



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

USO DE BIS (2-HIDROXIETIL) TEREFTALATO PARA
LA MODIFICACION DE RESINAS POLIMERICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A

ERENDIRA IVONNE HERRERA SANCHEZ



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS "USO DE BIS (2-HIDROXIETIL) TEREFALATO PARA LA MODIFICACIÓN DE RESINAS POLIMÉRICAS"

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE INGENIERA QUÍMICA, PRESENTA LA ALUMNA ERÉNDIRA IVONNE HERRERA SÁNCHEZ, ANTE EL SIGUIENTE JURADO :

PRESIDENTE: Dr. CIRA PIÑA PEREZ
VOCAL M.C. MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN
SECRETARIO Dr. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
1er. SUPLENTE: M.C. VENTURA RODRÍGUEZ LUGO
2do. SUPLENTE: M.C. ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOZ

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

**INSTITUTO DE FÍSICA,
MÉXICO, D. F. (UNAM)**

ASESOR DEL TEMA

SUPERVISOR TÉCNICO



Dr. Victor Manuel Castaño M.



M. C. Alberto Alvarez C.

SUSTENTANTE



Eréndira Ivonne Herrera Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Gracias,

al M.C. Alberto Alvarez C. por la supervisión y dirección durante el desarrollo de este trabajo.

al Dr. Victor Manuel Castaño M. por la oportunidad brindada para realizar estos estudios y las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Finalmente a todas aquellas personas e instituciones que contribuyeron a la realización de este trabajo.

La brújula

Mi padre me regaló una brújula
Que fue mi primera desorientación
pues hasta entonces yo siempre había pensado
que las brújulas eran brujas pequeñas.

"Para que te orientes"

La cual fue mi segunda, y mayor, puesto que
¿cómo decirle? yo, este... bueno, yo, no sé...
siempre había igualmente pensado
-cuando la dichosa época aquella de las brujulitas-
o al menos creído, como todos
que yo sabía donde me hallaba
allí, en el medio exacto de las cosas
en el centro de todo

"¿Pero cómo...?"

"Es fácil", dijo mi madre, colaborando como siempre
"La aguja negra, la imantada, apunta siempre al norte"
Yo nunca habla pensando en ir al norte
en verdad amaba más el sur y la palabra sur
pero aquella voz encantada: imantada, imantada
dejó mi alma, cuerpo y corazón llamado espíritu
y emprendí el viaje.

"Síguela siempre y no te perderás. Es fácil. Adiós..."

Y subí y subí y a medida que ascendía
pues arriba está el norte en todo mapa
más me creía perdido, y sentía frío
pero entonces yo sacaba mi aparato, lo consultaba y seguía.
A veces tanto caminar me hacia dudar de todo
estraviarme, ah cuántos extravíos.

Pero hubo siempre alguno y siempre una mujer
que me acompañaron largos tramos, difíciles

¿para qué, sí no, la verdad?

Mas cuando me dejaban más solo me sentía
más frío, oh cuánto frío, más vlejo
y los espejos ya no me reflejaban.
Hasta que al fin un día, en medio de tinieblas y tormentas
llegué.

Supe que estaba allí, que allí era
porque la aguja en el centro de mi mano
giraba sin cesar, enloquecida, sin norte ya.
Lo que allí supe de veras fue que las brújulas
son en verdad una bruja pequeña
que te hará siempre viajar,

sin detenerte

hasta que tu aparato no sirva para nada.

Hasta que llegues.

GRACIAS A MIS PADRES

INDICE.



	Pag.
INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO I. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL BIS (2-HIDROXIETIL) TEREFALATO (BHET).	4
1.1 Introducción.	5
1.2 Clasificación de polímeros.	6
1.3 Polietilen tereftalato (PET).	7
1.3.1. Poliesteres Termoplásticos.	9
1.3.2. Polimerización del PET.	18
1.3.3. Manufactura del PET.	19
1.3.4. Oligómeros del PET.	24
1.4 Resina Epóxica.	25
1.4.1. Caracterización de la resina epóxica.	26
1.4.2. Agentes de preparación.	27
1.4.3. Relación estructura-propiedades de la resina epóxica.	30
1.4.4. Propiedades mecánicas de la resina epóxica.	34
CAPITULO II. MEZCLAS DE POLÍMEROS. ASPECTOS QUÍMICOS, FÍSICOS Y TERMODINÁMICOS.	40
2.1 Introducción.	41
2.2 Preparación de mezclas.	43
2.2.1. Mezclas mecánicas.	43
2.2.2. Mezclas de sistemas ternarios.	44
2.3 Mezclas de polímeros miscibles.	46
2.3.1. Miscibilidad parcial.	46
2.3.2. El efecto de la polidispersidad.	46
2.3.3. Interacciones específicas.	47
2.3.4. Miscibilidad de copolímeros.	48
2.3.5. Propiedades de mezclas homogéneas y criterios para la miscibilidad.	48
2.3.5.1. Barrido de luz.	48
2.3.5.2. Medición de los parámetros de interacción.	49
2.3.5.3. Temperatura de transición vítrea.	50

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	51
3.1 Cristalización de oligómeros de polietilen tereftalato.	52
3.2 Preparación de probetas para pruebas mecánicas de tensión e impacto.	53
3.3 Técnicas de caracterización.	55
3.3.1. Propiedades mecánicas.	55
3.3.1.1. Deformación.	55
3.3.1.2. Esfuerzo.	56
3.3.1.3. Esfuerzo de fluencia.	57
3.3.2. Ensayo de tensión.	57
3.3.3. Microscopía Electrónica de barrido (SEM).	60
3.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	61
3.3.5. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).	65
3.3.6. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).	66
3.3.6.1. Carbono trece (¹³ C).	67
3.3.7. Difracción de rayos X.	68
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	69
4.1. Caracterización de los oligómeros.	70
4.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	70
4.1.2. Resonancia magnética nuclear (RMN ¹ H y RMN ¹³ C).	73
4.1.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).	76
4.1.4. Rayos X.	78
4.2. Caracterización de las mezclas.	81
4.2.1. Ensayo de tensión e impacto.	81
4.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	83
4.2.3. Microscopía Electrónica de barrido (SEM).	90
CAPITULO V. CONCLUSIONES.	97
ANEXO I. TERMINOLOGIAS ESPECIFICAS	100
REFERENCIAS.	107

INTRODUCCIÓN.

INTRODUCCIÓN

Para producir materiales con nuevas propiedades se han polimerizado nuevos monómeros como primera alternativa; también se han generado nuevos polímeros en bloque o injertos de copolímeros usando monómeros ya existentes como segunda opción. Una tercera alternativa ha sido mezclar polímeros ya existentes. Una ventaja obvia de este método es que usualmente se requiere gastar poco o nada para la producción de nuevos polímeros¹⁾.

Las redes poliméricas interpenetradas (Interpenetrating Polymer Networks, IPN's por sus siglas en inglés), son una clase de materiales^{2, 3)}, no sólo por sus propiedades únicas, sino también porque su química y su estructura esteárica verdaderamente constituyen una nueva variación de materiales. Los IPN's se forman cuando se mezclan dos polímeros cada uno de los cuales está entrecruzado así, ambos constituyen una red⁴⁾. Semi-IPN's son mezclas poliméricas, en las cuales sólo uno de los constituyentes está entrecruzado. La producción de IPN's para aplicaciones prácticas ha sido descrita anteriormente¹⁾, pero muy poco trabajo se ha reportado en el área de producción de IPN's con oligómeros, y solo unos pocos artículos al respecto han aparecido en la literatura^{5, 6)}.

Por otro lado, la fabricación industrial de la mayoría de los polímeros involucra la formación de oligómeros como subproductos.

Este es no sólo un desecho sino también una fuente de contaminantes para el ambiente y depósitos de agua. Además, es importante en los IPN's la microestructura, así como la caracterización^{5, 6)} ya que puede conducir a un mejor entendimiento de la relación síntesis-propiedades. Por lo tanto es de gran relevancia y de razón práctica encontrar nuevos y rentables usos para los oligómeros⁷⁾.

En lo que respecta al aspecto ambiental, los materiales de compuestos poliméricos no pueden degradarse naturalmente⁸⁾, por lo que se ha estudiado la forma de eliminarlos; así como darles un uso favorable por ejemplo en la producción de materiales de ingeniería útiles en la industria de la construcción.

En resumen, debido a la gran cantidad de desechos provenientes de las diversas polimerizaciones a nivel industrial y su repercusión ecológica; se pensó en el reciclamiento de los oligómeros de Polietileno tereftalato (PET) (mediante la generación de redes poliméricas semi-interpenetradas a base de resina epóxica)^[9].

Este trabajo cubre la caracterización del oligómero Bis-(2 hidroxietil)tereftalato, (BHET), la preparación de muestras de oligómeros de Polietileno tereftalato (OPET) con resina epóxica; así como también, la evaluación y caracterización del producto final.

CAPÍTULO I
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS
DEL BHET Y RESINA EPÓXICA.

CAPITULO I

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL BHET Y RESINA EPÓXICA.

1.1. INTRODUCCIÓN.

Nuestra época ha sido llamada la <<era del plástico>>, a menudo con una sonrisa sarcástica.

Es indudable que el amplio uso de materiales poliméricos de todo tipo ha provocado algunas calamidades junto con una multitud de bendiciones. La extensión del uso de estos materiales es sorprendente, considerando que apenas pasaron cincuenta años desde la aceptación generalizada de la existencia de macromoléculas. Con anterioridad a la labor iniciada por Staudinger, en 1920, los materiales poliméricos estaban clasificados como coloides y se consideraban como agregados físicos de moléculas de agua. La perseverancia de Staudinger y su demostración de validez del concepto macromolecular, condujeron finalmente a su aceptación y al rápido desarrollo de la ciencia y sus aplicaciones^[10].

Entre las macromoléculas del mundo orgánico: cauchos, celulosa, almidón, proteínas, enzimas y ácidos nucleicos. Mientras que en las sustancias poliméricas inorgánicas se incluyen los silicatos, polifosfatos y fósforo rojo, por citar sólo unos cuantos.

Aunque nos referimos a todas las macromoléculas como <<polímeros>>, muchas de ellas no son simples múltiplos de una unidad monomérica. Por ejemplo, puede describirse el poli(etileno) como $(-CH_2-)_n$, ($n = \text{No. entero}$) una estructura <<lineal>> simple con la unidad de repetición $-CH_2-$.

El proceso de polimerización puede muy bien considerarse como perteneciente a uno de dos tipos. Si la unidad de repetición en el polímero tiene la misma composición química que el monómero del cual procede, entonces el proceso se llama de adición y el polímero es un polímero de adición; por ejemplo, el poli(etileno).

Sin embargo, si la unidad de repetición tiene diferente composición que el monómero, el proceso se denomina condensación y el polímero es un polímero de condensación. Ejemplos típicos son los poliésteres y las poliamidas, que eliminan agua en la reacción de condensación.

1.2. CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS.

Aunque sus propiedades difieren enormemente, todos los polímeros están formados por moléculas de gran tamaño. Estas moléculas se encuentran unidas mediante enlaces débiles, ya sea por fuerzas de Van der Waals o por enlaces de hidrógeno. Pueden presentarse también entrecruzamientos entre las moléculas, lo cual significa un aumento adicional en las fuerzas de enlace. El punto de fusión de los enlaces débiles es bajo, no muy lejos del valor de la temperatura ambiente (en el caso de los polímeros lineales)^[7].

Basándose en las interacciones moleculares que presenten, podemos diferenciar básicamente dos tipos de plásticos^[11]:

TERMOPLÁSTICOS, el más común de los polímeros termoplásticos es el poli(etileno). Otro ejemplo sería el poli(tereftalato de etileno), (poly (ethylene terephthalate), PET por sus siglas en inglés).

A este tipo de polímeros se les conoce como polímeros lineales, no se presentan entrecruzamientos entre las moléculas. Debido a lo anterior, al calentar el polímero tiende a ablandarse, los enlaces secundarios mediante los cuales se encuentran unidas las moléculas, se debilitan y el polímero tiende a fluir como un líquido viscoso.

TERMOFIJOS, los polímeros termofijos conocidos también como resinas, resultan de la mezcla de dos componentes (una resina y un endurecedor), los cuales reaccionan y endurecen, ya sea a temperatura ambiente o por calentamiento. El polímero resultante presenta por lo general una gran cantidad de entrecruzamientos (enlaces químicos entre moléculas lineales), lo cual permite que el polímero tenga una fuerza de unión mayor.

Dichos entrecruzamientos se forman durante la polimerización, por lo que la estructura del polímero es casi siempre amorfa. Cuando el polímero es sometido a calentamiento, los enlaces secundarios se rompen y el módulo elástico del polímero disminuye de valor; sin embargo los entrecruzamientos impiden que el polímero se funda y se presente flujo viscoso. Al romperse los enlaces secundarios, el polímero se convierte en elastómero. Si el polímero se sigue calentando, llega a un punto en el que se descompone.

Los polímeros termofijos más comunes son las resinas epóxicas y las resinas poliéster, los cuales son ampliamente usados como matrices en polímeros reforzados con fibras^[12].

Sin embargo generalmente se conocen cuatro grupos de polimeros de interés:

1. Termoplásticos.
2. Termofijos.
3. Elastómeros.
4. Polímeros naturales.

Los elastómeros, también conocidos como hules, son en su mayoría polimeros lineales con entrecruzamientos ocasionales. A temperatura ambiente, los enlaces secundarios han desaparecido, por lo que son precisamente, dichos entrecruzamientos los que mantienen al material unido, sin que se presente flujo viscoso. Los entrecruzamientos permiten además que el material tenga una especie de memoria, tal que al someterle a una carga, regrese a su forma original cuando dicha carga sea retirada. Esto permite que el polímero pueda ser deformado en altos porcentajes y sin embargo mantener su forma original. Los polímeros naturales pueden ser cualquiera de los anteriores tipos de polimeros, la única condición es que exista en la naturaleza. Existe una gran cantidad de polimeros naturales: el hule, la celulosa, la lignina, los componentes de la madera y paja, así como las proteínas (lana y seda)^[7].

1.3. POLI(ETILENTEREFTALATO).

Dentro de la industria del plástico existe una familia de termoplásticos conocidos como poliésteres saturados o resinas de poliéster tereftalato, constituida por el polietilentereftalato (PET) y el polibutilentereftalato (PBT).

J.R. Winfield y J.T. Dickson, patentaron la elaboración del PET en 1941 para ser utilizado como polímero para fibra y en 1955 hace su aparición en el mercado mundial.

El PET es una resina termoplástica que se obtiene por la reacción de policondensación del dimetiltereftalato con el etilenglicol; es un plástico relativamente nuevo no sólo en México sino en todo el mundo; se considera como el resultado de los avances y tendencias tecnológicas a nivel mundial.

La gran diversidad de aplicaciones en donde se requiere de alta resistencia a la tensión, al corte, a la compresión, al impacto, a la flexión, alta rigidez así como a las propiedades eléctricas, químicas que posee, aunado a sus propiedades de superficie lo hacen ser un plástico con gran crecimiento y sustituto de muchos usados actualmente.

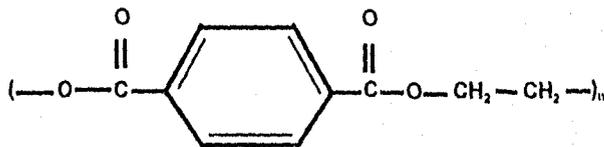
Es importante señalar, que la resina termoplástica PET ha presentado en algunos campos dificultades desde su aparición, por lo que no se ha permitido tener una demanda acelerada en México, básicamente debido al costo relativamente alto, por lo que los fabricantes nacionales de productos en donde se requiere de éstos plásticos por sus características, han utilizado otra materia prima a pesar de no dar las ventajas que dan los plásticos de ingeniería.

A pesar de ello las perspectivas de crecimiento para el PET en México son muy favorables debido al gran número de aplicaciones, en mercados, tan grandes y esenciales como el automotriz, enseres domésticos, fibras, películas, envases y eléctrico-electrónico.

Existe disponibilidad de las materias primas en México para la obtención del PET, ya que ambas materias primas son producidas internamente, y más aún los aumentos experimentados en últimas fechas de la capacidad instalada y producción.

Aunque el PET puede utilizarse como plástico de ingeniería, su mayor consumo lo tiene en la industria de envases.

La estructura química del PET es la siguiente⁽¹³⁾:



PROPIEDADES DEL PET

Punto de fusión	280 °C virgen 255-265 °C comercial
Sistema cristalino	Triclinico
Calor de fusión	$166 \frac{J}{g} \left(39.7 \frac{cal}{g} \right)$
Gravedad específica (g / cm ³)	1.33 (amorfo no orientado) 1.39 (cristalino orientado)
Temperatura de transición vítrea	67-140 °C (comercial)
Peso molecular (Mw)	35, 000-40, 000 (fibras y películas) 80, 000 (para inyección y moldes)

1.3.1 POLIESTÉRES TERMOPLÁSTICOS.

Dentro del grupo de los poliestéres se han desarrollado diversos productos de acuerdo a las materias primas de donde se obtienen y al grado de polimerización de la reacción, así como también, se pueden modificar con aditivos y otros plásticos para formar mezclas y aleaciones.

De manera general la familia de poliestéres termoplásticos la componen los siguientes materiales.

1. Polietilentereftalato (PET).
2. Polibutilentereftalato (PBT).
3. Copoliésteres:
 - a) PETG; PET modificado con glicol.
 - b) PCTG; PET modificado con glicol hexanodimetanol y glicol.

Se trata de materiales termoplásticos conocidos como poliésteres saturados, ya que también existe el poliéster insaturado que corresponde al grupo de resinas termofijas.

A partir de los poliésteres se obtienen diversos productos:

1. Fibras.
2. Películas.
3. Envases.
4. Piezas de ingeniería.

GRADOS DE POLIÉSTER

Fibra	PET
Película y Lámina	PET COPOLIÉSTER(PETG: PET modificado con glicol, PCTG: PET modificado con glicolhexanodimetanol y glicol)
Envases	PET COPOLIÉSTER(PETG: PET modificado con glicol, PCTG: PET modificado con glicol hexanodimetanol y glicol)
Ingeniería	PBT PET/PBT

PROPIEDADES.

1.- Fibra.

La fibra poliéster solo es posible obtenerla a partir de polietilentereftalato (PET). Existen diversos grados de acuerdo al uso final que se le da, es decir, Textil o Industrial. Esta fibra se caracteriza principalmente por su elevada resistencia a la tensión y su resistencia a la abrasión, además de presentar buenas propiedades de resistencia química a hidrocarburos aromáticos, alcoholes, detergentes, soluciones acuosas de ácidos débiles y fuertes, a la luz solar, microorganismos y a tratamientos blanqueadores.

2.- Película.

Se puede fabricar película a partir del PET o bien de los diferentes tipos de copoliéster, manteniéndose básicamente las mismas propiedades.

a) Polietilentereftalato (PET).

La película se obtiene a partir de un proceso de biorientación, con el cual se logran características muy singulares, tales como alta resistencia a la tensión, elevada transparencia y brillo superficial, destacando en propiedades de barrera a gases, principalmente a oxígeno y dióxido de carbono, así como el paso de olores. Posee baja retención de humedad, no es tóxica y es inerte a la formación de hongos y bacterias lo que la hace ideal en aplicaciones del sector envase y empaque para laminaciones con aluminio, papel y otros plásticos útiles para prolongar la vida de anaquel de artículos perecederos.

También es importante su resistencia a temperaturas, hasta de 130 °C, en uso continuo. Esto aunado a sus propiedades de barrera lo hacen útil para fabricar laminaciones con aluminio y propileno las cuales sirven para envasar alimentos preparados, que se pueden someter a baño maría sin necesidad de abrir el empaque, comúnmente llamados envases retornables.

Por sus excelentes propiedades de resistencia química a solventes orgánicos, alcoholes y aceites se utiliza en la fabricación de películas sensibilizadas para fotografías y rayos X y, siendo apropiada para metalización y tratamientos de impresión.

Los espesores de película varían según el fabricante y van desde 10 hasta 60 micras. También existen láminas de un milímetro hasta tres milímetros muy utilizadas, estas últimas, para fabricar empaques termoformados, como charolas, que inclusive pueden usarse en hornos de microondas.

b) Copoliéster.

Además de las propiedades antes mencionadas para el PET grado película, las películas fabricadas a base de copoliésteres presentan una mayor dureza y resistencia al impacto especialmente a bajas temperaturas.

3.- Envases.

El políéster grado envase es un producto que no requiere en su elaboración de aditivos, por lo que se considera completamente puro e inerte. Cumple con los requerimientos y especificaciones que establecen organismos mundiales, como la FDA de U.S.A. o la BGA de Alemania, para materiales que están en contacto con alimentos.

Presenta excelentes propiedades de barrera a gases, especialmente al oxígeno, para evitar la oxidación de alimentos y contra el bióxido de carbono para el almacenamiento de bebidas gaseosas.

Posee propiedades ópticas y químicas similares al PET grado película, es decir alto brillo y transparencia comparables al cristal, así como muy buena resistencia al impacto y a la tensión.

Las características de los envases de PET se logran mediante el proceso de formulación de las mismas. El desarrollo de este grado de poliéster generó a su vez el proceso de transformación denominado inyección-soplo biorientado, útil en la fabricación de las botellas, el cual consiste en dar una orientación axial y transversal a las moléculas del poliéster, obteniendo mejores propiedades de barrera a gases, resistencia al impacto y a la ruptura, mayor transparencia y brillo superficial, todas ellas requeridas por este tipo de envase. Una botella de dos litros de PET cuando está sujeta a presión de un gas, por ejemplo CO₂ de una bebida carbonatada, es lo suficientemente resistente para contenerlo, con amplios márgenes de seguridad ya que puede soportar presiones de trabajo hasta de 4.8 atm, inclusive puede soportar caídas libres sobre concreto hasta de tres metros de altura sin presentar consecuencias explosivas como las que tendría un envase de vidrio de la misma capacidad.

Aparte de que se pueden pigmentar en una gran variedad de colores, son de fácil transporte, llenado y uso, generando gastos de energía menores que en el mismo tratamiento de una botella de vidrio.

Otra ventaja de las botellas de PET, particularmente apreciada por aquellos involucrados en el manejo y distribución, es su ligereza; una caja de 12 botellas llenas de un litro de PET pesa solamente 13.5 Kg. mientras que el mismo volumen de envases de bebidas de botellas de vidrio pesa 18.5 Kg.

Estas consideraciones de salud, seguridad y confort hacen del PET la elección adecuada para el fabricante y el consumidor.

PET Y PBT grado ingeniería.

Presentan propiedades similares como brillantez y estructura cristalina.

Para identificarlos podemos tomar en cuenta, en su forma natural, son materiales fáciles de incendiar, funden y gotean, la flama permanece aún después de alejarla del contacto del fuego, es de color amarillo y desprende humos negros de olor irritante, son materiales semirrígidos de gran resistencia a la deformación, tenacidad, alta estabilidad dimensional, bajos coeficientes estáticos, y de buena resistencia de impacto.

Generalmente, se comercializan formulados con cargas y aditivos que los imparten por ejemplo, propiedades de retardancia a la flama, con cargas minerales y fibra de vidrio (15-55%) mayor resistencia al impacto, soportar elevadas temperaturas hasta 150 °C con retención de sus propiedades físicas, entre otras.

También presentan excelente fluidez por lo que se moldean piezas de diseños intrincados.

FORMULACIÓN CON ADITIVOS.

Los poliésteres presentan la ventaja de ser modificados con diversos aditivos los cuales se mencionan a continuación describiéndose las propiedades que generan.

a.-) Retardantes a la flama.

Debido a que los poliésteres termoplásticos arden a la flama se recomienda usar retardantes a la flama, entre los que destacan los Óxidos de Antimonio, sales de Potasio y refuerzos fibrosos para reducir el goteo de material durante su combustión.

Al formular con este tipo de aditivo se obtiene un producto con aprobación americana UL, clasificado como 94 VO (requerimiento de flamabilidad por la Underwriters' Laboratori).

b.-) Cargas y refuerzos.

Tanto el PET grado ingeniería como el PBT se refuerzan de grado similar para mejorar sus propiedades mecánicas naturales. El esfuerzo con fibra de vidrio en el PET puede llegar a ser hasta del 55% y del PBT puede utilizarse sin carga ni refuerzos.

De manera general podemos decir que los tipos de carga más usados son Carbonato de Calcio, talco y fibra de vidrio.

Si se desean piezas capaces de producir corriente eléctrica debe usarse como carga polvos metálicos o negro de humo.

c.-) Modificadores de impacto.

Los poliésteres de ingeniería por su naturaleza cristalina tienden a ser quebradizos y para ciertas aplicaciones es necesario que presenten resistencia al impacto por lo que se recomienda alearlo con policarbonato, polietileno y elastómeros.

d.-) Agentes antiestáticos.

El PET grado lámina al estar en contacto con otros materiales adquiere carga eléctrica y como no es conductor, no es fácil retirar dicha carga por lo que se utilizan agentes antiestáticos, los cuales son de mayor importancia cuando se utilizan en películas fotográficas.

e.-) Antioxidantes.

Los poliésteres termoplásticos son relativamente estables a la autooxidación sin embargo, contienen algunos segmentos fácilmente oxidables por lo que se utilizan para artículos de larga vida útil, la concentración de este tipo de aditivo debe ser del 1%, ayudando además con esto a mantener el color brillante. Son dos antioxidantes del grupo amino los que se usan para esta formulación que se puede agregar durante la policondensación.

f.-) Agentes nucleantes.

Por lo que se refiere al PET, sus tiempos de cristalización resultan bastante grandes para que su procesamiento a través de moldeo por inyección fuera económico a nivel comercial; de manera que se desarrolló una tecnología para lograr una cristalización más rápida. Se usa únicamente para el PET grado ingeniería ya que dicha característica es benéfica para el caso de fabricación de botellas parcialmente cristalinas y altamente transparentes.

**PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS POLIÉSTERES
TERMOPLÁSTICOS**

PROPIEDADES	GRADO INGENIERÍA 30 % FIBRA DE VIDRIO	GRADO INGENIERÍA 45 % FIBRA DE VIDRIO	GRADO BOTELLA	GRADO PELÍCULA
Densidad ($\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$)	1.56	1.69	1.37	1.37
Resistencia a la tensión. (MPa)	158	193	53	52
Resistencia al impacto. (%)	3	2	300	300
Resistencia a la flexión. (MPa)	234	283	114	90
Resistencia a la compresión. (MPa)	172	179	128	90
Dureza Rocwell	M-100	M-100	M-106	M-106
Conductividad $W(mk)^{-1}$	0.29	0.31		1.5
Expansión (10 °C)	2.9	2.3	7.2	1.7
Dieléctricas a (60 Hertz)	3.5	3.9	3.4	3
Factor de disipación a (60 Hertz)	.012	.012	.02	.02

Tabla tomada de la referencia^[13].

PRINCIPALES PROPIEDADES DEL PET COMPARADAS CON OTROS PLÁSTICOS.

	$\left(\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}\right)$	$\left(\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}\right)$		$\left(\frac{\text{cc}}{\text{mm}^2 \cdot \text{esps}}\right)$
PEBD	10.6-21.1	7.11	0.01	97 1064 71
PS	56.2-84.4	15	0.04-0.10	99 136 355
PVC	49.2-70.3	12-20	No determinado.	2.8 8 20
CELOFÁN	49.2-1260		45-115	0.25 02 2.4
PP	52.7-28.10	10-25	0.005	63 213 8
PEAD	16.9-42.9	1-3	No determinado	73 228 17
PET	28.1	25-10	0.08	1.2 1.6 10.4

* Impacto de un péndulo sobre una muestra de 3.2mm.

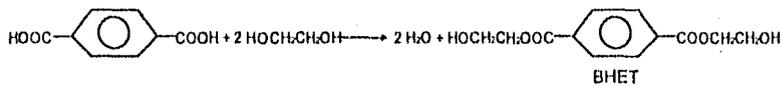
1.3.2. POLIMERIZACIÓN DEL PET^(1,2).

El poliéster saturado PET se puede obtener por dos rutas distintas, una a partir del ácido tereftálico y la otra a partir del dimetiltereftalato.

El proceso se lleva a cabo en dos etapas:

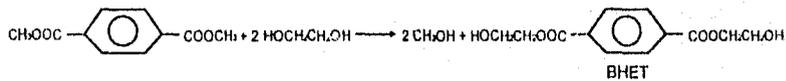
a.-) Síntesis del monómero (reacción de esterificación).

Cuando se hace reaccionar el ácido tereftálico con un glicol del tipo etileno se obtiene un monómero, el ester tereftálico BHET (Bis-β-2 hidroxietiltereftalato) y agua.



Durante la reacción el agua se va eliminando.

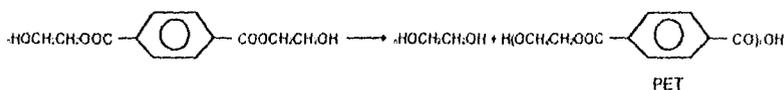
Por otro lado, si se dispone de dimetiltereftalato, la reacción que se verifica es la siguiente:



El metanol como subproducto, durante la reacción se elimina y se recupera.

b.-) Policondensación (Polimerización del monómero).

El monómero BHET se somete a una policondensación al alto vacío para obtener el PET.

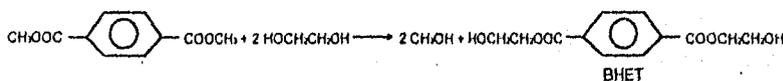


A medida que la cadena del polímero se alarga por unidad repetida, se va liberando una molécula de glicol por lo que el peso molecular y la viscosidad aumentan proporcionando una mayor resistencia química al material. Una vez que la longitud de la cadena es suficientemente larga, conteniendo cien unidades repetidas aproximadamente, la fase de policondensación finaliza, obteniéndose un producto en forma de polvos finos.

1.3.3. MANUFACTURA DEL PET.

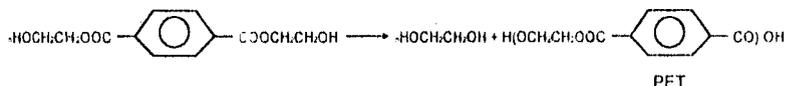
Las alternativas de proceso existentes difieren solamente en la primera etapa, en la que se produce el intermediario (Bis-β-2 hidroxietiltereftalato) (BHET). A partir de esta etapa las operaciones necesarias para obtener el polímero final son: prepolimerización, polimerización, separación de solventes y/o subproducto, terminado del polímero y formulación.

En el primer caso la primera etapa es la reacción de transesterificación:



Para desplazar el equilibrio a la derecha, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones que volatilicen el metanol y que pueda eliminarse fácilmente de los reactores de transesterificación. Se emplea usualmente presión atmosférica y una temperatura que va de 170 °C al inicio de la reacción, a cerca de 230 °C al final de la misma.

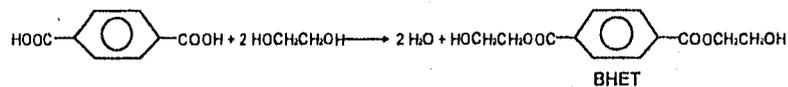
La reacción de prepolimerización se conduce normalmente a presiones menores a la atmosférica, hasta alcanzar 1 mm Hg, con temperaturas que van de 230 a 285 °C.



El etilen glicol formado se elimina como vapor conforme avanza la reacción. El peso molecular obtenido en este paso es de aproximadamente 6000.

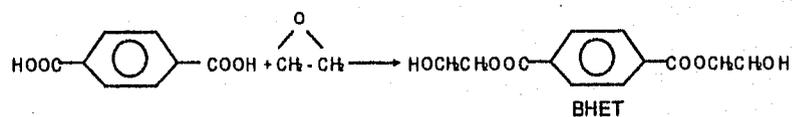
La polimerización final usualmente se hace a menos de 1 mm Hg y a 285 °C, el polímero obtenido tiene un peso molecular de 18000 (para aplicaciones textiles o película).

Cuando se utiliza la segunda ruta la reacción inicial es la de esterificación.

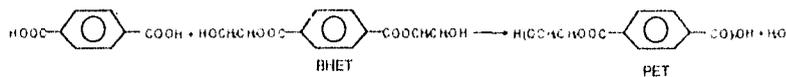


Nuevamente la reacción se efectúa bajo condiciones que permiten desplazar el equilibrio a la derecha, volatilizar el agua producida; la presión es usualmente mayor a la atmósfera con temperaturas de 200 a 260 °C.

Finalmente el proceso que utiliza la ruta del ácido tereftálico (ATP) y de óxido de etileno involucra la reacción:



Que se efectúa en un medio orgánico (usualmente benceno), y utiliza una amina como catalizador (trietanol amina), a una temperatura de 116 °C y presiones superiores a la atmosférica (16 Km/cm²). Esta reacción es seguida por la reacción de policondensación:

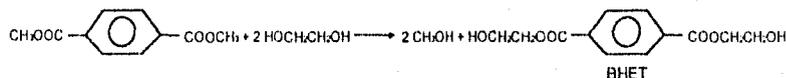


A una presión cercana a la atmosférica y una temperatura de 250 °C.

La polimerización y demás etapas subsecuentes son similares a las rutas anteriores. Esta última ruta ha tenido hasta ahora una aplicación limitada a escala comercial.

A PARTIR DE DMT Y EG.

El dimetiltereftalato (DMT) se introduce por medio de un alimentador de tornillo a los fundidores (con vapor) de DMT, de aquí se bombea al domo del reactor de intercambio de ester. El etilenglicol del almacenamiento se calienta y se divide en dos partes, una pasa a la torre de recuperación de metanol y la otra parte al tanque de mezclado con catalizador. El efluente de este mezclado pasa al reactor de intercambio de ester donde tiene lugar la reacción:



La reacción de alimentación EG:DMT es de 2:1, el tiempo de residencia del líquido es de cerca de 2.5 horas y la conversión del DMT es mayor del 99%. Este reactor en realidad es una columna de platos que opera a presión atmosférica y a una temperatura de 170 en el domo y 234 °C en los fondos utilizando acetato de zinc como catalizador.

El metanol producido en la reacción se recupera en el domo de la columna de metanol. Por el fondo de la misma se obtiene una corriente que contiene principalmente EG y DMT, la cual después de vaporizarse, se retorna al reactor de intercambio de ester.

La corriente que sale del fondo del reactor se envía a la sección de prepolimerización, los reactores de prepolimerización operan a una presión que llega a ser de 10 mm Hg y una temperatura de 234 °C en la parte superior y 273 °C en los fondos; y se utiliza trióxido de antimonio como catalizador; en estos reactores se obtiene EG por la parte superior, el cual se manda a purificar; y un polímero con peso molecular promedio de 6000.

El prepolímero obtenido se mezcla con una corriente de óxido de titanio en emulsión y se alimenta a los reactores de prepolimerización a 273 °C.

La temperatura al final del tren de polimerización es de 293 °C mientras que la presión es menor de 1 mm Hg. El tiempo de residencia es de 6 hrs. o menor y el peso del polímero obtenido es de 18000 o mas, la reacción de polimerización es la siguiente:

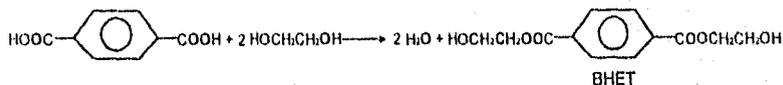


El polímero se envía a manejo de efluentes y formulado final. El EG obtenido en la prepolimerización y polimerización se purifica mediante destilación.

En una primera columna los fondos son desechados, mediante el efluente del domo se calienta hasta 130 °C y se envía a una columna en la que se obtiene el EG a la concentración necesaria para recirculación.

A PARTIR DE ATP Y EG.

El proceso inicia al introducir el ATP mediante alimentadores tipo tornillo al reactor (es) en los que se produce el BHET, junto con el etilenglicol, el cual se precalienta hasta una temperatura de 232 °C antes de entrar a dichos reactores, en los reactores la presión requerida es de 4.5 Kg/cm² y se efectúa la siguiente reacción:



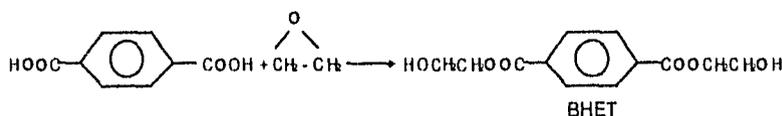
Conforme avanza la reacción el agua formada se separa en forma de vapor con algo de etilenglicol, parte de este etilenglicol se separa y se recircula al reactor.

El producto formado se envía a la sección de prepolimerización para continuar su procesamiento en forma similar a como ocurre en el proceso de DMT descrito anteriormente.

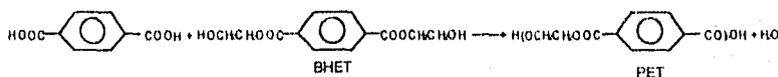
A PARTIR DE ATP Y ÓXIDO DE ETILENO.

El ATP grado fibra se introduce a través de los alimentadores de tornillo a un tanque, la mezcla a la que se le agrega además benceno de reposición y una mezcla de óxido de etileno-benceno de recirculación, junto con el catalizador (trietilonaamina); la mezcla en emulsión formada se alimenta al reactor de ATP-OE. Una parte adicional de óxido de etileno se agrega directamente del almacenamiento.

El reactor utilizado es un tanque agitado provisto de una chaqueta y unas bobinas internas de enfriamiento para remover calor de reacción. Las condiciones para que se lleve a cabo la reacción son temperatura de 115 °C y presión de 16 Kg/cm² con un tiempo de residencia de cerca de 100 minutos. La reacción principal es:



La chaqueta del reactor evapora benceno (enfriando la reacción) cerca del 60% del ATP se transforma en BHET. El efluente del reactor se pasa a través de un evaporador para eliminar el OE y benceno remanentes para enviarse posteriormente a un segundo reactor en donde se produce la reacción:



Este segundo reactor trabaja a una temperatura de 250 °C y una presión de 1 Kg/cm² y tiene un tiempo de residencia aproximado de 2 hrs; el prepolímero producido con un peso molecular promedio de 2000 pasa a la sección de polimerización y el proceso continúa en una forma similar a la del proceso de DMT descrita anteriormente.

1.3.4. OLIGÓMEROS DEL PET.

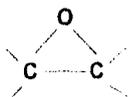
La formación del PET tiene como subproductos componentes llamados oligómeros del PET^[14] de los cuales, el de mayor importancia es el BHET, el cual es usado como materia prima y es de esperarse que aparezca en los residuos del proceso de polimerización. Por lo que resulta de gran importancia su caracterización, purificación y cristalización en los diferentes medios en los cuales éste pueda encontrarse^{[15] [16]}.

Propiedades del BHET

	REFERENCIA
354.2	[17]
106 °C	[16] [18]
Presenta 4 polimorfos: α , β , τ , δ	[15] [19] [20] [21]

1.4. RESINA EPÓXICA.

La resina epóxica esta caracterizada por un anillo de tres-miembros conocidos como grupos epoxidicos, oxiranos o etoxilénicos.



La resina epóxica comercial contiene estructuras alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. La capacidad del anillo epoxidico de reaccionar con una variedad de substratos imparte versatilidad a la resina. Con el objeto de facilitar el procesamiento y modificar las propiedades de la resina, otros constituyentes deberían incluirse en la composición: solventes, diluyentes, plásticos y aceleradores.

La resina epóxica fue comercializada 1946 y es ahora usada en una gran variedad de industrias.

Las características de la resina epóxica son química avanzada y resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y térmicas, excelente adhesión a varios substratos, flexibilidad, buenas propiedades eléctricas y habilidad para ser procesada bajo una variedad de condiciones.

1.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA RESINA EPÓXICA.

Las resinas epóxicas líquidas son caracterizadas principalmente por su contenido epóxico, viscosidad, color, densidad y volatilidad. Con menos frecuencia son analizados por su contenido de α -glicol, contenido total de cloro, ion cloro y sodio.

Resinas epóxicas sólidas son caracterizadas por su contenido epóxico, viscosidad, punto de ebullición, color y volatilidad. Así como por su contenido de hidroxil fenólico, ion cloro y sodio, y el equivalente de esterificación.

El contenido epóxico de las resinas líquidas se expresa frecuentemente como peso por epóxico (wpe) o equivalente en peso epóxico (eew), el cual se define como el peso en gramos que contiene un gramo equivalente de epóxico. El contenido epóxico se expresa como eq/100g, el cual es el recíproco de wpe multiplicado por 100. Un método común de análisis para el contenido epóxico de resinas líquidas y de resinas sólidas es titulación del anillo epóxico por bromuro hidrogenado en ácido acético^[22].

La espectroscopía infrarroja se usa para determinar el contenido epóxico de resinas así como su estructura. Una compilación de espectros de resinas han sido publicadas^[23] y estas se utilizan en controles de calidad y en la identificación de componentes de mezclas de polímeros^[24].

1.4.2. AGENTES DE PREPARACIÓN.

La selección de la resina y del agente de preparación depende de la aplicación y de sus características de manejabilidad (viscosidad, vida de preservación, tiempo de gelado); la temperatura y el tiempo de preparación; utilizan propiedades (mecánicas, químicas, térmicas, eléctricas); toxicológicas y limitaciones ambientales; y costos.

POLIAMINAS Y POLIAMIDAS.

Las poliaminas alifáticas causan dermatitis si se manejan inadecuadamente. Proporciones de mezcla de 10 partes por 100 partes de resina, con resina epóxica son críticas, y trabajando en su vida de preservación son muy cortas para algunas aplicaciones.

Las poliamidas son los agentes de preparación mas grandes en volumen en los Estados Unidos, contando por arriba del 25% del mercado total. Estas son preparadas por la reacción de dimerización y trimerización de vegetales-ácidos grasos y poliaminas. Las poliamidas comercialmente disponibles son una mezcla compleja de ácidos carboxílicos libres y estructuras imidazoles.

Las poliaminas son agentes de preparación extremadamente versátiles. Estas son baratas, tienen poco color, y pueden mezclarse en cualquier proporción. Estas proporcionan buenas propiedades mecánicas, presentan con facilidad vidas de preserva disponibles, y se preparan bajo condiciones apacibles.

La cantidad estequiométrica de poliamidas usada para preparar una resina epóxica esta en función del peso molecular y el número de hidrógenos activos de la poliamina y el peso equivalente de la resina epóxica; esta se expresa:

$$\frac{\text{peso molecular de poliamina}}{\text{numero de hidrogenos activos}} \times 100 = \text{partes por peso de poliamina por 100 partes por peso de resina epoxide}$$

ANHÍDRIDOS.

Numerosos anhídridos estructurales diferentes pueden usarse como agentes de preparación de la resina epoxica. Los mas importantes anhídridos comerciales se basan en una estructura cicloalifática.

Elevadas temperaturas son requeridas para desarrollar propiedades óptimas. Aminas ternarias como benzildimetilamina, dimetilaminometilfenol, tris(dimetilaminometil) fenol, y imidazoles sustituibles son catalizadores efectivos para reducir el tiempo de preparación en concentraciones de 0.5-2.5% del peso de la resina.

Como con las poliaminas, la cantidad estequiométrica de anhídrido se determina por la siguiente formula

$$\frac{\text{peso molecular del anhídrido}}{\text{numero de grupos anhídridos}} \times 100 = \text{partes por peso del anhídrido por 100 partes por peso de resina}$$

peso por epoxido

AGENTES DE PREPARACIÓN DE RESINAS EPÓXICAS

TIPO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
aminas alifáticas	baja viscosidad, temperatura de preparación ambiente, poco color	corta vida de preservación, rápida evolución de calor, crítica proporción de mezclado, moderadamente tóxica, alta absorción de humedad	adhesivo, encapsulaciones eléctricas ingeniería civil
aminas aromáticas	buen funcionamiento a temperaturas elevadas, buena resistencia química, larga vida de preservación, baja absorción de humedad	incompatibilidad con resinas epóxicas, largos ciclos de preparación a temperaturas elevadas, toxicidad	alto rendimiento en composites y revestimientos adhesivos, encapsulaciones eléctricas
poliamidoaminas	baja viscosidad, temperatura de preparación ambiente, buenas proporciones de mezclado, propiedades mecánicas, y vida de preservación	rendimiento pobre a altas temperaturas	adhesivos, selladores
poliamidas	buen proporción de mezclado, vida de preservación, flexibilidad, resistente a la corrosión, temperatura de preparación ambiente, baja toxicidad	baja temperatura, alta viscosidad, poco color	mantenimiento de revestimientos, fundiciones, adhesivos
anhidridos	buenas propiedades mecánicas y eléctricas, bajo encogimiento y viscosidad, larga vida de preservación, poco color	largos ciclos de preparación a altas temperaturas	fundiciones, encapsulaciones
catalizadores	alta resistencia a la temperatura, larga vida de preservación	largos ciclos de preparación a altas temperaturas, frágil	adhesivos, encapsulaciones eléctricas
diciendiamida	buenas propiedades eléctricas, alta resistencia a la temperatura, sistemas latentes	incompatibilidad con resinas epóxicas, largos ciclos de preparación a temperaturas elevadas	laminaciones eléctricas, adhesivos
poliésteres policarboxílicos	resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, bajo costo	resistencia química pobre	pulverizaciones
isocianatos	rápida preparación a bajas temperaturas, buena flexibilidad y resistencia a solventes	sensible a la humedad, toxicidad	mantenimiento de revestimientos
fenol-formaldehído	buena resistencia química, propiedades eléctricas, compatibilidad con epóxicas, alta resistencia a la temperatura	estabilidad UV pobre, alta ebullición, alta temperatura de preparación	moldeado de componentes
polisulfuros y polimercaptanos	tiempos de preparación rápidos, sistemas flexibles	rendimiento pobre a altas temperaturas, olorosos	adhesivos
melamina-formaldehído	buen color y endurecimiento, sistemas estables de un componente	alta temperatura de preparación, baja compatibilidad con las resinas epóxicas	acabados
urea-formaldehído	sistemas estables de un componente, poco color	alta temperatura de preparación	rápida cocción de esmaltes

1.4.3. RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE LA RESINA EPOXICA.

La preparación de una resina epoxica puede expresarse en términos de un diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT) (figura 1.4.3.1)⁽²⁵⁾. El ciclo de preparación se representa por la geología de la resina como una función del tiempo y de la temperatura isotérmica.

La forma-S de la curva de gelación y la curva de vitrificación dividen la gráfica tiempo-temperatura en cuatro estados de el proceso de preparación: líquido, gelado de la goma, vidrio sin gelar, y vidrio gelado; T_{g_0} es la temperatura de transición de la mezcla de resina sin reaccionar, T_{g_∞} es la temperatura de transición vítrea de la resina preparada completa, y T_g es la temperatura de transición vítrea de la resina en su punto de gelado.

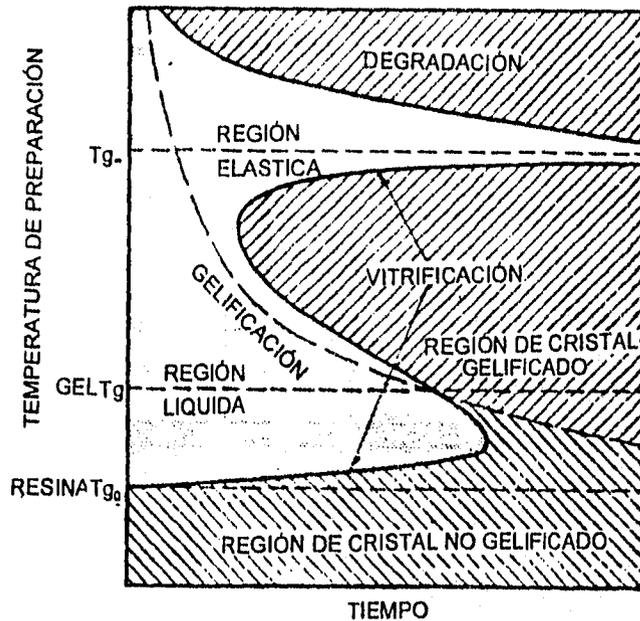


Figura 1.4.3.1. Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación.

Cuando las temperaturas de preparación son significativamente abajo de la T_{∞} , la reacción no se va a completar. Como resultados de la preparación, la viscosidad del sistema aumenta como resultado del aumento del peso molecular y la reacción se convierte difícil de controlar y eventualmente se extingue como el material vitrificante⁽²⁶⁾. Después de extinguirse, el rendimiento puede aumentarse incrementando la temperatura, la cual aumenta la T_g del sistema. Los diagramas TTT pueden usarse para establecer la relación estructura química-propiedades físicas de un sistema de preparación completo, desde que cada sistema es único en la cinética de la preparación y las propiedades físicas que esta imparte.

Las resinas epóxicas multifuncionales están disponibles en rangos de funcionalidad arriba de 2 a arriba de 5. Cuando se prepara al mismo grado, estas producen una alta densidad de entrecruzamiento y una alta temperatura de transición vítrea que una resina epoxidifuncional.

Las resinas multifuncionales se adicionan en concentraciones de 3-10%, basándose en el contenido total de la resina epóxica, para mejorar la resistencia a solventes y el aumento de la temperatura de transición vítrea⁽²⁷⁾.

La extensión del entrecruzamiento es una medida del grado de pureza. Las propiedades más favorables se obtienen por entrecruzamientos máximos. Los entrecruzamientos con anhídridos carboxílicos producen poliésteres que son resistentes a la oxidación, pero menos a la humedad, especialmente en presencia de componentes básicos. Los sistemas de entrecruzamiento de aminas son resistentes a saponificaciones, pero no a la oxidación.

Las aminas alifáticas presentan una máxima temperatura de reacción, llamada T_{rMAX} , a 90 °C (velocidad de calentamiento 10 °C/min). La misma resina epóxica es algo menos reactiva (T_{rMAX}) cuando homopolimeriza vía indicadores.

De acuerdo con la Ley de Arrhenius, la velocidad de reacción depende de la temperatura. Esta dependencia se mide por la energía de activación E_a , la cual se ve bastante influenciada por el tipo de reacción química que por las estructuras químicas de las resinas y endurecedores.

Las energías de activación son altas cuando los componentes epóxicos de bajo contenido hidroxil son preparados en presencia de aceleradores (92 KJ/mol = 22 Kcal/mol) o con dicianidamida (125.5KJ/mol = 30 Kcal/mol).

La estabilidad térmica es afectada por la estructura del endurecedor. La resistencia al calor de las aminas alifáticas es baja como se midió por tga. Estas son oxidadas por oxígeno atmosférico convirtiéndose en óxidos de amina, el cual ataca la estructura del polímero. Sistemas anhídridos tienden a separarse del anhídrido a temperaturas bien abajo del principal punto de descomposición, 392 °C.

Mediciones dieléctricas son recientemente aplicadas para monitoriar las preparaciones. Métodos dieléctricos^[28, 29] contienen ambas características macroscópicas y microscópicas: los dipolos comienzan a orientarse durante las mediciones dieléctricas están en una escala microscópica, mientras el grado y proporción de orientación probablemente dependan de propiedades macroscópicas semejantes a la viscosidad y densidad. La microdielectrometría^[30], un nuevo método, emplea la tecnología de circuitos integrados para desarrollar una prueba dieléctrica miniaturizada.

MODIFICADORES.

El comportamiento y propiedades de un sistema pueden controlarse por diluyentes, cargadores, agentes endurecedores, etc. La mayoría de sistemas comerciales de resina epóxica contienen agentes modificadores.

Diluyentes. Los diluyentes afectan las propiedades de los sistemas de resinas preparadas, y, en particular, baja la viscosidad con el fin de perfeccionar las características de manejabilidad. Los diluyentes tienen un efecto menor en el mejoramiento de resinas puras, pero la resistencia química y las propiedades térmicas son substancialmente reducidas.

Los diluyentes pueden clasificarse en reactivos o no reactivos. Los primeros son en su mayor parte glicéters de bajo peso molecular, de baja viscosidad (5-10 mPa·s = cP) que reducen la densidad de los sistemas entrecruzados.

Los solventes y los plásticos son diluyentes no reactivos. Hidrocarburos aromáticos, semejantes al tolueno o xileno, reducen significativamente la viscosidad de las resinas líquidas, pero esta es acompañada por un decremento del 13-25% en producción de energía y una reducción del 10-20% en módulos comprimidos.

Cargadores. Los cargadores son usados en sistemas de resina epóxica principalmente para reducir el costo.

Los cargadores a granel son relativamente baratos y son usados en revestimientos, moldeados, o sistemas de encapsulación de epóxicos. Los cargadores comerciales inertes (qv) pueden ser orgánicos o inorgánicos, y esferoidal, granular, fibrosos, o de forma laminar.

Agentes Endurecedores y Flexibilizadores. Las resinas epóxicas sin modificaciones basadas en bisfenol A-epiclorohidrin presentan fragilidad y baja elongación después de prepararse con endurecedores, ej, poliamidas y anhídridos.

La flexibilización se acompaña por una reducción de la temperatura de transición vítrea, módulos elásticos, y endurecedores; otras propiedades, eg, absorción de agua, resistencia a pruebas de tensión probablemente sean afectadas.

El endurecimiento se refiere a resistencia a tensiones mecánicas y térmicas. Distintas flexibilizaciones, no afectan las otras propiedades, ej, estabilidad térmica, fuerza y endurecimiento.

El endurecimiento puede atribuirse a la incorporación de una pequeña cantidad de elastómero como una fase discreta de partículas microscópicas incrustadas en la continua matriz rígida de la resina^[31].

La distribución óptima del tamaño de partícula es crucial para el desarrollo de propiedades deseadas en el sistema. Si el elastómero sobra en la matriz epóxica, este sirve como un flexibilizador y reduce la temperatura de transición vítrea.

Resinas epóxicas modificadas con elastómeros son usadas en composites y adhesivos estructurales^[32], y aplicaciones electrolíticas^[33].

1.4.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA RESINA EPÓXICA.

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^[34]. En una gráfica módulo-temperatura, se pueden observar dichas zonas (figura 1.4.4.1). 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):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon(T, t)}$$

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.

Debajo 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:

$$E = \frac{1}{\left[\frac{f}{E_1} + \frac{(1-f)}{E_2} \right]}$$

donde f es la fracción de enlaces covalentes, los cuales son rígidos, E_1 es un 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 el 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:

$$E = \frac{1}{\left[\frac{f}{1000} + (1-f) \right]}$$

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 el 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 de T_g .

Al aumentar considerablemente la temperatura (arriba de $1.4 T_g$), 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. Ocorre entonces la descomposición del material. Es por ello que se recomienda no exceder temperaturas de $1.5 T_g$ 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.

Abajo de 0.75 Tg 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:

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

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 MPam^{0.5}, y el tamaño de la grieta es, típicamente, de sólo 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 Tg, 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 Tg, 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.

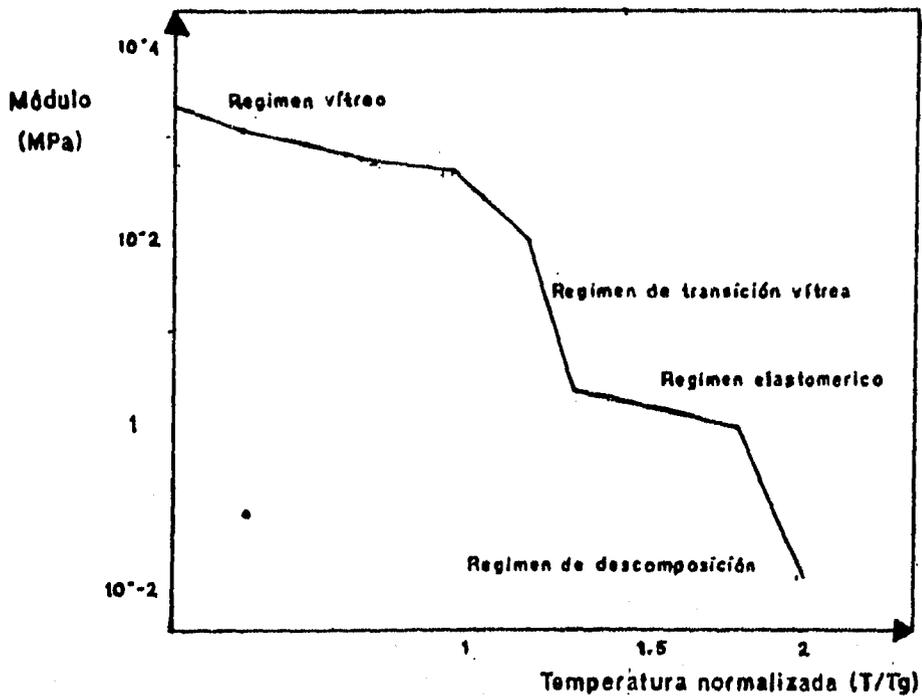


Figura 1.4.4.1. Gráfica módulo - temperatura.

CAPÍTULO II
MEZCLAS DE POLÍMEROS. ASPECTOS
QUÍMICOS, FÍSICOS Y TERMODINÁMICOS.

MEZCLAS DE POLÍMEROS. ASPECTOS QUÍMICOS, FÍSICOS Y TERMODINÁMICOS.**2.1. INTRODUCCIÓN.**

Es posible producir una serie de materiales con propiedades completamente diferentes, mezclando únicamente dos polímeros. Estos materiales pueden ser de una o dos fases. Es conveniente, a estas alturas, definir la miscibilidad como la habilidad de ser mezclados a un nivel molecular para producir una fase homogénea. El término compatibilidad es frecuentemente usado indistintamente pero es además usado para significar que dos polímeros pueden mezclarse y producir materiales útiles y es frecuentemente usado para describir materiales inmiscibles (a nivel molecular).

Cuando dos polímeros son mezclados, por el método que se elija, el resultado más probable es un material de dos fases. La razón porque dos polímeros no son usualmente miscibles se debe a consideraciones termodinámicas. Un criterio necesario (pero no suficiente) para la miscibilidad es que la energía libre de la mezcla ΔG_m es negativa. Ésta está dada por

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

donde ΔH_m es la entalpía de la mezcla, ΔS_m es la entropía de la mezcla y T es la temperatura absoluta. En términos de la teoría desarrollada por Flory y Huggins³⁵,³⁶⁾ la entropía de la mezcla esta dada por

$$\Delta S_m = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (2)$$

donde N_i es el número de moles y ϕ_i la fracción de volumen del componente i y R es la constante universal de los gases.

La entalpía de la mezcla esta dada por

$$\Delta H_m = RTX_{12}N_1\phi_2 = BV_1N_1\phi_2 = (v_1 + v_2)B\phi_1\phi_2 \quad (3)$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes reales de los componentes 1 y 2. V_1 es el volumen molar del componente 1, B es el parámetro de interacción de densidad de energía y X_{12} es un parámetro de interacción (relativo a 1 mol del componente 1) que puede expresarse como

$$X_{12} = \frac{BV_1}{RT} = \frac{zAw_{12}N_A}{RT} \quad (4)$$

donde N_A es el número de Avogadro, z es el número de coordinación del enrejado y Aw_{12} es la energía para la formación de un par de contactos distintos que pueden expresarse como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (5)$$

donde w_{12} , w_{11} y w_{22} son las energías de los respectivos pares de interacciones.

En el caso de interacciones entre moléculas no polares w_{12} es usualmente menos significativa que w_{11} y w_{22} , por la asunción del significado geométrico, esta dado por $(w_{11} w_{22})^{1/2}$. Esto significa que la entalpía de la mezcla es de esperarse que sea positiva, i.e. desfavorable para la mezcla.

Consideremos la entropía de la mezcla como está expresada en la ecuación (2). Como el peso molecular de los polímeros en la mezcla se hace grande entonces el número de moles en la mezcla, N_1 y N_2 , se harán muy pequeños. Como los pesos moleculares tienden a infinito el número de moles tiende a cero y por lo tanto la entropía de la mezcla también tiende a cero. Desde que la entropía de la mezcla es muy pequeña y la entalpía de la mezcla se espera que no sea favorable, y por ende, los polímeros no se mezclen.

El mezclado, sin embargo, puede predecirse para que ocurra bajo tres circunstancias. (a) Si los polímeros no son de un peso molecular alto entonces la entropía no será despreciable y posiblemente pesar más que la entalpía de mezcla desfavorable. Así uno puede esperar que algunas mezclas de oligómeros sean homogéneas. (b) Si la entalpía de la mezcla es positiva pero muy pequeña, entonces una pequeña entropía de mezcla será suficiente. Esto debe ocurrir si los dos polímeros son muy similares física y químicamente. Así, por ejemplo, copolímeros de composiciones muy similares se espera que sean miscibles. (c) Si la entalpía de la mezcla es negativa entonces se espera que dos polímeros sean miscibles. Esto debe ocurrir, por ejemplo, si hay una interacción favorable semejante al del puente de hidrógeno entre los polímeros. Un ejemplo del uso de polímeros miscibles es en el PVC, donde se aprovecha la disminución en el módulo al mezclarlo con otro.

2.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS.

El método más comercial para producir mezclas de polímeros es a base de mezclas mecánicas, debido a que es simple y de bajo costo. En el laboratorio, los experimentos de miscibilidad frecuentemente utilizan métodos que requieren un tercer componente semejante, como adicionar un solvente común, estos métodos requieren poco material o equipo complicado. Un tercer método, utilizado en el laboratorio y comercialmente, se conoce como mezclado vía reacción semejante como la polimerización de un monómero contenido en un polímero en solución. La preparación de mezclas ha sido revisada en la literatura profundamente^[1, 37]. Cada método tiene sus propias ventajas y desventajas.

2.2.1. MEZCLAS MECÁNICAS.

El método industrial más común para producir mezclas mecánicas es utilizar un estrusor de tomillo. Este tiene la ventaja de que se puede correr continuamente y producir el producto en forma conveniente para un proceso tradicional. Otro método común es utilizar un mezclador Banbury. Este consiste de una cámara conteniendo dos ejes co-rotando para producir un cortante adecuado para mezclar los componentes.

Existen muchos otros tipos de mezcladores, el más común probablemente es el molino de dos cilindros en el cual las mezclas se logran forzando los polímeros repetidas veces a través del hueco que existe entre dos cilindros rotadores.

Mezclar polímeros líquidos de peso molecular bajo para formar una sola fase es muy fácil pero la baja difusión que presentan los polímeros grandes hace que el proceso de mezclado sea muy lento.

Prolongar la mezcla en el fundido también causa problemas debido a las estabilidades térmicas pobres de algunos polímeros.

2.2.2. MEZCLAS DE SISTEMAS TERNARIOS.

Si un polímero interactúa muy fuertemente con el solvente entonces este va a forzar a salir al otro polímero de la solución para así maximizar el número de contactos favorables. El resultado es una región de dos fases en el diagrama de fases de tres componentes polímero/polímero/solvente. Se puede observar dicho comportamiento en la (figura 2.2.1).

Pueden presentarse problemas en la remoción eficiente del solvente, especialmente en películas gruesas. Comercialmente este método no será atractivo a menos que la mezcla la requieran en forma de película, por ejemplo en la formación de membranas.

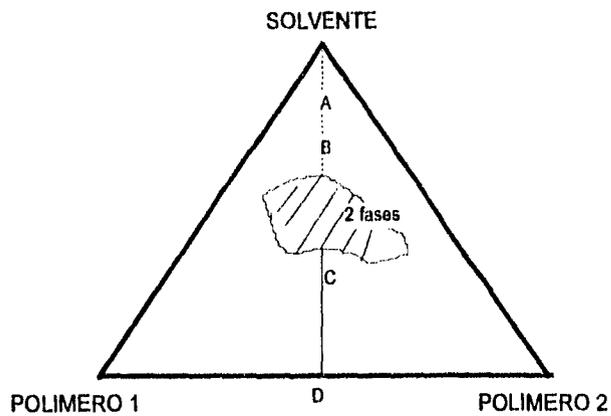


figura 2.2.1.

Un diagrama de fases hipotético para dos polímeros con un solvente común muestra una región de dos fases. Donde el solvente se evapora en la composición A, esta entra a la región de dos fases B. Cuando esta deja C las regiones de las fases separadas tendrán que remezclarse, pero, el remezclado no ocurre fácilmente y la mezcla resultante en D no es homogénea.

2.3. MEZCLAS DE POLÍMEROS MISCIBLES.

2.3.1. MISCIBILIDAD PARCIAL.

Polímeros de peso molecular bajo, tienen grandes entropías de mezcla favorables y entalpías de mezcla desfavorables, son típicamente más miscibles a temperaturas altas y probablemente se de una separación de fases en el enfriamiento, observando por encima de la temperatura crítica de la solución una conducta (Upper Critical Solution Temperature, UCST por sus siglas en inglés). Polímeros de peso molecular alto los cuales forman mezclas homogéneas son típicamente menos miscibles a altas temperaturas y posiblemente se de una separación de fases en el calentamiento, observando por abajo de la temperatura crítica de la solución una conducta (Lower Critical Solution Temperature, LCST por sus siglas en inglés).

2.3.2. EL EFECTO DE LA POLIDISPERSIDAD.

Las sustancias de peso molecular elevado presentan una heterogeneidad de tamaño y de peso. No existen en este campo especies bien definidas sino solamente mezclas de macromoléculas que se diferencian por sus grados de polimerización (número de unidades elementales o monómeros). Se les llama sustancias polidispersas o compuestos polimoleculares. En este caso, las propiedades de los productos obtenidos (mecánicas, solubilidad, etc.), dependen en gran parte de la polimolecularidad. El conocimiento de estos pesos moleculares o grados de polimerización presentan por ello un interés considerable^[38].

Tenemos que considerar cada polímero como un solo componente a través de su actual consistencia de un gran número de diferentes pesos moleculares (especies). Esto resulta ser importante en muchos casos ya que, las especies con diferentes pesos moleculares probablemente no se distribuyan equitativamente entre las dos fases.

2.3.3. INTERACCIONES ESPECÍFICAS.

La miscibilidad frecuentemente surge a partir de un favorable (negativo) calor de mezcla. Esto infiere la presencia de algún efecto específico o interacciones entre los dos componentes⁽¹⁾.

Una interacción específica probablemente se vea, por ejemplo: (a) cuando se de un calor de mezcla favorable; (b) si uno de los componentes es un copolímero, un incremento en el grado de miscibilidad se nota con el aumento en la concentración de el grupo de interacción; (c) se observa una temperatura de transición vítrea (T_g) de la mezcla mas alta de lo que se esperaba, y (d) evidencia específica de la espectroscopía de la interacción.

La interacción específica con la cual se ha recibido la mayor atención es el puente de hidrogeno. Estudios de mezclas de PVC con policaprolactano muestran cambios de $4-6 \text{ cm}^{-1}$ en la banda de carbonilo en relación al policaprolactano de el polímero puro^(39, 40).

Estudios de IR sugieren que el hidrógeno del PVC está involucrado en la interacción⁽⁴¹⁾.

Evidencias de estudios espectroscópicos de otras interacciones no son abundantes. Mezclas de poliestireno/polí(2,6-dimetil-1,4-óxido de pirileno) se han estudiado en espectroscopía de IR y UV y las interacciones involucran los anillos aromáticos propuestos^(42, 43).

Estudios de bajo peso molecular con componentes aromáticos han mostrado evidencias de interacciones específicas y esto se ha extendido a mezclas de poliestireno con poli(metil vinil éter)⁽⁴⁴⁾.

2.3.4. MISCIBILIDAD DE COPOLÍMEROS.

Se ha notado que los copolímeros son probablemente mas miscibles con otros polímeros que con homopolímeros. Uno frecuentemente observa las llamadas 'ventanas de miscibilidad'. Es decir, por encima de un grado de la composición de los copolímeros, éste es miscible con otro polímero.

Una explicación alternativa para la ventana de miscibilidad la cual probablemente se aplica en algunos casos ha sido sugerida⁽⁴⁹⁾.

La interacción específica contribuye a el calor de la mezcla pero en algunos casos esta puede pesar más por fuerzas dispersivas desfavorables. Hablando ordinariamente, como uno varía el radio de los segmentos en un copolímero hay un punto donde el parámetro de solubilidad es igual que el del otro polímero.

Alrededor de este valor las interacciones específicas estan disponibles para producir una interacción totalmente favorable y los dos polímeros serán miscibles.

2.3.5. PROPIEDADES DE MEZCLAS HOMOGÉNEAS Y CRITERIO PARA LA MISCIBILIDAD.

2.3.5.1. BARRIDO DE LUZ.

La claridad óptica es usualmente el primer indicador de que dos polímeros sean miscibles aunque no es una prueba suficiente. La observación de un aumento en la turbidez o esparcimiento ha sido también frecuentemente usado como una forma de identificar la temperatura de la fase de separación de la mezcla. Esto, por supuesto, solamente indica el punto donde la separación de fases ha crecido extensamente donde ellas pueden ser detectadas por debajo de circunstancias particulares.

2.3.5.2. MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN.

La fuerza de la interacción entre dos polímeros puede ser considerada como un criterio para la miscibilidad, ya que para polímeros grandes el parámetro de interacción necesita ser negativo.

Para mezclas de oligómeros el calor de la mezcla puede medirse directamente. Para polímeros grandes uno puede medir el calor de la mezcla en presencia de un solvente y, conociendo el calor de la disolución de los polímeros base, extraer un valor usando la ley de Hess's.

El parámetro de interacción puede determinarse de la comparación de la interacción de un solvente con una mezcla y el mismo solvente con los polímeros base de la mezcla. Los experimentos son fáciles de llevar a cabo pero hay problemas asociados con la adsorción superficial y limitaciones de difusión del solvente en los polímeros.

La depresión del punto de fusión de un polímero cristalino en mezclas puede usarse para determinar el parámetro de interacción entre los polímeros. En la práctica es difícil medir el verdadero equilibrio termodinámico del punto de fusión debido a problemas de inhomogeneidad y limitaciones de difusión en medidas de calentamiento y superenfriamiento durante mediciones de enfriamiento, y los resultados dependen del grado de calentamiento y enfriamiento.

También se tiene que considerar el efecto de cambios morfológicos en la depresión del punto de fusión.

2.3.5.3. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.

Una mezcla miscible de dos polímeros muestra una sola temperatura de transición vítrea (T_g) la cual está generalmente entre los valores de T_g de los polímeros individuales. Como criterio para la miscibilidad es superior al de barrido de luz desde que este es sensible a tamaños de fase más grandes que el orden de 10nm.

Problemas en la sensibilidad pueden ocurrir si los valores de T_g para los componentes son menos que 20K aparte o si un constituyente representa menos que el 10% del total. Las técnicas generalmente también operan por esparcimiento de una propiedad a través de un rango de temperatura de la T_g la cual puede causar problemas si la miscibilidad depende de la temperatura.

Las técnicas mas comunes son Calorimetría Diferencial de Barrido, la medida de la capacidad de calor como una función de la temperatura, y un análisis mecánico dinámico, la medida de almacenamiento y pérdida del modulo como funciones de la temperatura y frecuencia posible. Otras técnicas son espectroscopia de relajación dieléctrica y dilatometría.

Varias mezclas miscibles estudiadas por Hichman e Ikeda⁽⁴⁶⁾ presentan una dependencia de la composición en la T_g que puede describirse con la ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}} \quad (6)$$

donde m_1 es la fracción en peso del polímero 1 con T_{g1} . Gráficas de T_g contra composición para mezclas las cuales tienen una interacción específica fuerte entre los polímeros muestran una marcada desviación de la linealidad.

CAPÍTULO III
DESARROLLO EXPERIMENTAL.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1. CRISTALIZACIÓN DE OLIGÓMEROS DE POLIETILEN TEREFALATO.

Algunos de los derivados del ácido tereftálico son de gran interés por su relevancia tecnológica. El ejemplo más importante es, quizá, el caso del polietileno tereftalato (PET) y materiales relacionados (resinas poliéster por ejemplo) con la cual hoy en día encontramos una gama amplia de usos como materiales de ingeniería. Debido a que estos materiales son una clase de polímeros semicristalinos, es importante alcanzar un mejor entendimiento del proceso de cristalización y de las estructuras intermedias formadas en estos materiales.

Muchas propiedades ópticas y mecánicas dependen de la relativa cristalinidad de estos polímeros.

Una de las recientes tendencias en la Ciencia de Materiales es proyectar materiales conscientemente ambientales, lo cual constituye una perfecta excusa para explorar la factibilidad de usar residuos poliméricos industriales (i. e. oligómeros) para producir nuevos materiales.

Los residuos de la polimerización del PET son de gran interés por su alto contenido oligomérico^{7, 9} y algunos otros subproductos los cuales pueden ser reciclados. Los residuos consisten de una mezcla de una fase de dos componentes, {bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET)} y etileno glicol⁹.

El {bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET)} utilizado en el presente trabajo se sintetizó en el Tecnológico de Zacatepec, por Carlos A. Gutiérrez Palacios, en su tesis de Licenciatura en Ingeniería Química.

Para hacer que el oligómero de polietilen tereftalato precipite se adicionó agua a la mezcla final de la síntesis y se formaron dos fases, después el oligómero fue separado por filtración.

El oligómero separado fue puesto después en un papel filtro y calentado a 90 °C. Con el calentamiento el oligómero se funde y este pasa a través del filtro. El BHET fundido se pone en un cristizador. A estas condiciones el BHET comienza a crecer en forma de cristales largos. Estos cristales fueron caracterizados por las técnicas DSC, RMN¹ H, RMN¹³ C e Infrarrojo de las cuales se hará mención mas adelante.

3.2. PREPARACIÓN DE PROBETAS PARA PRUEBAS MECÁNICAS DE TENSIÓN E IMPACTO.

En la preparación de probetas para pruebas de tensión, fue utilizada resina epóxica comercial de la Compañía Mexicana de Resinas tipo flexible con endurecedor que cura a temperatura ambiente.

Para obtener resultados representativos fueron preparadas probetas con diferentes concentraciones de oligómero de PET; siendo éstas las siguientes:

- Resina pura (testigo)
- Resina + 2% en peso de OPET
- Resina + 4% en peso de OPET
- Resina + 6% en peso de OPET
- Resina + 8% en peso de OPET
- Resina + 10% en peso de OPET

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

La técnica de elaboración es la siguiente:

Se procede a pesar una cantidad de resina en una balanza analítica y posteriormente agregar la cantidad adecuada de OPET; es sumamente importante que el OPET esté 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 60 °C y agitación magnética 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 endurecedor a realizar lo anterior la mezcla empieza a entrecruzarse indicando que la reacción de polimerización se está llevando a cabo; por lo tanto el vaciado debe realizarse rápidamente en los moldes correspondientes.

Con las cantidades arriba mencionadas, la gelificación y endurecimiento de la resina es relativamente rápido (10 a 20 minutos); esto permite prevenir la precipitación de OPET.

Después de llevar a cabo el proceso anterior, se sujetó las probetas a 100 °C durante 2 hr, antes que sean sometidas a pruebas de tensión lo anterior con el fin de asegurar que la resina ha 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.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.3.1. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Los materiales se seleccionan para diversas aplicaciones adecuando las propiedades del material a las condiciones funcionales requeridas por el componente. El primer paso en el proceso de selección requiere que se analice la aplicación para determinar las características más importantes que debe poseer el material⁽⁴⁷⁾.

Existen diversos ensayos que se utilizan para medir como se comporta un material al aplicarle una fuerza. Los resultados de estas pruebas constituyen las propiedades mecánicas del material.

Las propiedades mecánicas de un material se pueden definir como aquellas asociadas a sus reacciones elásticas e inelásticas cuando se les aplica una fuerza. Estas propiedades incluyen entre otras: resistencia a la tensión, resistencia de fluencia, dureza y ductibilidad⁽⁴⁸⁾.

3.3.1.1. DEFORMACIÓN.

Cuando un material esta sujeto a fuerzas como las que normalmente imponen cargas de servicio, sus átomos se pueden desplazar de sus posiciones de equilibrio. El desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio constituyen una deformación.

Deformación Elástica. La deformación se llama elástica si los átomos pueden recuperar sus posiciones de equilibrio cuando se retiran las cargas impuestas. Entonces, la deformación elástica es recuperable e indica la elasticidad relativa de un material. Por ejemplo se puede estirar mucho una banda de hule, pero cuando se suelta, regresa a sus dimensiones originales. Una forma un poco diferente de establecer este concepto de elasticidad es decir que es la propiedad que permite al material adoptar de nuevo su forma y dimensiones originales, después que se retira la fuerza de deformación.

Deformación Plástica. Por otra parte, si un material sufre deformación que exceda la capacidad elástica (límite elástico), cuando se retira la carga los átomos ya no regresan a sus posiciones de equilibrio, la deformación es permanente y se llama deformación plástica.

La deformación plástica no se recupera y deja a los átomos desplazados de sus posiciones originales cuando se retira la fuerza.

3.3.1.2. ESFUERZO.

El esfuerzo es el resultado interno que exhibe un material cuando se le imponen fuerzas.

Ley de Hooke. El límite elástico de un material es el esfuerzo más alto que se le puede producir sin que experimente ninguna deformación plástica (permanente).

En la mayor parte de los materiales el esfuerzo es proporcional a la deformación, para valores abajo del límite elástico, como sigue:

$$\sigma = E \epsilon \quad (1)$$

donde σ = esfuerzo y ϵ = deformación.

Se conoce a esta relación como Ley de Hooke y la constante de proporcionalidad (E) es el módulo de elasticidad o módulo de Young.

Módulo Elástico. Es una medida de la rigidez. Análizando la ecuación (1) encontramos que para un esfuerzo dado, los valores más grandes de E producen deformaciones elásticas menores, lo que significa que mientras más alto es el módulo elástico, la respuesta del material a un esfuerzo particular es menor⁽⁴⁸⁾.

3.3.1.3. ESFUERZO DE FLUENCIA.

El esfuerzo de fluencia es aquel en el cual el deslizamiento se hace notorio e importante. Si se diseña un componente que deba soportar una fuerza durante su uso, debe asegurarse que no se deforme plásticamente. Por ejemplo, el cigüeñal de un motor de automóvil no funcionará adecuadamente cuando se deforme más allá de lo especificado.

Por esto debe seleccionarse un material que tenga un alto punto de fluencia⁽⁴⁷⁾.

3.3.2. ENSAYO DE TENSIÓN.

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza tensora. Un dispositivo se muestra en la figura 3.3.2.1. La probeta se fija en la máquina y se le aplica una fuerza F , llamada carga. Un deformímetro o extensómetro se usa para medir el alargamiento de la probeta cuando se aplica la fuerza⁽⁴⁸⁾.

La prueba de tensión es quizá la más útil de todas las pruebas empleadas para determinar las propiedades mecánicas de un material.

En ella la muestra se estira a una velocidad de deformación constante, midiéndose como una variable dependiente, la carga necesaria para producir cierta elongación⁽⁴⁹⁾.

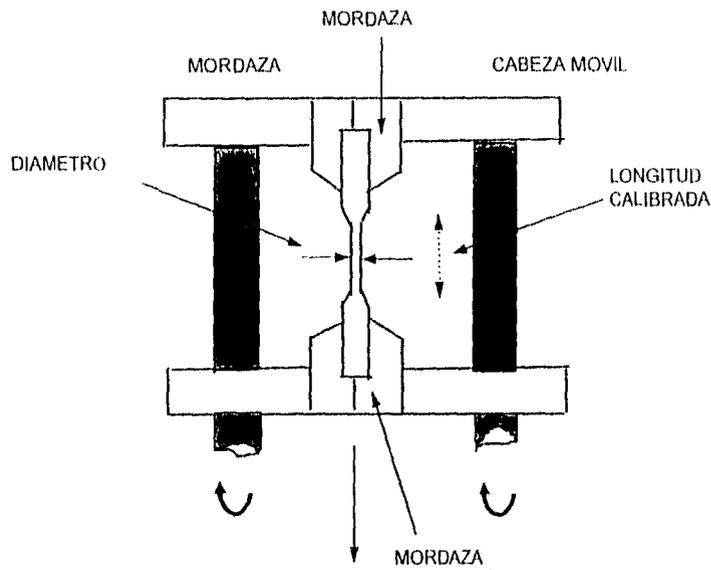


Figura 3.3.2.1 Mecanismo de la prueba de tensión.

Una vez que la muestra ha sido sometida a la prueba, el equipo nos proporciona, como resultado de la misma, una gráfica de carga aplicada contra elongación producida. Los puntos de esta gráfica son convertidos a esfuerzo y deformación mediante las siguientes relaciones:

El esfuerzo ingenieril σ_n , se define como la razón de la carga aplicada a la muestra, a F, a la sección original, A_o .

$$\sigma_n = \frac{F}{A_o}$$

La deformación ingenieril, ϵ_n , se define como la razón de cambio en la longitud de la muestra a su magnitud original.

$$\epsilon_n = \frac{(l - l_o)}{l_o}$$

Debido a que A_o y l_o son constantes, la gráfica esfuerzo-deformación resultante será estandarizada, por lo que se pueden comparar diferentes muestras sin importar sus dimensiones.

3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus 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^[60].

Se debe enfocar un haz de electrones sobre un área muy reducida de la muestra (100 °A), 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^[61].

Las partes fracturadas de las muestras de Semi-IPN's se pusieron en una cámara de vacío y una capa delgada de carbón fué depositada dentro de ellos para disminuir los efectos de carga. Las observaciones SEM se llevaron a cabo por un instrumento JEOL 5200, a 25 KV.

3.3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, 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 modernos calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico 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 temperatura aumentando linealmente a una velocidad preestablecida.

El instrumento puede ser utilizado también para medir capacidad calorífica, emisividad térmica y pureza de muestras sólidas. Además, puede utilizarse para facilitar información sobre diagramas de fase y para proporcionar datos cinéticos.

La Calorimetría Diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC por sus siglas en inglés) estriba en que en esta técnica la muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores individualmente. Esto hace posible emplear el principio de "balance nulo" de temperatura. Hay que tener en cuenta que este sistema está dividido en dos bucles distintos, como se muestra en forma esquemática en la figura 3.3.4.1.

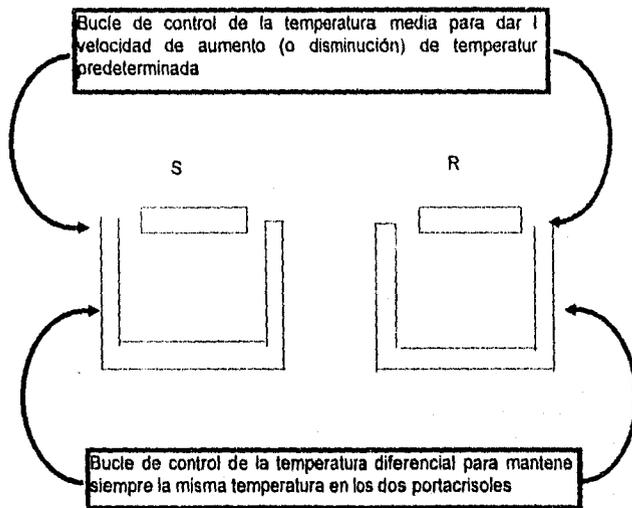


Figura 3.4.4.1. Representación esquemática de los bucles de control del DSC.

Uno de estos bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura T_p de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada, que es registrada. El segundo bucle tiene como función asegurar el que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el principio de "balance nulo" de temperatura. De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal producida, proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dt , es enviada al registrador. En la práctica, el registrador es utilizado también para registrar la temperatura media de la muestra y la de referencia.

La figura 3.3.4.2 nos muestra un termograma ideal que representa el registro del calor diferencial de entrada dH/dt , frente a la temperatura, T (o tiempo t , en el mismo eje de abscisas).

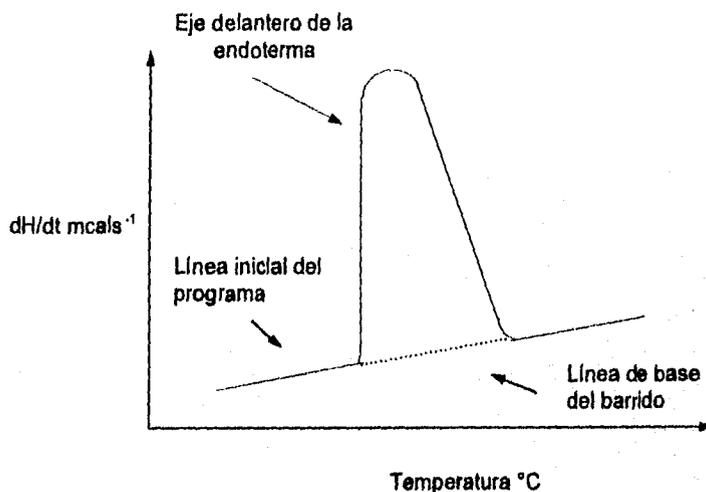


Figura 3.3.4.2 Termograma Ideal.

En esta técnica la masa térmica de los portamuestras de muestra y de referencia es mínima, la resistencia térmica se reduce al mínimo posible y se emplea un "bucle de elevada ganancia" en circuito cerrado, para el control diferencial de potencia. Estas medidas aseguran que la respuesta del sistema sea rápida. Por tanto el suponer que los portamuestras de muestras y de referencia se encuentran a la misma temperatura T_p , es válido. La respuesta del sistema depende de la resistencia térmica entre los portamuestras y su entorno, R (figura 3.3.4.3) pero no se ve afectada por un cambio producido en la muestra.

Asimismo, si la velocidad de barrido es moderada, un pequeño cambio en el peso de muestra en íntimo contacto con el crisol, da lugar a que la resistencia térmica de la muestra y del crisol, R , sea muy pequeña comparada con la resistencia térmica R_0 entre crisol y portamuestras.

Tanto para la caracterización del (bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET)), como para los oligómeros del polietilentereftalato (OPET) se utilizó un aparato Dupont DSC 2100 de una temperatura ambiente a 300 °C en ambos casos. Las condiciones usadas fueron, rango de calentamiento de 10 °C/min y una atmósfera de N_2 .

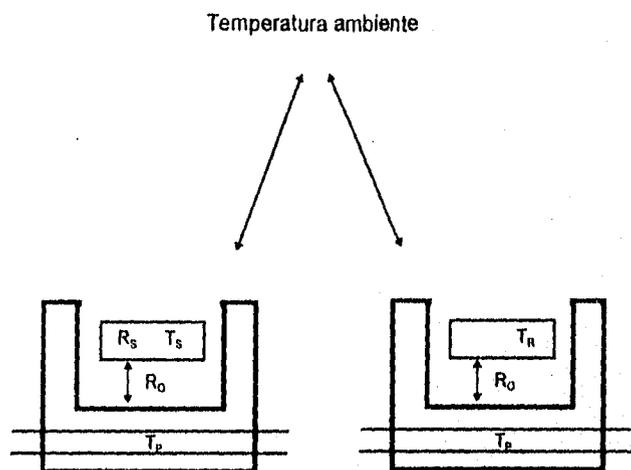


Figura 3. 3. 4. 3. Resistencia térmica en el Sistema (DSC).

3.3.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).

El análisis de este método se apoya en la interacción de la radiación electromagnética infrarroja con la materia. Esta interacción resulta de la absorción de radiación de cierta longitud de onda^[57]. Como es sabido, una molécula no es una estructura rígida, sino que, a temperatura ambiente los átomos que la componen ejecutan constantemente oscilaciones o vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las amplitudes de estas vibraciones son muy pequeñas (0.1 a 0.01 Å) siendo sus frecuencias relativamente elevadas (10^{13} a 10^{14} ciclos por segundo). Estas frecuencias son del mismo orden de la magnitud que las de radiación infrarroja, por lo que cabe esperar una interacción de esta con las vibraciones atómicas de una molécula. En efecto, cuando una molécula recibe radiación infrarroja, las vibraciones moleculares que den lugar a una variación en el momento dipolar de la molécula, absorben por resonancia, toda o parte de la radiación incidente, cuya frecuencia coincide con la de vibración^[58].

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 (Fourier Transform Spectroscopy, FTIR por sus 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 infrarroja, además del diagnóstico estructural, tiene una aplicación práctica muy extensa e importante para la identificación de compuestos, determinación de pureza y análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas⁽⁵⁹⁾.

3.3.6. 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 posible detectarlos por esta técnica^(60, 61). 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.

3.3.6.1. 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^[62].

3.3.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X⁽¹⁾.

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 50000 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 identificados.

Además de identificar los componentes en 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.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS OLIGÓMEROS.

Como ya se mencionó antes los oligómeros del polietilen tereftalato fueron caracterizados por varias técnicas, de las cuales se presentan a continuación los resultados obtenidos.

4.1.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

En la figura 4. 1. 1 se muestra el termograma obtenido usando el aparato Dupont DSC 2100 para la muestra BHET obtenido mediante síntesis en el Tecnológico de Zacatepec^[52]. La prueba se llevo a cabo de temperatura ambiente a 160 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂.

La temperatura de fusión obtenida, 108 °C, concuerda con la reportada en las referencias [18], [53] y [54] para el BHET.

Sample: BHET
Size: 10.4000 mg
Method: ERENDIRA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A:ERENDIRA.600
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 3-Apr-95 10:04

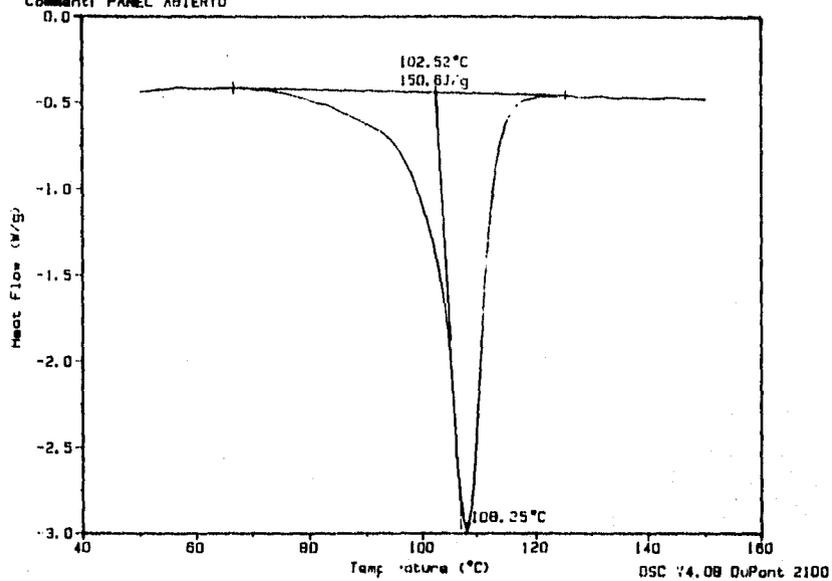


Figura 4.1.1.1. Termograma del BHET.
Primer Calentamiento.

A la muestra ya analizada se le realizó un segundo calentamiento usando los mismos parámetros, (figura 4.1.1.2.), encontrándose que la temperatura de fusión del oligómero se había incrementado a 231 °C; esta temperatura corresponde al punto de fusión del dímero cíclico (C₂₀O₈H₁₆)^[56] o al trímero alicíclico (C₃₂O₁₄H₃₀)^[56] del PET, comprobándose con esto que el continuo calentamiento del BHET, conduce al incremento del peso molecular debido a la policondensación del mismo^[54, 57], tal como era de esperarse, de acuerdo con su alta reactividad.

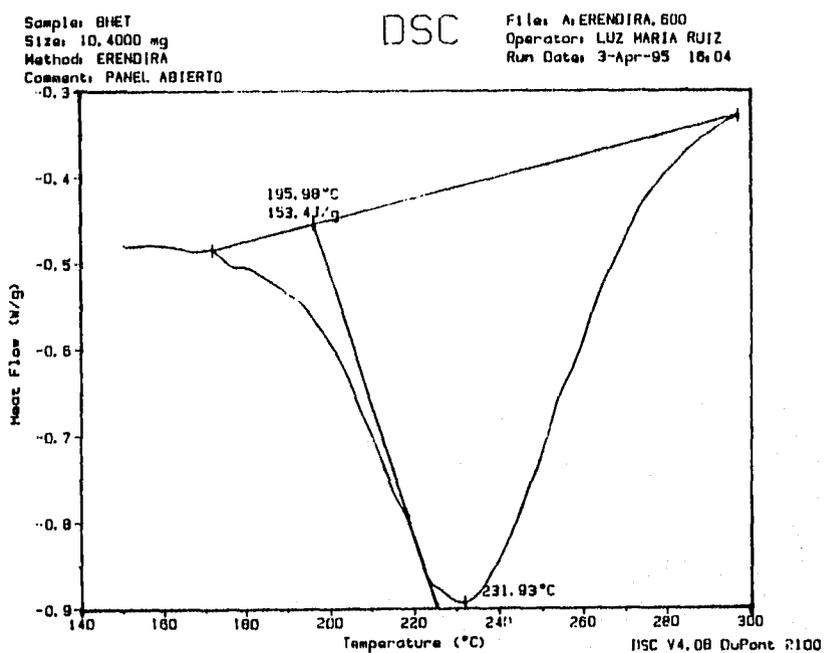


Figura 4.1.1.2. Termograma del BHET.
Segundo Calentamiento.

4.1.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN¹H y RMN¹³C).

Los espectros de RMN¹H (figura 4.1.2.1) y RMN¹³C (figura 4.1.2.4) fueron obtenidos en un equipo Varian modelo Gemini 200 Mhz usando como disolvente Cloroforno deuterado (CDCl₃) y Tetrametil silano (TMS) como referencia.

Haciendo análisis de campo bajo a campo alto del espectro de RMN¹H, podemos observar a 8.0409 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 4.775 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 4.3368, 4.3130 y 4.2876 ppm. (C) corresponden al Metileno unido al grupo Carbonilo, y el segundo triplete 3.7967, 3.7712 y 3.7474 ppm. (D) corresponden 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 OH (figura 4.1.2.2).

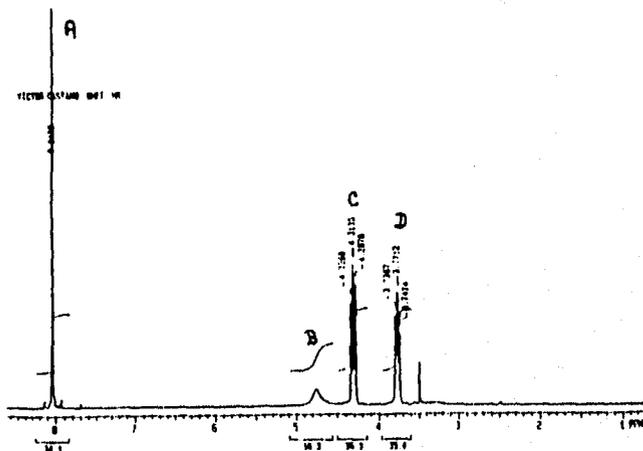


Figura 4.1.2.1. Espectro RMN¹H del BHET.

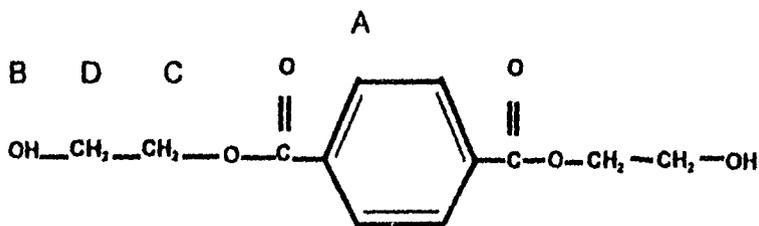


Figura 4.1.2.2. Esquema del BHET.

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 165.170 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 133.598 ppm. (2) correspondiente al carbono carbonilo del anillo bencénico.

La tercera señal corresponde a los carbonos restantes del anillo (-CH=) que se encuentra a 129.115 ppm. (3) . En cuarto lugar se presenta una señal triple 77.6489, 77.0105 y 76.221 (4) correspondiente al CDCl₃ usado como disolvente. Posteriormente aparecen dos señales a 66.5837 ppm. (5) y 59.3544 ppm. (6) pertenecientes a los carbonos de los grupos Metileno, en primer lugar tenemos al Metileno unido al OH (figura 4.1.2.3).

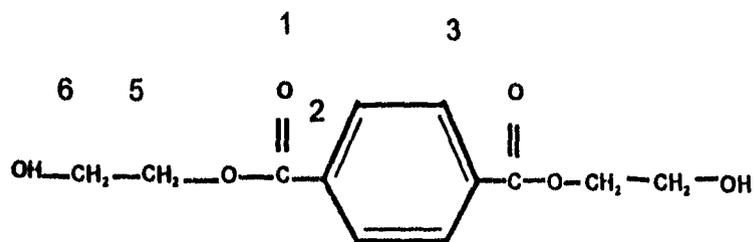


Figura 4.1.2.3. Esquema del BHET.

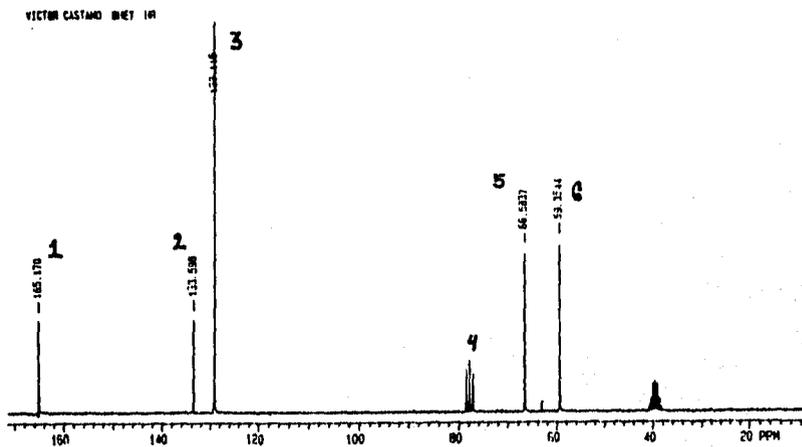


Figura 4.1.2.4. Espectro RMN^{13}C del BHET.

4.1.3. ESPECTROSCOPÍA DE INFRAROJO (FTIR).

Por otro lado, el estudio cristalográfico fué completado por un análisis de FTIR de la muestra. La figura 4.1.3.1. muestra un espectro FTIR de el OPET.

El espectro de infrarrojo fue obtenido en un equipo Nicolet Raman 910 en un intervalo 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 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 intervalo 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 4.1.3.1. 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 de $-(\text{CH}_2)-$, 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 3082 cm^{-1} (F) corresponden a la señal del movimiento del CH en el anillo aromático. Finalmente las bandas mas importantes 1704 (G) y 1671 cm^{-1} (H). 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.

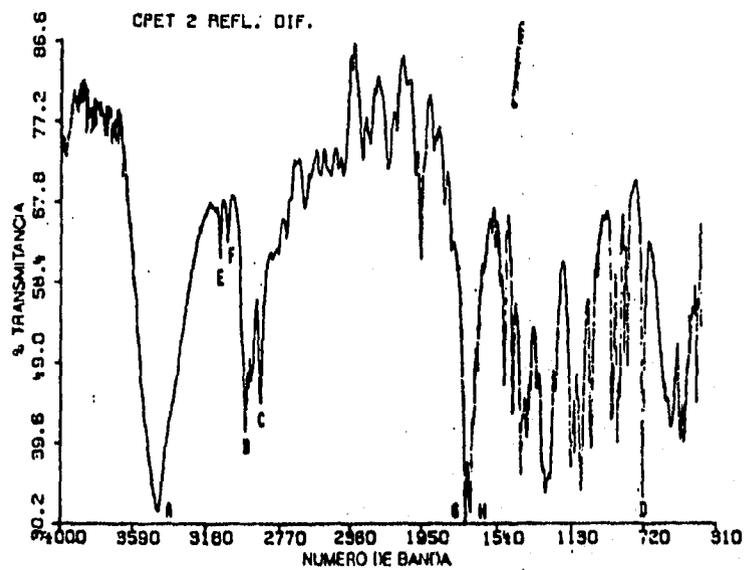


Figura 4.1.3.1. Espectro FTIR del OPET.

4.1.4. 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 intervalo de 0 a 70 grados y todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

La figura 4.1.4.1 muestra el difractograma de rayos X del BHET cristalizado en el laboratorio, y los ángulos de difracción (2θ) y las distancias (d), junto con las intensidades relativas son mostradas en la tabla 4.1.4.1. 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 dificultad radica en identificar la estructura de los cristales obtenidos. Se encontraron trabajos^[15, 19] en los que se reporta que los derivados del ácido tereftálico, con la fórmula general bis- β -hidroxietil tereftalato presentan polimorfismo. Acorde con dichos trabajos se han encontrado cuatro estructuras distintas, las cuales han sido nombradas como α , β , τ , 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 (tabla 4.1.4.1 y figura 4.1.4.1) con los trabajos previos, condujo a la conclusión de que, los cristales obtenidos son únicamente de la forma α , la cual se muestra en el diagrama de la figura 4.1.4.2. Dicha forma presenta una estructura cristalina monoclnica y crece en forma de cristales alargados, que puede alcanzar un gran tamaño.

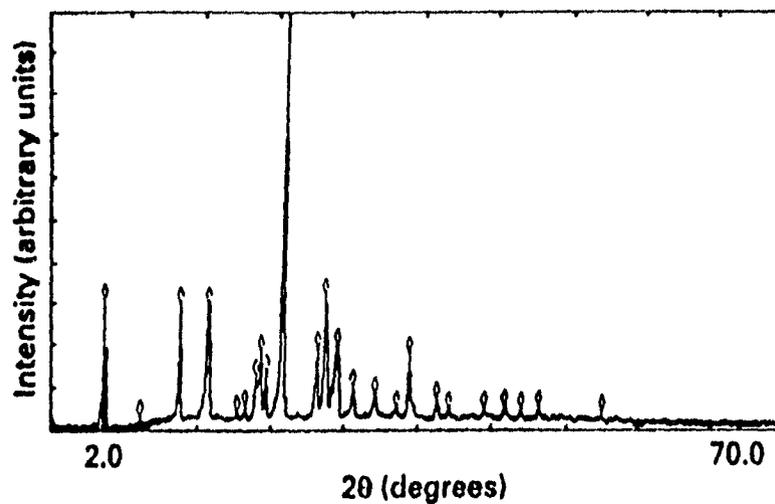


Figura 4.1.4.1. Difractograma de rayos X del BHET.

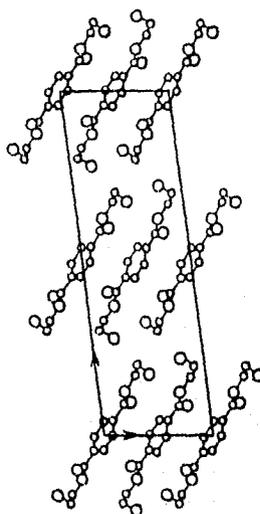


Figura 4.1.4.2. Estructura del bis(2-hidroxiethyl) tereftalato de la forma α la más estable.

ESTA FESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Resultados de Difractometría de rayos X.

2 θ (°)	d (Å)	INTENSIDAD RELATIVA
23.384	3.8019	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	3.1408	20.11
26.530	3.3577	19.23
21.244	4.1797	18.99
35.193	2.5486	17.56
21.900	4.0506	13.69
20.895	4.2488	12.91
30.041	2.9720	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
19.187	4.6230	3.940
53.02	1.7259	3.440
10.477	8.4388	2.620

Tabla 4.1.4.1.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS.

4.2.1. ENSAYO DE TENSIÓN E IMPACTO.

Para el ensayo de tensión se utilizó la maquina universal de pruebas mecánicas marca Adamel Lhomargy Modelo DY.22. Este aparato mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza, ya sea tensión o compresión. La máquina universal de pruebas mecánicas proporciona como resultados de la prueba de tensión, gráficas de carga aplicada contra elongación producida; las cuales deben transformarse en gráficas de esfuerzo contra deformación.

Para probetas de resina epóxica con diferentes concentraciones de OPET (pura, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 10.0 % en peso) elaboradas de acuerdo a la norma ASTM D 1708, fueron probadas en la maquina descrita anteriormente y como se puede observar en la figura 4. 2. 1 (gráfica esfuerzo vs concentración y elongación vs concentración) al ir aumentando la concentración de OPET la tensión es menor lo cual hace que las mezclas sean mas flexibles, el cambio mas notorio lo encontramos a una concentración de 4%, la cual representa un mínimo, a concentraciones mayores a esta la tensión va aumentando hasta que su comportamiento se hace constante (concentraciones mayores a 10%). Este cambio en tendencia puede explicarse mediante una separación de fases, ya que a concentraciones mayores a 6% de OPET se observó en las fotografías de microscopía electrónica de barrido, la aparición de cristales de BHET. Estos cristales en forma alargada, hacen la función de fibras reforzantes, aumentando la resistencia a la tensión de las mezclas.

PROPIEDADES MECÁNICAS RESINA EPÓXICA MODIFICADA CON BHET

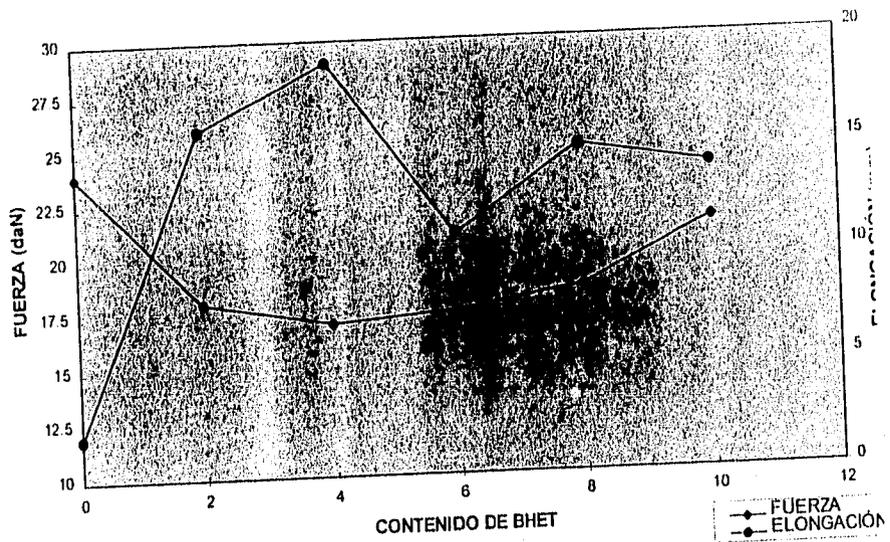


Figura 4.2.1. Gráfica esfuerzo vs concentración y elongación vs concentración.

4.2.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

A las mezclas preparadas de resina epóxica-oligómeros además de los ensayos mecánicos se les practicó un análisis térmico, usando el equipo Dupont DSC 2100. Los siguientes termogramas (figura 4.2.2.2 a la 4.2.2.6) muestran el comportamiento térmico (DSC) de las mezclas en un intervalo de temperaturas que abarcan desde la temperatura ambiente hasta 300 °C, en una atmósfera de N₂ y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Como se puede ver en los termogramas de las mezclas solo se observa la T_g de la mezcla a la concentración correspondiente de oligómero. Esto se indica en forma de lista en la tabla 4.2.2.1. Los datos fueron extraídos de los termogramas, encontrando el punto intermedio de la curva en el cambio de Cp.

CONCENTRACION DE OPET (%)	T _g (°C)
0	38
2	36
4	31
6	37
8	37
10	38

Tabla 4.2.2.1.

En la tabla anterior se puede observar que este sistema presenta diferentes valores de temperatura de transición vítrea (T_g), manteniéndose el valor de la T_g de la resina pura (38 °C) del 6% de concentración de OPET. De acuerdo con las teorías de miscibilidad de T_g de la mezcla puede predecirse usando la ecuación de Fox^[58].

En la figura 4.2.2.1 se presenta la relación entre la T_g experimental y la T_g calculada a partir de la ecuación de Fox para las mezclas de RE/OPET. A concentraciones arriba de 6%, la T_g de la mezcla vuelve a ser igual a la de la resina pura, determinándose que para concentraciones arriba de ese valor no existe miscibilidad entre los dos componentes, correlacionando perfectamente con los resultados de pruebas mecánicas y de microscopía electrónica (próximo inciso).

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA vs
CONCENTRACIÓN DE OPET

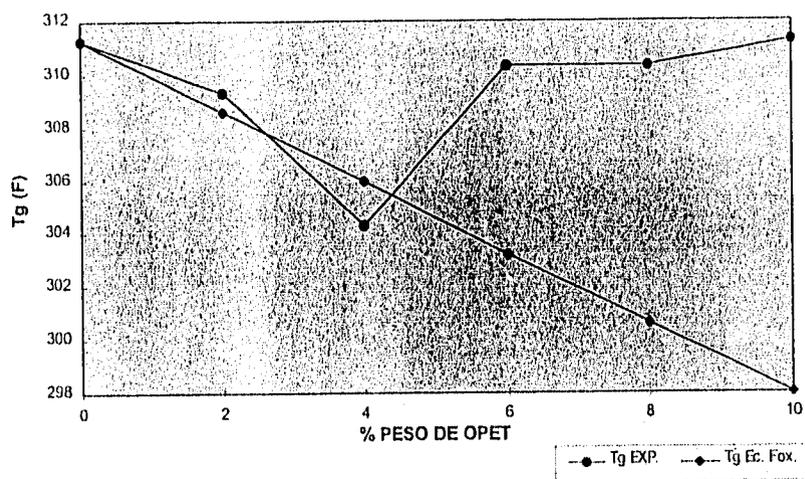


Figura 4.2.2.1. Relación de la temperatura de transición vítrea experimental y la calculada por la ecuación de Fox.

Sample: RESINA PET 0X
Size: 18.1000 mg
Method: ERENDIRA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A:ERENDIRA.603
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 3-Apr-95 20:03

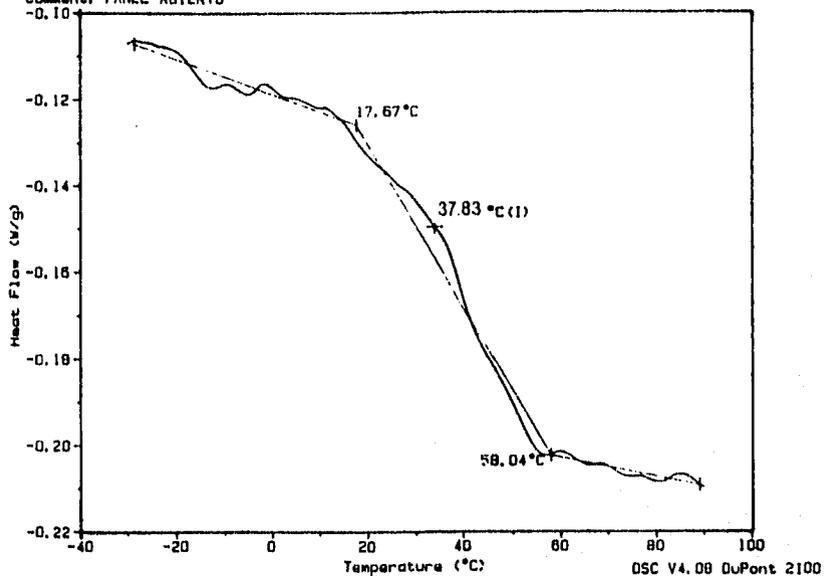


Figura 4.2.2.2. Termograma del OPET al 0%.

Sample: RESINA PET 2X
Size: 17.0000 mg
Method: ERENDIRA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A: ERENDIRA.605
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 3-Apr-95 21:08

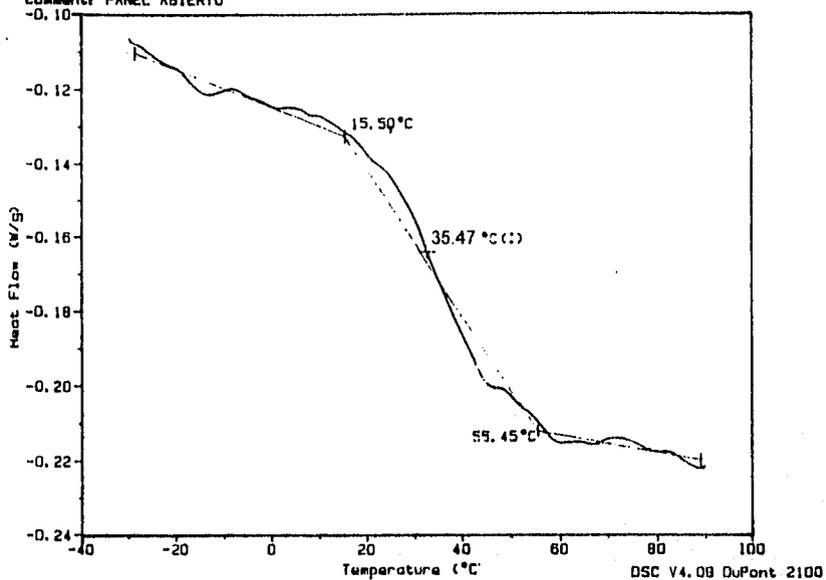


Figura 4.2.2.3. Termograma del OPET al 2%.

Sample: RESINA PET 4X
Size: 17.1000 mg
Method: ERENDIRA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A:ERENDIRA.607
Operator: LUZ MARIA RUJIZ
Run Date: 3-Apr-95 22:08

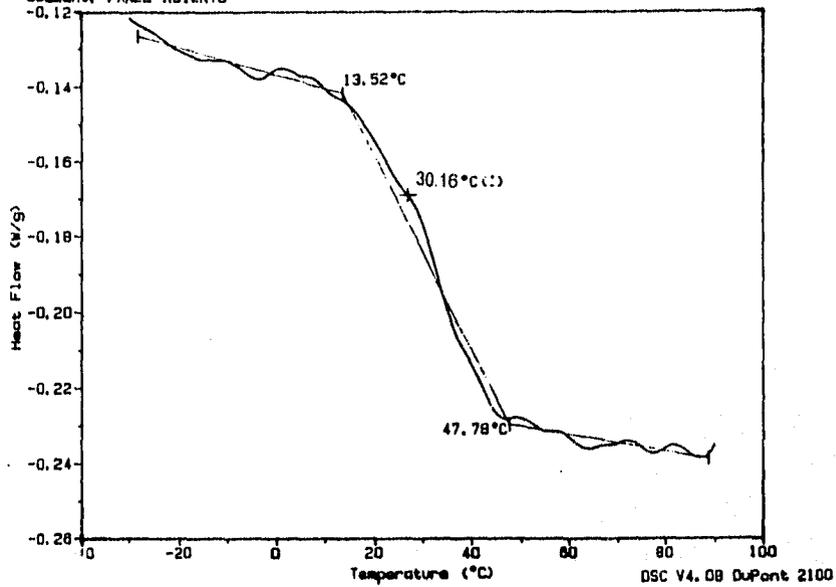


Figura 4.2.2.4. Termograma del OPET al 4%.

Sample: RESINA PET 8X
Size: 15.0000 mg
Method: ERENDIRA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A:ERENDIRA.809
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 4-Apr-85 17:58

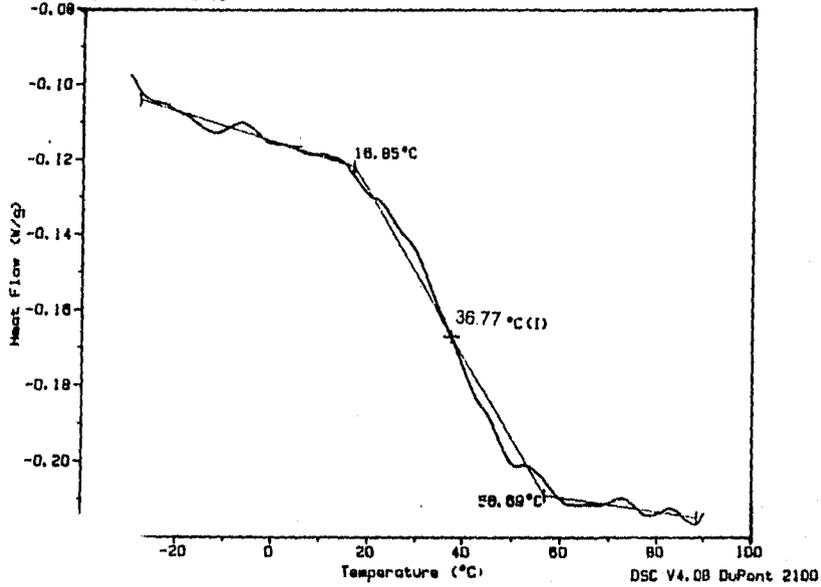


Figura 4.2.2.5. Termograma del OPET al 6%.

Sample: RESINA PET 8%
Size: 16.7000 mg
Method: ERENDIRA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A1ERENDIRA.811
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 4-Apr-95 10:05

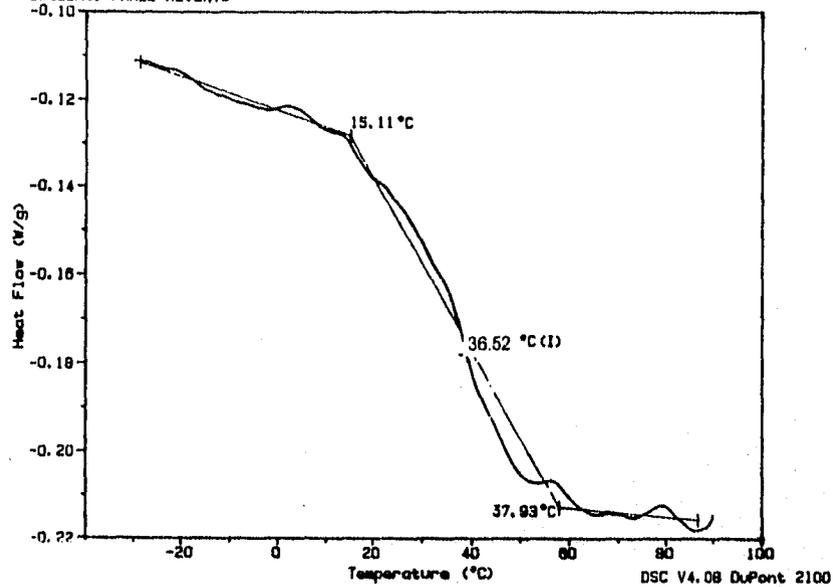


Figura 4.2.2.6. Termograma del OPET al 8%.

4.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

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.

La figura 4.2.3.1 muestra la superficie fracturada de probetas elaboradas con resina epóxica pura, preparada sin aditivos, es decir, sin oligómero. Ahora bien, las figuras 4.2.3.2 y 4.2.3.3 corresponden a concentraciones de OPET de 2 y 4 % en peso respectivamente, en estas muestras con poco contenido de oligómero lo que se puede observar es una microestructura altamente homogénea, es decir presenta una sola fase. Al ir incrementando el contenido de OPET, la separación de fases llega a ser más clara como puede observarse en la figura 4.2.3.4, la cual corresponde a una concentración del 6% de OPET, como se advirtió desde las pruebas mecánicas.

Al ir aumentando la concentración de OPET, el tamaño de los cristales es más notorio, actuando como refuerzos, figuras 4.2.3.5 y 4.2.3.6 que corresponden a concentraciones de OPET de 8 y 10 % en peso respectivamente.

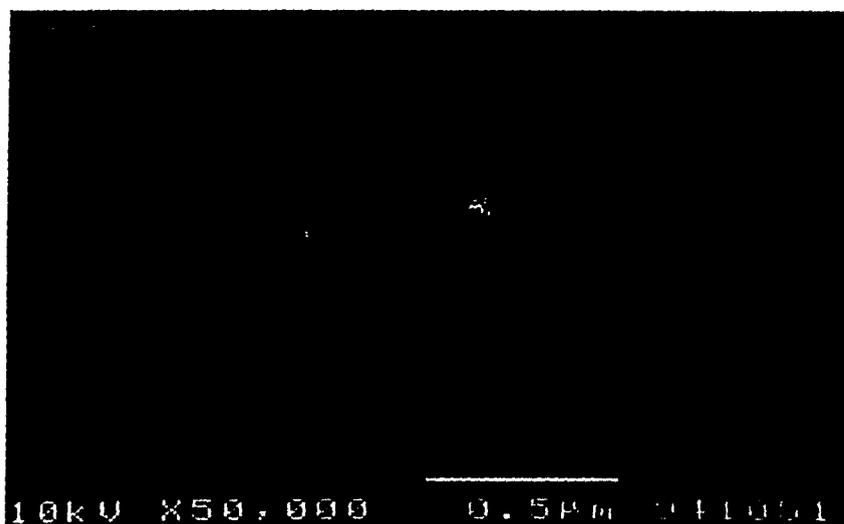


Figura 4.2.3.1. Micrografía de la Resina Epóxica pura a 50000 ampliaciones.

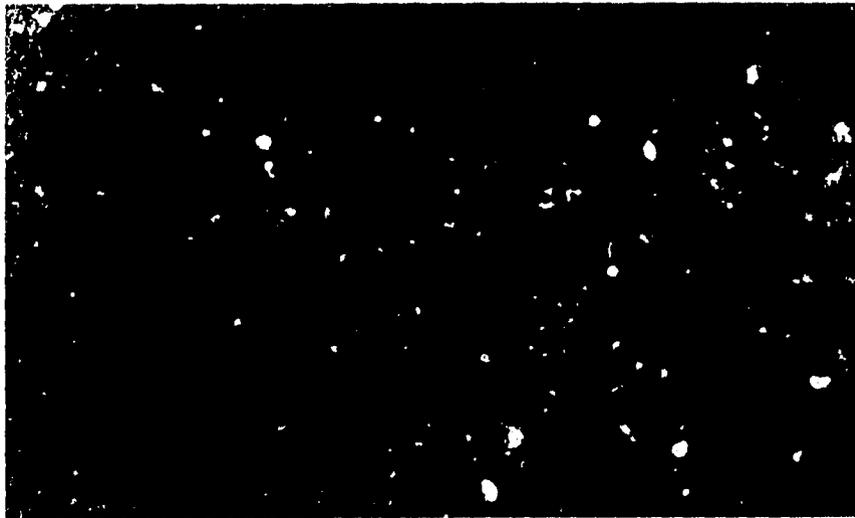


Figura 4.2.3.2. Micrografía al 2% de OPET a 2000 amplificaciones se tiene una microestructura altamente homogénea.

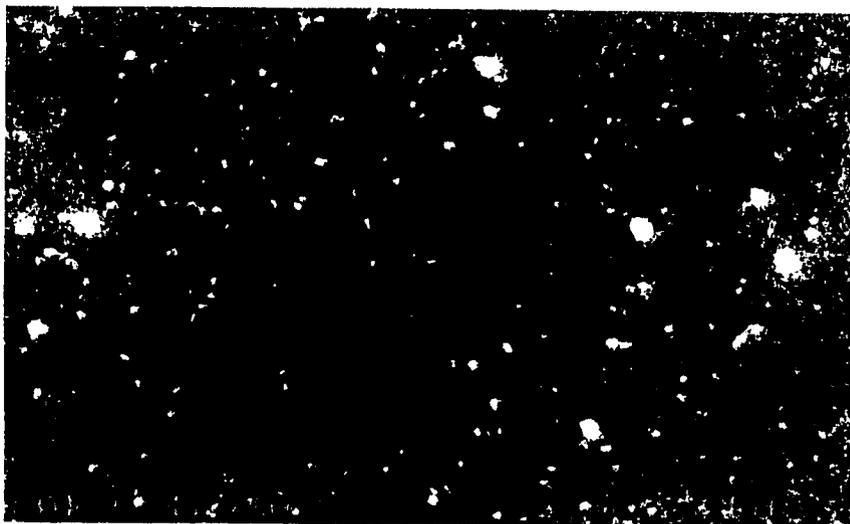


Figura 4.2.3.3. Micrografia al 4% de OPET a 2000
amplificaciones se presenta una sola fase.

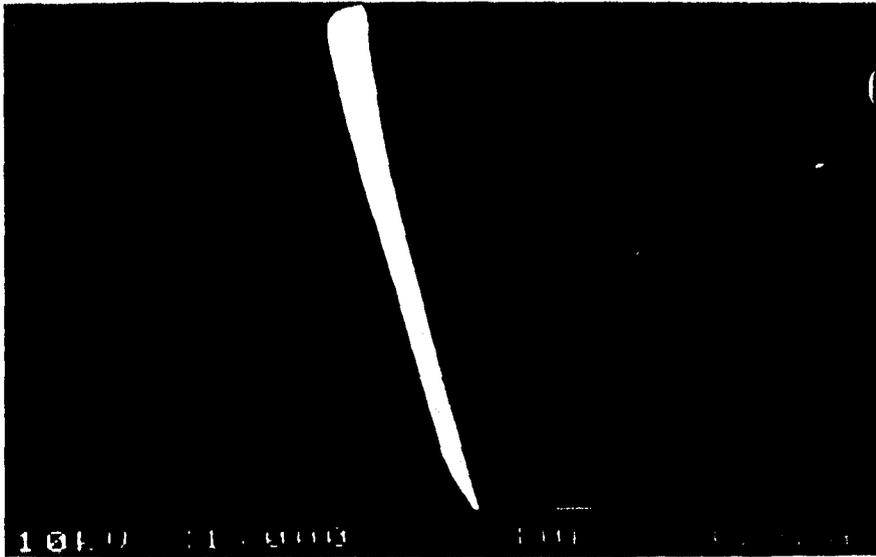


Figura 4.2.3.4. Micrografia al 6% de OPET a 1000 ampliaciones la presencia de cristales empieza a ser notoria.



Figura 4.2.3.5. Micrografía al 8% de OPET a 2000 ampliaciones la cantidad de cristales ha incrementado notablemente.



Figura 4.2.3.6. Micrografía al 10% de OPET a 2000
amplificaciones el tamaño de los cristales es mas notorio.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

Las mezclas preparadas con los oligómeros del PET y la resina epóxica arrojan resultados interesantes. De los ensayos mecánicos, podemos decir que la resistencia a la tensión de las mezclas resina epóxica-oligómeros es menor que la resistencia a la tensión de la resina epóxica pura cuando la concentración de oligómeros en la mezcla es baja. Existe un valor mínimo cuando el porcentaje en peso de oligómeros en la mezcla es del 4%, a medida que aumenta el porcentaje en peso de oligómeros la resistencia a la tensión aumenta hasta que su comportamiento se hace constante (concentraciones mayores al 10%). Sin embargo el porcentaje de deformación aumenta cuando el porcentaje en peso aumenta, llegando a un valor máximo en 4% en peso y luego disminuye.

El decremento en la resistencia a la tensión se debe a que los desechos (OPET) están actuando como plastificantes abajo de 4%, formando una sola fase tal como se observó por microcopia electrónica de barrido y corroborado por calorimetría diferencial de barrido.

Arriba de esa concentración, se presenta una separación de fases, donde los oligómeros se separan en forma de cristales alargados, reforzando la matriz. Es por eso que la resistencia a la tensión de la mezcla aumenta a partir de 6%.

El comportamiento de la Tg de la mezcla esta acorde a lo que la teoría de mezclas predice. Para una mezcla compatible, la Tg de la mezcla varía, lo que fue observado en la evaluación térmica de ellas. Por que abajo de 4% (miscibilidad completa) la Tg de la mezcla varía acorde a la ecuación de Fox. Una vez que existe separación de fases ($\geq 6\%$) la Tg de la mezcla permanece constante, acorde a la teoría.

Considerando también los resultados obtenidos en la microscopía electrónica de barrido (SEM), podemos decir que las mezclas con poco contenido de oligómero (2 Y 4 %) son homogéneas (presentan una sola fase) y presentan ciertos aglomerados (grumos) que son posiblemente zonas dentro del material donde se presentan incipiente separación de fases entre la resina epóxica y los oligómeros, mientras que al incrementar el contenido de oligómero se presenta una separación de fases que se confirma con la aparición de cristales de BHET, como se puede observar en las micrografías de las muestras (6, 8 Y 10 %).

En general, el material compuesto resina epóxica-oligómeros de PET presentan mejoras en sus propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y tenacidad) con respecto a la resina pura a ciertas concentraciones de oligómeros.

Nuevas semi-IPN's han sido producidas mezclando resina epóxica con diferentes cantidades de OPET. Los resultados muestran, la posibilidad de producir materiales con un comportamiento controlado en la separación de fases y propiedades mecánicas, a través de su composición y tratamiento térmico. La capacidad de producir nuevos materiales con mejor flexibilidad en una forma conciente ecológica. Desde que el OPET fue obtenido de los residuos de la polimerización del PET.

Este trabajo que consistió básicamente en la utilización de los lodos de desecho de la polimerización del PET y en la preparación de las diferentes mezclas puede conducir a investigaciones más a fondo de la utilización de los oligómeros para aplicaciones específicas, considerando que los oligómeros son desechos de las polimerizaciones industriales y pueden ser aprovechados.

ANEXO I
TERMINOLOGIAS ESPECIFICAS.

Dado que a lo largo de este trabajo se manejarán vocablos específicos en el trato de los polímeros, es necesario proporcionar la definición de algunos términos para establecer las diferencias fundamentales en cada tipo de macromolécula de acuerdo a su aplicación.

Polímero (compuesto de varias partes). Cuerpo cuyas moléculas son de tamaño gigante y se forman mediante la unión de muchas moléculas relativamente sencillas (monómeros) en forma tal que aparezca una estructura repetida. Los polímeros son comunes en la naturaleza (celulosa, almidón, caucho). Muchos se fabrican hoy sintéticamente y se clasifican según su aplicación; los hay elásticos, como cauchos sintéticos; solubles en vehículos apropiados, que se pueden estirar para hacer fibras textiles (nylón, orlón, dacrón, etc); y otros plásticos que se usan para fabricar objetos diversos.

Plásticos. Compuestos macromoleculares que se obtienen a partir de la transformación de sustancias naturales o por síntesis de sustancias Químicas Orgánicas, que contienen hasta 700 unidades -C-C- y su resistencia y dureza dependen del largo y forma de la cadena y pueden ser termofijos ó termoplásticos.

Plástico de Ingeniería. Puede definirse de acuerdo a la Asociación Standard of Materials International (ASM), como una resina polimérica orgánica sintética de heterocadena carbonada que se forma através de un portador de carga. Son materiales plásticos hechos artificialmente a partir de un polímero, el cuál puede contener varios aditivos que lo hace mejor que otro sin aditivos y se consideran diferentes a los materiales cerámicos y metálicos.

Fibras. Son conglomerados de filamentos que pueden ser de origen animal, vegetal, mineral ó sintético. Se caracterizan por tener una estructura molecular lineal y requieren de fuerzas de atracción para tener tal estructura. Tiene menor extensibilidad que los elastómeros.

Elastómeros. Son compuestos poliméricos que se caracterizan por su extensibilidad, elasticidad y tenacidad, son productos de mezclas de caucho natural y sintético.

Adhesivos. Son soluciones, emulsiones, geles blandos ó sólidos que se pueden aplicar en capas delgadas y que se caracterizan por mantener unidos dos materiales que tienen cierta adherencia; pueden o no reblandecerse en presencia de calor.

Recubrimiento o Pintura. Capa protectora de estructura molecular compleja que se compone principalmente de aglutinante, diluyente y pigmentos. Es necesario que el recubrimiento y el material protegido tengan propiedades físicas afines logrando su adherencia por rugosidad, vía mecánica ó física, un ejemplo son los recubrimientos vinílicos y epóxicos; los vinílicos secan por sí solos y los epóxicos requieren de sales metálicas como catalizador para secar, sin embargo, existen otros tipos de pinturas con características diferentes.

Polímeros Inorgánicos. Son macromoléculas formadas por elementos diferentes al carbono y pueden ser naturales y sintéticos, entre los naturales se tienen: arcillas, arenas, vidrio, cemento, barro, ladrillo, adobe, cerámica, etc.

Polímeros Inorgánicos Sintéticos. Son los que contienen en su estructura elementos como el N, P, As, Sb, Bi, Si, además del carbono como los polifosfazenos, polisilanos, policarbosilanos, silicones, polisulfuros.

Polímeros Orgánicos. Son macromoléculas constituidas por carbono formando cadenas carbonadas ó bien heterocarbonadas. Como los polímeros inorgánicos, también los orgánicos se dividen en naturales y sintéticos. Como naturales se consideran a los polisacáridos, proteínas y poliisopreno. Dentro de la clasificación de sintéticos se encuentran los adhesivos, fibras, pinturas, plásticos y hules sintéticos.

Polímero Sintético. Es el producto de la polimerización y de monómeros sintéticos que pueden ser de una misma estructura y se denominan homopolímeros o bien de la polimerización de monómeros diferentes y en este caso se denominan copolímeros.

Polímero Artificial. Es el producto de la polimerización de monómeros sintéticos y naturales.

Polímero Termofijo. Material que es estable a la acción del calor o presión una vez que ha sido transformado, y no puede ser reprocesado.

Polímero Termoplástico. Material que se reblandece o se funde por la acción del calor y puede moldearse.

Polímero con Cadena Carbonada. Son macromoléculas formadas fundamentalmente por enlaces carbono-carbono.

Polímero con Heterocadena. Son macromoléculas que en su estructura fundamental intervienen otros elementos, además del carbono.

Polímero lineal. Macromolécula de cadena recta sin ramificaciones o entrecruzamientos.

Polímero Ramificado. Polímero con cadenas laterales.

Polímero en Escalera. Son polímeros que presentan un arreglo estructural similar a un peldaño de escalera alternando enlaces dobles y sencillos.

Polímero en Bloque. Son macromoléculas de cadena lineal constituida por monómeros diferentes que se polimerizan en grupos de tres o más monómeros y posteriormente se copolimerizan.

Polímero Viviente. Es una macromolécula formada generalmente por vía iónica que puede ser inhibida y posteriormente puede nuevamente continuar su polimerización.

Copolímero. Es un sistema polimérico que contiene dos o más unidades monoméricas. Pueden ser alternados, en bloque, al azar e injerto.

Homopolímero. Polímero que está constituido por una sola especie monomérica.

Oligómero. Polímeros de bajo peso molecular.

Prepolímero. Polímero de bajo peso molecular que es capaz de seguirse polimerizando.

Polímero Injertado. Es en realidad un copolímero en el cual ambos lados de la cadena de un polímero reaccionan con un agente alquilante para formar un ión que posteriormente reacciona con otro monómero diferente produciendo un injerto.

Polímero Isotáctico. Macromolécula que tiene un cierto arreglo espacial que coloca a los grupos $-CH_3$ ó de otro tipo en un mismo lado a lo largo de la cadena.

Polímero Sindiotáctico. Macromolécula que tiene un cierto arreglo espacial que coloca los grupos $-CH_3$ ó de otro tipo en forma irregular a lo largo de la cadena.

Iniciador. Sustancia que inicia la reacción de polimerización, algunas veces se emplean como tales ciertos tipos de monómeros y resinas de vida prolongada.

Estabilizador. Es un componente que se emplea en la formulación de algunos polímeros para mantener las propiedades físicas y químicas del material formulado.

Entrecruzamiento. Enlaces químicos entre cadenas de un polímero.

Polimería. Calidad del polímero.

Poliadición. Proceso de polimerización por reacción de enlaces dobles sin formación de subproductos.

Copolimerización. Proceso de polimerización para hacer reaccionar dos monómeros diferentes.

Telómero. Es un polímero compuesto de moléculas con grupos terminales incapaces de reaccionar con monómeros adicionales bajo las condiciones de la síntesis, para formar grandes moléculas poliméricas del mismo tipo químico.

Plástificación. Incorporación de plastificante a alguna materia. Revestimiento que se efectúa proyectando plásticos fundidos por medio de la pistola de aire comprimido.

Plastificante. Que plastifica. Producto que se agrega a una materia para aumentar su plasticidad, se tienen por ejemplo, la tierra de infusorios, los adipatos, ftalatos y los derivados sulfatados o sulfonados agregados al hormigón, los mercaptanos con que se plastifica el caucho, los ésteres y los hidrocarburos terpénicos que se añaden a las pinturas, la nitroglicerina con que se aglomeran los componentes de propérgoles sólidos, etc.

Plastómero. Materia plástica cuyas deformaciones elásticas dejan una deformación permanente que desaparece mediante un calentamiento apropiado.

Plastificador. Sustancia que se agrega a un plástico o resina para hacerlos maleables y fáciles de trabajar; como el alcanfor, que convierte la piroxilina en celuloide, termoplástico susceptible de ser moldeado.

Composite. Con este término se conoce a los materiales formados por el alineamiento extremadamente fuerte y rígido de fibras continuas en una matriz de resina polimérica o aglutinante de resina, que origina un material de excepcionales propiedades mecánicas. Las fibras que se emplean para llevar a cabo estas combinaciones son, en orden cronológico de desarrollo, filamentos de azufre, vidrio, boro, o filamentos de tungsteno, grafito o carbón y kevlar (poliamida aromática o aramid).

Resina. Este término se menciona en la industria indistintamente para referirse a los plásticos, sin embargo su significado correcto es el que corresponde a nombrar al producto resultante de una polimerización, es decir, al plástico antes de ser transformado.

Curado. Es el cambio irreversible a elevada temperatura de las propiedades de una resina termoestable por reacción química, es decir, por condensación adición y apertura de anillo. Puede completarse por los llamados agentes de curado con ó sin calor.

Reforzamiento de Plásticos. Es la introducción de un material inerte al plástico para mejorar su dureza, rigidez y resistencia al impacto.

Probeta. Es una placa moldeada por inyección y compresión, que deberá ser previamente estandarizada de acuerdo a las normas de acondicionamiento de plásticos que marca la ASTM D618. Aun, cuando su tamaño y forma pueden variar, el espesor típico es de 1/8 pulgadas (32 mm). Se emplea para la determinación de diferentes pruebas fisicoquímicas.

Catalizador. Una sustancia que marcadamente da mayor rapidez al tiempo de cura de un adhesivo, al agregársele a éste en pequeñas cantidades si se les compara con las cantidades de los reactivos primarios.

Contenido de Sólidos. El porcentaje, por peso, de las materias no volátiles de un adhesivo. Nota: el porcentaje real de la materia no volátil de un adhesivo variará considerablemente según el procedimiento analítico que se use. Debe emplearse un método de prueba estandarizado para poder obtener resultados consistentes.

Diluyente. Un ingrediente, que normalmente se le agrega a un adhesivo para reducir la concentración de los materiales ligantes.

Endurecedor. Una sustancia o mezclas de sustancias que se le agregan al adhesivo para promover o controlar la reacción de curado tomando parte en ella. También se usa este término para designar una sustancia que se agrega para controlar el grado de dureza de la película curada.

Inhibidor. Una sustancia que hace más lenta una reacción química. Algunas veces se usan los inhibidores en ciertos tipos de adhesivos para prolongar su vida en el almacenaje o en el trabajo.

Modificador. Cualquier ingrediente químico inerte que se agrega a la formulación de un adhesivo que cambia sus propiedades.

REFERENCIAS.

REFERENCIAS

1. Walsh and S. Rostami. *Adv. Polym. Sci.*, 70, 119 (1985).
2. Wasserman S., Johari G. P., *J. Appl Polym. Sci.*, 48, 905, (1993).
3. Alvarez-Castillo A., Castaño V. M., *Polym. Bull.*, 32, 447, (1994).
4. Devia-Manjarres N., Mason J. A., Sperling L. H., *Polymer Eng. Sci.*, 46, 2075, (1992).
5. Rivera-Gastelum M. J., Puig J. E., Monroy V. M., Garcia-Garduño M., Castaño V. M., *Mat. Lett.*, 15, 253, (1993).
6. Hernández G., Rodríguez R., Garcia-Garduño M., Castaño V. M., *Mat. Lett.*, 18, 353, (1994).
7. Avendaño R. G., "Reutilización de los desechos de la polimerización del Nylon 66", tesis para obtener el título de Ingeniera Química - Facultad de Química, UNAM, MÉXICO, (1994).
8. Morrison y Boyd. *Química Orgánica*. Ed. SITESA, Segunda edición en Español, México (1989).
9. Manzo, M. Cortes and A. Soto, "Reciclamiento de los desechos de la polimerización del polietilentereftalato", tesis para obtener el título de Ingeniero Químico - Facultad de Química, UNAM, MÉXICO, (1994).
10. Castellan Gilbert W. *Fisicoquímica*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Segunda edición en Español, México (1987).
11. George Brandy and Henry R. Clauser. *Materials Handbook*. ed. 12 Ed. McGraw Hill International Edition. Singapore (1989).
12. Ashby M. F. & Jones D. R. *Engineering Materials: An Introduction to microstructures, processing and desing*; Vol. 2 Ed. Pergamon Press. Great Britain (1986).
13. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Tecnology*. Third edition. Vol. 18. 549-574. U.S.A. (1982).

14. Toshiyuki T. and Kichiji E. *Hydrocarbon Processing*. 49(11), 146-150 (1970)
15. Akihisa M. *Bulletin Chemical Society of Japan*. 30, 361-363 (1957).
16. Amagosiki, Hyogo. *Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry*. ed. 17. U.S.A. (1979).
17. Brandrup J. and Immergut E. H. *Polymer Handbook Third edition*. Vol. 1. U.S.A. (1989).
18. Alvarez Castillo A., Castaño V. M. *Aceptado en Polymer Bulletin*.
19. Myra B. *Acta Cryst.* 2, 120 (1949).
20. Setsuo K. and Masao H. *Acta Cryst.* B31, 1819 (1975).
21. Mc Donald W. S. *Acta Cryst.* C39, 410-412 (1983).
22. Durbetaki. *Anal. Chem.* 28, 2000 (1956).
23. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Mc Graw-Hill, Inc; New York, 1967, reprinted 1982.
24. Lee and L. Vincent, *Adhes. Age* 4(9), 22 (1961).
25. Gillham in J. C. Seferis and L. Nicolais, eds; *The role of polymer matrix in processing and structural properties of composites*, Plenum Press; New York, 1983, pp. 127-145.
26. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 28, 2567 (1983).
27. Castonguay and R. Miller, Paper presented at the Epoxy Resins Formulators Division of SPI Meeting, May 1982, Boston, Mass., The Society of Plastics Industry, Inc; New York.
28. Wereta, Jr. and C. A. May, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.* 38, 679 (Mar. 1978).
29. Wereta, Jr. and C. A. May, *J. Adhes.* 12, 317 (1981).
30. Senturia, N. F. Sheppard, Jr., H. L. Lee, and D. R. Day, *J. Adhes.* 15, 69 (1982).

31. Mc Garry, Proc. R. Soc. London Ser. A 319, 59 (1970).
32. Drake and A. R. Siebert, SAPEQ. 6(1), 1975.
33. Drake, D. R. Egan, and W. T. Murphy, ACS Symp. Ser. 221, 1 (1983).
34. Amador Santiago y F. J. García Zetina. Reforzamiento de Resina Poliéster como Fibra Natural. Tesis para obtener el Título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, U.N.A.M. (1993).
35. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1712.
36. Flory. J. Chem. Phys., 1942, 10, 51.
37. Shaw. 'Polymer Blends and Mixtures'. ed D. J. Walsh, J. S. Higgins and A. Maconnachie, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff. Dordrecht, 1985, chap. 4.
38. Uribe Velasco Miguel. Los Polímeros Síntesis y Caracterización. Editorial Limusa.
39. Olabisi, Macromolecules, 1975, 8, 316.
40. Coleman and J. Zarian, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, 17, 837.
41. Coleman and P. C. Painter, Appl. Spectrosc. Rev., 1984, 20, 255.
42. Wellinghoff, J. L. Koenig and E. Baer, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, 15, 1913.
43. Lefebvre, B. Jasse and L. Monnerie, Polymer, 1981, 22, 1616.
44. Yang, G. Hazzioannou and R. S. Stein, J. Polym. Sci., Phys. Ed., 1983, 21, 159.
45. Walsh and G. L. Cheng. Polymer, 1984, 25, 499.
46. Hickman and R. M. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, 11, 1713.
47. T. M. Norma: D 1708-84 Standard test method for tensile properties of plastics by use microtensile specimens.
48. T. M. Norma: D 256-88 Standard test methods for impact resistance of plastics and electrical insulating materials.

49. Donald. R. Askeland. La Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Grupo Editorial Iberoamericana. México (1987).
50. Peter A. Thorton. & Voto J. Colangelo. Ciencia de Materiales para Ingeniería. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana. México (1987).
51. Lawrence H. Van Vlack. Materiales para Ingeniería. Cia. Editorial Continental. México (1977).
52. Carlos Gutierrez Palacios, "Síntesis de BHET, utilizando varios catalizadores", tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico, Instituto Tecnológico de Zacatepec (en proceso).
53. Shiono S. Journal of polymer science. 17, 4123-4127 (1979).
54. Tomika K. Polymer. 14, 50-54 (1973).
55. Handbook of polymer science. Third edition. Elsevier inc.
56. MCR Capillary Rheometer Manual No. 10-49.
57. Norman M. Bikales. Characterization of polymers. Ed. Wiley- Interscience. USA (1971).
58. Murcillo J. y R. Madroño. Aplicaciones practicas de la Espectroscopia Infrarroja. España (1962).
59. Perry R.H.; Chilton C. H., Biblioteca del Ingeniero Químico segunda edición en español. Vol. I., pp. 4-13, México (1990).
60. Sibilia J. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. VHC Publishers Inc. New York (1988).
61. Jackman L. M. Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Ed. 2 ed. Pergamon Press. Great Britain (1972).
62. A. Alvarez - Castillo, V. M. Castaño. "Studies on the crystallization of polyethylene terephthalate oligomer", Journal of Materials Science Letters 14, 139-141 (1995).