por los dos extremos y se le golpea en el centro. Esta prueba es menos severa que el impacto Izod, ya que considera el área detrás de la ranura y no el espesor, además de involucrar especímenes de prueba doblemente más largos. Se reporta en lb-pie/pulgada.

En la Figura No.14 se muestra el aparato utilizado para realizar impactos Izod y Charpy.

**c) Impacto DARDO**

En este caso se deja caer un dardo de peso conocido a una altura dada sobre una placa de material de prueba. Se aumenta gradualmente el peso del dardo hasta que el espécimen se rompe. El producto del peso del dardo por la altura por la que se deja caer es la medida del impacto que resiste el material de prueba. Se reporta en lb-pulg.

**d) Impacto GARDNER**

Consiste en dejar caer un dardo de peso conocido a una altura dada sobre una placa de material de prueba y a diferencia del impacto tipo Dardo se va aumentando gradualmente la altura a la que se deja caer el dardo, hasta encontrar la altura tal, que de acuerdo al número de impacto realizados el 95% de ellos no rompan y el 5% presenten ruptura. El producto de la altura en esta condición por el peso del dardo será la medida del impacto que resista el material de prueba. Se reporta en lb-pulg.

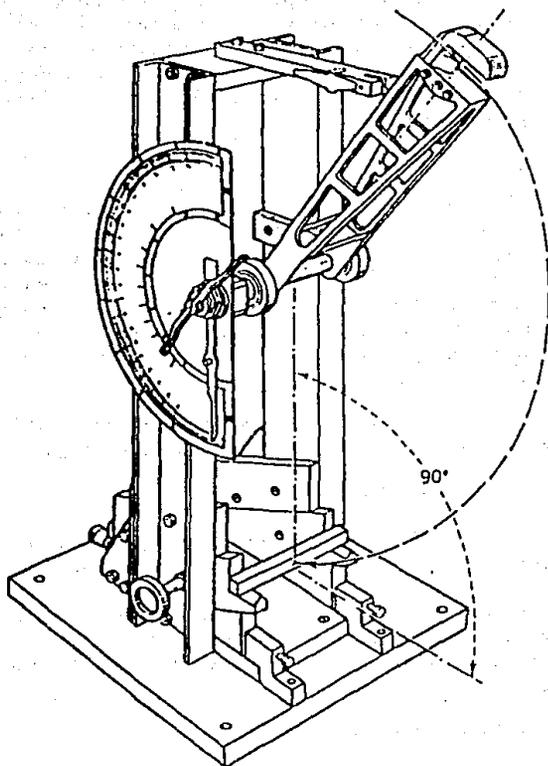


Figura No.14.- Impactómetro Izod/Charpy

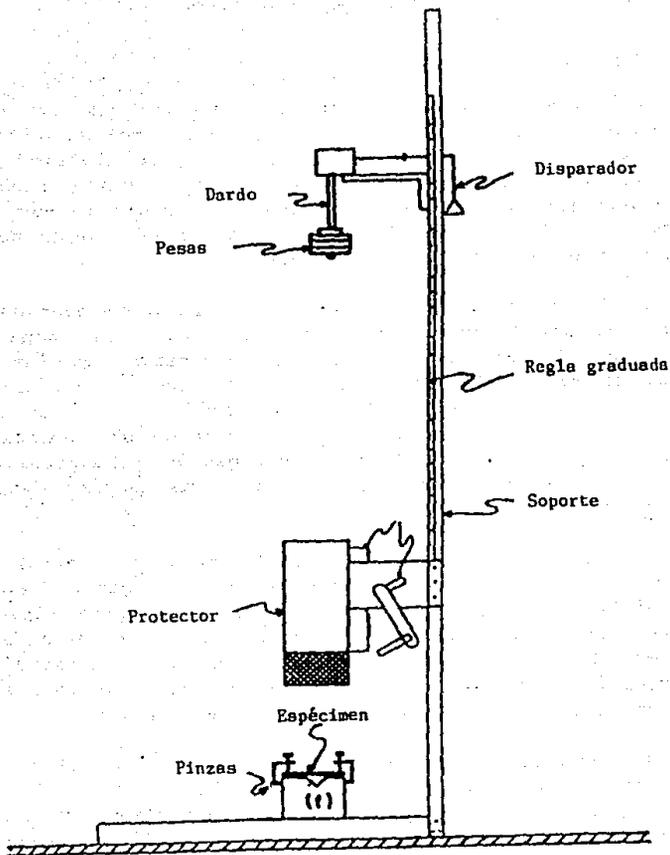


Figura No.15.- Impactómetro Dardo/Gardner

### 3.- MEZCLAS POLIMERICAS

#### 3.1 INTRODUCCION

La primera mezcla polimérica de la que se tiene conocimiento formal, es una vieja patente inglesa que data de 1846, en la cual se describe el procedimiento para mezclar hule natural con gutta percha en un amplio rango de concentraciones. Esta mezcla polimérica fue probablemente el primer plástico comercial, cuya finalidad era la de servir de recubrimiento para cables eléctricos.

En la década de los cuarentas, el creciente auge de los plásticos modificados con hule, constituyó la forma más importante de mezclas poliméricas. Sin embargo, no fue sino hasta la pasada década en la que la práctica de mezclar físicamente dos o más polímeros adquiere mayor relevancia. Actualmente, ésta actividad es objeto de ambiciosos programas en laboratorios de Investigación y Desarrollo en las más privilegiadas compañías productoras de plásticos del mundo.

Uno de los argumentos más válidos para el desarrollo de mezclas, es quizás la posibilidad de obtener nuevos materiales por medio de una ruta tecnológica rápida y menos costosa, para satisfacer oportunamente las demandas de un mercado ávido de nuevas aplicaciones; en contraposición al tiempo e inversión que se requieren, para el desarrollo y posterior escalación industrial de un nuevo polímero.

No obstante, para que la implementación tecnológica de una mezcla física de polímeros resulte exitosa, se requiere de un conocimiento y tecnología sofisticados, aunque de naturaleza diferente a la tecnología 100% orientada a síntesis química que se requiere para el desarrollo de un nuevo polímero.

La mezcla de dos o más polímeros ya existentes ofrece una vía única para la obtención de materiales con las propiedades deseadas, y ha dado lugar a la actual "tailoring science", es decir, la ciencia del diseño y obtención de nuevos materiales con propiedades especiales para una aplicación específica.

Generalmente, la razón económica más importante al mezclar dos o más polímeros, es la de lograr una reducción en costo, aunado a una mejora substancial en la relación costo/beneficio. De gran impacto en ésta relación, será entonces, la distribución en el nuevo material de las propiedades de los componentes. Actualmente es muy común la práctica de mezclar un polímero con excelentes propiedades (por ejemplo un plástico de ingeniería) con un polímero de menor costo ( por ejemplo un commodity), para lograr la optimización de las propiedades finales de la misma, lo que a final de cuentas se reflejará en una relación costo/beneficio más atractiva.

Son muchas pues, las razones para pensar que estos nuevos sistemas poliméricos acapararán la total atención de los expertos en ciencia de polímeros, y que, para finales de este siglo ocuparán una posición significativa en el mercado mundial. De aquí la importancia de profundizar en muchos aspectos de la ciencia de estos materiales, como lo son el comportamiento y morfología de fases, las interacciones entre sus componentes, la termodinámica de mezclas, diagramas de fases, compatibilidad polímero-polímero y separación de fases. Solo el conocimiento profundo de estos aspectos nos llevarán a desarrollar tecnologías competitivas, para algún día llegar a ocupar posiciones estratégicas en el mercado mundial.

Todos estos aspectos serán revisados en las siguientes secciones de este capítulo.

### 3.2 TERMINOLOGIA

Es muy común, que en la mayoría de la literatura técnica en la que se refiere a sistemas poliméricos de dos o más componentes, se utilice la siguiente terminología :

mezclas      y/o aleaciones

Para algunos autores, ambas palabras pueden ser sinónimos, para otros sin embargo, existe una marcada diferencia conceptual entre ellas. Los hay también, que para evitar discusiones de terminología, han optado por la contracción "polyblend", lo que en nuestro idioma sería equivalente a "polimezclas".

Muchos investigadores concuerdan en que la diferencia entre mezcla y aleación estriba en el nivel de compatibilidad termodinámica que exhiban sus componentes, aunado al efecto resultante en las propiedades físicas y químicas del nuevo material.

Una "aleación" será pues, aquel sistema que presente un alto nivel de compatibilidad termodinámica, lo que se traduce en una mezcla sinérgica, que presentará una sola fase y una sola temperatura de transición vítrea,  $T_g$  (Temperatura a la cual el polímero pasa de un estado vítreo a un estado ahulado).

Por otro lado, una "mezcla" presentará niveles más bajos de compatibilidad termodinámica, cumpliendo en algunos casos con el Principio de Aditividad de sus componentes, y en otros casos no deseables, convirtiéndose en mezclas no-sinérgicas, con múltiples fases y tantas  $T_g$ (s) como componentes tenga la mezcla.

Para otros investigadores "aleación" es un término que la ciencia de los polímeros ha tomado prestado de la metalurgia, haciendo analogía a las aleaciones metálicas. En la industria metalúrgica, se usa ampliamente el concepto "aleación" para definir a la unión de dos metales que han co-cristalizado; probablemente entonces, la iniciativa de los primeros investigadores al adoptar este término, fue propiciada por el hecho de que existen muchas semejanzas entre ambos sistemas. Las siguientes son algunas de ellas :

- Tanto las mezclas poliméricas como las aleaciones metálicas pueden presentarse como sistemas de una sola fase, sistemas multifases o en algún estado intermedio. Los primeros son sistemas homogéneos, mientras que los otros son sistemas heterogéneos. Las aleaciones metálicas

corresponderían de alguna manera a los copolímeros aleatorios, considerados un tipo de mezclas poliméricas. Las aleaciones metálicas heterogéneas corresponderían entonces, a las bien llamadas mezclas multifases.

- Ambos sistemas (polimérico, metálico), presentan una mejora en sus propiedades con respecto a sus homopolímeros o metales. Esto se debe, en algunos casos a su naturaleza multifásica; es decir, la combinación de fases con diferentes propiedades que dan lugar a importantes sinergismos, como sería, por ejemplo, el caso de la aleación metálica heterogénea más importante : el acero:

Como puede observarse, hay una cierta contradicción en el uso del término "aleación". Para algunos autores, como ya se mencionó anteriormente, una aleación será todo aquel sistema polimérico que presente una sola fase, lo cual no es congruente con el término análogo en metalurgia, ya que una aleación metálica presenta no solo varias fases, si no también el fenómeno de separación de fases.

Profundizar en posteriores discusiones referentes a terminología no es uno de los fines que se persiga en el presente proyecto de tesis, por lo que a lo largo del mismo se utilizará el término "mezcla" para referirse a sistemas poliméricos de dos o más componentes.

La siguiente es, a opinión de la autora, la definición más apropiada para describir una mezcla polimérica :

" Aquel sistema que involucra la combinación, por cualquier medio, de dos o más polímeros, unidos químicamente o no, por una interfase. El sistema puede presentar fases continuas y dispersas, o bien, una sola fase completamente homogénea."

### 3.3 CONCEPTOS HISTORICOS

Antes de 1975, toda la literatura científica concerniente a mezclas de polimeros , estaba dominada principalmente por tres articulos (Referencias 1-3), los que hasta la fecha siguen siendo citados. El concepto principal que manejan dichos articulos es la "compatibilidad", centrándose en la siguiente idea :

"incompatibilidad es la regla y compatibilidad la excepción"

El término "compatibilidad" implicaba la formación de una mezcla de dos polimeros en una sola fase. Incompatibilidad implicaba la formación de más de una fase. Actualmente, muchos autores prefieren usar el término "miscibilidad", ya que científicamente, denota un significado más preciso al utilizarse para describir estados de equilibrio de mezclas.

Toda esta literatura pionera pudo sin embargo, haber impedido inadvertidamente el progreso en el desarrollo de la tecnología de mezclas, al asociar una connotación negativa a las mezclas que experimentan separación de fases. El uso del término "incompatibilidad" para describir estas situaciones, constituyó quizás una barrera psicológica para explorar todo el potencial que presentan este tipo de mezclas, ya que el término se entendía como "incapaz de combinarse".

Desarrollos experimentales llevados a cabo en décadas pasadas, han probado que algunas mezclas inmiscibles o que experimentan separación de fases, ofrecen indiscutibles oportunidades de aplicación comercial. De hecho, muchas de las mezclas actualmente en el mercado, son mezclas inmiscibles. El concepto de incompatibilidad sigue siendo apto solo para algunas de estas mezclas. Recientemente, se han desarrollado innovadores agentes compatibilizantes, los cuales se incorporan al sistema con el objeto de mejorar la miscibilidad y morfología de fases del mismo. Es claro pues, que el concepto "incompatibilidad" en nuestros días es muy diferente al que se tenía en los años cuarentas.

Se ha hecho mucha labor científica en la pasada década de los ochentas, para soportar la explotación comercial de mezclas poliméricas y como consecuencia, nuevos productos han sido introducidos para satisfacer las demandas del mercado. Sin embargo, en los últimos años, los esfuerzos se han redobrado en los centros de Investigación y Desarrollo de la industria y de universidades. Un indicativo de lo anterior, lo constituye el hecho de que se han obtenido nuevas mezclas miscibles, ya sea experimentando con nuevas combinaciones de polímeros ya existentes o logrando cierta "miscibilidad parcial" con el uso de agentes compatibilizantes.

Todo lo anterior nos lleva a concluir que la antigua connotación de los sistemas miscibles como "excepciones a la regla", ya no es del todo válida, y que éstas mezclas deben ser consideradas como los logros más importantes en esta creciente tecnología.

#### 3.4 TIPOS DE MEZCLAS

La revisión histórica anterior, nos obliga a cuestionarnos sobre los tipos de mezclas que existen actualmente y su clasificación. Se presentan a continuación los tres tipos de clasificaciones más utilizados en la literatura.

##### 3.4.1. De acuerdo al grado de miscibilidad

Muchos autores coinciden en clasificar a las mezclas de acuerdo a los tres tipos de miscibilidad que pueden presentar estos sistemas :

a) **Mezclas miscibles** .- Son sistemas de una sola fase cuyas propiedades son predecibles en la mayoría de los casos, ya que cumplen con el principio de aditividad. Presentan una sola temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que es intermedia entre la de cada componente individual. También llamadas mezclas homogéneas.

b) **Mezclas completamente inmiscibles**.- Son sistemas que presentan dos o más fases amorfas, constituidas por componentes puros. La formación de varias fases se debe a que la adhesión entre las mismas es nula o muy pobre. Sus

propiedades no son predecibles, ya que en muchos casos se experimenta un detrimento de las mismas. Cada fase presenta una Tg idéntica o muy parecida a la de los componentes individuales. También llamadas mezclas heterogéneas.

c) **Mezclas parcialmente miscibles.**- Los componentes del sistema forman dos fases separadas, las que contienen diferentes concentraciones de cada uno de los componentes solubilizados. Las diferentes concentraciones constituyen un gradiente a lo largo de toda la fase, lo que finalmente promoverá una mejor adhesión en la interfase. Este aumento gradual de la interfase provocará una auto-compatibilización de la mezcla, dando lugar a una mejora substancial en propiedades finales. La mezcla presentará diferentes Tg(s) a lo largo del rango de concentración, y estas cambiarán de la cercanía de la Tg de un componente individual a la Tg del otro.

#### 3.4.2. De acuerdo al nivel de miscibilidad

En general, las mezclas poliméricas de dos componentes, pueden describirse en términos de propiedades con la siguiente ecuación :

$$P = P_1 C_1 + P_2 C_2 + I P_1 P_2 \quad \dots (1)$$

donde :

- P = propiedad de la mezcla expresada en valores numéricos
- P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> = propiedades de los componentes 1 y 2 expresadas en valores numéricos
- C<sub>1</sub> = concentración del componente 1
- C<sub>2</sub> = concentración del componente 2

I = coeficiente de interacción, que describe el nivel de sinergia entre los componentes de la mezcla

De acuerdo a la ecuación (1), surge la siguiente clasificación :

a) Mezclas sinérgicas.- Son mezclas en las que el coeficiente de interacción I tiene un valor positivo ( $I > 0$ ), por lo que la combinación de sus componentes da como resultado un material con propiedades superiores a las que presentan los mismos individualmente.

b) Mezclas aditivas.- Son mezclas en las que el coeficiente de interacción I es igual a cero ( $I = 0$ ). Sus propiedades son predecibles en tanto que siguen el principio de aditividad o de contribuciones parciales :

$$P = P_1C_1 + P_2C_2 + I P_1P_2$$

es decir, equivalen a la media aritmética ponderal de las propiedades de los componentes.

c) Mezclas no-sinérgicas.- Son mezclas en las que el coeficiente de interacción I tiene un valor negativo ( $I < 0$ ), lo que resulta en una mezcla con propiedades inferiores a las que predice el principio de aditividad.

El efecto de los diferentes valores del coeficiente de interacción con respecto a la concentración de los componentes se muestra claramente en la Figura No.16.

#### 3.4.3 De acuerdo al método de preparación

Las mezclas poliméricas pueden estar constituidas por componentes estructuralmente diferentes, como pueden ser homopolímeros, copolímeros o terpolímeros. Los dos últimos pueden a su vez ser aleatorios, alternados o injertados ( tal como se vio en el Capítulo 1 ). La

# COEFICIENTE DE INTERACCION I EN MEZCLAS POLIMERICAS

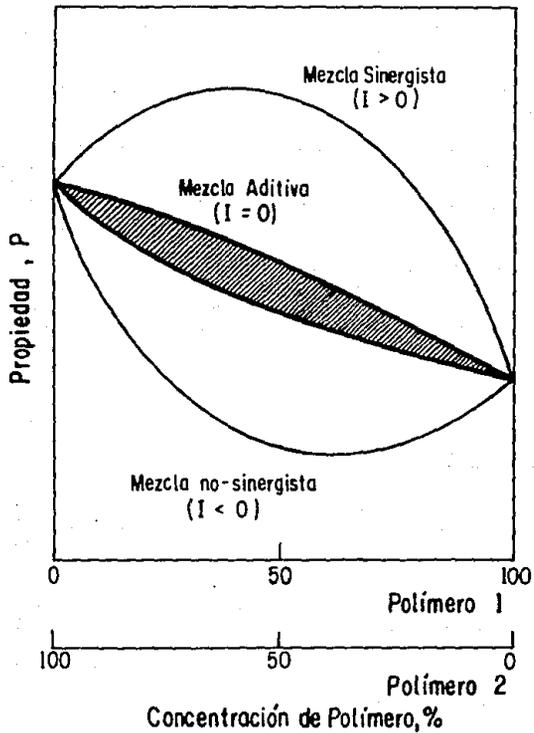


Figura No.16.- Coeficiente I en propiedades de mezclas

Figura No.17, muestra la clasificación de mezclas poliméricas de acuerdo a su método de preparación.

a) **Mezclas mecánicas.**- Una mezcla mecánica se prepara al fundir los componentes, ya sea en mezcladores cilíndricos horizontales, en extrusoras o cualquier otro método de mezclado intensivo. Se mezclan físicamente dos o más polímeros con los aditivos necesarios ( cargas, pigmentos, modificadores, etc ). La mezcla resultante se enfría y pelletiza. La mayoría de las mezclas comerciales se preparan por éste método.

b) **Mezclas químico-mecánicas.**- Una mezcla químico-mecánica, de acuerdo a ésta clasificación, sería cualquier copolímero aleatorio, en cualquiera de sus formas. Dependiendo del grado de estabilidad térmica de los componentes, cuando se somete este tipo de " mezcla " a una tasa de corte elevada durante el procesamiento, se propicia una degradación del material, lo que resulta en radicales libres. Estos reaccionan con otros componentes estructuralmente diferentes, dando lugar a la formación de copolímeros injertados o en forma de bloque.

c) **Mezclas químicas.**- Una mezcla "química" es aquella que se obtiene por la polimerización in situ y el entrecruzamiento (crosslinking) de sus componentes, dando como resultado redes interpenetradas de polímeros estructuralmente diferentes. Hay diferentes tipos de redes interpenetradas :

1) Redes poliméricas interpenetradas (IPN's, Interpenetrating Polymer Networks).

2) Redes poliméricas interpenetradas simultáneamente ( SIN's, Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks ).

3) Redes elastoméricas interpenetradas ( IEN's, Interpenetrating Elastomeric Networks). Generalmente se obtienen al mezclar y coagular dos látices poliméricos

# CLASIFICACION DE MEZCLAS POLIMERICAS POR EL METODO DE PREPARACION

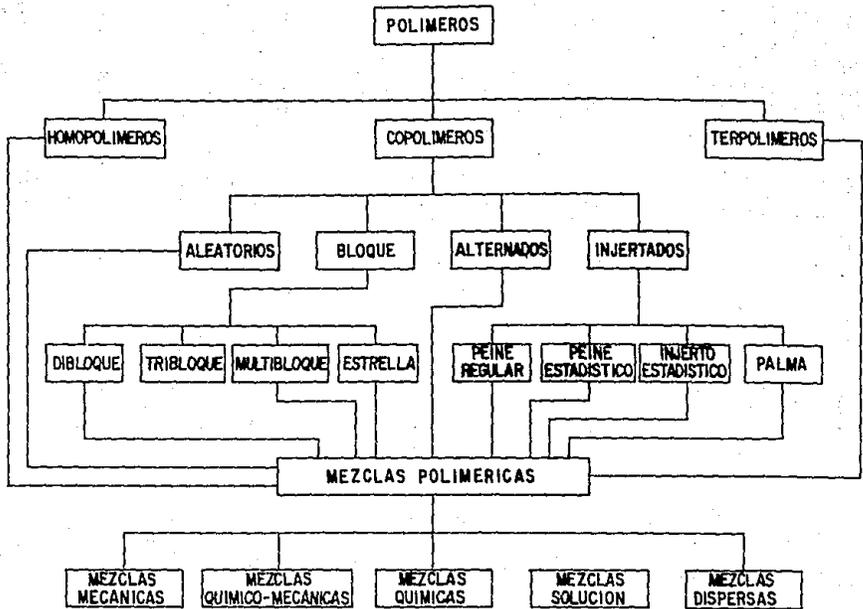


Figura No.17.- Clasificación de Mezclas Poliméricas

diferentes. Si el coágulo sufre entrecruzamiento se forma una estructura tridimensional (mosaico).

d) **Mezclas dispersas.**- Son mezclas de látices que al coagularse no sufren entrecruzamiento. Este método es muy utilizado en la preparación de mezclas modificadas con hule. En un látex, los polímeros se encuentran integrados en forma de microsferas suspendidas en una matriz vítrea, como lo es el caso del MBS (ver sección 2.3).

e) **Mezclas en solución.**- Este tipo de mezclas se prepara al disolver los componentes en un solvente común, de tal manera que las soluciones resultantes tengan aproximadamente la misma viscosidad. Seguidamente estas soluciones se mezclan rigurosamente. La solución final puede procesarse para obtener película (film-cast), coagularse, secarse por esparado (spray-dried), o secarse en frío (freeze-dried). También puede usarse cualquier método de procesamiento por fusión al formular y pelletizar este tipo de mezclas.

En la siguiente sección se revisarán a detalle los diferentes métodos para la preparación de mezclas.

### 3.5 DIFERENTES METODOS PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS

El objeto del mezclado al combinar dos o más polímeros es el de llevar a los componentes a un estado de proximidad, facilitando la difusión de gradientes de concentración fuera de equilibrio. Generalmente, el mezclado se lleva a cabo con la ayuda de solventes, calor o ambos. También se requiere elevar el grado de mezclado por medio de trabajo mecánico (esfuerzos de corte). El límite del mezclado está determinado principalmente por la termodinámica de la concentración en equilibrio y la energía interfacial.

Existe una gran variedad de métodos para la obtención de mezclas, entre los que sobresalen el mezclado por fusión, mezclado en solución y el mezclado por dispersión. Se presentan a continuación éstos y otros métodos para la preparación de mezclas de polímeros.

### 3.5.1 Mezclado por fusión (Melt mixing)

El mezclado por fusión se lleva a cabo en equipo de extrusión y mezclado intensivo. Actualmente constituye el método mas utilizado para la preparación de mezclas. Se lleva a cabo al medir por peso, dos o mas polímeros, así como cargas, refuerzos y aditivos necesarios, y posteriormente someterlos a esfuerzo mecánico dentro de un extrusor ( o cualquier otro equipo de mezclado intensivo). Los componentes se mezclan a temperaturas elevadas, por arriba de sus puntos de fusión. La acción mecánica del husillo del extrusor favorece una dispersión homogénea de los materiales. La mezcla resultante se enfría al salir del extrusor por medio de una tina de enfriamiento, para posteriormente ser pelletizado. Los polímeros y aditivos pueden mezclarse en forma de pellet o polvo.

#### Ventajas :

- No se requiere el uso de agentes de dispersión (solventes), por lo que se eliminan los problemas de extracción, recuperación y pérdidas del mismo, reduciendo así, los costos de operación.

- El hecho de mezclar únicamente los componentes que se vayan a utilizar, minimiza riesgos de contaminación del producto final.

- El equipo utilizado es equipo comercial y convencional, por lo que no se requiere hacer fuertes inversiones.

#### Limitaciones :

- El uso de elevadas temperaturas para el mezclado por fusión, implica riesgo de degradación de los materiales. Así también, existe la posibilidad de que se presenten fenómenos no deseados de entrecruzamiento e injercción de los componentes poliméricos.

- La degradación implica en muchos casos, cambios en color y reducción en propiedades mecánicas.

- En algunos casos, el equipo comercial convencional no es suficiente para mezclar dos o más polímeros, debido principalmente, a grandes diferencias entre las viscosidades de fundido de los mismos.

- El mantenimiento del equipo de mezclado implica el desensamble y limpieza de piezas. Se recomienda que se lleve a cabo frecuentemente, para evitar problemas de contaminación.

- Elevados costos del equipo de mezclado.

### 3.5.2 Mezclado en solución (Solution cast)

Este método implica la obtención de mezclas de polímeros al disolverlos en un solvente común. Las soluciones resultantes poseen viscosidades similares. La solución final se procesa por diferentes métodos : película (film cast), espolvoreado (spray-drying), secado en frío (freeze-drying) o mezclado por fusión.

#### Ventajas :

- Es el método más sencillo para la preparación de mezclas de polímeros.

- Se requieren pequeñas cantidades de los componentes, por lo que es idónea para diseños experimentales muy extensos.

- Cuando el producto final es una película, puede someterse inmediatamente a análisis térmico, dinámico-mecánico, pruebas mecánicas, inspección microscópica, infrarrojo, etc.

- Si se utilizan solventes puros y recipientes perfectamente limpios, se descartan problemas de contaminación.

- En muchos casos, las temperaturas no exceden la temperatura ambiente, evitando problemas de degradación.

Limitaciones :

- No todos los polimeros se solubilizan fácilmente por medio de un solvente común. ( Por ejemplo : aromáticos y amidas).

- Muchas soluciones de polimeros cristalinos requieren calentamiento y control de temperatura durante su disolución.

- Los polimeros cristalinos pueden presentar algunas dificultades debido a que la naturaleza del solvente puede ejercer una fuerte influencia en la formación de los cristales.

- Las características de la película obtenida dependen en gran parte del tipo de solvente utilizado y las condiciones de preparación.

- Pueden presentarse problemas de contaminación si la extracción del solvente no es eficiente.

- Posibilidad de que se presente separación de fases o precipitación selectiva.

3.5.3 Secado en frío (Freeze drying)

Para llevar a cabo este método se requiere solubilizar los polimeros en un solvente común, y posteriormente enfriar súbitamente la solución a muy bajas temperaturas hasta congelar el solvente.

Ventajas :

- Idealmente, los polimeros tienen muy baja posibilidad de agregarse, pero forman pequeños dominios al azar en las zonas de solvente congelado. De esta manera, se conserva en cierto grado el estado de "solución diluida".

- El solvente se extrae limpiamente por sublimación.

- Si la solución presenta una sola fase antes de someterse a congelamiento, y si éste ocurre rápidamente, la mezcla resultante será independiente del solvente.

#### Limitaciones :

- Este método se desarrolla mejor si se utilizan solventes con moléculas altamente simétricas, como lo son, por ejemplo, el benceno, dioxanos y naftalenos.

- Para mejores resultados, los solventes a utilizar deberán ser estrictamente puros, aunque también pueden utilizarse mezclas de solventes con puntos de fusión similares.

- Se obtienen pocas cantidades de mezcla.

- Deben utilizarse soluciones diluidas.

- El volumen de solución debe ser bajo para asegurar una buena transferencia de calor.

#### 3.5.4 Mezclado por dispersión (Emulsiones)

Este método consiste en la mezcla de látices (emulsiones), que posteriormente se coagulan para obtener un producto homogéneo. Ejemplos de este método lo constituyen el ABS y algunos modificadores de impacto como el MBS (ver sección 2.3).

#### Ventajas :

- El uso de emulsiones (látices) presenta las mismas ventajas que el método de mezclado en solución, como lo son la obtención de películas y que no se requieren altas temperaturas ni equipo de mezclado.

### Desventajas :

- No todos los polimeros se encuentran disponibles en forma de látices, ya que la polimerización en emulsión no es aplicable a todos ellos.

#### 3.5.5 Mezclado vía reacción (Reactive mixing)

La formación de Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's) y el entrecruzamiento de cadenas de polimeros, son métodos muy especializados para la obtención de mezclas. El principio en que se basan estos métodos es el de promover un cierto grado de miscibilidad mediante la inducción de reacciones específicas entre los componentes poliméricos. Otros métodos involucran la polimerización de un monómero en la presencia de un polimero o la introducción de grupos que reaccionan o interactúan fuertemente con la cadena polimérica.

El mezclado vía reacción comprende métodos de avanzada, muchos de los cuales se encuentran todavía en fase de estudio.

### 3.6 TERMODINAMICA DE LA MISCIBILIDAD

#### 3.6.1 Aspectos de Termodinámica Básica

Las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas dependerán en gran parte del estado de miscibilidad que presente la mezcla. En teoría, el estado de la mezcla estará determinado por la interacción termodinámica entre sus componentes, y a su vez, esta interacción está en función de la estructura química y física de los mismos.

Para conocer las reglas que gobiernan el estado de miscibilidad en una mezcla de polimeros, es necesario referirnos a un contexto termodinámico, específicamente a la energía libre de mezclas  $\Delta G_m$ . De acuerdo a la Figura No.18, la energía libre de mezcla de una mezcla binaria puede variar con respecto a la concentración de

diferentes maneras. La completa miscibilidad solo existirá si :

$$\Delta G_m < 0 \quad \dots (1)$$

Sin embargo, para que no exista separación de fases se debe cumplir que :

$$\left[ \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P} > 0 \quad \dots (2)$$

donde :

$\phi_i$  = fracción volumen del componente i

La curva B de la Figura No.18 cumple ambas restricciones en todo el rango de concentración, por lo que, cualquier mezcla que presente este comportamiento exhibirá completa miscibilidad. La curva A no cumple con la restricción (1), y representa el caso contrario a la curva B. Cualquier mezcla que presente este comportamiento, será una mezcla completamente inmiscible. La curva C describe un comportamiento parcialmente miscible, de acuerdo a la formación de :

a) Una sola fase. - Se presentará para concentraciones comprendidas hacia la derecha del 2o mínimo y hacia la izquierda del 1er mínimo de la curva C. Solo dentro de estos rangos de concentración se presentará una sola fase amorfa.

b) Dos o más fases . - Solo se presentarán para concentraciones comprendidas dentro del rango que va hacia la derecha del 1er punto de inflexión y hacia la izquierda del 2o punto de inflexión de la curva C, comprendiendo el máximo en la parte central de la curva.

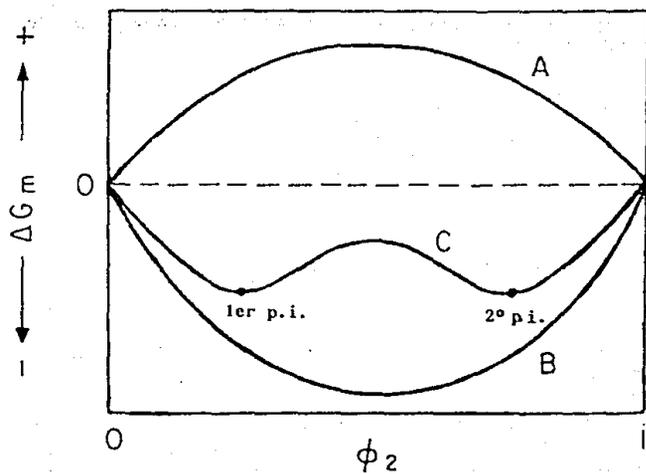


Figura No.18.- Variación de la energía libre de mezcla con la concentración.

La energía libre de mezcla puede expresarse en términos de contribuciones entálpicas y entrópicas, por medio de la ley de termodinámica :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T ( \Delta S_m (c) + \Delta S_m (e) ) \dots (3)$$

donde :

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \text{entalpía o calor de mezcla} \\ \Delta S_m (c) &= \text{entropía de mezcla combinatorial} \\ \Delta S_m (e) &= \text{entropía de mezcla en exceso} \end{aligned}$$

Flory y Huggins desarrollaron la siguiente expresión :

$$\Delta S_m (c) = -R(V_A + V_B) \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{\bar{V}_A} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{\bar{V}_B} \dots (4)$$

donde :

$$\bar{V}_A = \text{volumen molar del componente A}$$

$$\bar{V}_B = \text{volumen molar del componente B}$$

para describir la entropía combinatorial de mezclas de polímeros. En esta ecuación,  $V_A$  y  $V_B$  toman valores muy altos, debido a la proporcionalidad que guardan con el peso molecular. Tenemos que :

$$v_i = \frac{m_i}{\rho_i} \dots (5)$$

donde :

$$\begin{aligned} \rho_i &= \text{densidad del componente puro } i \\ m_i &= \text{masa del componente puro } i \end{aligned}$$

sabemos que :

$$m_i = n_i M_i \dots (6)$$

donde :

$M_i$  = peso molecular del componente  $i$

sustituyendo (6) en (5) y reorganizando ,

$$V_i = \frac{n_i M_i}{\rho_i}$$

$$\frac{V_i}{n_i} = \frac{M_i}{\rho_i}$$

$$\tilde{V}_i = \frac{M_i}{\rho_i} \quad \dots (7)$$

por lo tanto :

$$\tilde{V}_i \propto M_i$$

Como la mayoría de los polímeros comerciales poseen altos pesos moleculares, en algunos casos es válida la siguiente simplificación :

$$\Delta S_m (c) = -R(V_A + V_B) \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{\tilde{V}_B}$$

y

$$S_m \approx 0$$

Este resultado repercutirá fuertemente en la ecuación (3) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T ( \Delta S_m (c) + \Delta S_m (e) )$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T ( \Delta S_m (e) ) \quad \dots (8)$$

ya que sugiere que la completa miscibilidad ( $\Delta G_m < 0$ ) se alcanzará solo si :

$$\Delta H_m < 0$$

o bien ,

$$\Delta S_m(e) > 0$$

La entalpía de mezcla depende principalmente del cambio de energía asociado a las interacciones que se lleven a cabo entre los extremos moleculares de los componentes. Estas interacciones pueden ser via dispersión o debido a fuerzas de Van der Waals. Independientemente del tipo de interacción, la entalpía de mezcla puede estimarse usando parámetros de solubilidad ( $\delta_i$ ) de los componentes puros, de acuerdo a:

$$\Delta H_m = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \dots (9)$$

La ecuación anterior, predice una entalpía de mezcla positiva, o cero en el mejor de los casos, cuando

$$\delta_1 = \delta_2$$

siempre y cuando se trate de mezclas de componentes no-polares.

Finalmente, de acuerdo a la ecuación (8), la entropía de mezcla en exceso juega un papel muy importante en el comportamiento termodinámico de la misma. Se sabe muy poco sobre este parámetro, excepto que puede ser asociado a variaciones en el volumen durante el mezclado. Haciendo referencia a la Figura No.19, las mezclas miscibles pueden presentar ligeras contracciones en volumen durante el mezclado, en la mayoría de los casos menores al 1%.

Si generalizamos este fenómeno y considerando que,

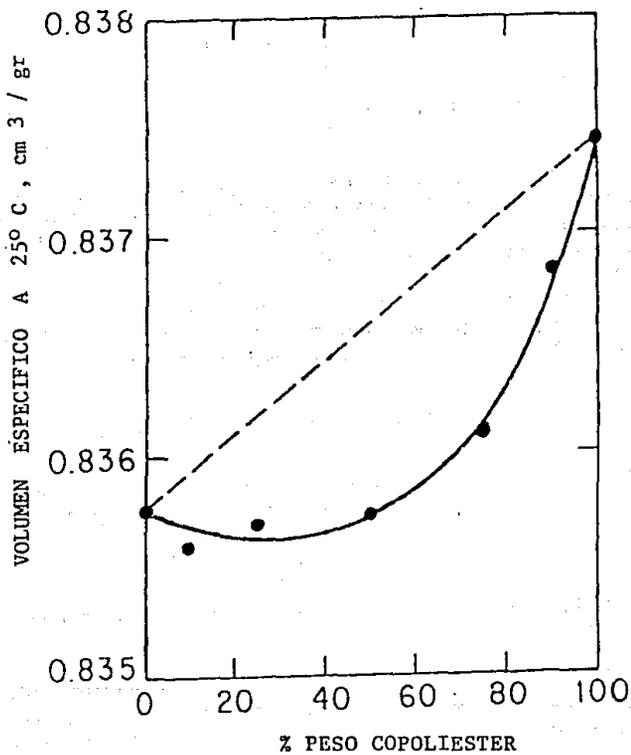


Figura No.19.- Contracción en volumen de mezclas miscibles.

$$\Delta V_m = 0$$

asociando este concepto a la entropía de mezcla en exceso

$$\Delta V_m \propto \Delta S_m(e)$$

por lo tanto,

$$\Delta S_m(e) = 0$$

Finalmente, la contribución de la entropía de mezcla en exceso en la ecuación (8) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T ( \Delta S_m(e) )$$

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \quad \dots (10)$$

De acuerdo a la ecuación (9), y como ya se mencionó anteriormente,

$$\Delta H_m \geq 0$$

para mezclas de componentes no-polares. Esta suposición implica que,

$$\Delta G_m > 0$$

y de acuerdo a la Figura No.18, la mezcla presentará inmiscibilidad.

Todas las consideraciones anteriores llevarían a concluir que las mezclas poliméricas binarias son por lo general, inmiscibles. No obstante, en la pasada década se reportaron mas de 160 mezclas binarias miscibles, y actualmente éste número tiende a aumentar.

De acuerdo a muchos investigadores, la clave para obtener mezclas binarias miscibles consiste en utilizar

obtener mezclas binarias miscibles consiste en utilizar componentes de reacciones poliméricas a pesar de que suene paradójico, ya que se trata de una dialéctica idealista y químicas capaces de lograr interacciones específicas que otra vez se vuelven los tiempos son numerosos. Aquí podríamos recordar, sólo algo (0). Estos sistemas no cumplen con la exigencia de la segunda edición de los métodos de la teoría simplista en términos de componentes, pues comparando su método dialéctico con el hegeliano los diferentes grupos de los polímeros componentes se y dibujan directamente al revés: la evidencia por medio de una gran variedad de métodos analíticos. Esta evidencia experimental ha dado lugar a la siguiente conclusión: el método dialéctico no es en su base, distinto del método de Hegel, sino que es directamente su reverso. Para Hegel, el proceso del pensamiento, al que él convierte incluso, bajo el nombre de idea, en sujeto con vida propia, es el demiurgo de lo real, y lo real su simple apariencia. Para mí, por el contrario, lo ideal no es más que la materia transpuesta y traducida en la cabeza (1) del hombre.

Yo he criticado el aspecto misticificador de la dialéctica hegeliana desde hace 30 años cuando todavía estaba de moda. En la época negra yo estaba escribiendo el primer tomo de El Capital, los capítulos eran largos, pretensiosos y mediatos. Pero hoy ponen: bátese en la Alemania culta, se recreaban en hablar de Hegel, como el bravo Moisés Mendelssohn, en tiempo de Lessing hablaba de Spinoza tratándolo de "bueno muerto". Por eso yo me he declarado visiblemente enemigo de Hegel. En el capítulo sobre la teoría del valor, he llegado a contestar en un modo particular que en los fundamentos de la dialéctica hegeliana no queda nada, al hecho de que él difamando e ignorando en exponer en toda su amplitud y con toda invención las formas generales de su movimiento. En Hegel la dialéctica anda de cabeza abajo. Es preciso ponerla sobre sus pies, para descubrir la estructura racional renuente a la corteza mística. 92, transferencia de cadena o formación de enlaces hidrógeno. Son muchos los investigadores que coinciden haciendo ésto en sus expresiones en la obra del socialismo utópico, al socialismo científico: son los responsables de

No importa que el sistema de Hegel no hubiese resuelto el problema que se planteaba, su mérito histórico residió en haberlo planteado. No en vano se trata de un problema que ningún hombre solo puede resolver. Aunque Hegel era con Saint-Simon, la cabeza es más universal de su tiempo, su horizonte había sido circunscrito, en primer lugar, por los conocimientos y concepciones de su época, más limitados también en extensión y profundidad. A esto hay que añadir una tercera circunstancia: Hegel era un idealista; es decir, para él las ideas de su cabeza no eran imágenes más o menos abstrac

### 3.6.2 Separación de fases

Uno de los logros más significativos en el estudio de mezclas de polímeros, es el conocimiento y diferenciación de dos tipos de separación de fases en función de su origen. La primera es la separación de fases que predice la termodinámica como resultado de la inmiscibilidad líquido-líquido y la segunda es la separación de fases causada por la cristalización de uno de los componentes de la mezcla fundida. El reconocimiento de ésta última es de gran importancia, ya que muchas de las " recién descubiertas ", y ya comercializadas mezclas de polímeros, involucran componentes cristalizables. Desde un punto de vista técnico, la cristalinidad es una característica altamente deseable en un polímero, debido a que se considera un factor que promueve propiedades como resistencia química y elevadas temperaturas de distorsión. Una especial atención deberá prestarse a este tipo de separación de fase, ya que involucra algunos aspectos que presenta la mezcla PC/PBT; estos aspectos se verán a detalle en la sección 3.10.

Se presentan a continuación algunos aspectos generales del estado de fases después del mezclado.

#### **Aspectos Generales del Estado de Fases**

Las mezclas de dos o más polímeros diferentes, pueden presentar los siguientes estados de fases :

a) **Estado completamente homogéneo** , en el que sus componentes se encuentran mezclados íntimamente.

b) **Estado disperso** , en el que sus componentes se segregan, formando fases distintas.

En general, la separación o segregación de fases puede ser el resultado de una miscibilidad incompleta entre dos polímeros fundidos, o bien, puede ser el resultado de la cristalización de uno o más componentes de la mezcla. Ambas formas de separación de fases pueden presentarse simultáneamente. Una fase amorfa homogénea

que se somete a enfriamiento, adquirirá eventualmente un estado vídrioso, a una temperatura intermedia entre las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros. La temperatura de transición de la mezcla dependerá de las concentraciones de sus componentes. Esto último es válido aún y cuando se presente separación de fases por cristalización, ya que el sistema cuenta con fases amorfas homogéneas en las cuales han solubilizado, a diferentes concentraciones, parte de los componentes que conforman la mezcla.

En la Figura No.20, se muestra una representación idealizada de una mezcla que presenta fases amorfas y fases cristalinas, esta última formada por la cristalización parcial de uno de los componentes.

Cuando la mezcla experimenta separación de fases por miscibilidad incompleta de los componentes, se observará más de una fase amorfa. Estas mezclas entonces, presentarán temperaturas vítreas características de cada fase.

Las mezclas homogéneas (o completamente miscibles), pueden experimentar separación de fases líquido-líquido, como resultado de aumentar o disminuir la temperatura. La Figura No.21, muestra el comportamiento de este tipo de separación de fases en mezclas binarias de polímeros.

En (a) se ilustra el diagrama de fases para mezclas con comportamiento UCST, es decir, que experimentan separación de fases por abajo de una temperatura de solución crítica alta (Upper Critical Solution Temperature). En (b) se ilustra el diagrama de fases para mezclas con comportamiento LCST, que experimentan separación de fases por arriba de una temperatura de solución crítica baja (Lower Critical Solution Temperature). Generalmente se espera un comportamiento UCST en sistemas con mezclado endotérmico, mientras que un comportamiento LCST es característico de sistemas con mezclado exotérmico, asociado a efectos entrópicos. El comportamiento LCST se presenta con mayor frecuencia en

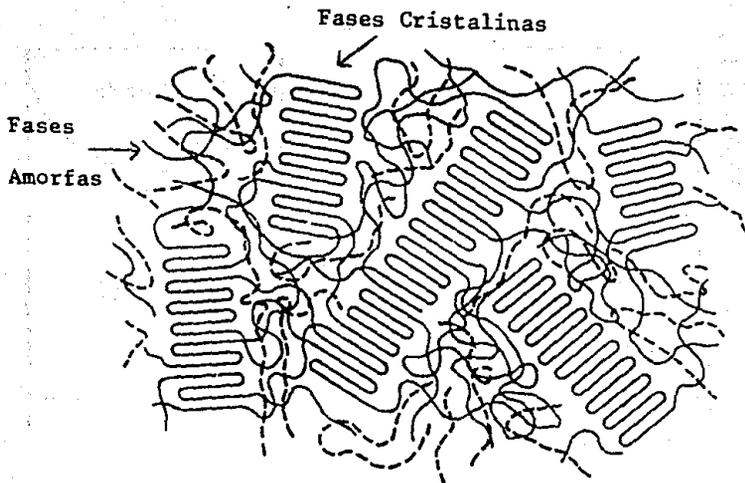


Figura No.20.- Esquema idealizado de una mezcla polimérica, con fases amorfas y cristalinas.

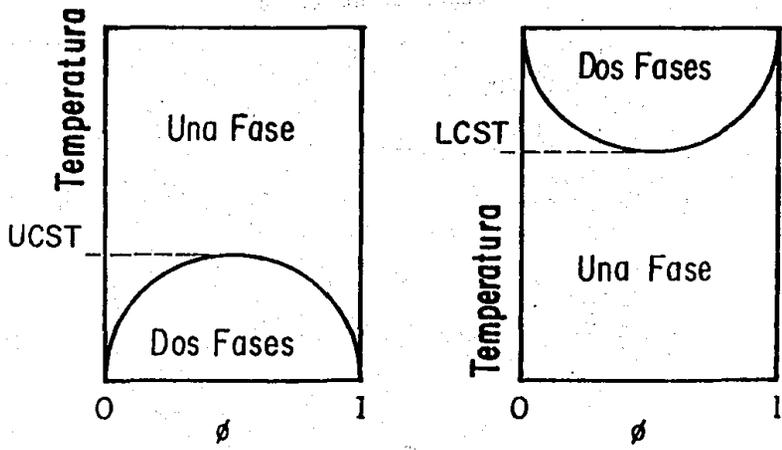


Figura No.21.- Comportamiento UCST y LCST en mezclas poliméricas.

mezclas de polímeros, mientras que el comportamiento UCST lo presentan sistemas en los que la miscibilidad es el resultado de componentes de bajo peso molecular, como por ejemplo, mezclas de oligómeros.

Puede decirse que en general, el equilibrio de fases líquido-líquido resulta de la solubilización de los componentes en las fases, en diferentes concentraciones, formando dominios de diferentes tamaños.

### 3.7 MORFOLOGIA DE FASES

Como ya se ha mencionado anteriormente, la mayoría de las mezclas comerciales son mezclas inmiscibles, o bien mezclas que presentan miscibilidad parcial en determinados rangos de concentración. De aquí que, tanto para mezclas inmiscibles como para aquellas que presentan miscibilidad parcial, sean de vital importancia los siguientes factores :

- 1o) Arreglo espacial entre las fases ( Morfología).
- 2o) Naturaleza de la interfase.

#### 3.7.1 Morfología

La morfología comúnmente más esperada para mezclas miscibles y parcialmente miscibles, es la siguiente :

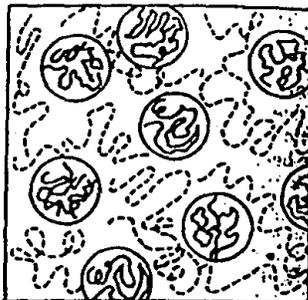
Uno de los componentes formará una matriz continua (fase continua), en la cual el otro ( o los otros) componente(s) estará(n) disperso(s) (fase dispersa).

En la Figura No.22 se muestran las morfologías de los diferentes tipos de mezclas.

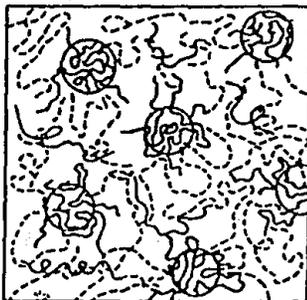
La fase dispersa puede estar formada por partículas de forma esférica o partículas altamente elongadas, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se preparó la mezcla. Generalmente el componente que se encuentre presente en mayor concentración, formará la fase continua. Sin embargo, de acuerdo a la Figura No.23, la



(a)



(b)



(c)

Figura No.22 Morfología de una mezcla de polímero A (—) y polímero B (---); (a) Miscible, (b) Inmiscible, (c) Parcialmente miscible.

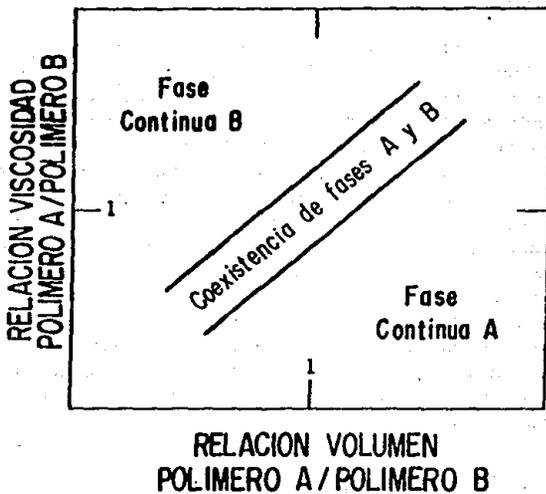


Figura No.23.- Efecto de la proporción de componentes y la viscosidad en la morfología de fase.

continuidad de la fase se verá fuertemente afectada por las características reológicas que exhiba la mezcla. Utilizando una relación de viscosidades contra una relación de volúmenes de los componentes, se observa que bajo ciertas condiciones, puede presentarse una co-continuidad entre ambos componentes. Ejemplo de este estado de fases son las llamadas Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's), formadas por las fases de dos componentes termoplásticos. Este tipo de morfologías son muy deseadas, especialmente cuando las dos fases no presentan buena adhesión.

En este punto es conveniente aclarar que, la morfología de las fases no es una característica inherente del tipo de mezcla. La morfología de las fases dependerá del método y las condiciones utilizadas para preparar la mezcla. El control de la naturaleza y el tamaño de la dispersión de las fases en muchas mezclas comerciales, puede lograrse con el uso de equipo sofisticado de mezclado intensivo (por ejemplo, extrusores doble husillo), así como un adecuado balance de propiedades reológicas de los componentes en estado fundido, por medio de una selección de los mismos en base a su distribución de pesos moleculares. Solo de esta manera podrán obtenerse exitosamente morfologías "tailor-made" (hechas a la medida), que favorezcan en la mezcla, propiedades adecuadas para satisfacer requerimientos específicos.

### 3.7.2 Naturaleza de la Interfase

Otro factor clave de igual importancia que la morfología de las fases es la naturaleza de la interfase. Esta puede ser de origen físico (fuerzas físicas) o de origen químico (fuerzas químicas), tal y como se verá a continuación.

#### a) Fuerzas físicas

En estado fundido, la magnitud de la tensión interfacial afecta el grado de dispersión durante el mezclado. En estado sólido, la adhesión interfacial rige la transferencia de los esfuerzos mecánicos entre las

fases y la manera en que estos se distribuyen para soportar cargas externas. Para componentes poliméricos que presentan baja afinidad, la tensión interfacial en estado fundido es muy alta, por lo que es muy difícil obtener una dispersión fina. En estado sólido, la adhesión es pequeña, por lo que la mezcla presenta propiedades mecánicas muy pobres.

Por otro lado, los componentes que poseen una fuerte afinidad, pero no la suficiente como para presentar miscibilidad, exhiben bajas tensiones superficiales y alta adhesión interfacial; condiciones que favorecen las propiedades mecánicas de la mezcla. Algunos estudios relativamente recientes (Referencia 4), han demostrado como era de esperarse, que sistemas parcialmente miscibles también presentan una fuerte adhesión interfacial, así como buenas propiedades mecánicas.

La selección de sistemas en "el extremo de la miscibilidad" (miscibilidad parcial), puede considerarse la opción más viable para hacer de las mezclas que presentan separación de fases, productos comerciales competitivos.

#### **b) Fuerzas químicas**

Para finalizar esta sección, es importante mencionar el uso de agentes compatibilizantes, los cuales constituyen otra forma de interfase entre las fases segregadas de la mezcla. Este tipo de compuestos se verán a detalle en la sección 3.8.2.

### **3.8 RUFAS HACIA LA MISCIBILIDAD**

#### **3.8.1 Diferentes métodos**

Los siguientes métodos se han propuesto para favorecer la miscibilidad en mezclas de polimeros :

**a) Pequeñas modificaciones en la estructura**

Consiste en modificar químicamente la estructura de uno de los componentes, con el objeto de elevar su afinidad con el(los) otro(s) componente(s). Por ejemplo, cloración de polietileno o PVC.

**b) Formación de copolímeros bloque o copolímeros injertados**

Se ha demostrado que el comportamiento unifásico de estos dos tipos de copolímeros es termodinámicamente más estable que el de una mezcla de homopolímeros con pesos moleculares equivalentes a los pesos moleculares de los bloques del copolímero. Una posible explicación a este comportamiento lo constituye el hecho de que los enlaces covalentes se han identificado como factores positivos en la miscibilidad. Ejemplo de este caso es el copolímero etileno/propileno.

**c) Formación de Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's)**

La formación de redes interpenetradas promoverán contactos más cercanos a nivel molecular, lo que al final de cuentas se traducirá en sistemas con mayor miscibilidad.

**d) Reticulación (entrecruzamiento de cadenas polimérica)**

Se ha observado una mejora en la miscibilidad de mezclas de elastómeros después de experimentar entrecruzamiento.

**e) Introducción de grupos interactivos**

La selección de componentes con grupos interactivos, o bien la introducción de estos grupos para provocar interacciones específicas entre los mismos, constituyen uno de los métodos más importantes para favorecer la miscibilidad en mezclas. Por ejemplo, PBT/poli(hidroxi-éter) de bisfenol A.

#### f) Algunos métodos de preparación de mezclas

Como por ejemplo, mezclado intensivo, mezclas de dispersiones de los dos componentes, o secado en frío de la mezcla en un solvente.

#### g) Uso de agentes compatibilizantes

Son compuestos que ayudan a reducir la tensión interfacial entre las fases, al interactuar con ellas. Por ejemplo, policaprolactona (PCL).

### 3.8.2 Agentes Compatibilizantes

Idealmente, dos o más polímeros pueden mezclarse para formar una amplia variedad de morfologías estructuradas o bien al azar, con la finalidad de obtener productos que potencialmente ofrezcan combinaciones con características óptimas. Sin embargo, en la práctica, puede no ser tan fácil ( en algunos casos es imposible), el obtener estas combinaciones potenciales por medio de simple mezclado. Frecuentemente, los polímeros son termodinámicamente inmiscibles, lo que reduce la posibilidad de obtener un producto verdaderamente homogéneo. Este concepto involucra la obtención de una mezcla cuya estructura presenta dos fases, lo que en algunos casos, no constituye un problema ( miscibilidad parcial). No obstante, la interfase entre estas dos fases puede implicar problemas, como lo son : tensión interfacial alta y adhesión interfacial pobre. Las tensiones interfaciales altas contribuyen, conjuntamente con viscosidades altas, a una inherente dificultad para obtener grados de dispersión deseables en mezclas estructuralmente aleatorias, así como a una subsecuente pérdida de estabilidad a la separación y estratificación de fases durante el procesamiento. Una adhesión muy pobre entre las fases, reduce las propiedades mecánicas de la mezcla.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el término "compatibilidad" se usa frecuentemente en la literatura especializada como un sinónimo del término "miscibilidad". Muchas de las mezclas comerciales que presentan propiedades deseables, aun y cuando experimentan separación de fases, se dice que poseen cierto grado de "compatibilidad", a pesar de que, en un sentido termodinámico estricto, son sistemas inmiscibles. Si bien es cierto que, este concepto dual puede llevarnos a ciertas confusiones, no es el objetivo de la autora del presente proyecto de tesis el profundizar en este aspecto, sin embargo, se considera válida la aclaración.

Actualmente, ya es muy conocida la práctica de utilizar ciertas especies poliméricas para mejorar el grado de "compatibilidad" entre dos polímeros. Estos compuestos se denominan "agentes compatibilizantes" y son incluidos en la formulación de mezclas de polímeros inmiscibles con la finalidad de aumentar la sinergia de la misma, acelerando el mezclado durante el procesamiento, al evitar en gran medida la separación de fases, y consecuentemente, mejorando las propiedades físicas y mecánicas de la mezcla final.

Muchos autores concuerdan en diferenciar dos tipos de agentes compatibilizantes :

a) El primer tipo de compatibilizantes son todos aquellos compuestos que **actúan termodinámicamente**, produciendo una mezcla ternaria miscible (si se trata de una mezcla binaria). En este caso el agente compatibilizante es un solvente común a ambos componentes. Un ejemplo de este tipo de compuestos es la PCL (policaprolactona) en mezclas de policarbonato y SAN (estireno-acrilonitrilo).

b) El otro tipo de compatibilizantes lo constituyen aquellos compuestos que **actúan mecánicamente**, como por ejemplo, copolímeros bloque o injertado. Debido a la naturaleza biestructural de estos compuestos, es posible que cada uno de sus extremos interactúe ( reaccione) de alguna manera con ambos componentes poliméricos. En la Figura No.24 se muestra una visión idealizada de estos

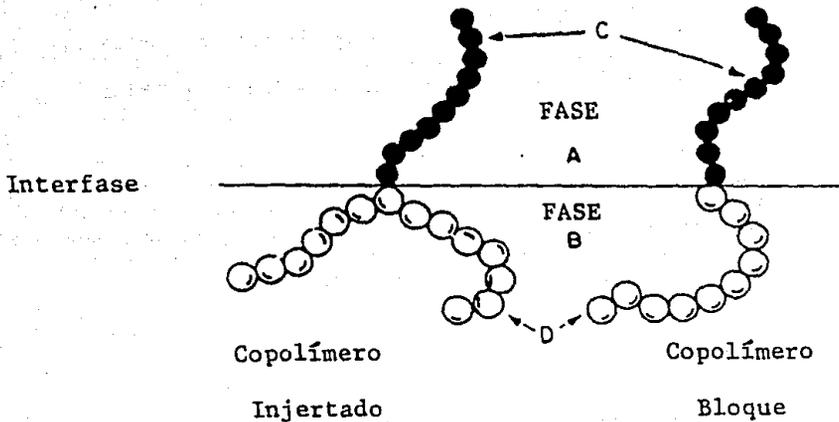


Figura No.24.- Representación idealizada de copolímeros bloque y copolímeros injertados.

compuestos. El efecto deseado es el que ambos extremos del copolímero (ya sea bloque, o graft), sean miscibles o se "adhieran" a cada una de las fases.

Este tipo de actividad superficial debe en principio :

- (1) Reducir la energía interfacial.
- (2) Permitir una dispersión mas fina durante el mezclado.
- (3) Constituir, una medida de estabilidad contra la segregación de fases.
- (4) Mejorar notablemente la adhesión interfacial.

Todos los conceptos anteriores, han sido la base para el desarrollo de muchas aplicaciones importantes en los últimos años, especialmente en el desarrollo "a la medida", de muchos copolímeros bloque o injertados, con características idóneas para ser utilizados como agentes compatibilizantes de mezclas inmiscibles.

### 3.9 CRITERIOS PARA LA COMBINACION DE MEZCLAS

Los polímeros que se combinan para obtener una nueva mezcla, se seleccionan con el objeto de complementarse uno al otro en cualquiera de los siguientes puntos :

- a) Costo
- b) Procesabilidad
- c) Propiedades mecánicas
- d) Resistencia química
- e) Propiedades térmicas

Generalmente las mezclas se visualizan como combinaciones que implican un gran ahorro en costos, al mezclar un polímero de bajo precio con un polímero de alto precio, para obtener un producto con una relación costo/beneficio muy atractiva.

No obstante, el primer criterio para la selección de polímeros en el desarrollo de una nueva mezcla, es el perfil de propiedades que la nueva mezcla presentará. En un sentido amplio, los polímeros termoplásticos pueden clasificarse en cuatro familias (Tabla V). Al combinar polímeros de dos diferentes familias, por ejemplo commodities con versátiles o polímeros de ingeniería con especialidades, el perfil de propiedades de un polímero de alto precio puede combinarse con el perfil de propiedades de un polímero de menor precio y el resultado puede ser un balance de propiedades intermedio. Muchas mezclas comerciales como ABS/policarbonato, ABS/polisulfonas, se desarrollaron por esta razón.

Tabla V.- Clasificación de Polímeros Termoplásticos

Commodities	Versátiles	De Ingeniería	Especialidades
PE	ABS	Nylon	Fluoropolímeros
PVC	SAN	PPO (Modif.)	Poliamida-imida
PS	Acrílicos	PBT	Poliarilatos
PP	SMA (Copol.)	PET	PEEK
		PC	Poliéterimida
		Poliacetales	Poliétersulfona
		SMA(Terpol.)	Poliimida
			Polifenilénsulfona
			Polisulfona

← Volumen de ventas

→ Precio

El segundo criterio para la combinación de polímeros consiste en la selección de un polímero amorfo y un polímero cristalino. De acuerdo a la Tabla VI, los polímeros cristalinos poseen excelente resistencia química, mejoran notablemente sus propiedades mecánicas con la adición de cargas o refuerzos, al mismo tiempo que se abaten sus costos; así también presentan bajas viscosidades por arriba de sus puntos de fusión, lo que facilita su procesamiento. Los polímeros amorfos, por otro lado, poseen estabilidad dimensional y excelente resistencia al impacto. Cuando se

combina un polímero amorfo con un polímero cristalino, la mezcla resultante presenta buena estabilidad dimensional, facilidad de procesamiento, excelente resistencia química y buenas propiedades mecánicas. Muchas mezclas de polímeros termoplásticos para el mercado automotriz fueron desarrollados en base a este criterio. Ejemplos de estas mezclas son nylon/PPO (polióxido de fenileno), PBT/poliarilatos y PBT/policarbonato. Su balance de propiedades es único e imposible de encontrar en un homopolímero comercial.

Tabla VI.- Polímeros cristalinos y amorfos

POLÍMEROS CRISTALINOS	POLÍMEROS AMORFOS
<u>Propiedades</u>	<u>Propiedades</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excelente resistencia química.</li> <li>- Punto de fusión bien definido.</li> <li>- Bajas viscosidades de fundido</li> <li>- Los grados cargados presentan mejores propiedades en tensión, flexión y HDT.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estabilidad dimensional.</li> <li>- Resistencia al rasgado.</li> <li>- Retención de propiedades temperaturas elevadas.</li> <li>- Transparencia.</li> <li>- Buena resistencia al impacto.</li> </ul>
<u>Polímeros</u>	<u>Polímeros</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno</li> <li>- Poliacetales</li> <li>- Nylon 6/6</li> <li>- PBT</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ABS</li> <li>- PC</li> <li>- Polisulfonas</li> <li>- Poliarilatos</li> </ul>

El tercer criterio para la combinación de mezclas lo constituye la siguiente metodología, que se basa en la teoría de Flory-Huggins, para la predicción de la miscibilidad polímero-polímero.

## Método de Contribución de grupos

a) Cálculo de los parámetros de solubilidad de cada componente.

Este cálculo se realiza con la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M}$$

donde

$\delta$  = parámetro de solubilidad

$\rho$  = densidad del polímero a la temperatura de interés

M = peso molecular de la unidad estructural

$\sum F_i$  = sumatoria de todas las constantes de atracción molar de todos los grupos químicos en la unidad estructural.

La Tabla VII muestra los valores de F (@ 25 °C) de acuerdo a Small, Hoy y Van Krevelen. Los valores de Small se obtienen de mediciones de calores de vaporización, los de Hoy, de mediciones de presión de vapor y los de Van Krevelen de energías de cohesión.

Los parámetros de solubilidad de ambos polímeros deben calcularse a una misma temperatura. Si uno de los polímeros de interés es un copolímero aleatorio (random), el parámetro de solubilidad deberá calcularse de acuerdo a la ecuación de Hildebrand:

$$\delta_c = \sum \delta_i \phi_i^c$$

donde :

$\delta_c$  = parámetro de solubilidad del copolímero

$\delta_i$  = parámetro de solubilidad del homopolímero

$\phi_i^c$  = fracción volumen del componente i (homopolímero) en el copolímero.  
 (también pueden utilizarse fracciones peso como una aproximación).

**b) Cálculo del parámetro de interacción**

Siempre y cuando la temperatura de interés sea 25 °C, el parámetro de interacción se calcula con la siguiente ecuación :

$$x_{AB} = \frac{(\phi_A - \phi_B)^2}{6}$$

**c) Cálculo del parámetro de interacción crítico**

Si se quiere predecir la miscibilidad para todo el rango de concentración, calcular el parámetro de interacción crítico. Esto se logra calculando en primera instancia el grado de polimerización en forma aproximada :

$$x_A = \frac{M_A}{100} \quad x_B = \frac{M_B}{100}$$

$$x_A = x_B = \frac{M_A}{M_B}$$

En muchos casos,  $x_A = x_B = 100$  se refiere a dos polímeros de peso molecular 10,000 mientras que  $x_A = x_B = 1,000$  se refiere a dos polímeros de peso molecular 100,000. En la Tabla VIII se muestran valores de máxima diferencia entre los parámetros de solubilidad con respecto al grado de

Tabla VII.- Contribucion de grupos a la energia de cohesión

GRUPO	F(MPa) <sup>1/2</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		
	Small	Van Krevelen	Hoy
-CH <sub>3</sub>	437	420	303
=CH <sub>2</sub>	272	280	269
=CH <sup>2</sup>	57	140	176
=C=	-190	0	65
-CH <sub>2</sub> -	388	-	259
=C<	39	82	173
-CH= (arom)	-	-	240
-C= (arom)	-	-	201
-CH(CH <sub>3</sub> )-	495	560	(479)
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	685	841	(672)
-CH=CH-	454	444	497
-C=CH-	265	304	421
-(CH <sub>3</sub> )-CH-	(704)	724	(725)
HC C-	583	-	-
-C C-	454	-	-
Ciclopentano	-	1,380	1,300
Ciclohexano	-	1,660	1,470
Fenil	1,500	1,520	(1,400)
Fenileno	1,350	1,380	(1,440)
Naftil	2,340	-	-
-O- (eter)	143	255	235
(epox)	-	-	360
-OH	-	754	462
(arom)	-	-	350
-CO-	562	685	538
-CHO	-	-	599
-COO-	634	511	688
-COOH-	-	651	(998)
-O-(C=O)-O-	-	767	(904)
-(C=O)-O-(C=O)-	-	767	1,160
-NH <sub>2</sub>	-	-	464
-NH-	-	-	368
-N<	-	-	125
-CHCN-	(896)	1,120	(901)
-CN	839	982	725
-(C=O)-NH-	-	1,290	(906)
-O-(C=O)-NH-	-	1,480	(1,040)
-N=C=O	-	-	734
-H	164-205	140	-103(ac.dimero)

## (Continuación Tabla VII)

GRUPO	F(MPa) <sup>1/2</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		
	Small	Van Krevelen	Hoy
-S-	460	460	428
-SH	644	-	-
-F	(250)	164	84
-Cl (prim)	552	471	420
-Br (prim)	695	614	528
-I	870	-	-
-CF <sub>2</sub> -	307	-	-
-CF <sub>3</sub>	561	-	-
-O-N=O	900	-	-
-NO <sub>2</sub>	900	-	-
-PO <sub>4</sub>	1,020	-	-
-Si-	-77	-	-

polimerización, los cuales disminuyen al aumentar el peso molecular de los polímeros.

d) Comparar  $(X_{AB})_{cr}$  vs  $X_{AB}$

Si  $X_{AB} < (X_{AB})_{cr}$  la mezcla presentará miscibilidad en casi todo el rango de concentración, pero si  $X_{AB} > (X_{AB})_{cr}$ , la mezcla presentará miscibilidad parcial en limitados rangos de concentración. A mayor diferencia entre los parámetros  $X_{AB}$  y  $(X_{AB})_{cr}$ , mas reducidos serán los rangos de concentración que presenten miscibilidad.

Tabla VIII.-  $(X_{AB})_{cr}$  cuando  $x_A = x_B$

$x_A = x_B$	$(X_{AB})_{cr}$	$ \delta_A - \delta_B _{cr}$
50	0.040	0.49
100	0.020	0.35
200	0.010	0.25
300	0.0067	0.20
500	0.0040	0.15
1000	0.0020	0.11
2000	0.0010	0.077
3000	0.00067	0.063
5000	0.00040	0.049

e) Parámetro de solubilidad específico

Si se quiere predecir la miscibilidad para una concentración particular, calcular  $(X_{AB})_{esp}$  de acuerdo a :

$$(X_{AB})_{esp} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{X_A} (\phi_A)_{esp} + \frac{1}{X_B} (\phi_B)_{esp} \right)$$

donde :

$(\phi_A)_{esp}$  = fracción volumen específico del componente i  
(También pueden utilizarse fracciones peso  
como una aproximación).

Posteriormente comparar  $X_{AB}$  vs  $(X_{AB})_{esp}$ , refiriéndose a la Tabla VIII ( $(X_{AB})_{esp} = (X_{AB})_{cr}$ ). Si  $X_{AB} > (X_{AB})_{esp}$ , la mezcla presentará separación de fases a la concentración de interés.

Por medio de este método se puede llegar a una buena aproximación, para la predicción de la miscibilidad polímero-polímero, la que puede servir como un criterio base para la selección de los polímeros adecuados en la obtención de una mezcla con buenas propiedades.

### 3.10 MEZCLAS POLICARBONATO-POLIESTER

El consumo mundial de mezclas de policarbonato de bisfenol A con otros materiales poliméricos, se estima actualmente en más de 20,000 toneladas/año. Las mezclas de policarbonato de bisfenol A de mayor consumo son los sistemas policarbonato / polietileno (PC/PE), policarbonato / acrilonitrilo - butadieno-estireno (PC/ABS) y mezclas modificadas policarbonato/polialquilen tereftalato, (PC/PET), (PC/PBT).

#### Mezclas modificadas policarbonato-PBT

##### 3.10.1. Miscibilidad

La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual las cadenas moleculares del polímero tienen suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción intermoleculares, por lo que, pueden moverse vibracionalmente y translacionalmente. Este parámetro intrínseco constituye en la actualidad el criterio más utilizado para la determinación del grado de miscibilidad en una mezcla polimérica (sección 3.4.1).

En el caso de la mezcla modificada PC/PBT, la literatura reporta miscibilidad parcial en un rango amplio de concentraciones, por lo que en su formulación no se incluyen agentes compatibilizantes. La miscibilidad parcial implica la presencia de dos temperaturas de transición vítrea, correspondientes a una fase rica en PBT y una fase rica en policarbonato.

Miscibilidad de la mezcla PC/PBT por el método de contribución de grupos (sección 3.2)

- a) Cálculo de los parámetros de solubilidad de cada componente.

En la Tabla IX se calculan las sumatorias de todas las constantes de atracción molar de ambos componentes, en base a los valores reportados por Van Krevelen. Los parámetros de solubilidad se calculan :

$$\delta_{PC} = \frac{\rho \sum F_i}{M} = \frac{1.2 (2,175.51)}{254} = 10.28$$

$$\delta_{PBT} = \frac{\rho \sum F_i}{M} = \frac{1.31(1,871.32)}{220} = 11.14$$

- b) Cálculo del parámetro de interacción

$$\chi_{AB} = \frac{(11.14-10.28)^2}{6} = 0.1232$$

Tabla IX.- Constantes de atracción molar de PC y PBT  
**POLICARBONATO**

Tipo	Grupo (i)	No.grupos	Fi *	Fi x (No.grupos)
metilo		2	147.30	294.60
carbono cuaternario		1	32.03	32.03
oxígeno (éter)		1	114.98	114.98
carboxilato		1	326.58	326.58
anillo aromático		2	655.70	1,311.40
				2,079.59
<u>Otras contribuciones por estructura</u>				
conjugación		1	23.26	23.26
grupos para		2	36.46	72.92
				Fi= 2,175.77

PBT

Tipo	Grupo (i)	No.grupos	Fi *	Fi x (No.grupos)
metileno		4	131.50	526.00
carboxilato		2	326.58	653.16
anillo aromático		1	655.70	655.70
				2,079.59
<u>Otras contribuciones por estructura</u>				
grupos para		1	36.46	36.46

\* (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>

c) Cálculo del parámetro de interacción crítico

$$x_{PC} = \frac{M_{PC}}{100} = \frac{46,500}{100} = 465$$

$$x_{PBT} = \frac{M_{PBT}}{100} = \frac{36,500}{100} = 365$$

de la Tabla VIII :  $x_A = x_B = 300$  ;  $(x_{AB})_{cr} = 0.0067$

d)  $(x_{AB})_{cr}$  vs  $x_{AB}$

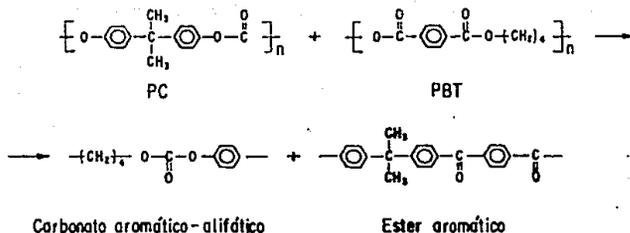
$x_{AB} = 0.1232 > (x_{AB})_{cr} = 0.0067$  la mezcla presentará miscibilidad parcial limitada

3.10.2 Comportamiento intrínseco

Los siguientes fenómenos son característicos del sistema PC/PBT/Modificador :

a) Reacciones polímero-polímero

Los estudios de las reacciones químicas que se inducen por calentamiento entre las macromoléculas poliméricas PC/PBT, han detectado la presencia de reacciones de transesterificación que dan lugar a la formación de copolímeros aleatorios (random) del tipo ester-aromático y carbonato aromático-alifático.



El % de conversión de estos copolímeros es relativamente bajo y es proporcional al grado de transesterificación que presente la mezcla.

De acuerdo a muchos investigadores, este tipo de reacciones polímero-polímero no ejercen ningún efecto en el grado de miscibilidad de la mezcla, pero si pueden inducir degradación del material durante el procesamiento. También pueden llevar a conclusiones erróneas en la interpretación de análisis de miscibilidad por temperaturas de transición vítrea. En la Figura No.25, se muestra el termograma de una mezcla 50:50 PC/PBT, después de mezclarse 1 y 30 minutos a 250 °C. Inicialmente, la muestra que se mezcló durante un minuto presenta dos temperaturas de transición vítrea, correspondientes a fases ricas en PC y PBT respectivamente. Después de 30 minutos de mezclado, la muestra presenta una sola temperatura de transición. Lo anterior llevaría a concluir que el mezclado intensivo promueve la miscibilidad, sin embargo, análisis por infrarrojo (FTIR) revelaron la presencia de los copolímeros aleatorios anteriormente mencionados.

#### b) Cristalización del PBT

Si uno de los componentes de la mezcla polimérica es un polímero cristizable, o bien, altamente cristalino como es el caso del PBT, y el otro es un polímero amorfo como el policarbonato, se presentará la formación de una fase cristalina rica en componente cristizable, a temperaturas por abajo del

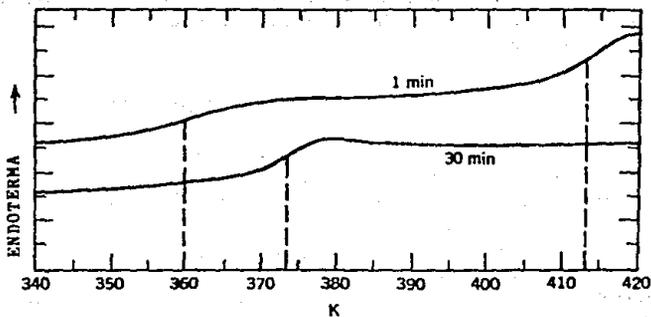


Figura No.25.- Termograma DSC de una mezcla 50:50 PC/PBT  
despues de mezclarse 1 y 30 minutos e 250 °C.

punto de fusión del mismo 100% puro ( $T_m$  PBT = 235 °C). Los cristales del componente cristalino coexistirán en una fase predominantemente rica en el componente amorfo, pero que también contiene componente cristalino. En la Figura No.20 se muestra en forma esquemática una mezcla polimérica formada por una fase amorfa y un componente parcialmente cristalizado (fase cristalina).

Generalmente, los polímeros no cristalizan en un 100%, por lo que la fase amorfa siempre contendrá un pequeño porcentaje del total del polímero cristalino. La cristalización u ordenamiento molecular del polímero cristalino presente en la fase amorfa es un proceso cinético y como tal, depende del tiempo y el control de las condiciones de cristalización durante el procesamiento.

#### **Efecto de la cristalización en las propiedades**

El PBT es un polímero cristalino, tal y como se mencionó anteriormente, cuya temperatura de transición vítrea varía si se somete a un recocido ( $T_g = 56-60$  °C) o a un enfriamiento súbito ( $T_g = 36-40$  °C). Cuando una mezcla polimérica compuesta por PBT y policarbonato, que presenta una temperatura de transición superior, se somete a un recocido, un porcentaje del PBT presente en la fase amorfa PC-PBT cristaliza; consecuentemente, la fase amorfa contiene más polímero amorfo. En este caso, las determinaciones de la temperatura de transición de la mezcla corresponderán a la  $T_g$  de la fase amorfa, rica en componente de  $T_g$  superior. Esto obligaría a pensar que el PBT se disuelve fácilmente en el componente amorfo, cuando en realidad está cristalizando por la acción del calor suministrado adicionalmente.

Una mezcla parcialmente miscible puede exhibir una desviación negativa en la linealidad del "Principio de Adición", en las propiedades en tensión (esfuerzo a la tensión y módulo de elongación), cuando la cristalización del polímero cristalino se detiene bruscamente, como consecuencia por ejemplo, de un enfriamiento súbito. Por otro lado, la cristalización de uno (o ambos componentes)

en una mezcla miscible o parcialmente miscible, aumenta sus propiedades de resistencia química.

### 3.10.3 Propiedades

La mezcla de policarbonato de bisfenol A y PBT es un material menos sensible a la fisuración por esfuerzo, pero más quebradizo que el policarbonato. Estos materiales poliméricos se caracterizan principalmente por ser tenaces y resistentes a bajas temperaturas, así como por presentar alta resistencia química, buena estabilidad al intemperismo, altas temperaturas de distorsión (HDT) y buena procesabilidad. El PBT contribuye con un aumento en la rigidez y resistencia química (gasolinas y aceites orgánicos), el policarbonato contribuye con las propiedades en tensión y flexión; sin embargo, su alta resistencia al impacto disminuye, haciendo necesario el uso de un modificador elastomérico.

En la siguiente tabla se muestra el efecto de los compuestos elastoméricos en las propiedades de impacto y resistencia química de mezclas PC/PBT.

Tabla X.- Propiedades de mezclas modificadas PC/PBT

	1	2	3	4
Policarbonato	+++	+	138	-
PBT	-	-	60	+++
Modificador elastomérico	+++	+++	-	-
PC/PBT/Modif.	+++	++	90	++

- 1 = Resistencia al impacto @ temperatura ambiente
- 2 = Resistencia al impacto @ bajas temperaturas
- 3 = Temperatura de distorsión bajo carga (°C)
- 4 = Resistencia a gasolinas

Algunas de las propiedades mecánicas y térmicas más importantes muestran un comportamiento aditivo con respecto a la proporción de policarbonato y PBT utilizado en mezclas modificadas, en otras propiedades se observa el efecto del compuesto elastomérico. En la Tabla XI se muestran las principales propiedades del policarbonato, PBT y mezclas modificadas de los mismos.

#### 3.10.4 Procesamiento

Debido al comportamiento altamente higroscópico del policarbonato y PBT se recomienda presecar las mezclas a 110-120 °C durante 3-5 horas antes de someter el material a cualquier método de procesamiento. Durante el procesamiento, la temperatura de fusión (melt) no debe exceder los 290 °C, por lo que los tiempos de residencia deben ser cortos. La viscosidad de la mezcla fundida es menor a la que presentan algunos grados de policarbonato para inyección, tal y como se muestra en la Figura No.26; también presenta una viscosidad estructural más pronunciada, lo que permite un buen procesamiento por extrusión de la misma.

La velocidad de corte a la que se somete el material afecta la morfología de la mezcla. En la Figura No.27 se muestran fotomicrografías de partículas elastoméricas dispersas en una matriz termoplástica PC/PBT a bajo y alto esfuerzos de corte, las partículas de hule presentan forma esférica, mientras que, a altos esfuerzos de corte las partículas son elípticas y aglomeradas.

Las partes moldeadas con estas mezclas modificadas presentan encogimiento del orden del 0.9-1.1%. Si se incrementa la proporción(%) de PBT, se observa mayor encogimiento de las piezas, debido principalmente a la cristalización del poliéster; por esta razón se recomienda utilizar moldes diseñados para poliuretanos termoplásticos o mezclas polipropileno/etileno-propileno dieno (PP/EPDM).

Tabla XI.- Propiedades de PC y PBT uso general y mezcla modificada PC/PBT

Propiedades	Unidades	PC	PBT	Mezcla modificada PC/PBT
<b>Generales</b>				
Densidad	gr/cm <sup>3</sup>	1.20	1.31	1.21-1.24
<b>Mecánicas</b>				
Esfuerzo a la tensión	psi	> 8,990	7,500	7,975-8,265
Elongación a la ruptura	%	> 125	40	110
Módulo en flexión	psi	333,500	340,000	304,500
Resistencia al impacto (ranurado 1/8")	lb-pie/pulg	13	0.55	13-16
<b>Térmicas</b>				
HDT @ 264 psi	psi	138	60	80-90
Coefficiente de expansión térmica lineal	10 <sup>-6</sup> /K	65	90	70-72

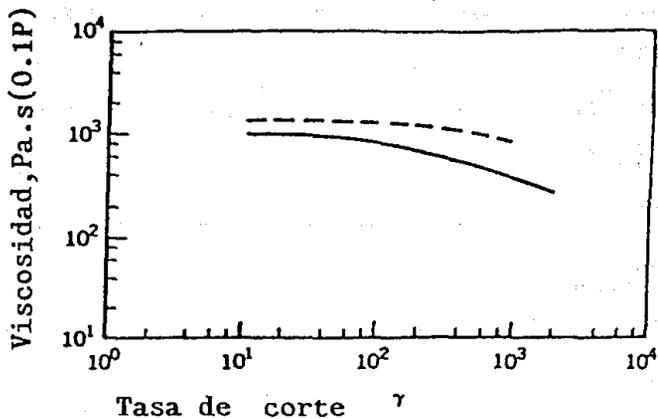


Figura No.26.- Viscosidad de fundido vs tasa de corte  
 @ 280 °C, (—) Mezcla PC/PBT, (----) PC grado inyección.

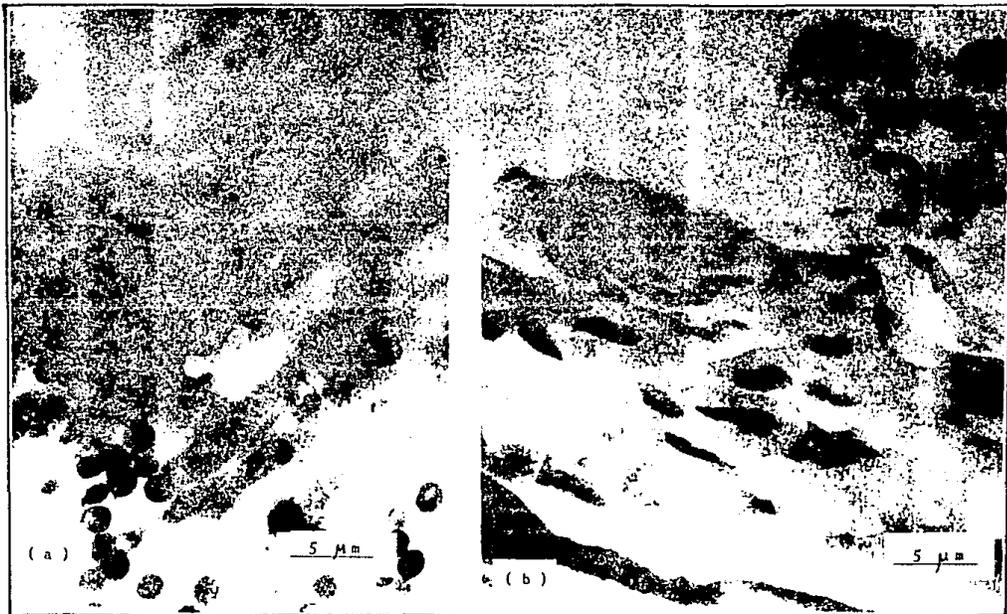


Figura No. 27.- Fotomicrografías de partículas elastoméricas (MBS) dispersas en una matriz termoplástica (PC/PBT), procesadas a (a) bajo esfuerzo de corte, (b) alto esfuerzo de corte.

### 3.10.5 Usos

Las aplicaciones hacia las que están dirigidas diversos grados reforzados y no reforzados de mezclas modificadas PC/PBT son :

- mercado automotriz (defensas para coches)
- mercado eléctrico-electrónico (partes para computadoras)
- partes mecánicas (cortadoras de pasto, sierras eléctricas)
- deportes y entretenimiento (esquís, patines)

#### 4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

##### 4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Como bien se planteó en los objetivos del presente proyecto de tesis, se evaluará el uso de modificadores metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS) en mezclas policarbonato/polibutilentereftalato, para lo cual se utilizará el siguiente diseño de experimentos :

Variables = 2    % policarbonato,    Variable I  
                  % modificador MBS,    Variable II

El % de PBT de la mezcla está implícito en el % de policarbonato, puesto que la suma de sus concentraciones debe ser igual a 100%, es decir, cien partes de resina base. La concentración de modificador MBS se manejará como partes por cien partes de resina (pcr).

Cada una de las variables se evaluará en los siguientes niveles :

Variable I : 6 niveles

% policarbonato = nivel bajo (-)  
                          nivel intermedio (01)  
                          nivel intermedio (02)  
                          nivel intermedio (03)  
                          nivel intermedio (04)  
                          nivel alto (+)

Variable II : 4 niveles

% modificador = nivel bajo (-)  
                          nivel intermedio (01)  
                          nivel intermedio (02)  
                          nivel alto (+)

Con dos variables a cuatro y seis niveles, se construye la serie de experimentos que se presenta en la Tabla XII.

## 4.2 RESULTADOS

Se prepararon quince mezclas de acuerdo al diseño experimental anterior y se procesaron en un extrusor monohusillo. Se tomaron muestras (15-25 gr) de cada una de ellas y se les sometió a Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La parte restante se utilizó para el moldeo por inyección de especímenes a los que se les caracterizaron propiedades de impacto, mecánicas y térmicas.

### 4.2.1 Análisis de Miscibilidad

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) constituye actualmente el método analítico más sencillo y práctico para la determinación del estado de miscibilidad y morfología de una mezcla polimérica.

Los resultados obtenidos por DSC, a los que se sometieron las muestras de cada uno de los experimentos, se presentan en la Tabla XIII.

### 4.2.2 Caracterización de Propiedades

Se inyectaron especímenes de 5"x1/2"x1/2" y 5"x1/2"x1/8" y se determinaron propiedades mecánicas en tensión (tensión al cede, tensión a la ruptura, elongación a la ruptura); impacto Izod (ranurado) y HDT ( @ 264 psi). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XIV.

Para fines de facilitar el análisis de resultados y conclusiones (Capítulo 5), en las Gráficas No.1-16, se presentan los resultados de acuerdo a :

TABLA XII.- DISEÑO EXPERIMENTAL MEZCLAS PC/PBT/MODIFICADOR

EXP.No.	% PC nivel	% Modificador nivel
EXP-1	-	-
EXP-2	-	O2
EXP-3	O1	O2
EXP-4	O1	+
EXP-5	O2	-
EXP-6	O2	O1
EXP-7	O2	O2
EXP-8	O3	-
EXP-9	O3	O2
EXP-10	O3	+
EXP-11	O4	-
EXP-12	O4	O1
EXP-13	O4	O2
EXP-14	+	-
EXP-15	+	O2

TABLA XIII.- TRANSICIONES TERMICAS EN MEZCLAS PC/PBT/MODIFICADOR

EXP.No.	Tg(1) o C	Tg(2) o C	T(exoter) o C	Tm(ini) o C	Tm(max) o C	Tm(max)-Tm(ini) o C
EXP-1	-	-	-	220.0	230.5	10.5
EXP-2	-	-	-	219.0	227	8.0
EXP-3	46	107.4	-	216.0	228	12.0
EXP-4	-	-	-	216.0	230	14.0
EXP-5	-	113.0	174.0	213.0	225	12.0
EXP-6	-	109.0	168.5	208.0	224	16.0
EXP-7	-	94.0	165.5	213.5	224	105.0
EXP-8	-	110.0	170.0	215.0	226	11.0
EXP-9	-	111.5	165.0	212.0	227	15.0
EXP-10	40.21	103.0	151.0	216.0	227	11.0
EXP-11	-	118.0	174.5	216.0	225	9.0
EXP-12	-	108.5	169.0	216.0	223	7.0
EXP-13	-	103.5	166.0	213.5	222	8.5
EXP-14	-	146.0	-	-	-	0.0
EXP-15	-	144.0	-	-	-	0.0

TABLA XIII.- TRANSICIONES TERMICAS EN MEZCLAS PC/PBT/MODIFICADOR

EXP-No.	Tg(1) o C	Tg(2) o C	T(exoter) o C	Tm(ini) o C	Tm(max) o C	Tm(max)-Tm(ini) o C
EXP-1	-	-	-	220.0	230.5	10.5
EXP-2	-	-	-	219.0	227	8.0
EXP-3	46	107.4	-	216.0	228	12.0
EXP-4	-	-	-	216.0	230	14.0
EXP-5	-	113.0	174.0	213.0	225	12.0
EXP-6	-	109.0	168.5	208.0	224	16.0
EXP-7	-	94.0	165.5	213.5	224	105.0
EXP-8	-	110.0	170.0	215.0	226	11.0
EXP-9	-	111.5	165.0	212.0	227	15.0
EXP-10	40.21	103.0	151.0	216.0	227	11.0
EXP-11	-	118.0	174.5	216.0	225	9.0
EXP-12	-	108.5	169.0	216.0	223	7.0
EXP-13	-	103.5	166.0	213.5	222	8.5
EXP-14	-	146.0	-	-	-	0.0
EXP-15	-	144.0	-	-	-	0.0

**a) Efecto de la concentración de policarbonato en propiedades.**

Experimentos 1,5,8,11,14.

Impacto Izod	.....	Gráfica No.1
HDT	.....	Gráfica No.2
Tensión al Cede	.....	Gráfica No.3
Elongación Ruptura	.....	Gráfica No.4

**b) Efecto de la concentración de policarbonato con % modificador constante.**

Experimentos 2,3,7,9,13,15.

Impacto Izod	.....	Gráfica No.5
HDT	.....	Gráfica No.6
Tensión al Cede	.....	Gráfica No.7
Elongación Ruptura	.....	Gráfica No.8

**c) Efecto del % modificador en el nivel intermedio 02 de concentración de policarbonato.**

Experimentos 5,6,7.

Impacto Izod	.....	Gráfica No.9
HDT	.....	Gráfica No.10
Tensión al Cede	.....	Gráfica No.11
Elongación Ruptura	.....	Gráfica No.12

**d) Efecto del % modificador en el nivel intermedio 04 de concentración de policarbonato.**

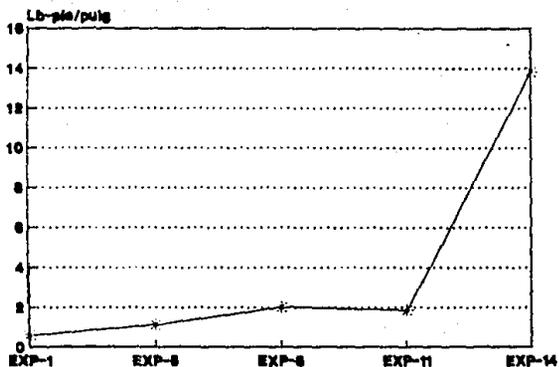
Experimentos 11,12,13.

Impacto Izod	.....	Gráfica No.13
HDT	.....	Gráfica No.14
Tensión al Cede	.....	Gráfica No.15
Elongación Ruptura	.....	Gráfica No.16

TABLA XIV.- PROPIEDADES DE MEZCLAS PC/PBT/MODIFICADOR

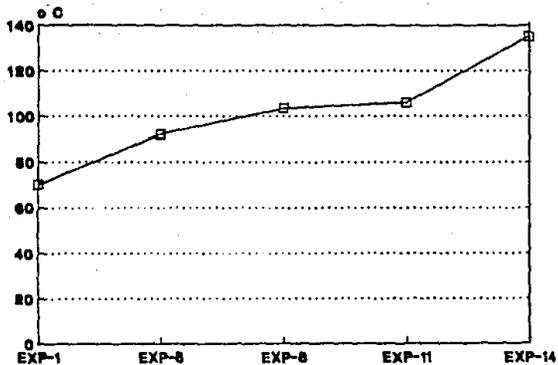
EXP-No.	Impacto Izod (1/8", Lb-pie/pulg)	Tensión Cede (1/8", psi)	Elongación rupt. (1/8", %)	HDT (1/2", °C)
EXP-1	0.588	7.892	12.58	70.0
EXP-2	1.191	5.542	19.27	69.0
EXP-3	2.220	6.902	101.20	68.6
EXP-4	2.210	6.512	29.60	65.9
EXP-5	1.110	9.754	87.20	92.1
EXP-6	2.340	9.045	63.00	90.1
EXP-7	15.600	7.470	118.00	70.7
EXP-8	2.000	9.537	155.00	103.3
EXP-9	15.700	8.135	107.20	72.4
EXP-10	13.100	6.599	101.20	81.9
EXP-11	1.050	10.141	112.10	105.9
EXP-12	16.200	9.313	76.50	98.3
EXP-13	15.000	7.910	105.90	96.3
EXP-14	13.830	7.701	75.04	135.0
EXP-15	10.090	7.355	77.50	124.0

### EFFECTO DEL % COMPONENTES EN I. IZOD



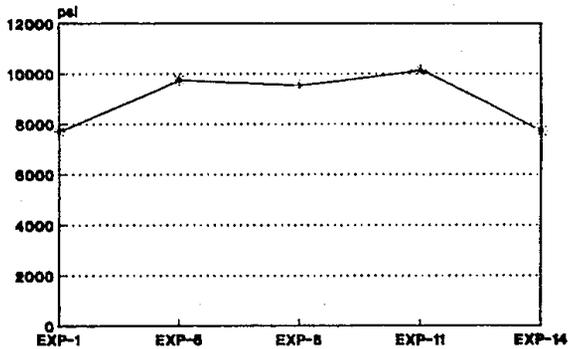
Gráfica No.1

### EFFECTO DEL % COMPONENTES EN HDT



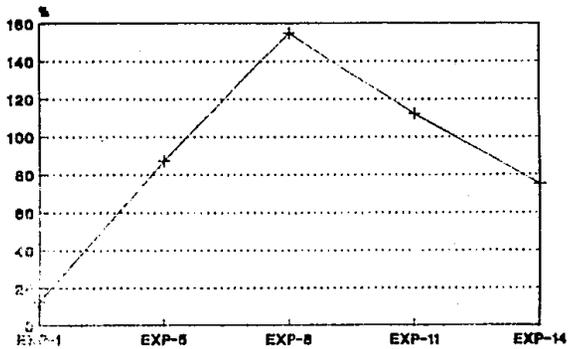
Gráfica No.2

### EFFECTO DEL % COMPONENTES EN TENSION AL CEDE



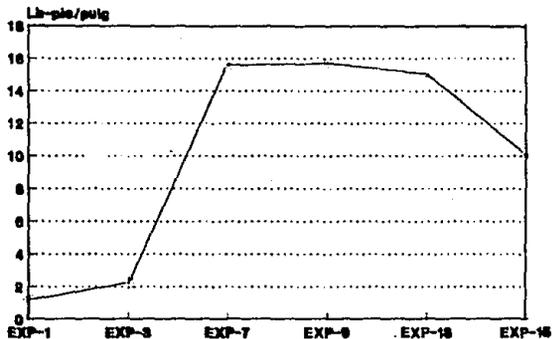
Gráfica No.3

### EFFECTO DEL % COMPONENTES EN ELONGACION RUPTURA



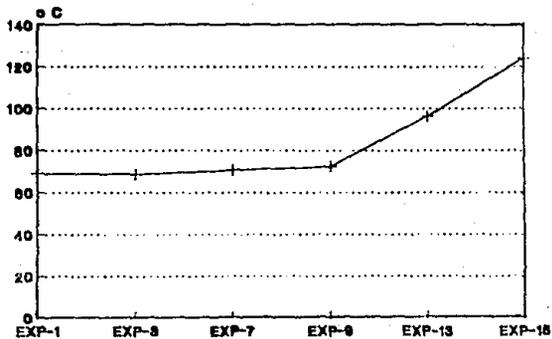
Gráfica No.4

**EFFECTO DEL % COMPONENTES EN I. IZOD  
CON % MODIFICADOR CONSTANTE**



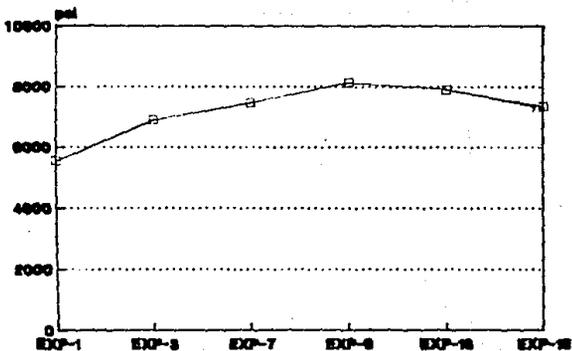
Gráfica No.5

**EFFECTO DEL % COMPONENTES EN HDT  
CON % MODIFICADOR CONSTANTE**



Gráfica No.6

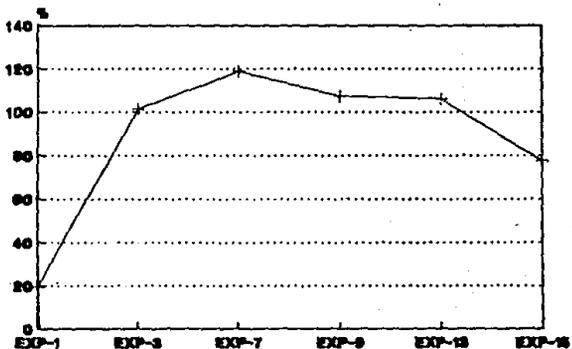
**EFFECTO DEL % COMPONENTES EN TENSION •  
CON % MODIFICADOR CONSTANTE**



• Resulta al codo

Gráfica No.7

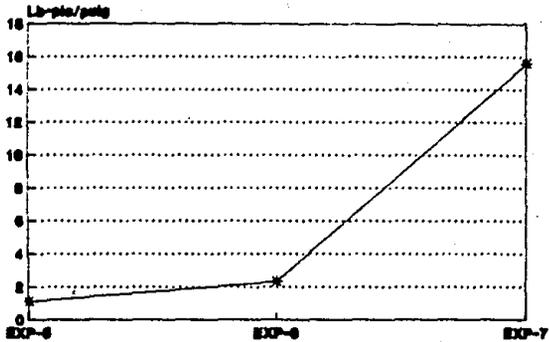
**EFFECTO DEL % COMPONENTES EN ELONGACION •  
CON % MODIFICADOR CONSTANTE**



• Elongación a la ruptura

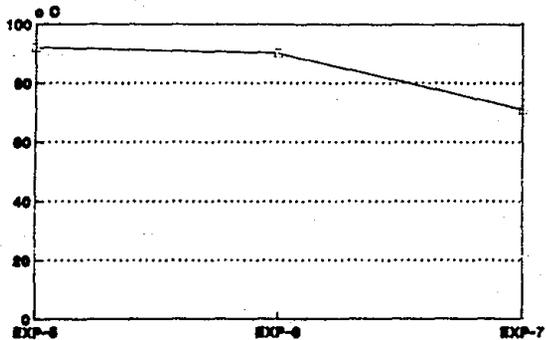
Gráfica No.8

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN LIZOD  
NIVEL O2 CONCENTRACION**



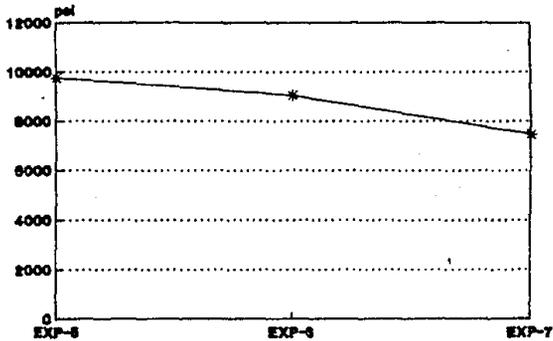
Gráfica No.9

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN HDT  
NIVEL O2 CONCENTRACION**



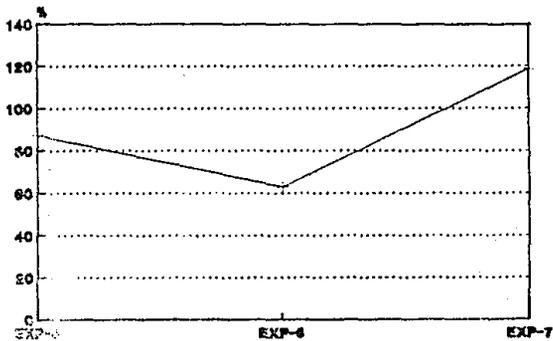
Gráfica No.10

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN TENSION •  
NIVEL O2 CONCENTRACION**



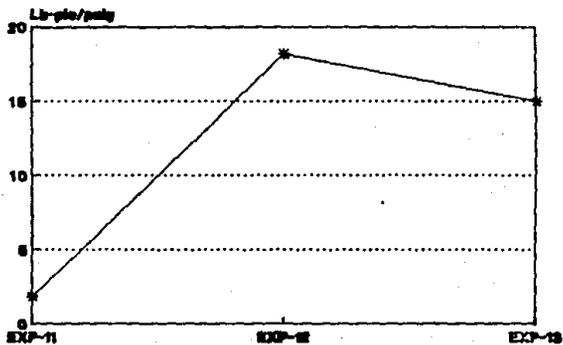
• Tensión al codo  
Gráfica No.11

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN ELONGACION •  
NIVEL O2 CONCENTRACION**



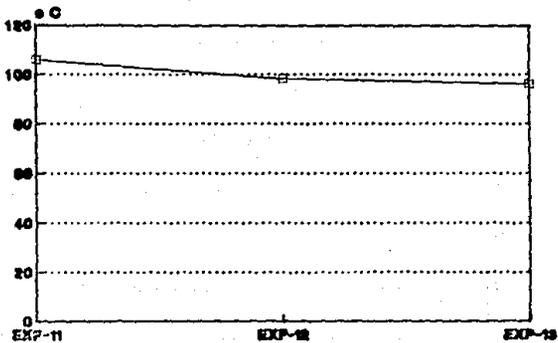
• Alargamiento a la ruptura  
Gráfica No.12

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN LIZOD  
NIVEL O4 CONCENTRACION**



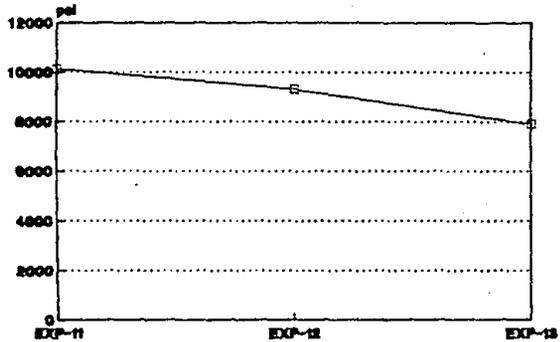
Gráfica No.13

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN HOT  
NIVEL O4 CONCENTRACION**



Gráfica No.14

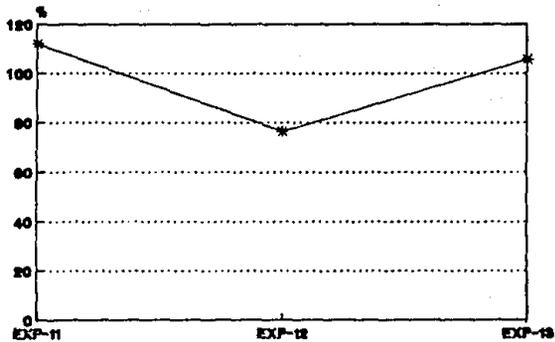
**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN TENSION •  
NIVEL O4 CONCENTRACION**



• Tomada al codo

Gráfica No.15

**EFFECTO DEL % MODIFICADOR EN ELONGACION •  
NIVEL O4 CONCENTRACION**



• Respuesta a la ruptura

Gráfica No.16

## 5.- CONCLUSIONES

### 5.1 ANALISIS DE MISCIBILIDAD

Tal y como se afirmó en el Capítulo 4, la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) constituye en la actualidad la técnica analítica más utilizada para la determinación de la morfología y grado de miscibilidad de mezclas poliméricas. El análisis térmico permite la inducción de transiciones de fase en la muestra polimérica, por medio de la adición o remoción de calor al sistema. Estas transiciones pueden ser del tipo difásicas o isofásicas y son características de compuestos poliméricos amorfos y/o cristalinos. Las transiciones que se llevan a cabo en zonas amorfas se manifiestan por medio de una inflexión en la curva flujo de calor contra temperatura. Este punto representa el cambio termodinámico ( $\Delta H$ ) que experimentan las cadenas poliméricas al pasar de un estado rígido ("vidrioso") a un estado de mayor flexibilidad y movimiento molecular ("ahulado") (sección 3.2). La temperatura en este punto se denomina "temperatura de transición vítrea" ( $T_g$ ).

Las transiciones en zonas cristalinas se manifiestan con la aparición de picos en la curva flujo de calor contra temperatura. Estos picos pueden ser exotérmicos (máximos) o endotérmicos (mínimos) en función del flujo de calor. La temperatura a la cual se presenta un pico exotérmico representa el punto de cristalización de la muestra ( $T_c$ ), la temperatura a la que se presenta un pico endotérmico, el punto de fusión ( $T_f$  ó  $T_m$ ).

El conocimiento de la morfología de la mezcla sugerirá el grado de miscibilidad de la misma. La aparición de una temperatura de transición es indicativo de la formación de una fase amorfa rica en componente 1 y una fase amorfa rica en componente 2 (miscibilidad parcial). La aparición de temperaturas de transición idénticas a las que presentan los componentes puros indican inmiscibilidad total del sistema.

Los sistemas poliméricos amorfo-cristalinos, como lo es el caso de las mezclas PC/PBT/Modificador, presentan transiciones del tipo difásico. Lo anterior se pone de

manifiesto en los resultados obtenidos en la presente experimentación.

### Discusión de Resultados

La mezcla PC/PBT/Modificador constituye un sistema multifásico, ya que presenta procesos de transición vítrea, procesos de cristalización y procesos de fusión. A partir de lo anterior se puede concluir que las mezclas presentan zonas amorfas y zonas cristalinas, y que la magnitud de las mismas está en función de la concentración de policarbonato y PBT.

#### **a) Transiciones en zonas amorfas**

El policarbonato es un polímero amorfo, pero puede presentar cristalinidad dependiendo del tipo y condiciones del proceso de obtención. Hay grados semicristalinos que presentan puntos de fusión a 213 °C. El PBT por otro lado, es un polímero semicristalino que presenta temperaturas de transición entre 35-60 °C y temperaturas de fusión entre 220-235 °C.

En la presente experimentación, el análisis térmico de muestras 100% policarbonato presenta una sola temperatura de transición entre 144-146 °C. Las muestras de PBT 100% puro no presentan transición amorfa, debido quizás a la cercanía de este punto con la temperatura ambiente (25 °C) a la cual se inició la prueba.

En casi todas las mezclas, a excepción de los experimentos 3 y 10, se presentaron temperaturas de transición únicas e intermedias a las que presentan los componentes puros (46 y 145 °C); esto supone la formación de una fase amorfa en la que las cadenas poliméricas de policarbonato y PBT son miscibles. El rango en que aparecen estas temperaturas va de los 103 a 188 °C y no aumenta de manera proporcional al porcentaje de policarbonato, como era de esperarse. Sin embargo, si parece abatirse en mezclas con alto contenido de modificador (Experimentos 3 y 10).

Las mezclas 3 y 10 presentan dos temperaturas de transición, situación característica en mezclas

parcialmente miscibles. La transición a los 40 °C implica la presencia de una fase amorfa rica en PBT, mientras que la transición que se presenta entre los 103 y 107 °C, se explica con la presencia de una fase amorfa rica en policarbonato. Sin embargo, ésta fase se ve afectada al llegar a la temperatura de cristalización, tal y como se verá en el análisis de las transiciones de cristalización.

#### **b) Transiciones de Cristalización**

La presencia de exotermas de cristalización es característica de sistemas poliméricos amorfo-cristalinos. A excepción de las muestras de PBT puro, las mezclas PC/PBT/Modificador presentan este tipo de transiciones. Esto se debe a que las mezclas presentan fases cristalinas y fases amorfas. En las fases o fase amorfa, las cadenas poliméricas tienen mayor flexibilidad, lo que les permite tener más movilidad. El sometimiento de las muestras a un programa de temperatura (10 °C/minuto), induce la cristalización de moléculas de PBT presentes en la fase amorfa. La cristalización es un proceso cinético que implica el ordenamiento molecular de cadenas flexibles en una fase cristalina. Para llevar a cabo todo este proceso, el sistema libera calor al medio. En consecuencia, esta transición se manifiesta como un pico exotérmico.

El área bajo la curva de cristalización es proporcional al porcentaje de PBT que cristaliza de la fase amorfa. Al aumentar la proporción de PBT en la mezcla, las áreas bajo la exoterma son menores, hasta llegar a niveles intermedios altos en que no se presentan exotermas de cristalización. En estos puntos, todas las transiciones térmicas se asemejan a las del PBT puro. Lo anterior se aprecia claramente en la Tabla XIII (Capítulo 4) y en los termogramas de cada una de las mezclas. En los experimentos 1 a 4 no se presentan exotermas de cristalización, contrariamente a las mezclas con niveles intermedios 02 a 04 de policarbonato. La máxima cristalización de PBT de la fase amorfa (área bajo la exoterma) se presentó en los niveles intermedios 03 y 04

de policarbonato (experimentos 8 a 13, con menor % de PBT).

**c) Transiciones en zonas de fusión**

Las zonas cristalinas están formadas por moléculas ordenadas del polímero cristalino. En estas zonas, la atracción entre las cadenas poliméricas es muy grande, por lo que la movilidad (flexibilidad) de las mismas es muy reducida, lo que da lugar a fases estables muy rígidas. El proceso de fusión implica la desestabilización de estas fases, para lo cual el sistema requerirá tomar calor del medio. Por esta razón, la fusión de la fase cristalina se manifiesta como un pico endotérmico en la curva de flujo de calor contra temperatura.

Todas las mezclas mostraron evidencia de fusión del PBT (picos endotérmicos). Sin embargo, la temperatura de fusión se abatió con respecto al PBT puro en todas las corridas. La observación anterior es razonable, ya que al ir aumentando el porcentaje de policarbonato en las mezclas, es probable que las fases cristalinas formadas por cadenas ordenadas de PBT contengan pequeñas cantidades de polímero amorfo. El efecto del modificador en zonas cristalinas se discutirá en la siguiente sección.

**d) Efecto del modificador en las transiciones térmicas de la mezcla PC/PBT/Modificador.**

La cantidad de modificador parece no afectar las zonas cristalinas de las mezclas, pero sí parece afectar las zonas amorfas. Haciendo referencia a la Tabla XIII, se observa claramente un abatimiento en las temperaturas de transición y exotermas de cristalización en las mezclas con niveles altos de modificador (experimentos 3,4,7,9,10,13).

La presencia de altas concentraciones de modificador es el común denominador en las mezclas 3 y 10, las únicas que presentan dos temperaturas de

transición. La formación de dos fases podría atribuirse a pequeñas cantidades dispersas de modificador en la fase amorfa rica en PBT ( $T_g=40^\circ\text{C}$ ) y en la fase amorfa rica en policarbonato ( $T_g=103-107^\circ\text{C}$ ).

La presencia de altas concentraciones de polímero amorfo modificador, parece inducir la cristalización de PBT presente en fases amorfas, a temperaturas menores ( $151^\circ\text{C}$ ) a las que se presenta este proceso en mezclas con niveles más bajos de modificador (experimentos 5, 6, 8, 11 y 12). En el nivel intermedio 04 de policarbonato, la diferencia en temperaturas de cristalización en los niveles bajo e intermedio 01 de modificador es de  $5.5^\circ\text{C}$ . En el mismo nivel de policarbonato, la diferencia en estas temperaturas a los niveles intermedios 01 y 02 de modificador, es de  $3.0^\circ\text{C}$ . En el nivel intermedio 02 de policarbonato, la variación de las temperaturas de cristalización entre los mismos niveles es de  $5.5^\circ\text{C}$  y  $3.0^\circ\text{C}$  respectivamente. Esto lleva a concluir que a una misma concentración de policarbonato, el efecto del modificador es significativo y consistente.

## 5.2 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES

### a) Impacto Izod

En mezclas sin modificador, el impacto Izod ( $1/2'' \times 1/8''$ , ranurado), aumenta ligeramente de 0.6 a 2 Lb-pie/pulg, con el incremento de policarbonato (Gráfica No.1). La resistencia al impacto del policarbonato decrece drásticamente con la presencia de PBT en la mezcla, tal y como se afirma en el Capítulo 3. Cuando se utiliza un porcentaje constante de modificador (nivel intermedio 02), se reportan impactos de 2.22 Lb-pie/pulg (nivel 01 policarbonato) a 15.9 Lb-pie/pulg (nivel 03 policarbonato). El efecto del modificador se aprecia claramente desde niveles intermedios bajos de policarbonato (Gráfica No.5).

El efecto del modificador en una misma concentración de policarbonato se presenta en las

Gráficas No.9 y No.13. Para el nivel intermedio 02 de policarbonato, se observa un aumento brusco en resistencia al impacto al pasar del nivel intermedio 01 de modificador (2.34 Lb-pie/pulg) al nivel intermedio 02 (15.6 Lb-pie/pulg); en el nivel 04, el impacto aumenta de 1.85 a 18.2 Lb-pie/pulg, al pasar del nivel bajo de modificador al nivel intermedio 01. En el nivel intermedio 02, el impacto se reduce a 15.0 Lb-pie/pulg.

#### b) HDT

La temperatura de deflexión bajo carga aumenta proporcionalmente a la cantidad de policarbonato en la mezcla (Gráfica No.2). En mezclas con un porcentaje de modificador constante (nivel intermedio 02), se observa el efecto en HDT al aumentar el porcentaje de policarbonato y como era de esperarse, la temperatura de deflexión se incrementa de 72.4 a 96.3 °C a niveles intermedios altos de policarbonato (Gráfica No.6). A niveles intermedios 02, el HDT se mantiene entre 92.1 y 90.1 °C, sin embargo, al pasar al nivel intermedio 02 de modificador, este se abate 21 °C. En el nivel 04 de policarbonato, el HDT se mantiene entre 106 y 96 °C, es decir, el modificador no abate el HDT más de 10°C, aún en sus niveles mas altos. Lo anterior es razonable, ya que el efecto del policarbonato es mayor que el efecto del modificador (Gráfica No.14).

#### c) Tensión al Cede

El policarbonato es un material que presenta tensiones al cede entre 9000-10,000 psi. El PBT por otro lado, presenta rangos característicos entre 7,500-8,300 psi. En la Gráfica No.3 se observa la variación en la tensión al cede al aumentar el porcentaje de policarbonato en la mezcla. Para niveles intermedios de policarbonato se llegan a alcanzar esfuerzos a la tensión entre 9,500 y 10,200 psi. En mezclas con un porcentaje constante de modificador (nivel intermedio 02), se observa el efecto del aumento en policarbonato, sin embargo, no se alcanzan tensiones al cede más allá de 8,000 psi, aún y en los niveles intermedios altos, debido probablemente a la presencia del modificador (Gráfica

No.7). Lo anterior se corrobora en las Gráficas No.11 y No.12, en que, para un mismo nivel de concentración de policarbonato (02 y 04), se aprecia la disminución en la tensión al cede con el aumento de modificador en la mezcla.

#### d) Elongación a la ruptura

La elongación de un material es una propiedad que se relaciona de manera inversamente proporcional a su módulo de rigidez. Esto significa que, cuanto más rígido sea una resina, menores serán sus propiedades de elongación (cede, ruptura). La elongación última o a la ruptura del policarbonato es de 125%, mientras que la del PBT es de 40%. En mezclas de estos dos materiales se obtienen elongaciones a la ruptura promedio de 85%, sin embargo, no hay que perder de vista que en mezclas PC/PBT/Modificador pueden llegarse a obtener elongaciones a la ruptura de 110%. En la Gráfica No.4 se observa el aumento en elongación proporcional al nivel de policarbonato en la mezcla, presentando un máximo (155%) en el nivel intermedio 03. Es significativo el hecho de que, al pasar al nivel intermedio 04, la elongación se decrementa en un 43%. En mezclas con un porcentaje constante de modificador (nivel intermedio 02), se observa el efecto del último desde niveles intermedios bajos de policarbonato, logrando mantener la elongación a la ruptura en un rango de 100-120%. Para apreciar el efecto del modificador en un mismo nivel de policarbonato es necesario referirse a las Gráficas No.12 y No.16. Como era de esperarse, en ambos niveles de policarbonato, la elongación aumenta con el porcentaje de modificador. Lo anterior es válido para el nivel 02 de modificador, no así para el nivel 01.

### 5.3 RELACION MISCIBILIDAD/PROPIEDADES MECANICAS

La termodinámica de mezclas contemporánea predice dos tipos de separación de fases : la primera debido a la

inmiscibilidad de los componentes en la fase amorfa y la segunda, debido a la cristalización de uno o mas componentes presentes en estas fases amorfas (sección 3.6.2).

Es necesario resaltar, que en sistemas totalmente homogéneos (miscibilidad total), las propiedades finales podrán predecirse con el "Principio de Aditividad" en función de la concentración de componentes presente. La generación de materiales con propiedades "a la medida", sin embargo, obliga al diseñador de mezclas a hacer uso de sistemas amorfocristalinos, en los que, la segregación de fases es inminente.

En los sistemas que han experimentado cualquier tipo de separación de fases, es de vital importancia la adhesión entre las mismas fases. Una buena adhesión interfacial puede marcar la diferencia entre un sistema parcialmente miscible y un sistema inmiscible. En estado sólido, la adhesión interfacial rige la transferencia de esfuerzos mecánicos entre las fases y la manera en que estos se distribuyen para soportar cargas externas. Lo anterior implica que, para obtener buenas propiedades mecánicas en una mezcla, no solo es necesario que sus componentes presenten cierto grado de afinidad, si no que sus fases posean buena adhesión interfacial.

El análisis de miscibilidad que se llevó a cabo en el presente estudio de mezclas PC/PBT/Modificador, aportó información muy valiosa sobre la morfología de fases de la misma. La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) puso de manifiesto la presencia de una fase cristalina formada por cadenas ordenadas de PBT y una fase amorfa rica en policarbonato. Ciertamente todas las mezclas presentan esta morfología, a excepción de las mezclas 3 y 10, que presentaron dos temperaturas de transición vítrea, características de dos fases amorfas.

En términos generales puede decirse que en las mezclas modificadas que presentan una sola temperatura de transición, que sugiere la miscibilidad de los componentes en la fase amorfa; las propiedades mecánicas obtenidas son intermedias a las que presentan los componentes puros. Por otro lado, en las mezclas modificadas 3 y 10, que presentan dos

temperaturas de transición, se observa una posible relación entre la miscibilidad y las propiedades mecánicas.

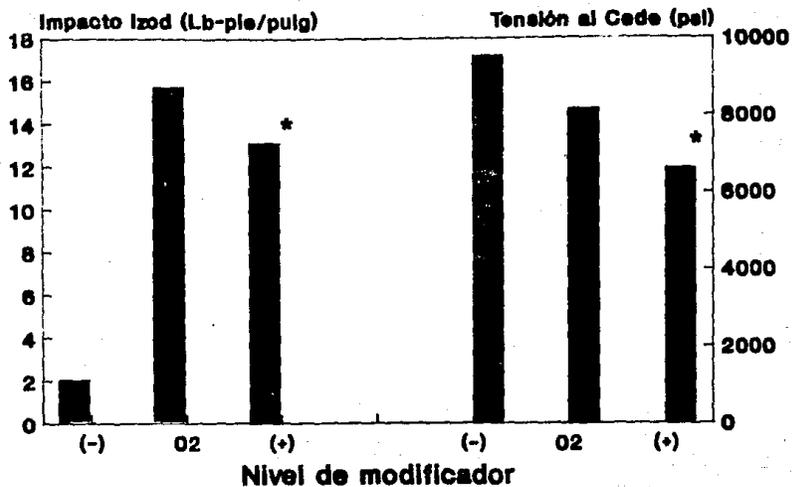
En la Gráfica No.17 se observa el efecto del modificador y el estado de fases (miscibilidad en la resistencia al impacto y tensión al cede de mezclas a un mismo nivel de policarbonato. Al aumentar el porcentaje de modificador en las mezclas, sería de esperarse un aumento proporcional en impacto; sin embargo, se observa claramente un decremento de 2.6 Lb-pie/pulg en la mezcla 10. Es significativo el hecho que en esta mezcla se presente separación de fases, y que contenga el nivel más alto de modificador. La tensión al cede es una propiedad que se reduce al aumentar la cantidad de modificador, pero en este caso se decremента de 8,537 psi a 6,600 psi, al pasar del nivel intermedio 02, al nivel alto de modificador. En las otras propiedades de esta mezcla no se aprecia claramente el efecto del estado de fases en las propiedades mecánicas, al igual que en la mezcla 3.

#### 5.4 CONCLUSIONES GENERALES

Las mezclas poliméricas constituyen en la actualidad la forma más rápida y económica para la obtención de materiales con propiedades "a la medida". De aquí el creciente auge que el desarrollo de estos nuevos materiales ha experimentado en los últimos quince años. Sin embargo, la generación de una nueva mezcla polimérica requiere del conocimiento profundo del sistema que se este proponiendo. Este conocimiento profundo solo se logrará con el estudio de aspectos relacionados con la termodinámica de mezclas, morfología, compatibilización, cristalización, reología, procesamiento y caracterización del nuevo material.

Las técnicas analíticas como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), permiten delinear la morfología y el estado de fases de la mezcla polimérica, aspectos de vital importancia en el desarrollo del nuevo producto. La caracterización de propiedades mecánicas y térmicas permite simular las condiciones a las que se verá sometido continua o frecuentemente el nuevo material, sentando las bases para la evaluación del diseño.

## Efecto del modificador en el estado de fases



• Dos fases amorfas

Gráfica No. 17

La incorporación de PBT en policarbonato resulta en una mezcla que presenta rangos de miscibilidad limitada y buena resistencia química. Sin embargo, la excelente resistencia al impacto del policarbonato se ve disminuida, haciendo necesario el uso de un modificador de impacto elastomérico.

Al inicio del presente estudio se postuló como objetivo fundamental, la evaluación de modificadores MBS en mezclas PC/PBT, mediante un análisis de miscibilidad y una posterior caracterización de la mezcla modificada. Las conclusiones de este estudio son las siguientes:

La mezcla PC/PBT/Modificador es un sistema multifásico compuesto por una fase cristalina, formada predominantemente por PBT y una fase amorfa, formada por policarbonato y una pequeña proporción de PBT. De los resultados del análisis de miscibilidad se observa que el sistema presenta en algunos casos más de una fase amorfa. Esta conclusión se basa en la localización de temperaturas de transición vítreas similares a las que presentan los componentes puros, lo que sugiere la formación de dos fases amorfas ricas en PBT y policarbonato. Con la adición de calor al sistema se presenta el proceso de cristalización de PBT de la fase amorfa, lo que se manifiesta entre los 150-180 °C. En las zonas de cristalización hay dos efectos que parecen entrar en competencia ,

1o. Efecto del % de PBT en la cristalización.- La cristalización es máxima en el nivel 01 de policarbonato y decrece al aumentar el % de PBT.

2o. Efecto del % de modificador.- La cristalización se presenta a temperaturas menores (150-160 °C) al aumentar el % de modificador.

Otro efecto del modificador parece ser la inducción a la formación de dos fases amorfas, cuando las proporciones utilizadas son muy altas.

De la caracterización de propiedades se concluye que la resistencia al impacto aumenta con el contenido de policarbonato y modificador; sin embargo, altos contenidos de modificador abatirán notablemente el HDT. La tensión al cede disminuirá con el incremento de modificador, contribuyendo a

la formación de un material menos rígido. La elongación a la ruptura por otro lado, aumentará proporcionalmente al % de modificador.

Con los resultados obtenidos de la caracterización de las quince mezclas, se construyeron las siguientes superficies de respuesta :

Impacto Izod	..... Gráfica No.18
HDT	..... Gráfica No.19
Tensión al Cede	..... Gráfica No.20
Elongación a la Ruptura	..... Gráfica No.21

a partir de las cuales se concluye que el mejor balance de propiedades se obtiene entre los niveles intermedio 03 y 04 de policarbonato y niveles intermedios 01 y 02 de modificador. La selección de cualquiera de estos dos puntos dependerá del balance de propiedades requerido para una aplicación determinada.

En términos generales puede concluirse que, el compuesto elastomérico metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS), resulta apropiado para utilizarse en mezclas policarbonato-polibutilentereftalato (PC/PBT), dando lugar a productos con excelente resistencia química, muy buena resistencia al impacto y propiedades mecánicas y térmicas aceptables. Estas características hacen de la mezcla un material idóneo para aplicaciones en los mercados automotriz, eléctrico-electrónico, partes mecánicas, deportes y entretenimiento.

## 5.5 RECOMENDACIONES

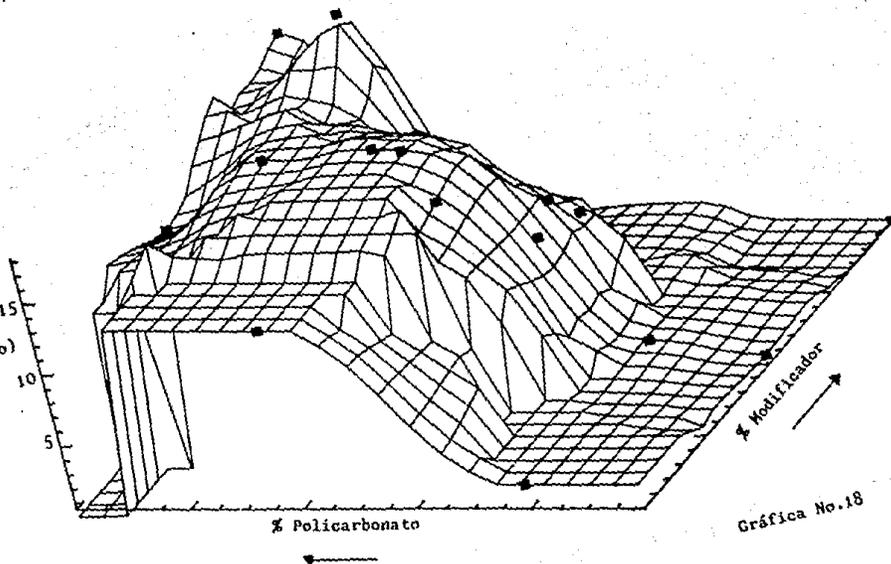
No obstante la generación de mezclas PC/PBT con buen balance de propiedades llevada a cabo en la presente experimentación, se recomienda la realización de los siguientes estudios, para fines de determinar las formulaciones óptimas :

La evaluación de propiedades de resistencia química en mezclas a niveles 03 y 04 de policarbonato y 01 y 02 de modificador, permitiría concluir el balance óptimo de

# Superficie de Respuesta del Impacto

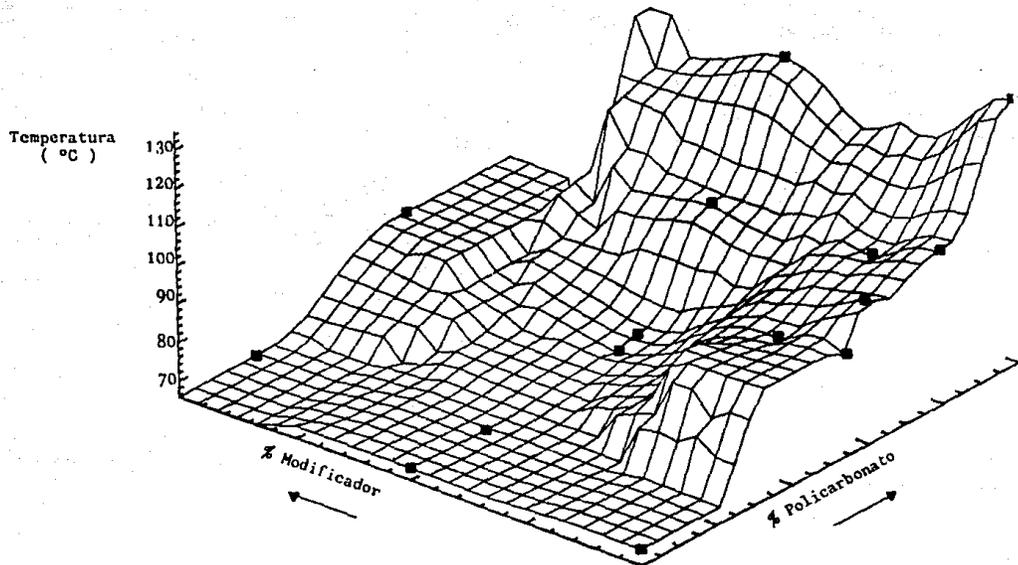
- 143 -

Impacto Izod  
(Lb-pic/pulg)  
(1/8", ranurado)



Gráfica No.18

# Superficie de Respuesta HDT (1/2 pulg)

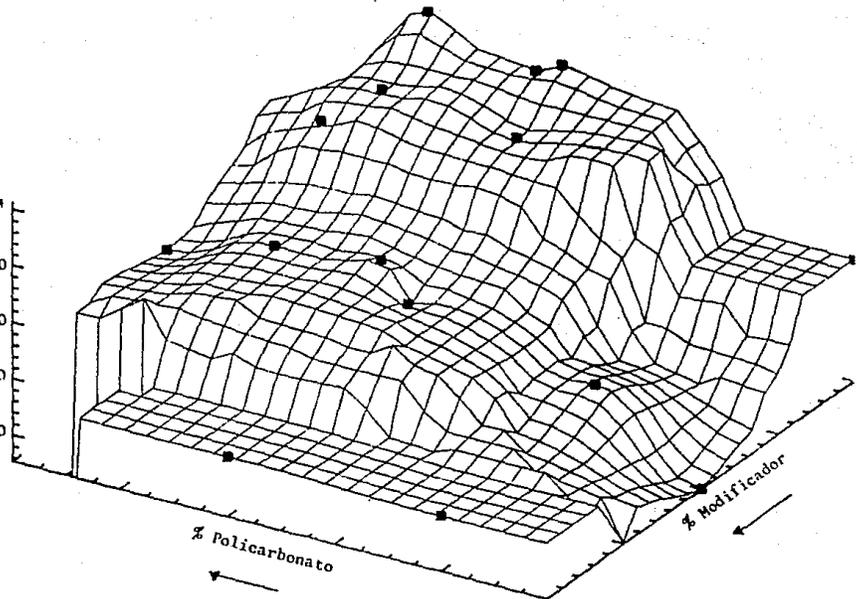


Gráfica No.19

# Superficie de Respuesta Tensión al Cede

Tensión al cede  
(Psi)

1.0x10<sup>4</sup>  
9.0  
8.0  
7.0  
6.0

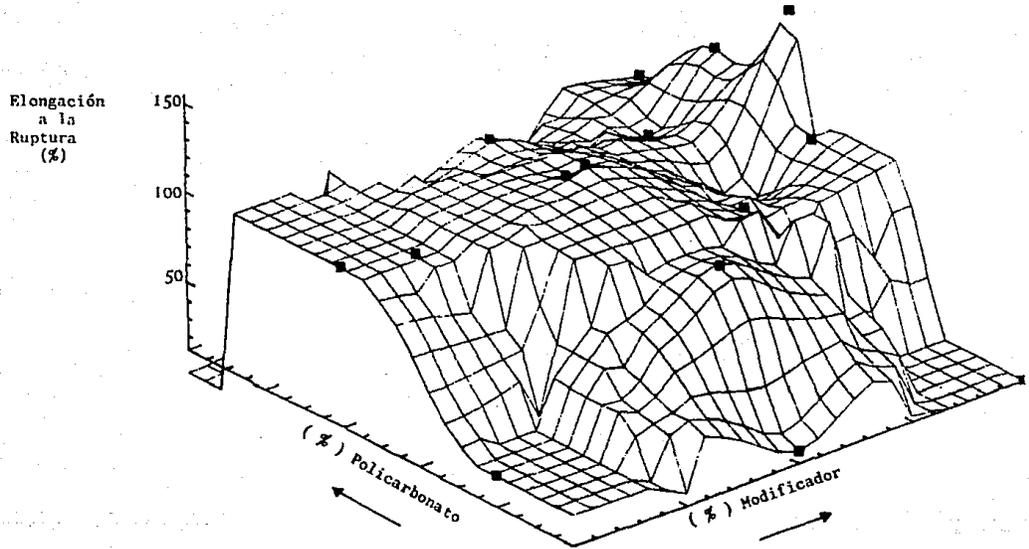


% Polycarbonato

% Modificador

Gráfica No.20

# Superficie de Respuesta Elongación Rupt.



Gráfica No.21

propiedades mecánicas/propiedades térmicas/resistencia química.

- La evaluación de propiedades mecánicas y químicas de las mezclas a estos mismos niveles sometidas a un tratamiento de "recocido" o "templado", permitiría concluir sobre el efecto del proceso de cristalización en estas propiedades.

- Se recomienda la exploración de reacciones de transesterificación durante el procesamiento, mediante análisis cualitativo (FTIR, NMR) para fines de determinar su efecto en propiedades finales.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Dobry, A; Boyer-Kawenoki  
Journal of Polymer Science  
1947, Vol.2, p.90
- 2.- Bohn, L.  
Rubber Chemical Technology,  
1968, Vol.41, p.495
- 3.- Krause, S.J.  
Macromolecules Science.  
Rev.Macromol.Chem.1972,C7,p.251
- 4.- "Izod Impact-Does it really mean impact ?"  
R.J. Welgas and E.C. Caughey  
Automotive Engineering Congress and Exposition  
Detroit, Michigan  
Feb. 23-27, 1976
- 5.- "Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Terpolymers" /  
T.O. Purcell Jr.  
Kirk-Othmer Encyclopedia, Vol.14, 1986
- 6.- "Polycarbonates"  
L. Bottenbruch  
Farbenfabriken Bayer A.G.  
Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.10,  
John Wiley and Sons, Inc.  
USA, 1980
- 7.- "Polymeric Modifiers: Types, Properties and  
Performance"  
V.E. Malpass, R.P. Petrich and J.Y. Lutz,  
Polymer Engineering Science, 1986
- 8.- "Polymer Blends and Mixtures"  
Edited by D.J. Walsh, J.S. Higgins and A.Macconnachie  
NATO ASI Series  
Martinus Nijhoff Publishers, London 1985

- 9.- "High Polymeric Additives as impact modifiers for thermoplastics"  
Dr. Gerhard Menzel, Chemische Werke Hüls AG, Marl  
Federal Republic of Germany  
Kunststoffe 66 (1982)
- 10.- "Polymer Blends and Composites"  
John A. Manson and Leslie H. Sperling  
Plenum Press  
New York, 1971
- 11.- "Heterogeneous Polymer-Polymer Composites  
I. Theory of Viscoelastic Properties and Equivalent Mechanical Models"  
Journal of Applied Polymer Science  
Vol. 17, p.45-63 (1963)
- 12.- "Polymer Blends and Alloys-A review of Selected Considerations"  
J.W. Barlow and D.R. Paul  
Polymer Engineering and Science  
Vol. 21, No.15 , 1981
- 13.- "Multicomponent Polymer Materials"  
Editors : D.R. Paul and L.H. Sperling  
American Chemical Society  
Washington D.C. 1986
- 14.- "Mechanical Properties of PC Blends"  
J.W. Barlow and D.R. Paul  
Journal of Applied Polymer Science  
Vol. 29, 3253-3259 (1984)
- 15.- "Compatibilidad de Polímeros-Técnicas Analíticas"  
E. Morales, C.R. Herrero y J.L. Acosta  
Revista de Plásticos Modernos  
Número 388 (Octubre 1988)  
Barcelona, España
- 16.- "Dynamic Mechanical Spectrometry for the Study of Multiphase Polymer Materials"  
J.Y. Cavaille, C. Jourdan, J. Pérez  
Makromoleculen, Symposium, 16, 341-360 (1988)

- 17.- "High-Rubber MBS Modifier for Strong, Clear PVC"  
A. Takkaki, H. Hosoi and K. Saito  
Plastics Engineering, September, 1986
- 18.- "Polyester-Polycarbonate Blends. I. Poly(Butylene Terephthalate)"  
D.C. Wahrmond, D.R. Paul, and J.W. Barlow  
Journal of Applied Polymer Science  
Vol. 22, 2155-2164 (1978)
- 19.- "Thermal Behavior, Morphology and the Determination of the Polymer-Polymer Interaction Parameter of Polycarbonate-Poly(Butylene Terephthalate) Blends"  
Woo Nuon Kim, Charles M. Burns  
Makromol. Chem. 190, 661-676 (1989)
- 20.- "Polymer Blends : Filled, reinforced, elasticised.  
Part I "  
H. Domininghaus  
International Polymer Science and Technology  
Vol. 15, No.12, 1988
- 21.- "Polymer Blends : Filled, reinforced, elasticised-An Ideal Material made to order "  
H. Domininghaus  
International Polymer Science and Technology  
Vol. 16, No.2, 1989
- 22.- "Applications of Polymer Blends : Emphasis on Recent Advances "  
L. M. Robeson  
Polymer Engineering and Science  
Mid-June, 1984, Vol.24, No.9
- 23.- "Polycarbonate Alloys-A comparison of their heat and chemical resistance "  
Michael J. Barlow and Michael T. Cain  
ANTEC 1987, p.1384

- 24.- "Polymer Blends"  
D.R. Paul, Seymour Newman  
Volume I  
Academic Press, Inc.  
Orlando, Florida, 1978
- 25.- "Polimeros-Estructura, Propiedades y Aplicaciones"  
Ernesto Ureta Barron  
CIQA  
Ed. Limusa  
México, 1989
- 26.- "Plásticos de Ingeniería"  
SEMIP  
Edición de la Comisión Petroquímica Mexicana  
México, 1988
- 27.- "Polyblends"  
Olagoke Olabisi  
Kirk-Othmer Encyclopedia  
Vol. 18, 1986
- 28.- "Impact Modifiers"  
Modern Plastics International  
November 1985
- 29.- "Aspects of Polymer-Polymer Thermodynamics"  
Lee P. Mc Master  
Macromolecules  
Vol.6, No.5, Sep-Oct 1973
- 30.- "Keys to predicting processability of Engineering  
Thermoplastics"  
Plastics Technology  
April 1986/89
- 31.- "Mixing of Polymers- Part I. "  
Dr. Peter Hold  
Advances in Polymer Technology  
Vol.2, No.2, p.141-161

- 32.- "Mixing of Polymers-An overview. Part II "  
Dr. Peter Hold  
Advances in Polymer Technology  
Vol.2, No.3, p.197-228
- 33.- "Bisphenol A Polycarbonate-Poly(Butylene Terephthalate)  
Transesterification. I.Theoretical Study of the Structure  
and of the Degree of Randomness in Four Component  
Copolycondensates"  
J. Devaux, P. Godard, J.P. Mercier  
Journal of Polymer Science  
Vol. 20, 1875-1880 (1982)
- 34.- "Bisphenol A Polycarbonate-Poly(Butylene Terephthalate)  
Transesterification. III . Study of Model Reactions"  
J. Devaux, P. Godard, J.P. Mercier  
Journal of Polymer Science  
Vol. 20, 1895-1900 (1982)
- 35.- "Glass Transition Temperatures in Polymer Mixtures"  
Constantinos G. Panayiotou  
Polymer Journal  
Vol. 18, No.12, p.895-902 (1986)