



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

RECICLAMIENTO DE LOS DESECHOS DE LA
POLIMERIZACIÓN DEL POLIETILENTEREFTALATO.

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A N :

MANUEL DAVID CORTES CASIMIRO
JORGE MANZO DINORIN
ALBERTO SOTO BENITEZ



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

JURADO ASIGNADO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE DERECHO

Presidente: M. en C. María Asunción Castellanos Roman.
Vocal: Dra. Patricia Quintana Owen.
Secretario: Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.
1er. Suplente: Fis. Lauro Bucio Galindo.
2o. Suplente: M. en C. Irene Hiroko Arita Watabe.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Física, UNAM.

Dpto. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Asesor del Tema:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Supervisor Técnico:

M. en C. Alberto Alvarez Castillo

Sustentantes:

Sr. Manuel David Cortés Casimiro

Sr. Jorge Manzo Dinorín

Sr. Alberto Soto Benítez

Castano

Alvarez

Cortés

Manzo

Benítez

Al Dr. Victor M. Castaño:

Con respeto y admiración a su
gran sencillez, apoyo y confianza
depositada en nosotros.

Al M. en C. Alberto Alvarez:

Un sincero agradecimiento por sus
valiosas aportaciones que guiaron
a la culminación de este trabajo.

A mis padres:

Por el cariño y apoyo que
siempre me han brindado.

A mis hermanos:

Con quienes siempre he contado.

A Mary:

Por todo lo que significa
para mí.

Al pueblo de México:

Con cuyas contribuciones es
posible el mantenimiento de
la Universidad.

A mis amigos:

Con quienes he compartido todos
estos años, y, en general a todas
las personas que de alguna forma
han contribuido en mi formación y
desarrollo.

Manuel

A mis padres:

Por su apoyo, cariño
y por ser un ejemplo
a seguir.

A mis hermanos:

José Luis y Marina.
por su compañía y
ayuda en todos los momentos.

A Daniel y mis amigos:

Por haberme brindado algo
tan importante como lo es
la amistad.

Jorge

A mi padre:

Con gran admiración por su
espíritu de lucha para lograr
hacer de mí un profesionista.

A mi madre :

No existen palabras para
expresar todo mi amor y
agradecimiento por ser mi
principal estímulo para
salir adelante.

A mis hermanos :

Gonzalo

Silvia

Blanca

Olga

Armando

Con respeto, cariño y gratitud por el apoyo incondicional que
siempre me han brindado y por todo lo que representan para
mí.

A mis sobrinos :

Esperando ser para ustedes un
amigo y guía en el largo camino
que tienen por recorrer.

A mis cuñados :

Por el afecto que nos
une

A José y Benjamín :

Gracias por la gran amistad
que me brindan.

A una persona muy especial

Alberto.

INDICE

	Pag.
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
CAPITULO II. ASPECTOS TEORICOS	7
2.1 Clasificación de polímeros	8
2.2 Características de las Resinas Poliéster	
Insaturadas	9
2.2.1 Tipos de Resinas Poliéster	10
2.2.2 Polimerización de Resinas Poliéster	12
2.2.3 Propiedades Mecánicas de Resinas Poliéster	16
2.3 Polietilentereftalato	24
2.3.1 Polimerización del PET	24
2.3.2 Manufactura	26
2.3.3 Oligómeros del PET	28
2.4 Redes Poliméricas Interpenetradas	28
2.5 Tipos de Materiales	32
CAPITULO III. TECNICAS DE CARACTERIZACION	34
3.1 Ensayo de Tensión	35
3.1.1 Diagrama de Esfuerzo-Deformación	35

	pag.
3.1.2 Definiciones	36
3.2 Ensayo de Impacto	39
3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	40
3.3.1 Fenómenos de Protección	41
3.3.2 Multiplicidad de Señales	42
3.3.3 Carbono Trece (¹³ C)	43
3.4 Espectroscopía de Infrarrojo usando Transformadas de Fourier (FTIR)	43
3.5 Microscopía Electrónica de Barrido	45
3.6 Difracción de Rayos X	46
3.6.1 Aplicaciones de la Difracción de Rayos X	47
3.7 Calorimetría Diferencial de Barrido	48
 CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	 50
 4.1 Separación de Lodos, Contenido de Sólidos y Etilenglicol	 51
4.2 Preparación de Moldes	55
4.3 Preparación de Probetas para Pruebas Mecánicas de Tensión e Impacto.	60
 CAPITULO V. ANALISIS DE RESULTADOS	 66
 5.1 Contenido de Sólidos y Etilenglicol	67
5.2 Análisis Térmico (DSC)	68

	pag.
5.3 Análisis de RMN	70
5.4 Análisis de Rayos X	75
5.5 Análisis de FTIR	80
5.6 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido	83
5.7 Análisis de Ensayo de Tensión en Probetas de Resina-OPET	92
5.8 Análisis de Ensayo de Tensión en Probetas de Resina-OPET-Mármol	103
5.9 Análisis de Pruebas de Impacto en Probetas de Resina-CPET	108
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	111
ANEXO I. DENSIDAD DEL PET	115
A.1 Picnometría	116
ANEXO II PESO MOLECULAR POR REOLOGIA	120
A.2 Determinación de Peso Molecular	121
BIBLIOGRAFIA	124

CAPITULO I

INTRODUCCION

El desarrollo de las mezclas de polímeros y materiales compuestos poliméricos, ha aumentado la competitividad de los polímeros en términos de la generalización de su empleo, de su calidad y en muchos casos de los costos. Gracias a su versatilidad y a la infinita especificidad de tales composiciones, la industria se ha puesto objetivos muy ambiciosos de penetración en sectores con tecnologías muy avanzadas como la espacial^[1], la bioingeniería y la construcción^[2].

Los materiales poliméricos se encuentran en ventaja sobre los materiales tradicionales tales como vidrio, papel, metales y otros debido a la menor demanda de energía para su síntesis y transformación^[3] y sobre todo por el conjunto de propiedades (ligereza, resistencia mecánica, tenacidad etc.) que suelen ser resultado de la mezcla de dos o más componentes de este tipo. A manera de ejemplo tenemos al Polietilentereftalato (PET), ya conocido en el sector de las fibras, que al ser reforzado con fibra de vidrio, adquiere una inusual resistencia a la temperatura, alta resistencia a la tensión, buena rigidez y alta resistencia al impacto^[4]. Teniendo una gran demanda para partes automotrices, partes de herramientas y bienes de consumo.

Las mezclas de polímeros en la producción de materiales nuevos para aplicaciones especiales, están siendo ampliamente utilizadas (figura 1.1.1a). Las redes poliméricas interpenetradas, pertenecientes a la categoría de mezclas de

polímeros, nos permiten la producción de materiales con propiedades especiales, tales como modificación de impacto⁽⁶⁾ e hidrogeles sensibles al pH⁽³⁾.

El término Red Polimérica Interpenetrada (IPN, por sus siglas en inglés), denota a una clase de materiales con una topología molecular singular. Una IPN es todo material que contenga dos polímeros cada uno de ellos formando una red (entrecruzados)⁽⁶⁾ (figura 1.1.1b). Cuando solo uno de los polímeros este entrecruzado, el producto se llama semi-IPN (figura 1.1.1c)^(6,7).

Por otro lado, en el aspecto ambiental, no ha faltado quien deplore la resistencia de los materiales compuestos poliméricos, aparentemente demasiado inmortales a la degradación natural, y se teme que la civilización pueda quedar, en un futuro, sepultada bajo una montaña de desechos plásticos⁽⁸⁾.

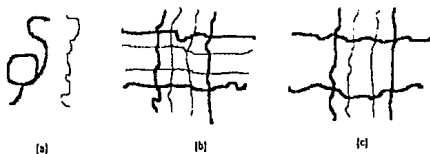


FIGURA 1.1.1 Diagrama de las combinaciones de dos polímeros

(a) mezcla de polímeros (b) IPN (c) semi-IPN

Los desechos más temibles debido a su peligrosidad y toxicidad, son: los monómeros residuales de la polimerización, que en la actualidad se han reducido drásticamente al final del proceso de fabricación, sin embargo, aún con esta disminución dichos desechos siguen presentes en efluentes que son producto del proceso de polimerización^[1].

Los caminos a seguir para la minimización y/o eliminación de los residuos peligrosos y su manejo o disposición son: caracterización de esos residuos, y uso de tecnologías para su reducción, reciclaje, mezclado, tratamiento, incineración o confinamiento controlado^[9].

Ante la gran cantidad de residuos peligrosos, que generan las aproximadamente 30,000 industrias de la Ciudad de México y de la zona conurbada; de los cuales tan solo las industrias que producen PET generan semanalmente alrededor de 8 toneladas de agua de desecho, surgió la necesidad de crear la Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación en el Valle de México^[9].

Jurídicamente^[10], se cuenta con la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y como organismo responsable la SEDESOL, que se encarga de la regulación, manejo y tratamiento de desechos que para este caso expidió la Norma Técnica Ecológica NTE-CCA-005/88^[11] el 4 de Agosto de 1988 que establece los

límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de los contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua provenientes de productos plásticos y polímeros sintéticos. Dichos parámetros se establecen en la tabla 1.1.1.

En resumen, debido a la gran cantidad de desechos provenientes de la polimerización del PET (oligómeros de PET) y su repercusión ecológica, se pensó en su reciclamiento mediante la generación de redes poliméricas semi-interpenetradas utilizando resina poliéster insaturada como matriz.

En el presente trabajo se describe la manera de reciclar los desechos industriales producto de la polimerización del polietilenteraftalato (PET) [Oligómeros del Polietilenteraftalato (OPET)] para producir materiales de ingeniería útiles en la industria de la construcción.

El trabajo cubre la separación de los OPET de las aguas de desecho industrial, su caracterización, formulación con resina poliéster comercial y mármol, así como también, la evaluación térmico-mecánica del producto terminado.

TABLA 1.1.1**LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES PARA LA DESCARGA DE AGUAS RESIDUALES
PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA DEL PLASTICO**

PARAMETROS	PROMEDIO DIARIO	INSTANTANEO
pH (unidades de pH)	6 - 9	6 - 9
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	70	84
Grasas y aceites (mg/l)	20	24
Sólidos sedimentables (ml/l)	1.0	1.2
Fluoruros (mg/l)	20	24
Demanda química de oxígeno (mg/l)	300	360
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	100	120

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS

Los polímeros son compuestos químicos constituidos por un gran número de átomos, y por lo tanto tienen un gran peso molecular. Poseen una estructura muy compleja, no solo a nivel molecular, sino a nivel secundario (disposición de las moléculas entre sí)^[12].

Los polímeros, como otros compuestos orgánicos pueden tener diferentes estructuras, tal como se ha observado para compuestos más simples, estas diferentes configuraciones proporcionan propiedades físicas diferentes a cada compuesto^[13].

2.1 CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS.

Basándonos en las interacciones moleculares que presenten, podemos diferenciar básicamente dos tipos de plásticos^[14]:

TERMOPLASTICOS, estos materiales no presentan entrecruzamientos entre las moléculas, debido a esto, se ablandan al ser calentados, para posteriormente endurecerse al ser enfriados. Dentro de este tipo de plásticos se engloban los polímeros lineales y ramificados^[1] (figura 2.1.1) (por ejemplo el PET y sus oligómeros).

TERMOFIJOS, estos materiales se caracterizan por tener una fuerte interacción molecular y un alto número de entrecruzamientos dándole al polímero una estructura en forma de red (figura

2.1.1). Estos plásticos una vez formados permanecen en estado sólido al aplicarles calor y/o presión, y no son ablandados al ser recalentados⁽¹⁾.

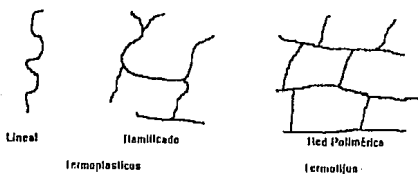


FIGURA 2.1.1 Tipos de polímeros.

Los polímeros termofijos más comunes son las resinas epóxicas y las resinas poliéster, las cuales son ampliamente usadas como matrices en la fabricación de polímeros reforzados.

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS⁽¹⁾.

Las resinas o polímeros termofijos presentan una gran cantidad de enlaces cruzados, formando estructuras tridimensionales irregulares y rígidas. El calentamiento además de no ablandarlas, puede generar enlaces cruzados adicionales, lo que endurece al material aún más (de ahí el nombre de termofijos).

La resina poliéster insaturada es fabricada con características diversas y en diferentes presentaciones, es por ello que en ocasiones la podemos apreciar en un tono amarillo paja, que es el más usual y en otros casos podemos observar que luce tan cristalina como el agua.

2.2.1 TIPOS DE RESINA POLIESTER.

La resina poliéster es la más versátil y la que mayores aplicaciones tiene de todas las resinas termofijas, pero lo anterior no significa que nos sirva en todos los casos, pues las especificaciones varían conforme a su tipo. A continuación se muestra una tabla que resume los diferentes tipos de resina poliéster comerciales⁽¹⁶⁾.

TABLA 2.1.1

TIPOS DE RESINA POLIESTER COMERCIALES

TIPO RESINA	CARACTERISTICAS GENERALES	APLICACIONES MAS FRECUENTES
USO GENERAL (M-70) +	Resina generalmente de color ambarino o amarillo claro, de reactividad	lanchas, casetas muebles y artículos decorativos.

media y que ha sido
 formulada para el trabajo
 de moldeo.

RESINA PARA VACIADOS O COLADAS (M-30) +	Resina ambarina de baja exotermia y contracción mínima formulada para vaciados y colados.	Coladas y vaciados artísticos.
RESINA CRIS- TAL PARA ENCAPSULADOS (MC-40) +	Resina cristalina de baja exotermia para encapsulados y vaciados pequeño volumen.	Encapsulados como llaveros, figuras, etc.
RESINA FLEXIBLE (MF-100) +	Resina de color ámbar, de baja reactividad, que se combina con la de uso general a fin de obtener mayor resistencia y flexi- bilidad al impacto.	Molduras para marcos y muebles Parches y re- miendos de carrocería y lanchas, etc.

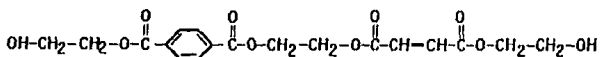
NOTA: Esta tabla nos muestra únicamente los tipos de
 resina poliéster que se usan generalmente en encapsulados y
 recubrimientos.

+ Tipo de resina cuyo número de clave corresponde a la clasificación de la Cía. Mexicana de Resinas, S.A.

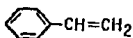
2.2.2 POLIMERIZACION DE RESINAS POLIESTER.

Las resinas polimerizan, en etapas o por condensación. En contraposición con la polimerización por reacción en cadena, ésta no depende de radicales libres ; en cambio, se presentan una serie de etapas esencialmente independientes entre sí.

En la resina poliéster se parte de un compuesto de bajo peso molecular, el cual es obtenido previamente haciendo reaccionar anhídrido ftálico, anhídrido maleico, y un polialcohol, por ejemplo etilén glicol. La molécula que se obtiene es como la siguiente⁽¹⁷⁾:



Donde el grupo reactivo es: --CH=CH-- , esta molécula se mezcla con monómero de estireno, usado como diluyente, el cual tiene la fórmula:



A esta mezcla final se le conoce como resina poliéster.

A la resina poliéster basta agregarle una sustancia llamada endurecedor o catalizador para que se convierta en una masa compacta y transparente. Al ocurrir la polimerización, la resina, que es un líquido viscoso se convierte en un compuesto gelatinoso (desprendiendo gran cantidad de calor), hasta llegar a endurecerse y transformarse en un sólido. La reacción de polimerización es irreversible.

A continuación se presentan las características de los compuestos que se utilizan en la polimerización de la resina⁽¹⁶⁾:

a) El Monómero de Estireno, como ya vimos, se utiliza como diluyente de la resina para reducir la viscosidad de la misma. Es además, un agente de enlace molecular, es decir, favorece la reacción de polimerización al actuar como agente de enlace entre las moléculas de la resina poliéster insaturada.

Por lo anterior, es importante que no se confunda al monómero de estireno con otro tipo de disolventes o diluyentes como el thinner y la acetona pues éstos, en lugar de dar origen al polímero, contribuyen a la degradación del mismo.

La cantidad de monómero que suele agregarse a la resina depende esencialmente de que tan espesa esté ésta, es decir, de su

grado de viscosidad, pero en términos generales se recomienda una concentración de monómero entre un 20 y 25 % en peso.

Puede utilizarse, además, monómero de metil-metacrilato con lo cual se logra un compuesto resinoso de mayor transparencia. Este compuesto no debe exceder, en cantidad, a la proporción fijada de monómero de estireno. El exceso de monómero de estireno en la resina suele producir polímeros muy quebradizos, así como una opacidad mayor en los mismos.

b) El Catalizador o endurecedor es un líquido claro y oleoso, de apariencia turbia. Se agrega a la resina en una proporción entre 1 y 1.5 % en peso. Dicho catalizador tiene la función, como ya se mencionó, de iniciar la reacción de polimerización. El tipo de catalizador más comunmente empleado en la resina poliéster, es el peróxido de metil-etil cetona.

El catalizador se agrega a la resina en gotas, mezclándolo perfectamente. Al hacer ésto el tono del compuesto cambia inmediatamente (previamente debe agregarse el acelerador, con el cual el compuesto obtiene un tono rosado), lo que indica que se ha iniciado la reacción de polimerización. El exceso de catalizador produce un aumento en la rapidez de la reacción, con gran desarrollo de calor, lo cual puede producir polímeros con grietas o cuarteaduras.

Debe tomarse en cuenta que la temperatura ambiente influye de manera notable en la rapidez de la reacción. Por ejemplo, abajo de los 15°C la resina prácticamente no reacciona. Por el contrario, cuando la temperatura se eleva, la mezcla polimeriza rápidamente y en breve tiempo solidifica.

c) El Acelerador o promotor es un líquido ligeramente denso y de color rojizo o violeta oscuro, el cual se agrega en gotas a la resina antes de agregar el catalizador, a la resina con acelerador se le conoce como "resina preparada".

El acelerador controla la reacción de polimerización, a temperatura ambiente, de tal forma que puede aumentar o disminuir el tiempo de reacción, de acuerdo a la cantidad que se haya agregado. En el caso de la resina poliéster, la cantidad de acelerador no debe exceder el 1% para conseguir un polímero transparente. Con esto se alarga el tiempo de gelado por la mínima cantidad de acelerador, pero se reduce la posibilidad de producir un tinte rojizo o coloración dentro de la masa cristalina.

El acelerador debe mezclarse perfectamente con la resina y con anticipación al empleo de ésta. Nunca debe agregarse simultáneamente con el catalizador, debido a que ambos productos forman una mezcla explosiva, sino que deben combinarse en el seno de la mezcla.

Los aceleradores más comunmente empleados con la resina poliéster, son el Naftenato de Cobalto y el Octoato de cobalto^[16].

El exceso de acelerador produce una disminución en el tiempo de endurecimiento, al igual que una mayor generación de calor, lo que genera una contracción de la resina. Como resultado, se forman grietas en el polímero.

Por todo lo anterior, es importante que se ajuste la dosificación de acelerador y catalizador conforme a los porcentajes recomendados.

2.2.3 PROPIEDADES MECANICAS DE LA RESINA POLIESTER^[15].

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de las resinas dependen de la temperatura. El módulo elástico es una de ellas. A bajas temperaturas, el módulo es alto, por lo que la resina tiende a ser más rígida y frágil. A temperaturas elevadas, el módulo disminuye y el material se vuelve más elástico. Recordemos que la rigidez de un material se define como la resistencia a la deformación plástica o a la fractura.

Debido a lo anterior, los polímeros presentan un amplio espectro en su comportamiento mecánico, que va desde el comportamiento altamente elástico (hule), hasta el flujo viscoso o

descomposición del material (en el caso de resinas) a temperaturas muy elevadas.

El estado mecánico de un polímero depende, entre otras cosas de su temperatura de transición vítrea (T_g), definida como la temperatura a la cual desaparecen los enlaces secundarios, por lo que el polímero se comporta como un elastómero (en el caso de las resinas). Debido a que, en las resinas, la T_g tiene valores elevados, estos polímeros se comportan como materiales quebradizos, a temperatura ambiente. Por lo tanto, deben definirse, lo más exactamente posible, las condiciones a las que trabajará el polímero.

El valor de T_g será entonces un parámetro muy importante, el cual definirá los límites de las diferentes zonas del espectro mecánico^[1]. En una gráfica módulo-temperatura, se pueden observar dichas zonas (figura 2.2.1). Una resina presenta, fundamentalmente, cuatro zonas de deformación:

- Régimen vítreo (quebradizo), con módulos elevados.
- Régimen de transición vítrea, donde el módulo cae notablemente.
- Régimen elastomérico, con módulos bajos.
- Régimen de descomposición.

Además de la T_g , el módulo depende también del tiempo de carga: cuando el polímero es sometido a alguna carga, la

deformación que sufre va aumentando con el tiempo. Entonces, es necesario incluir dichas dependencias en la definición del módulo de Young (E):

$$E = \sigma / e(T,t)$$

donde: T es la temperatura.

t es el tiempo de carga.

e es la deformación sufrida por el material.

σ es la carga soportada por el material.

Abajo del valor de T_g , las moléculas poliméricas se encuentran fuertemente unidas. Al someter el material a alguna carga, los enlaces que mantienen unidas a dichas moléculas se estiran, produciendo una deformación elástica. Los enlaces que sufren este estiramiento son los secundarios (fuerzas de Van der Waals).

El módulo del polímero es un promedio de la rigidez de los enlaces moleculares (tanto secundarios como primarios). Este promedio no es aritmético, debido a que, aún si los enlaces covalentes fueran completamente rígidos, el material se deformaría debido a que se estirarían los enlaces secundarios. Asumiendo entonces que existe deformación en cada tipo de enlace, puede calcularse matemáticamente el valor del módulo elástico con la siguiente relación:

$$E = 1 / (f/E_1 + (1-f)/E_2)$$

donde f es la fracción de enlaces covalentes, los cuales son rígidos, E_1 es su módulo, $1-f$ es la fracción de enlaces secundarios, los cuales son débiles, y E_2 es su módulo. En el caso específico en que $f = 1$, el polímero presenta un 100% de entrecruzamientos, por lo que E_1 corresponde al diamante, el cual es 1000 GPa. Si $f = 0$, no existen entrecruzamientos, por lo que E_2 corresponde a un polímero simple como la parafina, cuyo valor es 1 GPa. Sustituyendo esta información en la ecuación anterior, obtenemos:

$$E = 1 / (f/1000 + (1-f))$$

En el caso de las resinas, las cuales presentan una gran cantidad de entrecruzamientos, f toma valores tan altos como 0.75 para el cual E toma el valor de 8 GPa.

Al aumentar la temperatura e ir alcanzando el valor de T_g , los enlaces secundarios comienzan a desaparecer, lo que produce espacios libres por donde las cadenas poliméricas pueden moverse. Esto se refleja en una notable disminución en el valor del módulo. Entonces, al someter al polímero a alguna carga, las cadenas poliméricas "resbalan" a través de espacios libres, pues ya no existen los enlaces secundarios que podían estirarse para disipar el exceso de energía. Sin embargo, existen partes en las

que no ocurre este desplazamiento de las cadenas, pues las cadenas poliméricas se encuentran unidas mediante entrecruzamientos. Estos enlaces permiten al polímero poder regresar a su forma original, una vez quitada la carga. Es por esto que las resinas no funden en valores cercanos a T_g , puesto que existen muchos entrecruzamientos que lo impiden, lo que no sucede en los polímeros lineales, donde al no existir tales entrecruzamientos, pueden deslizarse las cadenas poliméricas, y gradualmente el polímero se funde.

Los entrecruzamientos actúan entonces como una especie de "memoria", la cual mantiene la forma de polímero. Mientras el esfuerzo aplicado tiende a ordenar, mediante estiramiento, las cadenas poliméricas, los entrecruzamientos tienden a regresar al estado de desorden. El módulo disminuye notablemente en este régimen, alrededor de un factor de 1000 respecto al módulo de régimen vítreo.

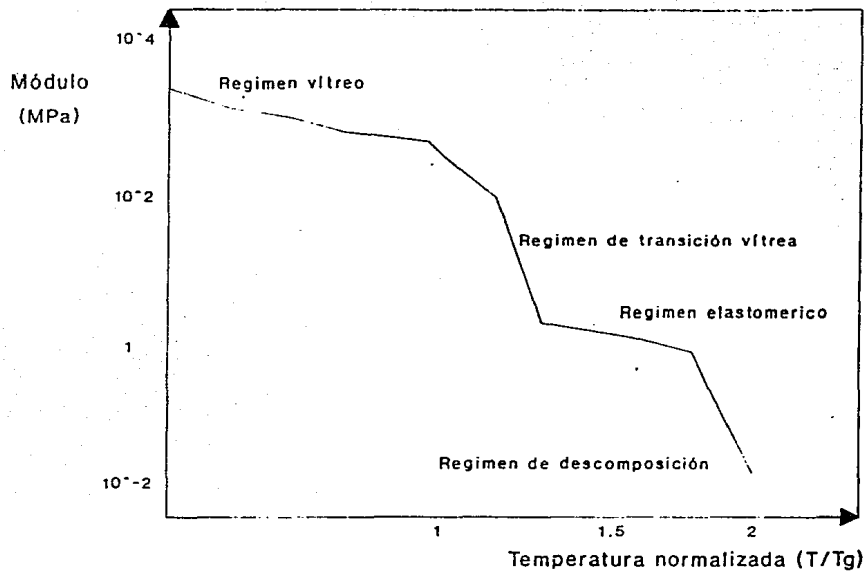
En el caso de los hules, éstos presentan sólo un número limitado de entrecruzamientos, los cuales, sin embargo al ser enlaces covalentes muy fuertes, impiden que el material funda. Esto hace que los hules se comporten como elastómeros puros, capaces de lograr elongaciones elásticas de hasta 300% o más. Esto no ocurre en las resinas, debido al gran número de entrecruzamientos que presentan. Al aumentar el número de entrecruzamientos, disminuyen los espacios libres

dejados por los enlaces secundarios, por lo que las cadenas poliméricas no pueden desplazarse y disminuyen considerablemente la elasticidad. Debido a esto, las resinas son mucho más rígidas que los elastómeros puros, aún a valores mayores a T_g .

Al aumentar considerablemente la temperatura (arriba de $1.4T_g$), los enlaces secundarios han desaparecido totalmente, y en el caso de los polímeros lineales, el estado del material cambia al de líquido viscoso. Es en este punto en el cual dichos polímeros pueden ser moldeados.

En el caso de las resinas, no ocurre cambio de estado. Si el polímero alcanza temperaturas muy elevadas, el exceso de energía térmica es mayor a la energía de cohesión de las cadenas poliméricas, causando degradación en éstas. Ocurre entonces la descomposición del material. Es por ello que se recomienda no exceder temperaturas de $1.5T_g$ cuando se trabaja con polímeros.

Una vez analizado el módulo elástico de las resinas, y por lo tanto su rigidez, pasaremos a analizar la resistencia mecánica. Uno de los parámetros que indica si un material presenta una adecuada resistencia mecánica, es el esfuerzo correspondiente al límite elástico, en el cual comienzan a producirse deformaciones permanentes (deformación plástica) o bien ocurre la propagación de pequeñas fracturas, lo que conduce a la ruptura del material.



**FIGURA 2.2-1. GRAFICA DE ZONAS MECANICAS DE UNA RESINA
(MODULO VS TEMPERATURA)**

Abajo de $0.75T_g$ los polímeros tienden a ser frágiles o quebradizos. Los polímeros generalmente presentan grietas en su superficie, causadas por diversos factores, como abrasión o ataque del medio ambiente. Entonces al aplicar un esfuerzo σ al polímero, éste causará una pequeña fractura si se cumple lo siguiente:

$$\sigma = KIC / (\pi c)^{0.5}$$

donde KIC se denomina la tenacidad de fractura del polímero y c es el tamaño de la grieta. En la mayoría de los polímeros, KIC toma el valor de $1 \text{ MPam}^{0.5}$, y el tamaño de la grieta es, típicamente, de solo unas micras. Entonces el esfuerzo en la fractura, en el régimen vítreo, es de aproximadamente de 100 MPa. Sin embargo, si existen grietas en el interior del material o regiones de concentración de esfuerzos, dicho valor disminuye considerablemente.

Aproximadamente a 50°C abajo de T_g , los polímeros comienzan a presentar comportamiento plástico: en vez de fracturarse el polímero, al llegar al punto de esfuerzo máximo en su resistencia mecánica, comienza a "estirarse en frío". Este comportamiento se puede observar muy claramente en un polímero lineal. En el caso de las resinas no se presenta este comportamiento plástico, debido a los entrecruzamientos. Su comportamiento es elástico al ser sometida a alguna carga, y al llegar al punto de máximo esfuerzo, ocurre la fractura, aún a valores cercanos a T_g , y a valores

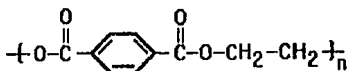
mayores que ésta.

La resistencia mecánica de los polímeros depende, además de la temperatura, de la velocidad de deformación. Al aumentar ésta, la fractura del polímero tiende a ocurrir a valores menores de esfuerzo.

2.3 POLIETILENTEREFTALATO.

Dentro de los polímeros termoplásticos, uno de los que ha alcanzado gran importancia en la actualidad por sus diversas aplicaciones es el Poli(etilen tereftalato) (PET).

El PET es un homopolíéster de condensación formado a partir de dimetil tereftalato y etilen glicol, con la siguiente estructura básica⁽¹¹⁾:



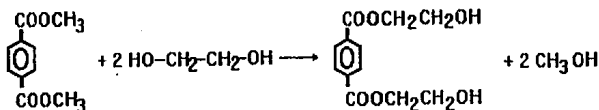
2.3.1 POLIMERIZACION DEL PET⁽¹¹⁾.

El PET es preparado comercialmente en dos etapas:

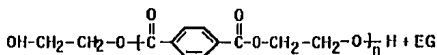
- 1.- Transesterificación o esterificación directa para formar un diol diéster y oligómeros de bajo peso molecular.

2.- Policondensación, la cual puede llevarse a cabo en varias etapas para obtener un producto de alto peso molecular.

Por ejemplo, en el primer paso, usando como materias primas dimetil tereftalato y etilen glicol se lleva a cabo la transesterificación con la eliminación de metanol y el etilen glicol en exceso. Esta reacción ocurre a 180-210°C en la presencia de un catalizador para formar Bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (BHET)⁽¹⁹⁾.



El catalizador más usado es el acetato de zinc⁽²⁰⁾. En la segunda etapa, el producto es calentado a 270-285°C realizando vacío por abajo de 0.13 kPa (1 mmHg). Esta reacción es también una transesterificación en la que se elimina el etilen glicol (EG) y se forma el PET:



Para este paso es necesario también un catalizador el cual puede ser trióxido de antimonio^[21] o dióxido de germanio^[22].

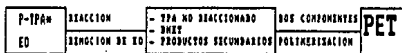
PROPIEDADES DEL PET^[14].

PUNTO DE FUSION	280°C	virgen
	255-265°C	comercial
ESTRUCTURA CRISTALINA	Triclinica	
CALOR DE FUSION	166 J/g (39.7 cal/g)	
GRAVEDAD ESPECIFICA	1.33 (amorfo no orientado)	
	1.39 (cristalino orientado)	
Tg	67-140 °C (comercial)	
PESO MOLECULAR (Mw)	35,000-40,000 (Fibras y películas)	
	80,000 (para inyección y moldes)	

2.3.2 MANUFACTURA.

Todos los procesos de producción de PET que tienen como intermediario al Bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) y que parten del ácido tereftálico (TPA) y del óxido de etileno (EO) son:

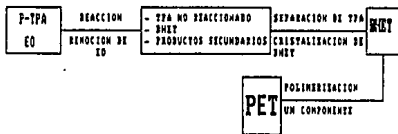
PROCESO A:



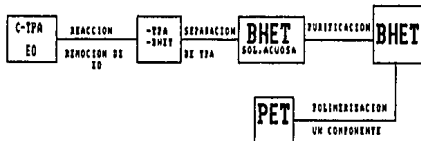
PROCESO B:



PROCESO C:



PROCESO D:



- DEP. POLIETILENTEREFTALATO
- TPA, ACIDO TEREFTALICO
- EO, OXIDO DE ETILENO
- P-TPA, ACIDO TEREFTALICO DE ALTA PUREZA
- C-TPA, ACIDO TEREFTALICO CRUDO
- BHET, BIS(2-HIDROXIETIL) TEREFTALATO

2.3.3 OLIGOMEROS DEL PET.

Como ya hemos visto, la formación del PET tiene como intermediarios componentes llamados oligómeros del PET^[23] de los cuales, el de mayor importancia es el BHET, el cual es usado como materia prima y es de esperarse que aparezca en los residuos del proceso de polimerización. Por lo que resulta de gran importancia su caracterización, purificación y cristalización en los diferentes medios en los cuales éste pueda encontrarse^[24,25].

Propiedades del BHET.

		REFERENCIA
PESO MOLECULAR	254.2	[26]
PUNTO DE FUSION	106°C	[27][28]
ESTRUCTURA CRISTALINA	Presenta 4 formas cristalinas: α , β , γ , δ .	[24][29][30][31]

2.4 REDES POLIMERICAS INTERPENETRADAS^[6].

El término Red Polimérica Interpenetrada (IPN, por sus siglas en inglés), denota a una clase de materiales con una

topología molecular singular. Una IPN es todo material que contenga dos polímeros cada uno de ellos formando una red (entrecruzados).

Una restricción práctica implica que los dos polímeros estén sintetizados o entrecruzados en presencia uno del otro.

Podemos distinguir tres tipos de IPN's dependiendo de la secuencia que se siguió al sintetizarlos. Un tipo de IPN empieza con la síntesis del polímero entrecruzado (polímero I). El monómero II, su agente entrecruzante y su iniciador, son introducidos al polímero I y la polimerización se realiza in situ. Las Redes Interpenetradas Simultáneamente (SINs) empiezan con una solución de ambos monómeros y agentes entrecruzantes los cuales son polimerizados de forma que se interfieran, como una reacción de adición y una reacción de condensación. La rapidez de polimerización y sus tiempos de gelación pueden ser iguales, o significativamente diferentes, dando diferentes productos.

Una tercera forma de sintetizar una IPN es tomando dos látex de polímeros lineales, mezclarlos y coagularlos, y entrecruzarlos simultáneamente. El producto es llamado Red Elastomérica Interpenetrada (IEN).

El término IPN implica una interpenetración de dos redes poliméricas de cierto tipo. La interpenetración molecular

solo ocurre en el caso de existir total solubilidad; sin embargo, muchas IPN's presentan separación de fases en mayor o menor grado.

Cuando sólo uno de los polímeros este entrecruzado , el producto es llamado semi-IPN. Si la polimerización es secuencial, podemos distinguir cuatro tipos de semi-IPN's. Si el polímero I esta entrecruzado y el polímero II es lineal, el producto es llamado una semi-IPN de primera clase o, semi-1 para abreviar. Si el polímero I es lineal, y el polímero II esta entrecruzado, tenemos una semi-2. Las dos formas restantes se obtienen invirtiendo el orden de polimerización.

La interpenetración molecular solo ocurre en el caso de total solubilidad; sin embargo, muchas semi-IPN's muestran en mayor o menor grado una separación de fases. Las fases varían en cantidad, tamaño, forma, interfase y grado de continuidad. Estos aspectos constituyen la morfología del material, y todas las posibles variaciones determinarán las propiedades del material^[3].

Los factores que controlan la morfología de las semi-IPN's son: compatibilidad química, tensión interfacial, densidad de entrecruzamientos de la red, método de polimerización, y la composición de la semi-IPN^[6,3].

Aplicaciones y Usos⁽⁶⁾.

Usos actuales y futuros para IPN's y materiales similares:

COMBINACIONES	APLICACIONES
Cuero natural-Caucho	Cuero mejorado
Aniónico-Catiónico	Membranas(piezodiálisis)
Aniónico-Catiónico	Resina de intercambio iónico
Caucho-Plástico semi-IPN	Plástico resistente al impacto
Plástico-Plástico	Alizador de fuerzas ópticas
Caucho-Caucho	Adhesivos sensibles a la presión
Plástico-Plástico	Moldes para compresión
Plástico-Caucho	Plástico resistente lentes de contacto
Caucho-Plástico	Modificador de impacto

2.5 TIPOS DE MATERIALES.

La selección de un material, para propósitos ingenieriles (construcción, reforzamiento, etc.) requiere de un estricto análisis de sus propiedades, debido a que, en un momento dado, existe una gama muy amplia de materiales a disposición. El material que se elija, debe combinar apropiadamente sus propiedades, de tal forma que resista en lo posible, todos los factores a los que será sometido. Por lo tanto deben conocerse exactamente cuales son esos factores, de tal forma de poder elegir un material con las propiedades adecuadas.

Existen diferentes criterios para clasificar a los materiales: de acuerdo a sus propiedades físicas y/o químicas, a su abundancia en la naturaleza, a su comportamiento mecánico, a su uso, etc. Los materiales en ingeniería generalmente se clasifican de la siguiente manera:

- a) Metales y aleaciones.- Fierro y aceros, aluminio y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones, níquel y sus aleaciones, titanio y sus aleaciones.

- b) Polímeros.- Polietileno (PE), polimetilmetacrilato (PMMA), nylon, poliestireno (PS), poliuretano (PU), cloruro de polivinilo (PVC), hules, resinas.

c) Cerámicos y vidrios.- Alúmina (Al_2O_3), magnesia (MgO), sílice (SiO_2), carburo de silicio (SiC), cemento y concreto.

d) Compósitos.- Madera, fibra de vidrio, polímeros reforzados con fibra de carbono, polímeros con cargas.

CAPITULO III

TECNICAS DE CARACTERIZACION

3.1 ENSAYO DE TENSION^[34].

3.1.1 DIAGRAMA ESFUERZO - DEFORMACION

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza tensora. Los resultados de un ensayo simple pueden aplicarse a todos los tamaños y formas de probeta para un material dado si se transforma la fuerza a esfuerzo y la distancia entre las marcas de calibración a deformación.

El esfuerzo y la deformación de uso en ingeniería se definen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Esfuerzo} = \sigma = F/A_0$$

$$\text{Deformación} = e = l-l_0/l_0$$

donde A_0 es el área original de la sección transversal de la muestra antes de iniciar la prueba, l_0 es la distancia original entre las marcas de calibración y l es la distancia entre las marcas después de aplicar la fuerza F . La curva esfuerzo deformación se utiliza normalmente para registrar los resultados de un ensayo de tensión.

3.1.2 DEFINICIONES

a) DEFORMACION PLASTICA Y DEFORMACION ELASTICA.

Cuando se aplica una fuerza a una probeta, los enlaces entre los átomos se estiran y el material se alarga. Cuando se retira la fuerza los enlaces regresan a su longitud original y la probeta vuelve a su tamaño original. La deformación del material en esta porción elástica de la curva esfuerzo deformación no es permanente (figura 3.1.1)^[15].

Si las fuerzas son mayores el material se comporta de una manera plástica. Cuando se incrementa el esfuerzo, las dislocaciones empiezan a producirse, ocurre el deslizamiento y el material empieza a deformarse plásticamente. A diferencia de la deformación elástica, la deformación ocasionada por el deslizamiento es permanente. El esfuerzo en que se inicia el deslizamiento es el punto que delimita los comportamientos elástico y plástico.

b) RESISTENCIA A LA TENSION.

La resistencia a la tensión es el esfuerzo resultante de la mayor fuerza aplicada y por ello es el esfuerzo máximo que ocurre en la curva esfuerzo deformación. En muchos materiales dúctiles, la deformación no permanece uniforme. En un cierto punto una región

se deforma más que otras y conlleva a una reducción en la sección transversal. Esta región totalmente deformada se denomina garganta o estricción. Debido a que el área de la sección transversal se reduce en este punto, se requiere de una fuerza menor para continuar la deformación, y decrecerá el esfuerzo calculado a partir del área original. La resistencia a la tensión es el esfuerzo en el que se inicia la estricción.

c) MODULO DE ELASTICIDAD.

El módulo de elasticidad o módulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo deformación en la región elástica. Esta relación se denomina ley de Hooke.

$$\text{Módulo de elasticidad} = E = \text{esfuerzo/deformación}$$

El módulo está estrechamente relacionado con las fuerzas que unen los átomos en el material. Una pendiente muy acentuada en la gráfica de las fuerzas y el espaciamento interatómico en la zona de equilibrio indica que se requieren grandes fuerzas para separar los átomos y producir la deformación elástica del material, lo cual indica que este tiene un alto módulo de elasticidad. La cantidad anterior es una medida de la rigidez del material. Un material rígido con un módulo de elasticidad alto, mantiene su tamaño y forma al ser sometido a una carga elástica.

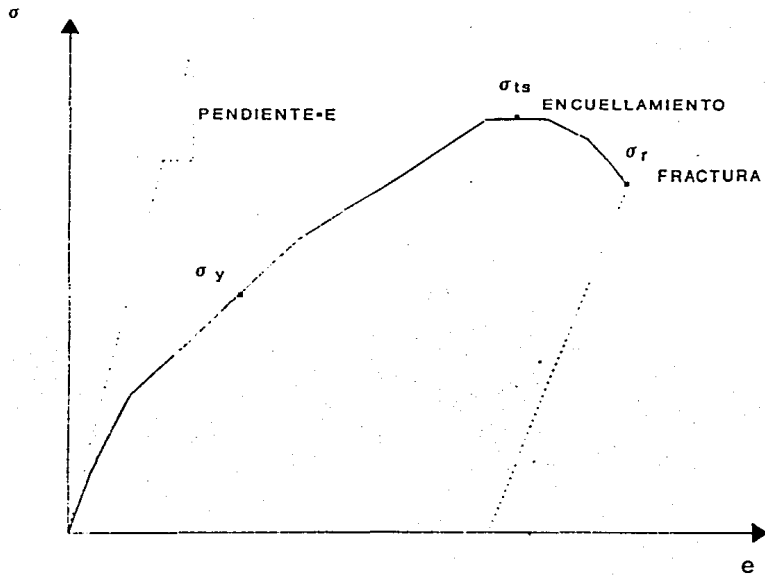


FIGURA 3.1.1. GRAFICA ESFUERZO-DEFORMACION

3.2 ENSAYO DE IMPACTO^[34].

Para poder seleccionar un material que resista un choque o golpe intenso y repentino, debe medirse su resistencia a la ruptura mediante una prueba de impacto. Se han diseñado muchos procedimientos de ensayo, incluyendo el ensayo de Charpy. La probeta puede tener muescas, o no; las probetas con muescas en V miden de mejor manera la resistencia del material a la propagación de la fractura.

En el ensayo, un péndulo pesado que parte de una altura h_0 , gira describiendo un arco, golpea y rompe la probeta, alcanzando una elevación menor al final, h_1 . Conociendo las elevaciones inicial y final del péndulo, se puede calcular la diferencia de energía potencial. Esta diferencia es la energía de impacto absorbida por la probeta durante la ruptura. La capacidad de un material para resistir el impacto suele denominarse tenacidad del material.

Un instrumento de análisis de impacto es la base para determinar la relación entre la fuerza dinámica y la fractura durante el proceso de fuerza de impacto. A partir de la medición de la fuerza, fractura, energía y velocidad se puede obtener información importante que esta relacionada con la cantidad de energía que un material puede absorber durante su deformación plástica.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN).

El principio de esta técnica es la interacción de resonancia entre un campo de alta frecuencia y los núcleos de un compuesto colocado en un campo magnético externo.

Es requisito indispensable, para que exista la RMN, que un núcleo tenga spin nuclear, y como resultado de éste, un momento magnético. Por ejemplo, ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P , ^{35}Cl , y ^{79}Br . Los isótopos que tienen la misma cantidad de neutrones y protones (por ejemplo, ^{12}C) no manifiestan ningún momento magnético nuclear y es imposible detectarlos por esta técnica^[24,35]. Es necesario, también, someter estos núcleos a la presencia de un campo magnético en los que se efectúen dos fenómenos:

- Orientación en el campo.
- Movimiento precesional.

Se ha visto que cada núcleo absorbe energía a una intensidad de campo determinada y con una frecuencia característica. Si ésto fuera todo, la resonancia magnética nuclear sería de escasa utilidad, ya que todos los núcleos de un mismo isótopo darían la misma señal. Otros parámetros adicionales influyen en la RMN, y son estos, los que precisamente hacen extraordinariamente útil este método.

3.3.1 FENOMENOS DE PROTECCION^[36].

Los fenómenos de protección, están asociados con la densidad electrónica que rodea al núcleo tomado en consideración, o con la corriente electrónica en la cual se encuentra el núcleo. Así, tenemos protección debida a los electrones que se encuentran inmediatos al núcleo, y protecciones a larga distancia.

a) PROTECCIONES POR DENSIDAD ELECTRONICA.

El fenómeno de densidad electrónica, y la forma como afecta a los protones, se debe al aumento o disminución de la electronegatividad de los grupos próximos al protón considerado. Mientras más electronegativo sea un grupo vecino, el protón presentará su resonancia en un campo menor. La posición de la frecuencia de resonancia de un protón, con respecto a una línea escogida arbitrariamente, es conocido como desplazamiento químico.

b) PROTECCION A LARGA DISTANCIA.

Cierto tipo de estructuras, hacen posible la circulación de electrones através de un número relativamente grande de centros atómicos, y entonces se puede tener el mecanismo de protección a larga distancia. Este tipo de corrientes diamagnéticas son generadas de átomo a átomo, y se desarrollan facilmente en curvas amplias cerradas, como en el caso de los orbitales π del benceno.

3.3.2 MULTIPLICIDAD DE SEÑALES.

La multiplicidad de señales debida a interacciones magnéticas, entre núcleos de diferentes tipos, son conocidas como interacción spin-spin, y a la separación entre picos de una señal múltiple dada, se le llama constante de acoplamiento.

REGLAS DE MULTIPLICIDAD.

- 1.- Núcleos de un grupo equivalente no interaccionan entre sí, y consecuentemente, dan una señal simple. (Los tres hidrógenos de un metilo no interaccionan entre sí).
- 2.- La multiplicidad de una banda de grupos equivalentes está determinada por los núcleos cercanos de spin equivalente, que causan $(2nI+1)$ bandas, en donde I es el spin nuclear y n el número de núcleos equivalentes. (Un metilo dará, por interacciones con los dos protones de un metileno: $2*2*1/2+1=3$ señales).
- 3.- Si hay más de dos grupos no equivalentes interaccionando, la multiplicidad de uno de ellos, será $(2nI+1)(2n'I+1)\dots$ en donde n, n', \dots representan el número de núcleos de spin equivalente que interaccionan.

3.3.3 CARBONO TRECE (^{13}C).

Se ha descubierto que se puede aplicar la técnica de RMN para observar el espectro del ^{13}C en moléculas orgánicas. Aunque la cantidad de ^{13}C es solo del 1 % éste puede ser estudiado con un equipo de alta resolución. El desplazamiento del ^{13}C en varios ambientes se extiende por arriba de los 400 ppm.

Desde el punto de vista de la química orgánica, lo más atractivo del espectro del ^{13}C es que este puede darnos directamente información acerca de los átomos de carbono los cuales no tienen átomos de hidrógeno, tal como un grupo carbonilo^[37].

3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO USANDO TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)^[35].

El análisis por espectroscopía de infrarrojo esta basado en el hecho de que las moléculas tienen una frecuencia específica de vibración interna. Esta frecuencia se encuentra en la región infrarrojo del espectro electromagnético: 4000 a 200 cm^{-1} .

Cuando la muestra es expuesta a un haz de radiación infrarroja, la muestra absorberá radiación a la frecuencia correspondiente a su frecuencia vibracional molecular, pero transmitirá todas las otras frecuencias. Las frecuencias de

radiación absorbidas son determinadas por un espectrómetro de infrarrojo, y al resultado de graficar energía absorbida contra frecuencia se le conoce como espectro infrarrojo del material.

Es posible identificar una sustancia debido a que diferentes materiales tienen diferentes vibraciones y por lo tanto diferentes espectros. Además, a partir de las frecuencias de absorción es posible determinar que grupos funcionales están presentes o ausentes en la estructura química.

Existen varias técnicas especializadas que se basan en el mismo principio. Una de ellas es la llamada Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, siglas en inglés). Esta técnica emplea un interferómetro en lugar de un monocromador. Este aparato genera la transformada de Fourier del espectro infrarrojo el cual es convertido a el espectro mismo mediante una computadora. Esta técnica tiene la ventaja de contar con una fuente de radiación mucho más alta, incrementando la relación señal/ruido, y aumentando la exactitud del número de onda. Estas ventajas pueden ser aplicadas en muchas formas:

- 1.- Podemos utilizar muestras de microgramos o menos.
- 2.- Obtenemos el espectro en menos tiempo.
- 3.- Es posible obtener espectros de infrarrojo de la cromatografía de gases.
- 4.- Obtenemos una muy alta resolución.

La espectroscopía de infrarrojo puede ser usada para identificar materiales, determinar la composición en mezclas, monitorear el curso y extensión de una reacción, y proveer información de la cual podemos deducir la estructura molecular.

Pueden ser estudiados materiales en estado sólido, líquido o gaseoso. La cantidad analizada es del orden de miligramos, pero se pueden estudiar muestras menores a 50 picogramos con técnicas especiales.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés) es usada principalmente para el estudio topográfico de la superficie de materiales sólidos. Se estudian únicamente materiales sólidos con la limitante de que el espécimen debe tener menos de 10 cm de diámetro^[3].

Se debe enfocar un haz de electrones sobre un área muy reducida de la muestra (100 Å), esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de un lente (llamado objetivo), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, en general éstos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos

(TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que desvía tanto el haz incidente como el haz del TRC sincronizadamente (aunque la desviación de este último es mayor), de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. Las diferencias entre las emisiones es el resultado de los cambios topográficos en la superficie del material^[11].

3.6 DIFRACCION DE RAYOS X.

LEY DE BRAGG.

Si un haz monocromático de radiación X es dirigido a un material cristalino se pueden observar reflexión o difracción de los rayos X en distintos ángulos con respecto al haz primario. La relación entre la longitud de onda del haz de rayos X (λ), el ángulo de difracción (2θ), y la distancia entre cada plano atómico de la red cristalina (d), esta dada por la bien conocida ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

Donde n representa el orden de difracción. De esta ecuación podemos calcular las distancias interplanares del

material cristalino en estudio. El espacio interplanar depende solamente de las dimensiones de la celda unidad del cristal, así como la intensidad de los rayos difractados es una función de la posición de los átomos en la celda unidad.

3.6.1 APLICACIONES DE LA DIFRACCION DE RAYOS X^[35].

El patrón de difracción de rayos X es característica de cada sustancia. La Joint Committee on Powder Diffraction Standards ha publicado los patrones de difracción de cerca de 50,000 compuestos. Un compuesto desconocido puede ser identificado al comparar las distancias interplanares e intensidades de su patrón de difracción. Una búsqueda sistemática (por computadora) usualmente nos da la identificación en cerca de una hora. Mezcla de más de nueve compuestos pueden ser completamente identificadas.

Además de identificar los componentes en un polvo, el análisis del patrón de difracción es también usado para determinar el tamaño del cristal, el grado de cristalinidad de materiales de rápida solidificación, la composición de la superficie de cerámicas endurecidas, y otros parámetros asociados con el estado de un material cristalino.

La difracción de rayos X es usada para obtener información acerca de la estructura, composición y estado de materiales policristalinos. Las muestras pueden ser polvos,

sólidos, películas o cintas. La cantidad mínima de material requerido es de unos pocos miligramos. Sin embargo se debe tener cuidado si más de un gramo es usado. Si se usa una muestra sólida, existen restricciones en cuanto a dimensiones para ser montadas, dependiendo del instrumento usado.

3.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)^[39].

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material.

Los calorímetros diferenciales de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) determinan las temperaturas y entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura está normalmente programada para barrer un rango de temperaturas aumentando linealmente a una velocidad preestablecida.

Antes de realizar medida alguna debe de calibrarse el calorímetro para obtener la constante de calibración, y la escala de temperaturas debe de determinarse con exactitud. Deben emplearse también técnicas de preparación de muestras que sean

correctas. El aspecto cualitativo de un termograma se verá afectado por la disposición de la muestra, pero el área del pico no variará.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 SEPARACION DE LODOS, CONTENIDO DE SOLIDOS Y ETILENGLICOL.

El método de separación de los oligómeros del Polietilentereftalato (OPET) de los lodos provenientes del proceso de fabricación del polietilentereftalato (PET), es relativamente sencillo, ya que consiste en 3 pasos únicamente:

- 1.- Precipitación del OPET
- 2.- Filtración
- 3.- Secado y purificación

Para llevar a cabo la precipitación del OPET fué necesario agregar un disolvente del cual, se omite el nombre, por ser el método propiedad del Instituto de Física y de uso confidencial. Dicho disolvente es compatible con los compuestos líquidos presentes en los lodos, pero incompatible con los OPET. El disolvente es agregado en proporción de 5 a 1 en peso, es decir, para una muestra de lodos de 100 gramos se requieren 500 gramos de disolvente para llevar a cabo la precipitación; de esta manera el proceso de separación se lleva a cabo aproximadamente en 5 minutos (figura 4.1.1).

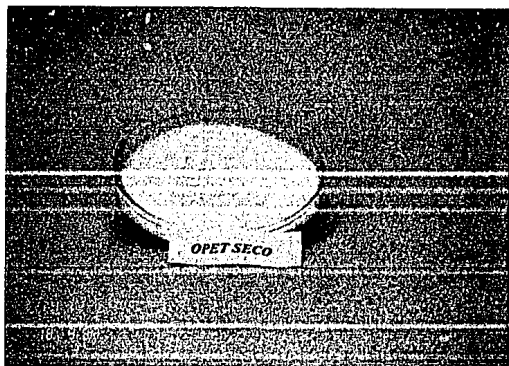
Posteriormente se lleva a cabo una filtración a vacío para separar los sólidos, y por último se efectúa el secado del OPET en una estufa a 60°C durante 15 hrs (figura 4.1.2).

Si los OPET se requieren solo para la elaboración de probetas, basta únicamente con el secado. Pero si se requieren para pruebas de rayos X, resonancia magnética o infrarrojo, es necesario purificarlos. Esto último se debe a que las pequeñas impurezas afectan la calidad y resolución de la caracterización.

La determinación del contenido de sólidos se llevo a cabo de la siguiente manera:

- 1.- Se tomaron varias muestras de lodos que contenían el OPET y se pesaron en una balanza analítica.
- 2.- Se llevo a cabo el proceso de separación mencionado, en la sección anterior, pesando el papel filtro utilizado en el proceso de filtración.
- 3.- Finalmente se secaron los OPET y se pesaron; con los pesos iniciales de los lodos y de los OPET separados y secos se calculó el porcentaje de sólidos.

Se determinó la cantidad de etilenglicol en los desechos originales, de la siguiente manera: sabiendo la cantidad de solvente usado para precipitar el OPET, se midió el índice de refracción de la solución obtenida durante la filtración de lodos y se comparó en una gráfica patrón de índice de refracción contra concentración de soluciones de etilenglicol y el solvente (figura 4.1.3).



figuras 4.1.1 y 4.1.2

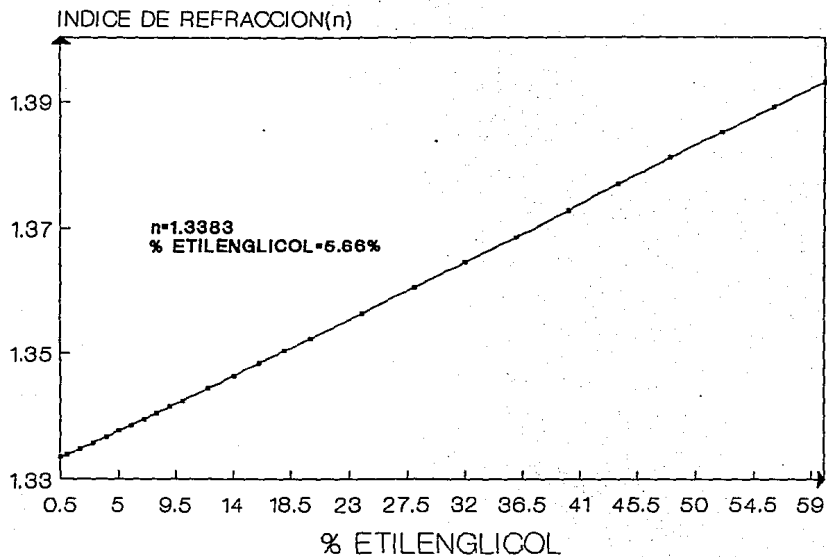


FIGURA 4.1.3. GRAFICA DE INDICE DE REFRACCION (n)
ETILENGLICOL-DISOLVENTE

4.2 PREPARACION DE MOLDES.

En la preparación de moldes necesarios para la elaboración de probetas, fueron seguidas las Normas ASTM D 1708 para pruebas de tensión (figura 4.2.1) y la ASTM D 256 para pruebas de impacto (figura 4.2.2) lo cual asegura la confiabilidad de nuestros resultados.

El procedimiento fué el siguiente:

Se elaboraron piezas de aluminio siguiendo cuidadosamente las dimensiones indicadas por las normas ASTM ya citadas (figura 4.2.3). Los moldes fueron elaborados por personal técnico especializado del Instituto de Física de la UNAM. Al contar con las muestras de aluminio, se procedió a elaborar los moldes en silicón RTV-533 (figura 4.2.4). Este proceso es sumamente sencillo, ya que solo consiste en acomodar adecuadamente dentro de un contenedor los moldes de aluminio y recubrirlos totalmente con el silicón preparado. Es importante tener precaución de darle un espesor adecuado para prevenir posibles rupturas debido al uso constante

Por último, resta esperar 24 horas para que el silicón vulcanice totalmente (solidifique) y poder retirar las piezas de aluminio, y así, obtener finalmente los moldes para realizar el vaciado de resina.

La elección en el uso de silicón RTV obedeció a las siguientes razones:

- 1.- Es un silicón para uso en moldes industriales.
- 2.- Es muy resistente y a su vez flexible, lo que permite que el desmolde se lleve a cabo fácilmente.
- 3.- Resiste altas temperaturas.
- 4.- La definición de los moldes es muy buena.
- 5.- Vulcaniza rápidamente en relación a otros silicones.
- 6.- Su preparación es sumamente sencilla ya que solo requiere que se agregue catalizador en una cantidad de 3% en peso y mezclarlos.
- 7.- No desprende vapores tóxicos.

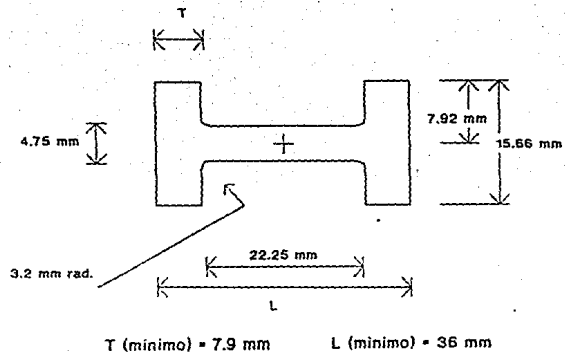
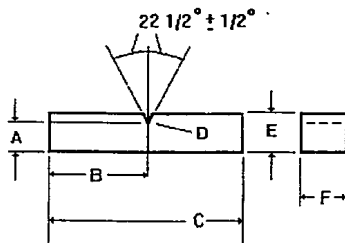


FIGURA 4.2.1. ESQUEMA DE PROBETAS
PARA PRUEBAS DE TENSION



mm.

A 10.16 ± 0.05

B 32.00 max.

31.50 min.

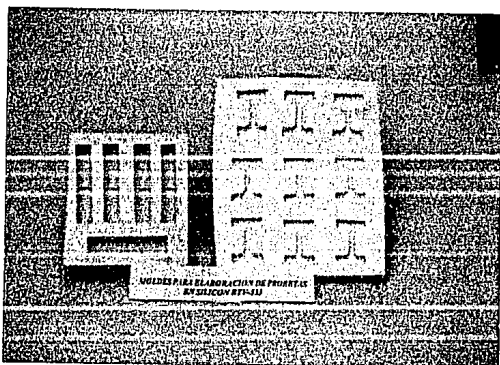
C 63.5 max.

60.30 min.

D $0.25R \pm 0.05$ E 12.70 ± 0.15 F 12.70 ± 0.15

FIGURA 4.2.2. ESQUEMA DE PROBETAS

PARA PRUEBAS DE IMPACTO



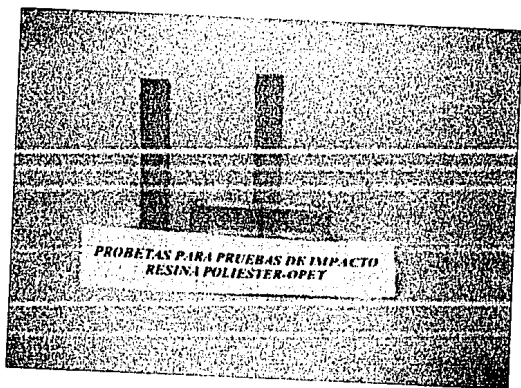
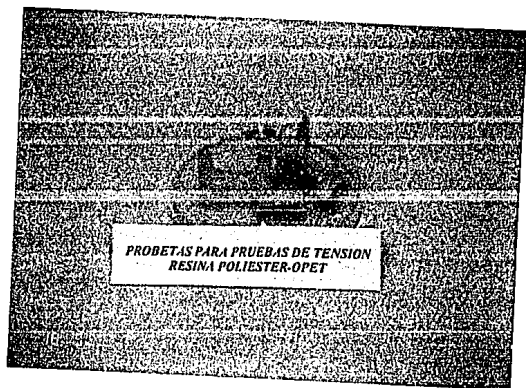
figuras 4.2.3 y 4.2.4

4.3 PREPARACION DE PROBETAS PARA PRUEBAS MECANICAS DE TENSION E IMPACTO.

En la preparación de probetas para pruebas de tensión (figura 4.3.1) e impacto (figura 4.3.2) fue utilizada resina poliéster comercial M-70, la cual requiere ser mezclada con monómero de estireno al 25 % en volumen. El monómero de estireno permite la dilución de la resina y por tanto la reducción de la viscosidad de la misma, ofreciendo con ello una mejor facilidad de manejo, además de favorecer la reacción de polimerización al actuar como agente de enlace entre las moléculas de resina.

Para obtener resultados representativos fueron preparadas probetas con diferentes concentraciones de oligómero de polietilentereftalato (OPET); siendo éstas las siguientes:

- Resina pura (testigo)
- 0.5 % en peso de OPET
- 1.0 % en peso de OPET
- 2.5 % en peso de OPET
- 5.0 % en peso de OPET
- 7.5 % en peso de OPET
- 10 % en peso de OPET



figuras 4.3.1 y 4.3.2

No se trabajo con concentraciones mayores al 10 % ya que arriba de esta concentración existen problemas de dilución del OPET.

La técnica de elaboración es la siguiente:

Utilizando resina diluida en monómero de estireno se procede a pesar una cantidad de la misma en una balanza analítica y posteriormente agregar la cantidad adecuada de OPET; es sumamente importante que el OPET este totalmente seco, ya que si no es así, se presentan problemas de aglutinamiento en la resina y la dilución de OPET en la misma no es satisfactoria. Al tener las cantidades adecuadas de resina y OPET, se requiere de calentamiento aproximadamente a 80 °C y agitación constante para la completa dilución del OPET; este procedimiento, dependiendo de la concentración, toma un tiempo entre 5 a 15 minutos. Cuando el OPET se ha disuelto adecuadamente en la resina se procede a agregar el acelerador (Naftenato de Cobalto), el cual, sirve para controlar la reacción de polimerización a temperatura ambiente, de manera que pueda aumentar o disminuir el tiempo de reacción. La adición del acelerador debe realizarse con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se agrega el catalizador (peroxido de Metil-etil-cetona) que tiene la función de iniciar la reacción de polimerización; al realizar lo anterior la mezcla adquiere un color rosado, indicando que la reacción de polimerización

se esta llevando a cabo; por lo tanto debe realizarse rápidamente el vaciado en los moldes correspondientes.

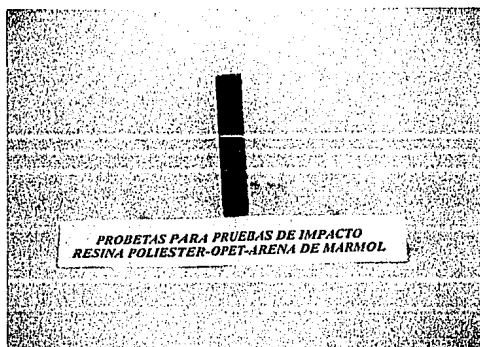
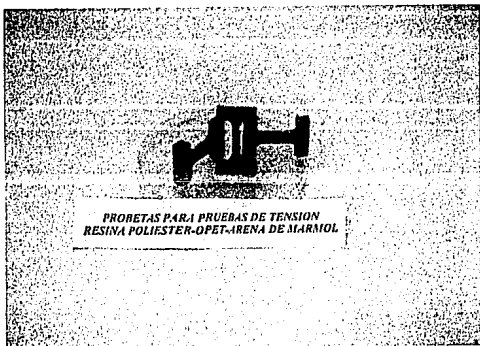
Es de gran importancia el ajuste en la dosificación tanto de acelerador como de catalizador; en nuestro caso, hemos encontrado que la cantidad adecuada es : 1 gota de catalizador más 1 gota de acelerador por cada 4 ml de la mezcla resina-OPET.

Con las cantidades arriba mencionadas, la gelificación y endurecimiento de la resina es relativamente rápido (3 a 4 minutos); esto permite prevenir la precipitación de OPET (inversión de fase). Después de llevar a cabo el proceso anterior, es necesario esperar 7 días antes de que las probetas sean sometidas a pruebas de tensión o impacto; lo anterior con el fin de asegurar que la resina a curado totalmente.

Es importante resaltar que para mantener un mejor control en la parte experimental, en el presente trabajo, todos los lotes se realizaban el mismo día con el fin de que estuvieran sometidos a las mismas condiciones ambientales. De estos lotes, la mitad eran sometidos, después de siete días, a un calentamiento de 120°C durante 2 horas y posteriormente se le efectuaron las pruebas de tensión e impacto; arrojando resultados que serán discutidos ampliamente más adelante.

Fueron elaboradas además probetas para pruebas de tensión e impacto, utilizando resina poliéster-OPET-arena de mármol (figuras 4.3.3 y 4.3.4), a concentraciones de 110, 125, 140, 160 y 180 % en peso de mármol, manteniendo constante la concentración de OPET en 2.5% debido a que esta resultó ser la óptima, como se discutirá ampliamente en el siguiente capítulo.

El procedimiento es muy similar al utilizado para preparar probetas de resina poliéster-OPET. Se utilizó resina diluida en monómero de estireno, la cual fué previamente pesada, posteriormente fué agregado OPET en una proporción de 2.5% en peso con respecto a la resina. Se procedió a realizar la dilución del OPET, siendo necesario, calentar durante 10 minutos a una temperatura aproximada de 80°C. Cuando el OPET sea disuelto adecuadamente se incorpora la cantidad correcta de arena de mármol a la mezcla dependiendo de la concentración deseada. Se agrega el acelerador (Naftenato de cobalto) y el catalizador (Peróxido de metil-etil-cetona), por último, se realiza el vaciado en los moldes correspondientes. Es necesario esperar siete días antes de que las probetas sean sometidas a pruebas mecánicas.



figuras 4.3.3 y 4.3.4

CAPITULO V
DISCUSION Y ANALISIS
DE RESULTADOS

5.1 CONTENIDO DE SÓLIDOS Y ETILENGLICOL.

Después de realizar el procedimiento descrito en 4.1, los resultados promedio obtenidos son los siguientes:

Peso de la muestra de lodos: 5g.

Peso del solvente agregado: 70g.

Índice de refracción obtenido: 1.3383

De la figura 4.1.3 se observa que la solución consta de: 5.66 g. de Etilenglicol por cada 100 g. de solución, es decir, se tienen 5.66 g. de Etilenglicol por cada 94.34 g. de solvente, por lo tanto, en 70 g. de solvente se tienen 4.2 g. de Etilenglicol.

Resultados finales:

% de Etilenglicol en los lodos = $(4.2 \text{ g} / 5 \text{ g}) * 100 = 84\%$

Cantidad de sólidos presentes: 12.9%

Subtotal = 96.9%

El 3.1% restante corresponde al agua formada como subproducto en la polimerización del PET.

Estos resultados corroboran que los lodos analizados provienen de la polimerización del PET por el método convencional^[21] usando BHET como materia prima, ya que el principal subproducto es el Etilenglicol (ver página 30).

5.2 ANALISIS TERMICO (DSC).

El termograma fué obtenido en un equipo Dupont DSC 2100 en un rango de temperaturas que abarcan desde la temperatura ambiente hasta 250°C, en una atmósfera de H₂ y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En la figura 5.2.1a observamos el termograma realizado a la muestra de OPET extraída de los residuos de la polimerización del PET. La temperatura de fusión obtenida, 106°C, concuerda con la reportada en las referencias [28], [39] y [40] para el BHET. Por otra parte, sabemos que el PET es usualmente manufacturado a partir de la polimerización del Bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET) o sus oligómeros^[41], por lo tanto, no resulta sorprendente encontrar este oligómero en los residuos de la polimerización del PET.

A la muestra ya analizada se le realizó un segundo análisis usando los mismos parámetros, (figura 5.2.1b), encontrándose que la temperatura de fusión del oligómero se había incrementado a 227°C; esta temperatura corresponde al punto de fusión del dímero cíclico (C₂₀O₄H₁₆)^[39] o al trímero alicíclico (C₃₂O₁₄H₃₀)^[42] del PET, comprobándose con esto que el continuo calentamiento del BHET, conduce al incremento del peso molecular debido a la policondensación del mismo^[40,43], tal como era de esperarse, de acuerdo a su alta reactividad^[40,41].

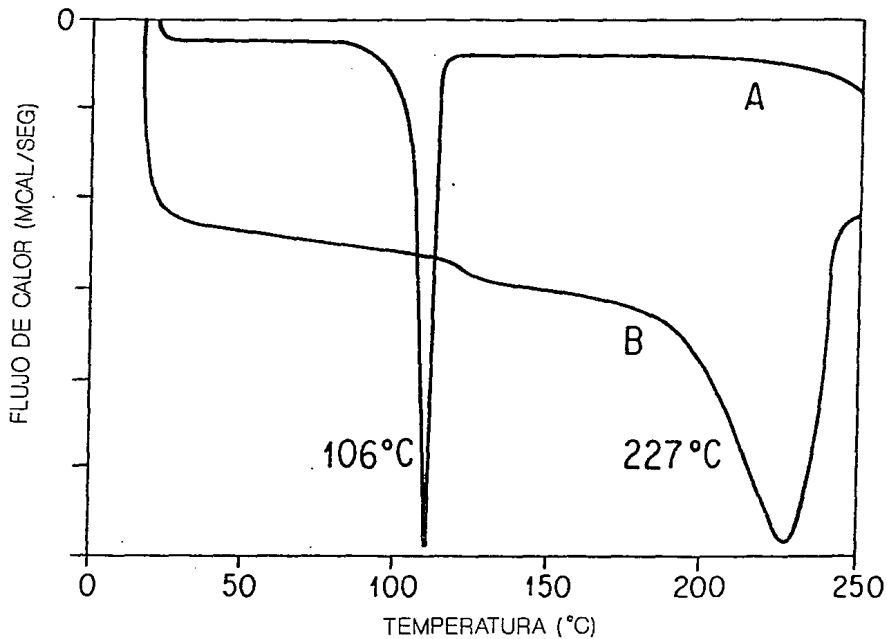


FIGURA 5.2-1. TERMOGRAMA DEL OPET
A) PRIMER CALENTAMIENTO B) SEGUNDO CALENTAMIENTO

5.3 ANALISIS DE RMN.

Los espectros de RMN¹H (figura 5.3.1) y RMN¹³C (figura 5.3.4) fueron obtenidos en un equipo Varian modelo Gemini 200 MHz usando como disolvente Cloroformo deuterado (CDCl₃) y Tetrametil silano (TMS) como referencia.

Haciendo el analisis de campo bajo a campo alto del espectro de RMN¹H, podemos observar a 8.1231 ppm. (A) una señal simple correspondiente a los núcleos de los átomos de Hidrógeno presentes en el anillo bencénico, la señal se encuentra a campo bajo debido a la capacidad que tiene el anillo de circular electrones a través de sus centros atómicos. A continuación se aprecia una señal a 4.875 ppm. (B) que corresponde al átomo de Hidrógeno unido al Oxígeno, y la encontramos desplazada a campo bajo, debido a que el Oxígeno es más electronegativo, y por tanto, desprotege al núcleo del Hidrógeno. Posteriormente se observan dos señales triples que son consecuencia del acoplamiento de los grupos Metileno. El primer triplete 4.254, 4.4016 y 4.37 ppm. (C) corresponde al Metileno unido al grupo Carbonilo, y el segundo triplete 3.8868, 3.8612 y 3.8378 ppm. (D) corresponde al Metileno unido al grupo OH, la primera se encuentra a una intensidad de campo menor, como consecuencia de la capacidad del grupo Carbonilo para soportar una carga negativa extra, superior a la del Oxígeno del OH (figura 5.3.2).

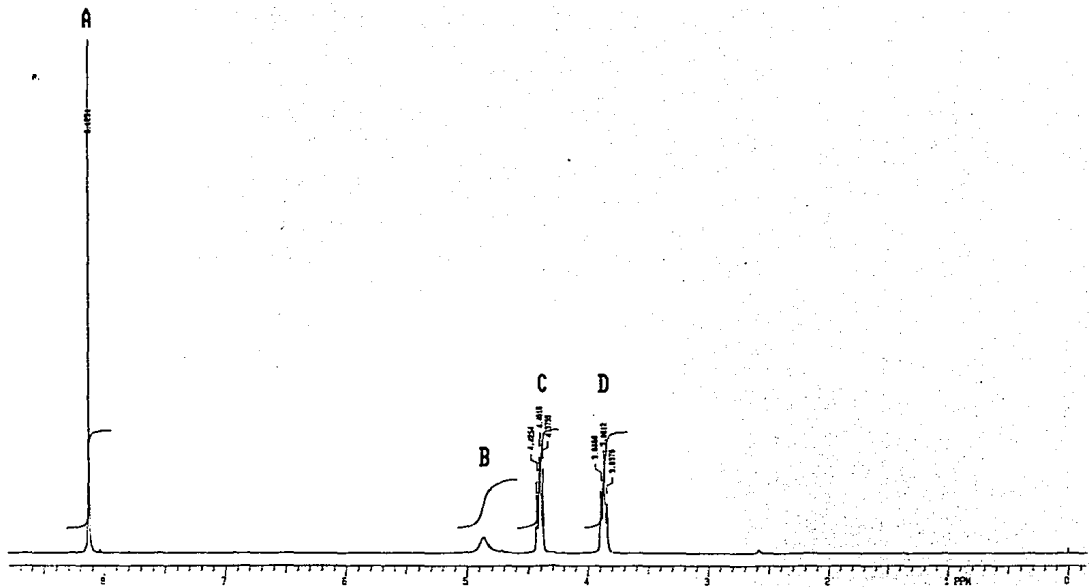


FIGURA 5.3.1. ESPECTRO RMN ^1H DEL OPET

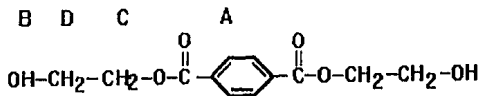


FIGURA 5.3.2 Esquema del BHET

Con la finalidad de comprobar lo dicho anteriormente se obtuvo el espectro de RMN¹³C. Haciendo el análisis de campo bajo a campo alto se puede observar la primera señal a 165.818 ppm. (1) correspondiente al carbono del grupo Carbonilo que al estar unido a dos Oxígenos y un anillo bencénico se encuentra altamente desprotegido. La segunda señal se presenta a 133.782 ppm. (2) correspondiente al carbono carbonilo del anillo bencénico.

La tercera señal corresponde a los carbonos restantes del anillo (-CH=) que se encuentra a 129.454 ppm. (3). En cuarto lugar se presenta una señal triple 77.6489, 77.0105 y 76.221 (4) correspondientes al CDCL₂ usado como disolvente. Posteriormente aparecen dos señales a 66.8664 ppm. (5) y 60.3631 ppm. (6) pertenecientes a los carbonos de las grupos Metileno, en primer lugar tenemos al Metileno unido al grupo Carbonilo y en segundo lugar al Metileno unido al OH (figura 5.3.3).

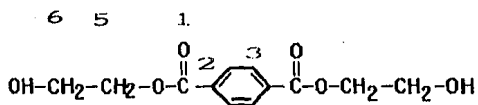


FIGURA 5.3.3 Esquema del BHET

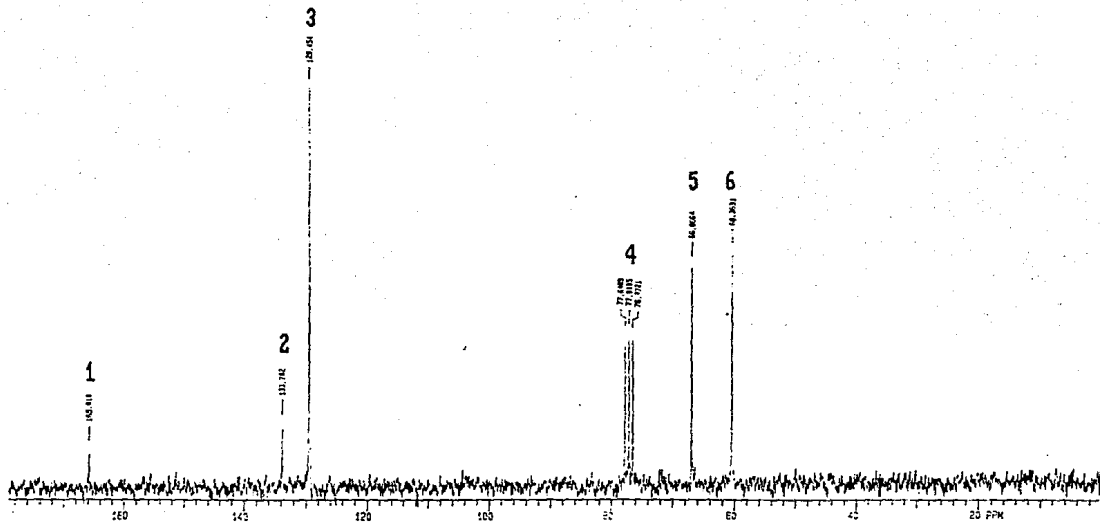


FIGURA 5.3.4. ESPECTRO RMN ^{13}C DEL OPET

5.4 ANALISIS DE RAYOS X.

El difractograma de rayos X fue obtenido en un equipo Siemens D-5000, con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$, en un rango de 0 a 70 grados y todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

La figura 5.4.1 muestra el difractograma de rayos X del OPET cristalizado en el laboratorio, y los ángulos de difracción (2θ) y las distancias (d), junto con las intensidades relativas son mostradas en la tabla 5.4.1. En primera instancia, es importante observar las formas de las reflexiones, las cuales nos indican un alto grado de cristalinidad, dado que los picos son estrechos, lo cual indica un tamaño finito de cristal. La siguiente dificultad, radica en identificar la estructura de los cristales obtenidos por el método descrito con anterioridad. Se encontraron trabajos^[24,29] en los que se reporta que los derivados del ácido tereftálico, con la fórmula general bis-B-hidroxiethyl tereftalato presentan polimorfismo. Acorde con dichos trabajos se han encontrado cuatro estructuras distintas, las cuales han sido nombradas como α , β , γ , δ . La forma α es la más estable, ya que a diferencia de las otras, esta no puede ser transformada a otra mediante una posterior fusión. Una cuidadosa comparación de las intensidades encontradas por nosotros (tabla 5.4.1 y figura 5.4.1) con los trabajos previos, nos condujo a la conclusión de que, los cristales obtenidos son únicamente de

la forma α , la cual es mostrada en el diagrama de la figura 5.4.2. Dicha forma presenta una estructura cristalina monoclinica y crece en forma de cristales alargados, que pueden alcanzar un gran tamaño. La figura 5.4.3 presenta una micrografía óptica de los cristales mostrando su forma alargada. Los datos de difracción junto con el análisis del grupo espacial ($P2_1/a$) monoclinico, indican que las fases alargadas corresponden a los ejes cristalográficos b o c ^[24,30,31], por lo que tenemos una muestra biaxialmente orientada, lo cual es un caso común para la forma α del BHET, de acuerdo a la literatura.

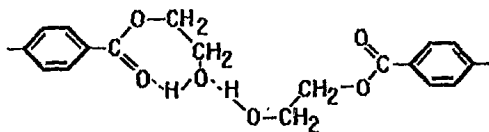


figura 5.4.2 Estructura alfa del BHET.

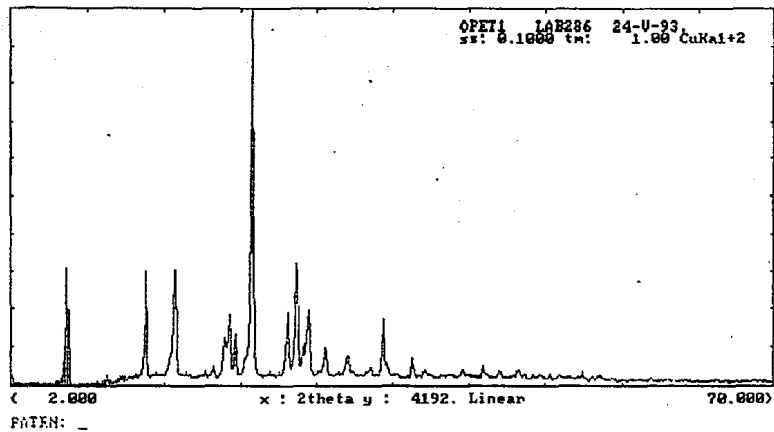


FIGURA 5.4.1. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL OPET

TABLA 5.4.1

RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2TETA	d(Å)	INT. RELATIVA
23.384	3.8819	100.00
27.377	3.2557	32.40
6.900	12.8030	31.37
16.450	5.3834	30.92
13.800	6.4131	30.44
28.400	3.1400	20.11
26.530	3.3577	19.23
21.244	4.1797	18.99
35.193	2.5486	17.56
21.900	4.0560	13.69
20.895	4.2488	12.91
30.041	2.9728	9.800
31.967	2.7980	7.940
37.900	2.3725	7.250
19.900	4.4589	5.270
44.124	2.0472	5.220
34.010	2.6344	4.820
47.300	1.9206	4.460
42.267	2.1369	4.370
38.865	2.3158	4.320
45.663	1.9856	3.940
19.107	4.6230	3.940
53.027	1.7259	3.440
10.477	8.4388	2.620

ESTÁ TRÁS EN BODE
SALA DE LA BIBLIOTECA



FIGURA 5.4.3. MICROGRAFIA DE CRISTALES DEL OPET

5.5 ANALISIS DE FTIR.

Por otro lado, el estudio cristalográfico fué completado por un análisis de FTIR de la muestra. La figura 5.5.1 muestra un espectro FTIR de el OPET.

El espectro de infrarrojo fue obtenido en un equipo Nicolet Raman 910 en un rango de 300 a 4000 cm^{-1} , y de acuerdo a la literatura, incluye básicamente todas las señales relevantes. El espectro FTIR fué obtenido mediante la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR), por lo que no fué necesaria la preparación de una pastilla con KBr, realizándose el análisis directamente sobre los cristales.

Podemos observar un pico muy fuerte en 3557 cm^{-1} (A), que corresponde al grupo terminal -OH formando puentes de hidrógeno. En reportes previos esta banda ha sido localizada dentro de un rango de 3200-3500 cm^{-1} . En nuestro caso, la posición e intensidad de este pico indica una fuerte interacción entre los grupos OH, lo que coincide con el modelo esquematizado en la figura 5.4.2. Los picos a 2976 (B) y 2885 cm^{-1} (C). corresponden a los movimientos asimétricos y simétricos del -CH -, respectivamente, esperados en ésta estructura. Resulta muy interesante la vibración del -(CH₂)-, detectado en 720 cm^{-1} (D), se sabe que se presenta para n mayor o igual a 4, como en nuestro caso. La alta intensidad relativa de este pico indica que n, alcanza el valor máximo de 4, ya que

sabemos que la intensidad es mayor cuando n es menor.

Las bandas a 3147 (E) y 3082cm⁻¹ (F) corresponden a la señal del movimiento del CH en el anillo aromático. Finalmente las bandas más importantes 1704 (G) y 1671 cm⁻¹ (H) refuerzan el esquema presentado en la figura 5.4.2. La primer banda muestra la presencia del grupo carbonilo libre, mientras que la segunda muestra al mismo grupo pero esta vez formando puentes de Hidrógeno.

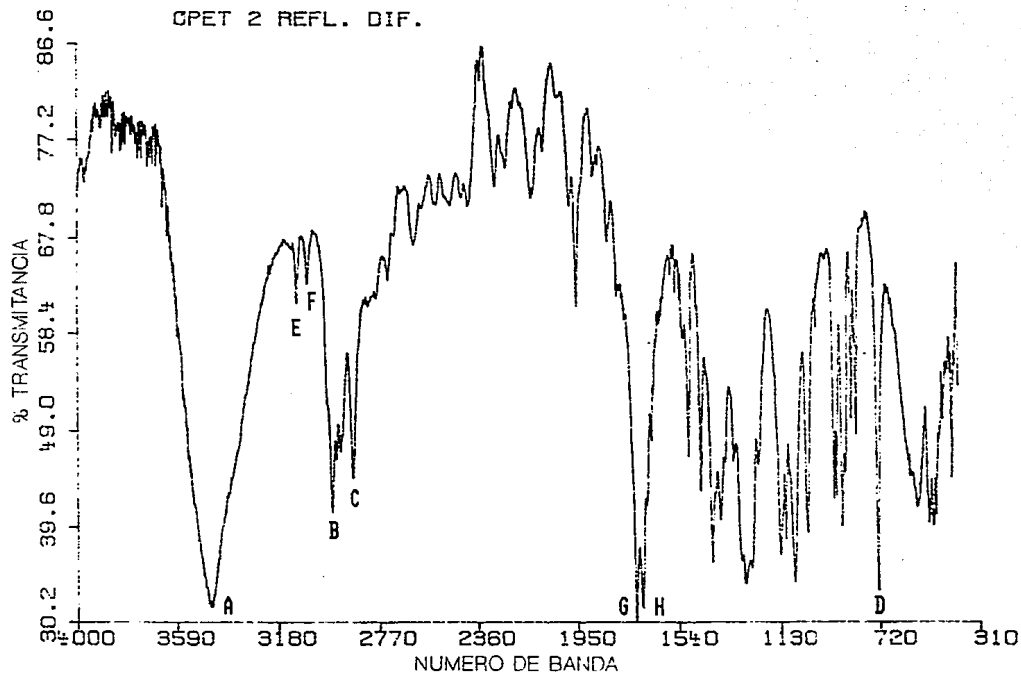


FIGURA 5.5.1. ESPECTRO FTIR DEL OPET

5.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

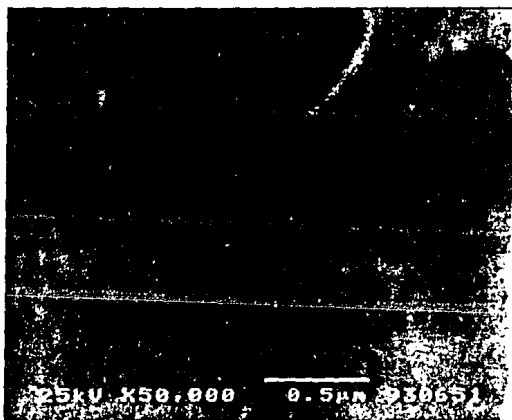
Muestras de probetas fracturadas fueron colocadas dentro de una cámara de vacío, y una capa delgada de oro fué depositada sobre ellas para abatir los efectos de la carga producida por el bombardeo de electrones. Las observaciones de SEM fueron llevadas a cabo en un equipo JEOL 5200 a 25 KV y en el modo para detectar electrones secundarios.

Las figuras 5.6.1a y 5.6.1b muestran dos vistas típicas de la superficie fracturada de probetas elaboradas con resina poliéster pura (M-70), preparada sin aditivos, es decir, sin oligómero. Como puede observarse la morfología corresponde a un material altamente homogéneo, las pequeñas partículas que pueden observarse en la figura 5.6.1b corresponden a polvo y otros contaminantes a los cuales la muestra estuvo expuesta durante la experimentación. Ahora bien, las figuras 5.6.2a y 5.6.2b corresponden a una mezcla de resina poliéster-OPET al 0.5% en peso. Aún en estas muestras con pequeño contenido de oligómero, se presenta una pequeña separación de fases a través de toda la muestra en forma de campos redondos. Al ir incrementándose el contenido de OPET, la separación de las fases llega a ser más clara como puede observarse en la figura 5.6.3, la cual corresponde a una concentración del 1%. Aquí la microestructura globular es evidente. La figura 5.6.4 nos muestra el caso de resina poliéster que contiene 2.5% de OPET y como puede notarse existe un

incremento de fracciones globulares en la morfología, comparado con los casos anteriores. Al ir aumentando la concentración de OPET, la estructura globular es cada vez más grande y más notoria como lo muestran las figuras 5.6.5, 5.6.6 y 5.6.7 que corresponden a concentraciones de OPET de 5, 7.5 y 10 % en peso respectivamente.

Tomando en cuenta lo anterior, es importante indicar lo siguiente: primero, el alto grado de inmiscibilidad que existe entre la resina poliéster y los oligómeros de PET como es evidente al observar la constante formación de glóbulos. Segundo, el incremento en tamaño de los glóbulos responde al incremento de contenido de OPET. Sin embargo, después de una concentración del 7.5% el tamaño de los glóbulos parece sufrir un crecimiento más lento, como puede observarse al comparar las figuras 5.6.6 y 5.6.7. En nuestras condiciones experimentales, el tamaño máximo de glóbulo que encontramos fué de alrededor de 0.3μ iniciando con glóbulos más pequeños de 0.05μ correspondientes al caso de 0.5% en peso de OPET.

NOTA: En las figuras 5.6.1 y 5.6.2 que corresponden a fotografías del microscopio electrónico deberá entenderse en ambos casos que a la fotografía superior le corresponde la letra (a) y a la inferior la letra (b). De la figura 5.6.3 a 5.6.7 las fotografías corresponden a la misma muestra pero a diferentes aumentos.





figuras 5.6.2a y 5.6.2b

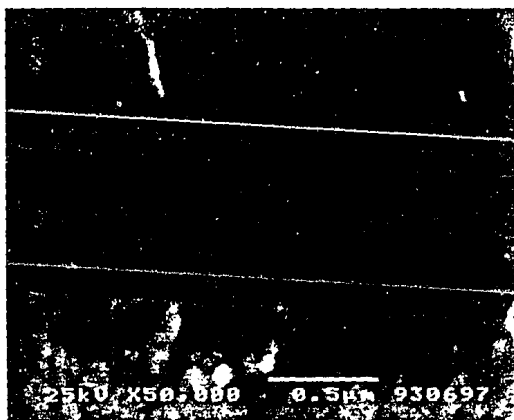
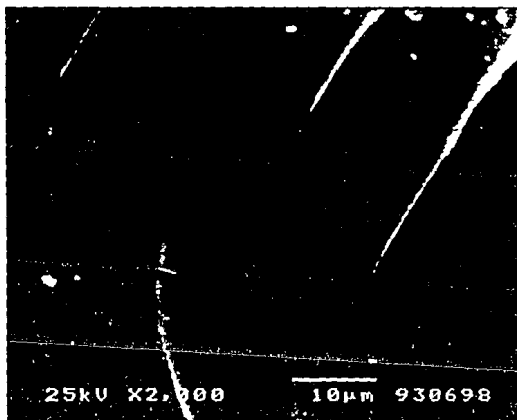


figura 5.6.3

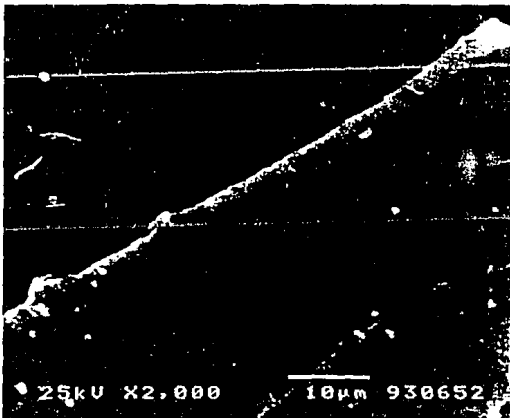
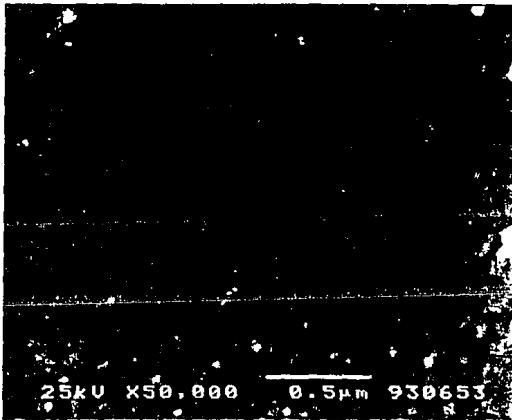


figura 5.6.4

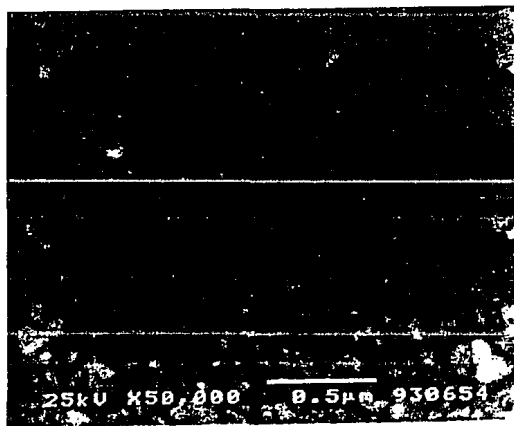
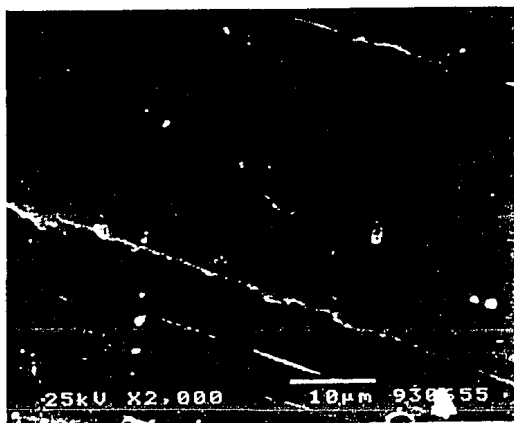


figura 5.6.5

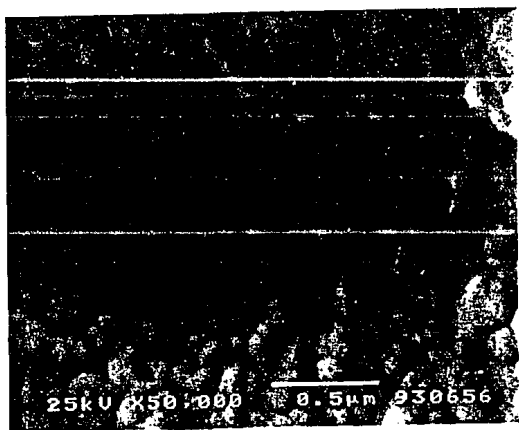
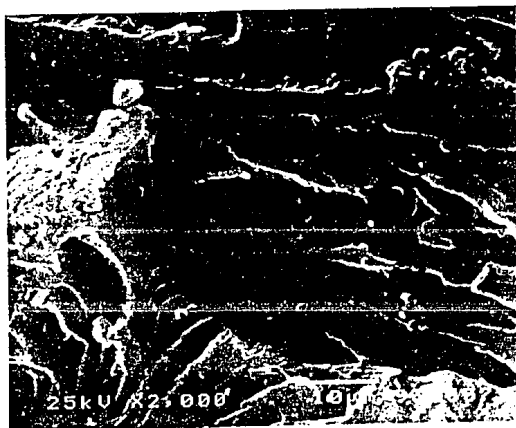


figura 5.6.6

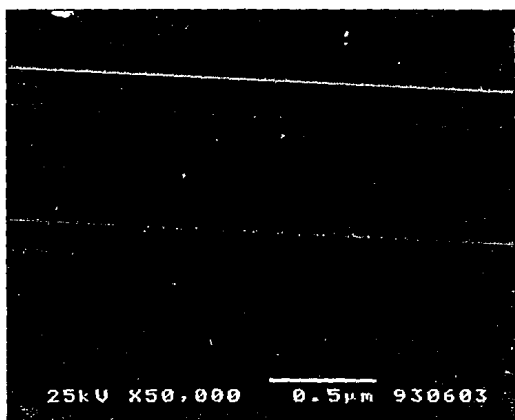
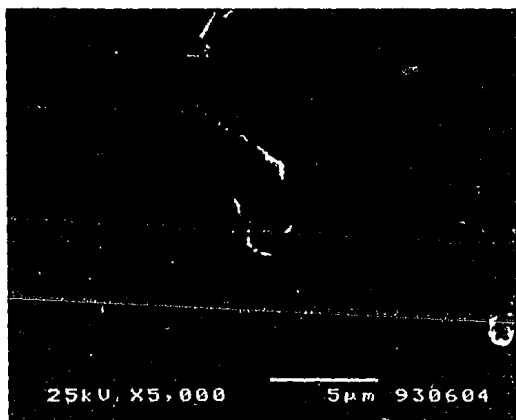


figura 5.6.7

5.7 ANALISIS DE ENSAYO DE TENSION EN PROBETAS DE RESINA-OPET.

Probetas de resina poliéster con diferentes concentraciones de OPET (pura, 0.5, 2.5, 5, 7.5, y 10 % en peso) elaboradas de acuerdo a la norma ASTM D 1708, fueron probadas en la máquina Universal para pruebas mecánicas Adamel Lhomargy DY 22 en la cual se obtuvieron valores de carga y elongación de cada una de las muestras. Algunas probetas fueron sometidas a tratamiento térmico (120°C) durante 2 horas antes de llevarse a cabo la prueba.

Como se puede observar en la figura 5.7.1 (gráfica esfuerzo vs concentración) la resina poliéster pura presentó una mayor resistencia a la carga con respecto a las muestras que contenían alguna concentración de OPET, esto es explicable observando las fotografías de SEM, ya que la resina pura presenta una fase homogénea. A concentración de 0.5% en peso de OPET la resistencia a la carga disminuyó en aproximadamente un 13 % con respecto a la resina pura, lo que es justificable al observar las figuras 5.6.1a y 5.6.2b donde se puede apreciar la formación de glóbulos, es decir, la aparición de otra fase.

A concentraciones de 1%, 2.5% y 5% en peso de OPET, la resistencia a la carga sigue disminuyendo, esto es debido al aumento progresivo en el tamaño de los glóbulos lo cual puede apreciarse al observar las figuras 5.6.3, 5.6.4 y 5.6.5. Al llegar

a concentraciones de 7.5 % y 10 % en peso de OPET, los valores que se obtuvieron son relativamente constantes; lo anterior es justificable al observar las figuras 5.6.6 y 5.6.7 donde es importante resaltar que a partir de estas concentraciones el tamaño de glóbulo permanecía prácticamente constante lo cual influye directamente en las propiedades mecánicas.

Al analizar la figura 5.7.2 que corresponde a muestras sometidas a 120°C durante 2 hrs, se observó un aumento de aproximadamente 75% en resistencia a la carga para la resina pura y de un 60 % en promedio para mezclas resina-OPET, la tendencia del comportamiento fué el mismo en relación de las muestras que fueron curadas a temperatura ambiente. El aumento a la resistencia que presentaron se debe a que al ser sometidas a tratamiento térmico se indujo un mayor entrecruzamiento de la resina poliéster dando como resultado una mayor resistencia a la carga.

En la figura 5.7.3 (gráfica deformación vs concentración) puede observarse que al ir aumentando la concentración de OPET la deformación aumentó con respecto a la resina pura; el cambio más notorio lo encontramos a concentración de 0.5%, el cual representa un máximo, a concentraciones mayores la deformación sigue aumentando gradualmente hasta 7.5% donde a partir de esta concentración el comportamiento se vuelve constante. El máximo obtenido a 0.5% es explicable ya que la formación de la semi-IPN

se ve favorecida a bajas concentraciones.

En la figura 5.7.4 (gráfica deformación vs concentración a 120°C) se ve que el comportamiento para las muestras sometidas a 120°C es similar a las que fueron curadas a temperatura ambiente, pero es importante resaltar la drástica disminución en la deformación alcanzada (75%), lo que es atribuible al aumento de entrecruzamientos en el material, lo cual provoca que tenga únicamente un comportamiento elástico dando al material menor grado de deformación.

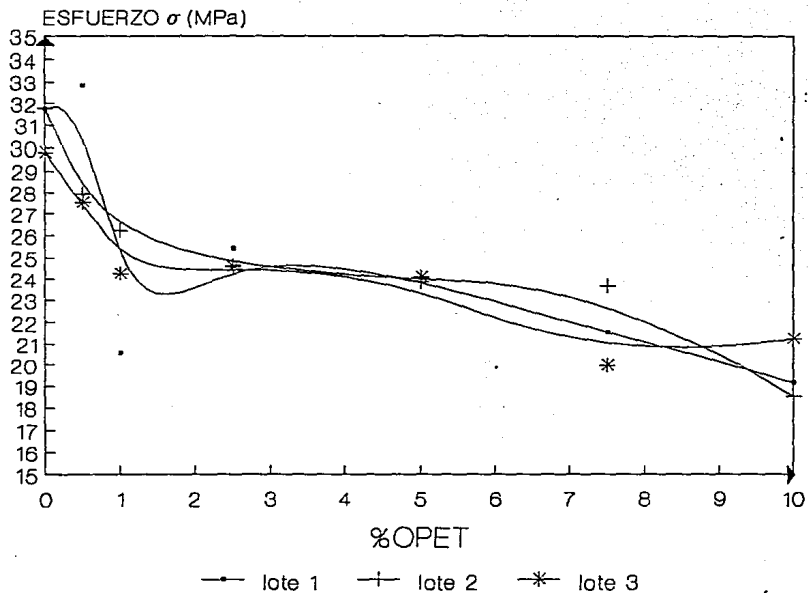


FIGURA 5-7.1.GRAFICA ESFUERZO VS CONCENTRACION
RESINA-OPET

TABLA 5.7.1

RESULTADOS DE ESFUERZOS EN PROBETAS
SOMETIDAS A PRUEBAS DE TENSION

% EN PESO DE OPEY	PRIMER LOTE (MPa)	SEGUNDO LOTE (MPa)	TERCER LOTE (MPa)
0	31.74	31.75	29.79
0.5	32.82	27.94	27.53
1.0	28.55	26.2	24.24
2.5	25.44	24.63	24.56
5.0	24.88	23.84	24.85
7.5	21.52	23.66	19.94
10	19.15	18.52	21.17

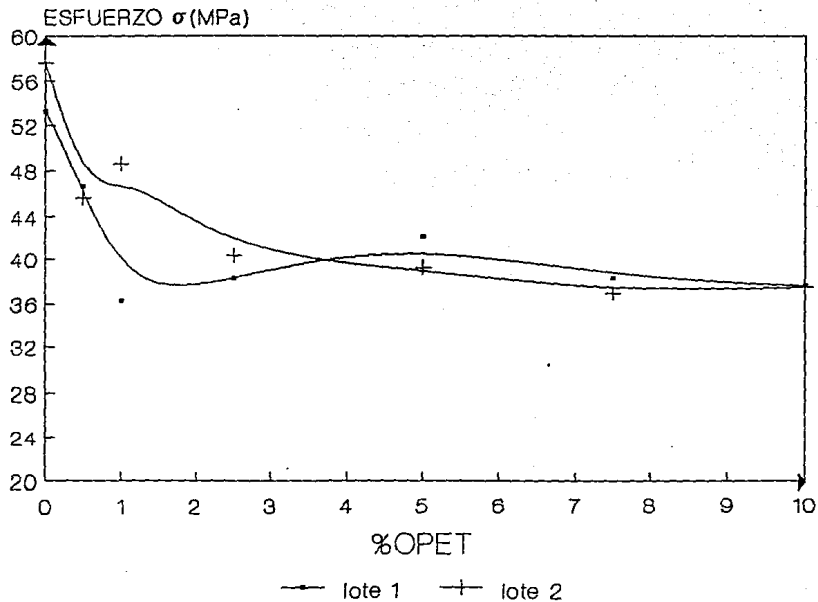


FIGURA 5.7.2. GRAFICA ESFUERZO US CONCENTRACION
RESINA-OPET(T=120 C)

TABLA 5.7.2

RESULTADOS DE ESFUERZOS EN PROBETAS
SOMETIDAS A PRUEBAS DE TENSION (T=120°C)

% EN PESO DE CPET	PRIMER LOTE (MPa)	SEGUNDO LOTE (MPa)
0	53.2	57.6
0.5	46.63	45.6
1.0	36.32	48.60
2.5	38.37	40.30
5.0	42.06	39.36
7.5	38.32	36.9
10	37.6	37.5

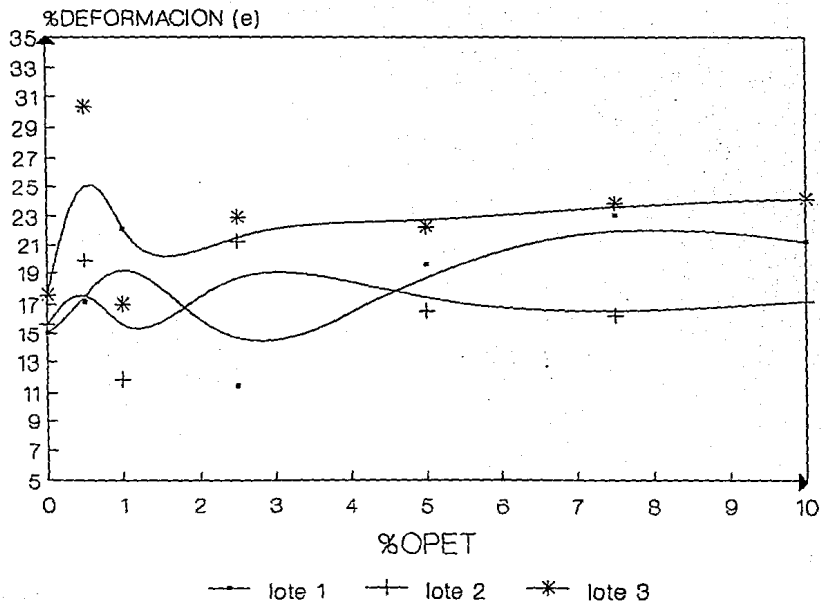


FIGURA 5.7.3. GRAFICA DEFORMACION VS CONCENTRACION
RESINA-OPET

TABLA 5.7.3
RESULTADOS DE DEFORMACIONES EN PROBETAS
SOMETIDAS A PRUEBAS DE TENSION

% EN PESO DE OPEY	PRIMER LOTE (%)	SEGUNDO LOTE (%)	TERCER LOTE (%)
0	15	15.64	17.54
0.5	17.15	19.86	30.35
1.0	22.13	11.82	16.97
2.5	11.36	21.25	22.87
5.0	19.68	16.40	22.25
7.5	23.13	16.08	23.94
10	21.28	17.12	24.27

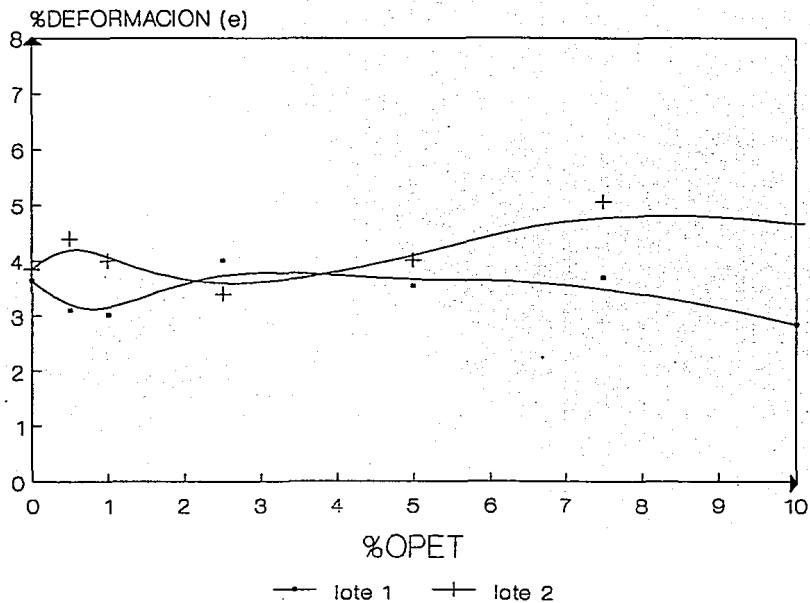


FIGURA 5.7.4. GRAFICA DEFORMACION US CONCENTRACION RESINA-OPET (T=120 C)

T A B L A 5.7.4

RESULTADOS DE DEFORMACIONES EN PROBETAS
SOMETIDAS A PRUEBAS DE TENSION (T=120°C)

% EN PESO DE OFET	PRIMER LOTE (%)	SEGUNDO LOTE (%)
0	3.65	3.86
0.5	4.1	4.4
1.0	3.01	4.00
2.5	4.00	3.4
5.0	3.55	4.01
7.5	3.70	5.06
10	2.04	4.67

5.8 ANALISIS DE ENSAYO DE TENSION EN PROBETAS DE RESINA-OPET-MARMOL.

Como se puede observar en la figura 5.8.1 (gráfica esfuerzo vs concentración) el esfuerzo aumenta en forma lineal hasta concentraciones cercanas al 140% en peso de mármol, mientras que a concentraciones mayores a ésta el esfuerzo es relativamente constante, pero siempre obteniendo valores menores a los de la resina pura, lo cual es explicable, debido a que la "interacción" entre el mármol y la resina disminuye al irse saturando ésta. Para cubrir este problema, es necesario formular la mezcla con un agente acoplante (Silano) para que pueda existir una mejor interacción entre el mármol y la resina. Con esto se espera generar materiales con mejores propiedades mecánicas que la resina pura.

De lo anterior se puede deducir que a concentraciones elevadas la influencia en las propiedades mecánicas, tanto de la resina poliéster como del OPET son insignificantes ya que nos acercamos a la saturación, y por lo tanto, las propiedades del material dependen prácticamente del mármol. Lo anterior puede corroborarse al observar la figura 5.8.2 (gráfica concentración vs deformación) donde es evidente que a concentraciones elevadas la deformación tiende a disminuir.

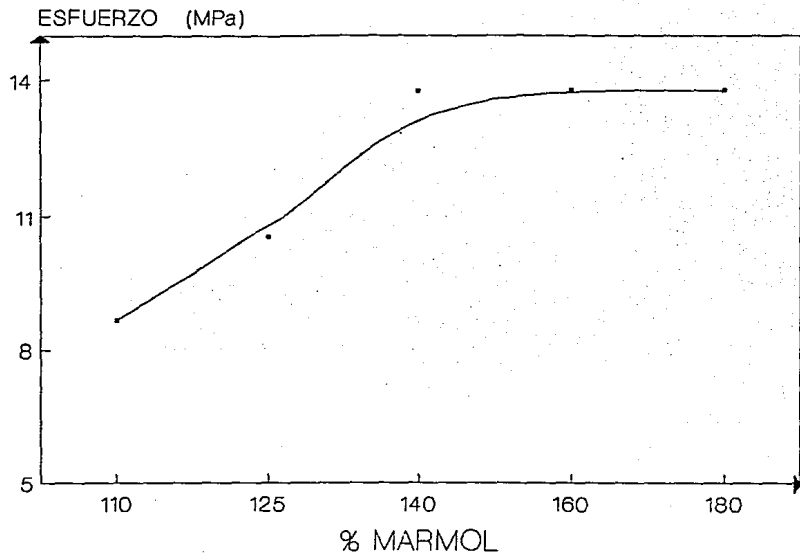


FIGURA 5.8.1. GRAFICA ESFUERZO VS CONCENTRACION
RESINA-MARMOL-OPET

TABLA 5.8.1

RESULTADOS DE ESFUERZOS EN PROBETAS
DE RESINA-MARMOL-OPET

%, EN PESO DE MARMOL	ESFUERZO (MPa)
110	8.64
125	10.5
140	13.75
160	13.78
180	13.79

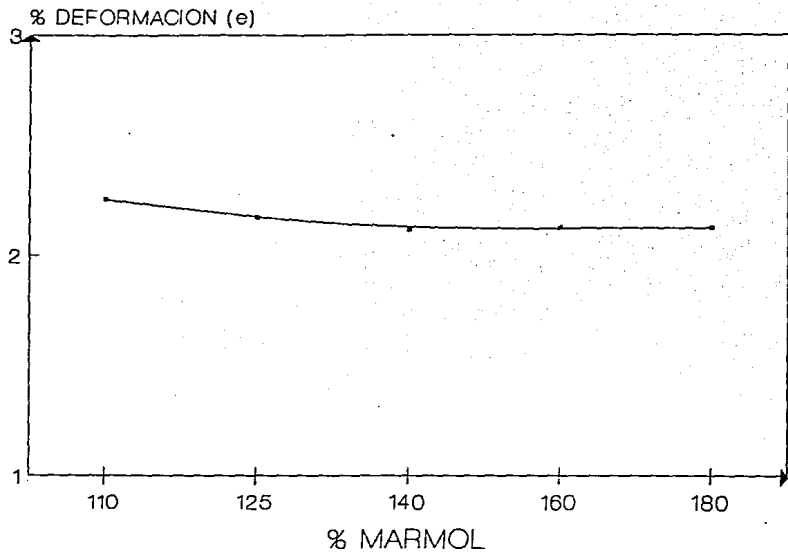


FIGURA 5.8.2. GRAFICA DEFORMACION VS CONCENTRACION
RESINA-MARMOL-OPET

T A B L A 5.8.2

RESULTADOS DE DEFORMACIONES EN PROBETAS
DE RESINA-MARMOL-OPET

%, EN PESO DE MARMOL	DEFORMACION (%)
110	2.26
125	2.18
140	2.12
160	2.13
180	2.13

5.9 ANALISIS DE PRUEBAS DE IMPACTO EN PROBETAS DE RESINA-OPET

El ensayo de impacto se realizó en un equipo Impact Testing Machine tipo Charpy marca Shimadzu.

Al observar la figura 5.9.1 es posible notar que el comportamiento que siguieron las diferentes mezclas de resina-OPET es prácticamente igual al obtenido en las pruebas de tensión, desde el punto de vista de que a concentraciones entre 1 y 2.5 % de OPET existe la mayor absorción de energía, para posteriormente sufrir una disminución que al llegar a concentraciones de 7.5 % en peso de OPET permanece relativamente constante. Estas propiedades obedecen a las mismas razones que fueron explicadas en la sección anterior (debido al incremento en el tamaño de glóbulos).

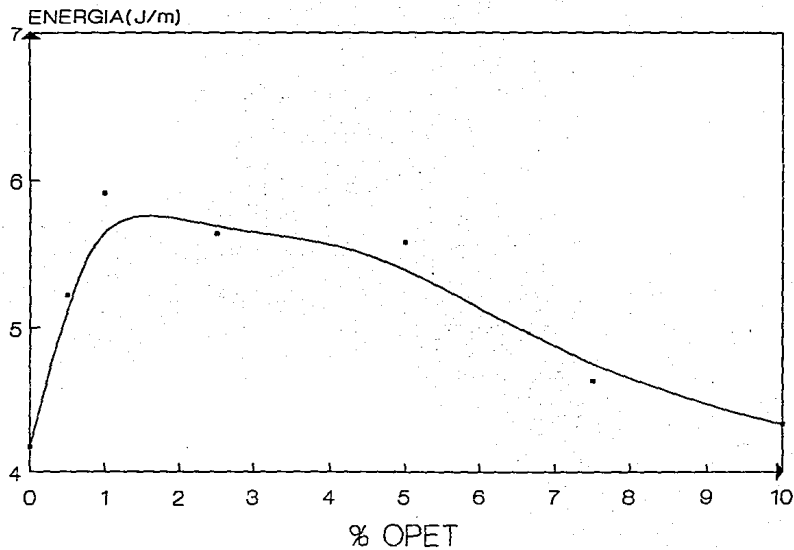


FIGURA 5.9.1. GRAFICA DE PRUEBA DE IMPACTO
RESINA-OPET

TABLA 5.9.1

RESULTADOS OBTENIDOS EN PRUEBAS DE IMPACTO

EN PESO DE OPET	ENERGIA (Joule/m)
0	4.17
0.5	5.22
1.0	5.91
2.5	5.64
5.0	5.57
7.5	4.62
10	4.32

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

Se encontró un método alternativo para la separación de los desechos provenientes de la polimerización del PET, que consiste únicamente de tres pasos:

- 1.- Precipitación del OPET
- 2.- Filtración
- 3.- Secado y purificación

Requiriéndose solamente de un disolvente compatible con los compuestos líquidos pero incompatible con los OPET (como ya se mencionó, el nombre del disolvente se omite por ser de carácter confidencial).

El método encontrado es sumamente sencillo y de muy bajo costo en relación al empleado en algunas industrias actualmente (Destilación a 200°C durante 6 hr.), por lo anterior, recomendamos la elaboración de un estudio técnico-económico para analizar la factibilidad del empleo de esta tecnología.

Por otro lado, al analizar los sólidos separados de los desechos industriales (OPET), se logró identificar que en su totalidad están constituidos por Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

El método empleado resulta de gran importancia, ya que nos permite obtener BHET que puede ser purificado fácilmente,

existiendo la posibilidad de que sea utilizado como materia prima en la elaboración de otros materiales (por ejemplo. resinas poliéster insaturadas y mezclas de polímeros, o ser reincorporado al proceso de fabricación del PET), mientras que el método de destilación no nos ofrece esta alternativa ya que se obtienen prácticamente piedras, como producto de la separación de las aguas residuales, las cuales deben ser confinadas en algún basurero industrial.

Con lo anterior estaríamos en posibilidad de resolver en gran medida el grave problema ecológico que representan las casi 8 toneladas de agua de desecho que generan semanalmente las industrias que fabrican PET, contribuyendo a disminuir el impacto ambiental que provocan estas al ser descargadas en el drenaje.

Nuevas semi-IPNs han sido producidas mezclando resina poliéster y OPET, encontrándose que la concentración óptima corresponde al 2.5% en peso de OPET, ya que en este punto se obtiene la mejor combinación de propiedades mecánicas, es decir, mayor resistencia a la carga, deformación y resistencia al impacto.

Los resultados muestran, la posibilidad de producir nuevos materiales con segregación controlada, a través de su composición y tratamiento térmico.

Es importante, remarcar el efecto plastificante del OPET sobre la resina poliéster, debido al aumento en la deformación al ir aumentando la concentración de OPET. Por consiguiente, el BHET puede ser utilizado como aditivo en la formulación de compuestos con resina poliéster insaturada.

Con respecto a las pruebas realizadas al compuesto formado por resina poliéster-OPET-arena de mármol, se encontró que las propiedades que presenta el material son satisfactorias para su uso en la industria de la construcción.

Se propone generar productos de ingeniería útiles en la industria de la construcción, tales como materiales decorativos, tableros, paneles, pisos, etc., a partir de la formulación resina poliéster-OPET-arena de mármol.

Consideramos que lo anterior resulta viable ya que el costo del segundo componente es prácticamente cero, y representa un grave problema de contaminación no resuelto. De esta forma cubrimos los siguientes aspectos:

- 1.- Contribución a la protección del medio ambiente, mediante el tratamiento y uso de las aguas de desecho provenientes de la polimerización del PET.
- 2.- Generación de materiales con valor agregado.
- 3.- Empleo de nueva tecnología netamente nacional.

ANEXO I

DENSIDAD DEL PET

A.1 PICNOMETRIA.

Para obtener la densidad de las muestras de PET fué necesario realizar dos mediciones separadas, por un lado la obtención de la masa con ayuda de la balanza analítica capaz de proporcionar una exactitud de tres cifras decimales.

El volumen de las muestras pesadas fué determinado mediante el uso del Picnómetro Multivolumen Micromeritics 135. El cual consiste en dos cámaras ambas de volumen calibrado y conocido y unidas por una válvula que se abre y cierra para dejar pasar un gas inerte a presión desde una cámara a otra.

Las muestras de PET se colocan en la cámara de presión. continuación se hace pasar el gas inerte a 20 psi y se toma la lectura de la presión en la pantalla digital, después se abre la válvula que une a las dos cámaras, ya estabilizadas ambas presiones, se toma la segunda lectura. Esta operación se repite varias veces hasta contar con varios pares de datos que sean confiables y así poder calcular el volumen.

La densidad de las muestras de PET fué obtenida a dos diferentes condiciones:

- Sin tratamiento alguno.
- Con tratamiento térmico (120°C durante dos horas y enfriamiento rápido).

Fué determinada la densidad de siete lotes diferentes sometidos a distintas condiciones de fabricación.

La densidad aumenta en todas las muestras (excepto muestra 6 que permanece constante) debido a que con el tratamiento térmico se logró una cristalinidad total en las muestras lo cual tiene el efecto de aumentar la densidad^[76].

Los resultados se muestran en la tabla A.1 y la figura A.1.

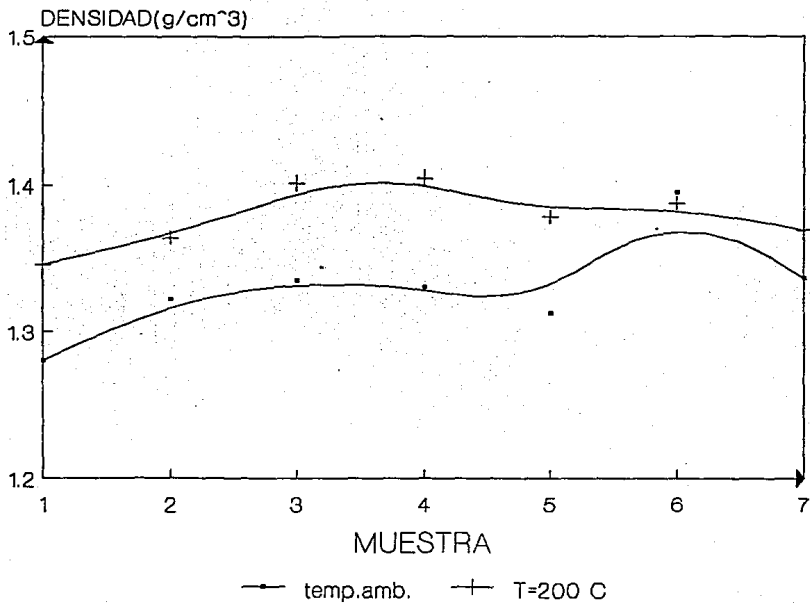


FIGURA A.1. GRAFICA DE DENSIDAD DE MUESTRAS DE PET

TABLA A.1
DENSIDAD DE MUESTRAS DE PET
(g/cm³)

NO. DE MUESTRA	TEMPERATURA AMBIENTE	T=120°C
1	1.28	1.364
2	1.322	1.364
3	1.336	1.402
4	1.331	1.405
5	1.313	1.379
6	1.396	1.388
7	1.338	1.369

ANEXO II

PESO MOLECULAR POR REOLOGIA

A.2 DETERMINACION DE PESO MOLECULAR.

Se determinó el peso molecular promedio de una serie de muestras de Polietilentereftalato, dichas muestras provienen de diferentes lotes de fabricación. El peso molecular fué determinado a partir de las propiedades reológicas del PET fundido en un reómetro de capilar MCR marca INSTRON.

La técnica consiste en hacer pasar el fluido de interés a través del capilar de dimensiones conocidas, a una temperatura de 280°C. Para que la muestra fluya, es necesario aplicar una fuerza, la cual es registrada, y por medio de la cual se puede determinar el esfuerzo de corte⁽⁴⁾.

El reómetro tiene una velocidad de corte constante a través del émbolo, independientemente de la carga del fluido, de esta manera, el flujo volumétrico a lo largo del capilar es constante. Otra característica importante es la capacidad de control de temperatura un rango de 10 a 340°C arriba de la temperatura ambiente, además, la gran rapidez con la cual se eleva la temperatura de la muestra debido al pequeño diámetro del reómetro.

El tratamiento que se le da a los datos obtenidos se puede resumir de la siguiente forma:

- Obtener el esfuerzo de corte en la pared a partir de la

fuerza aplicada.

- Calcular la velocidad de corte en la pared y la viscosidad de corte inicial, dicha viscosidad es la relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte.
- En base a la viscosidad es posible calcular el peso molecular promedio del material en cuestión^[4].

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla A.2.

TABLA A.2

RESULTADOS DE PESOS MOLECULARES PARA DIFERENTES
MUESTRAS DE PET

MUESTRA	FUERZA(LB)	USC. (LB ²) CM ² /IN ²	PESO MOLECULAR
2	17.62	1.688	18943
3	22.02	2.110	20190
4	27.53	2.638	21519
5	27.53	2.638	21519
6	11.01	1.055	16516
7	24.22	2.322	20747
8	26.43	2.533	21269

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Alceste B., Tecnología del Plástico 47, 14-27 (1993).
- 2.- Guy A.G. Fundamentos de Ciencia de Materiales.
Ed. McGraw Hill. México, (1981).
- 3.- Frisch K.C., Klempler D., Midgal S., J. Polym. Chem. A-1, 12,
885-896.
- 4.- Wasserman S., Johan G. P., J. Appl. Polym. Sci., 48, 905-919
(1993)
- 5.- Yao D., Peng T., Goosen M.F.A., Min J.M., He Y.Y. Appl.
Polym. Sci. 48, 343-354 (1993).
- 6.- Paul D.R. and Newman S. Polymer Blends Vol. 2 Cap. 11
(1978).
- 7.- Hourston D.J. and Zia Y. Polymer 20, 1497-1500, (1979).
- 8.- Morrison y Boyd. Química Orgánica.
Ed. SITESA, Segunda edición en Español, México (1989).
- 9.- Gaceta U.N.A.M. 2745, 10-11 (1993).
- 10.- Gaceta Ecológica. Vol. 1, 2, 10 (1989).
- 11.- Diario Oficial de la Federación. México 4 de Agosto 1988.
- 12.- Hans-Georg Elias. Macromolecules Vol. 1.
Ed. Plenum Press. New York (1977).
- 13.- Raymond B. Seymour. Introduction to Polymer Chemistry.
Ed. McGraw Hill Book Company. U.S.A. (1971).
- 14.- George Brady and Henry R. Clauser. Materials Handbook.
ed. 12 Ed. McGraw Hill International Edition. Singapore
(1989).

- 15.- M.A. Amador Santiago y F.J. Garcia Zetina. Reforzamiento de Resina Poliéster con Fibra Natural. Tesis para obtener el Título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, U.N.A.M. (1993)
- 16.- Rosillo J.A. y Trejo A. Vaciados y Encapsulados. Ed. Poliformas S.A. México. (1985).
- 17.- Depto. de Química Orgánica y Aplicada. Manual de Experimentos de Química Orgánica II. Facultad de Química. U.N.A.M. (1990).
- 18.- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Third edition. Vol. 18. 549-574. U.S.A. (1982).
- 19.- Brozenick N.J. in Modern Plastics Encyclopedia. Guide to Plastics. Mc Graw Hill Inc. New York (1987).
- 20.- Zimmerman H. Faserforsch. Textiltech. 13,481 (1962); 19,372 (1968); 24,445 (1973).
- 21.- Billica H.R. U.S. Patent 2,647,885 (1953).
- 22.- Auspos L.A. and Dempster J.B. U.S. Patent 2,578,660 (1951).
- 23.- Toshiyuki T. and Kichiji E. Hydrocarbon Processing. 49(11), 146-150 (1970).
- 24.- Akihisa M. Bulletin Chemical Society of Japan. 30, 361-363 (1957).
- 25.- Alvarez Castillo A., Castaño V.M. Diagrama de Fases del Sistema Ternario BHET-Agua-EG. VIII Colóquio Anual de Termodinámica (1993).
- 26.- Brandrup J. and Immergut E.H. Polymer Handbook Third edition. Vol. 1. U.S.A. (1989).

- 27.- Amagosiki, Hyogo. Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry. ed. 17. U.S.A. (1979).
- 28.- Alvarez Castillo A., Castaño V.M. Aceptado en Polymer Bulletin.
- 29.- Myra B. Acta Cryst. 2,120 (1949)
- 30.- Setsuo K. and Masao H. Acta Cryst. B31,1819 (1975).
- 31.- Mc Donald W.S. Acta Cryst. C39,410-412 (1983).
- 32.- E.L.V. Lewis and D.I. Bower. Journal of Raman Spectroscopy. 18(1),61-70 (1987).
- 33.- Alvarez Castillo A., Castaño V.M. Sometido a Journal of Polymer Science. Polymer letters.
- 34.- Perry R.H., Chilton C.H., Biblioteca del Ingeniero Químico Segunda edición en Español. Vol. I. p.4-13. México (1990).
- 35.- Sibilia J. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. VHC Publishers Inc. New York (1988).
- 36.- Nathan y Díaz. Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. Ed. LIMUSA-Wiley S.A. México (1970).
- 37.- Jackman L.M. Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. ed. 2 Ed. Pergamon Press. Great Britain (1972).
- 38.- Barrio Paredes R.A. Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico. México U.N.A.M. (1978).
- 39.- Shiono S. Journal of Polymer Science. 17, 4123-4127 (1979).
- 40.- Tomika K. Polymer. 14,50-54 (1973).
- 41.- Tomika K. Ida H. Polymer. 14,55-60 (1973).
- 42.- Handbook of Polymer Science. Third edition . Elsevier Inc.

43.- MCR Capillary Rheometer Manual No. 10-49-1(C)

44.- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Second Edition, Elsevier Inc., pag 227.