

00582



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS MEZCLAS DEL SISTEMA
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-HULE ESTIRENO
BUTADIENO INJERTADO CON ANHIDRIDO
MALEICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO
ACADEMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS QUIMICAS
(INGENIERIA QUIMICA)
P R E S E N T A :
ANTONIO SANCHEZ SOLIS



MEXICO, D. F.

2000

274545



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Primer Vocal:	Dr. Leonardo Ríos Guerrero (CID-GIRSA)
Segundo Vocal:	Dr. Angel Manzur Guzmán (UAM I)
Tercer Vocal:	Dr. Humberto Vázquez Torres (UAM I)
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Suplente:	Dr. Angel Enrique Chávez Castellanos
Segundo Suplente:	Dra. Mirna Rosa Estrada Yañez (IIM)

Sitio donde se desarrollo el trabajo de investigación:

Instituto de Investigaciones en Materiales.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor: Dr. Octavio Manero Brito

Comité Tutorial: Dr. Rafael Herrera Nájera y Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

A ti Gaby, por la felicidad que hemos compartido, por tu apoyo, por tu ánimo y sobre todo por la suerte de haberte encontrado en mi camino.

A la principal razón de nuestras alegrías

Sandra Aline y Brenda

A mis padres

A mis hermanos

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de estudiar hasta la obtención de este grado y permitido ser uno más de sus integrantes.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales porque aquí, por sus instalaciones, equipo y personal, se hizo posible la realización de este trabajo y por el orgullo de ser uno de sus miembros.

A la Facultad de Química por ser la base de mi formación académica y haberme apoyado en este trabajo a través de los programas PADEP y PAEP.

Al CONACYT por haberme apoyado a través de todo este trabajo de investigación doctoral con la asignación de una beca.

Al Dr. Octavio Manero Brito por ser además de un excelente asesor, un amigo, por sus contribuciones a este trabajo, por la transmisión de su experiencia y conocimientos y por su colaboración y apoyo.

Al Comité Tutorial, Dr. Modesto Javier Cruz Gómez y Dr. Rafael Herrera Nájera por sus invaluable consejos, orientación y tiempo invertido.

Al jurado por sus valiosas críticas y acertadas observaciones al trabajo de investigación y por haber aceptado ser parte de éste.

A mis tesisistas y estudiantes, Bernado Galicia, Fernando Martínez, Jaime Guerra, Fausto Calderas, Pedro Huertas, Enrique Soto, Susana Pérez, Alejandro Ruiz, Esmeralda Torres y Omar Delgadillo por su increíble e insuperable ayuda.

A la Dra. Rosa Mirna Estrada por la colaboración en la parte química de este trabajo y por las facilidades de uso de su laboratorio.

Al M. en C. José Guzmán por su ayuda y colaboración en Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Ing. Ernesto Sánchez por las facilidades prestadas con el equipo de extrusión de termoplásticos.

Al Sr. Antonio Caballero por el trabajo de revelado e impresión de fotografías.

Al Ing. Alfredo Maciel por las pruebas mecánicas que se realizaron en la máquina Instron.

Al Q. Miguel Angel Canseco por la multitud de análisis por Espectroscopía Infrarroja y Calorimetría Diferencial de Barrido que realizó.

Al Ing. Juan Manuel García por haberse ocupado de los análisis por Cromatografía de Permeación en Gel.

A la Q. Carmen Vázquez por los análisis de Termogravimetría.

A la sección de talleres del IIM por su ayuda en los variados trabajos mecánicos que se realizaron y especialmente al Sr. Abel Estrada, Sr. Martín Serrano, Sr. Ismael López, Sr. José de los Angeles e Ing. Jesús Camacho.

Al Sr. Roberto Pérez por su ayuda y siempre disposición al trabajo de fotocopiado.

Al Sr. Pedro Marín, Sr. José de Jesús Rivera, Sr. Manuel Saldaña e Ing. Fernando Silvar por el servicio de almacén, electricidad y nitrógeno líquido que con frecuencia necesité.

Al Sr. Luis Fernando Pérez por todos los servicios a los a los problemas de cómputo que tuve.

A la biblioteca del IIM y particularmente a la Lic. Ma. Teresa Vázquez y Sra. Sara Jiménez por las facilidades de consulta al enorme acervo bibliográfico de este lugar.

A todas aquellas personas que escapan a mi mente y que de una u otra forma me ayudaron a terminar esta tesis.

INDICE

PAGINAS

Resumen.....	1
Abreviaturas y símbolos.....	7

CAPITULO 1. INTRODUCCION, OBJETIVOS Y GENERALIDADES.

1.1	Introducción.....	11
1.2	Objetivos de la investigación.....	12
1.3	Hipótesis de trabajo.....	12
1.4	Metodología de la investigación.....	13
1.5	Antecedentes.....	14
1.6	Generalidades.....	
1.6.1	Mezclas de polímeros.....	16
1.6.2	Compatibilización.....	16
1.6.3	Compatibilización reactiva.....	16
1.6.4	Miscibilidad de mezclas (Análisis termodinámico).....	17
1.6.5	Mezclas incompatibles. Formación de la fase dispersa.....	21
1.6.6	Modelo de la distancia interparticular.....	22
1.6.7	Propiedades reológicas.....	24
1.6.8	Análisis de fractura.....	27

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1	Metodología.....	37
2.2	Materiales.....	38
2.3	Equipo.....	38
2.4	Procedimiento.....	
2.4.1	Parámetros de proceso para PET.....	39
2.4.2	Funcionalización de hule SBR.....	40
2.4.3	Preparación de las mezclas PET-SBR y PET-SBRg.....	41
2.4.4	Ensayes físico-mecánicos.....	41
2.4.5	Determinación del tamaño de partículas y distancia promedio.....	41
2.4.6	Miscibilidad. Preparación de muestras.....	42

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1	Parámetros experimentales del proceso de inyección de PET.....	
3.1.1	Influencia de la humedad en el polímero.....	43
3.1.2	Influencia de la temperatura del molde.....	44
3.1.3	Influencia del tiempo de enfriamiento dentro del molde.....	46
3.1.4	Influencia de la velocidad de inyección.....	50

3.2	Mezcla PET-SBR.	
3.2.1	Mezcla PET-SBR sin funcionalizar.	53
3.2.2	Funcionalización del SBR.	55
3.2.3	Determinación del % de MAH en la funcionalización de SBR.	57
3.2.4	Determinación del % de BPO en la funcionalización de SBR.	59
3.2.5	Miscibilidad de la mezcla PET-SBRg.	62
	3.2.5.1 Morfología de las mezclas PET-SBR.	66
3.2.6	Determinación de la concentración de SBRg para la mezcla con PET.	73
3.3	Grupos vinilo en el SBR.	
3.3.1	Efecto de la concentración de MAH sobre grupos vinilo del SBR.	75
3.3.2	Efecto del BPO en la concentración de grupos vinilo en el SBRg.	77
3.4	Mezcla PET-SBR. Fase dispersa.	
3.4.1	Diámetro de partícula y distancia interparticular de la fase dispersa.	79
3.4.2	Influencia del diámetro de partícula y distancia interparticular en las propiedades mecánicas para una velocidad de proceso constante.	79
3.4.3	Influencia de la velocidad del husillo en extrusión sobre el diámetro de partícula y distancia interparticular para un contenido de hule constante.	81
3.4.4	Modelo de Wu. Comparación de datos experimentales y teóricos.	83
3.4.5	Modificación del modelo de Wu para la mezcla PET-SBR.	85
3.4.6	Influencia de la velocidad del husillo en propiedades mecánicas.	87
3.5	Efecto de la concentración de SBRg y efecto de la rapidez de corte en la viscosidad del fundido.	
3.5.1	Procedimiento.	90
3.5.2	Mezcla PET-SBR sin inyectar.	92
3.5.3	Mezcla PET-SBR inyectado con MAH.	94
3.6	Efecto de la concentración de SBR y velocidad de procesamiento de la mezcla PET-SBR en la prueba de fractura y morfología.	102

CAPITULO 4 CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA.

4.1	Conclusiones.	113
4.2	Bibliografía.	118

APENDICE.	122
------------------	------------

ESTUDIO DE LAS MEZCLAS DEL SISTEMA POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) Y HULE ESTIRENO BUTADIENO INJERTADO CON ANHIDRIDO MALEICO.

Resumen

La mezcla de poli(tereftalato de etileno) (PET) y hule estireno butadieno (SBR) es incompatible. Para obtener compatibilidad se modificó químicamente al hule SBR por medio del injerto de anhídrido maleico (MAH), utilizando extrusión reactiva.

Primeramente, en este estudio se determinaron los parámetros de proceso para inyección y extrusión de PET, ya que este polímero es la matriz termoplástica que contiene la fase dispersa (SBR). Las variables consideradas fueron: la humedad, el tiempo de enfriamiento en el molde, la velocidad de inyección y la temperatura del molde. La determinación de los parámetros óptimos de proceso se realizó mediante el análisis de propiedades mecánicas y cristalinidad. Utilizando los parámetros de proceso investigados se lograron producir piezas moldeadas con las mejores propiedades mecánicas.

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas de proceso para el injerto de MAH en el SBR se llevó a cabo una serie de experimentos a diferentes velocidades del husillo de extrusión, lo que representa diferentes tiempos de residencia dentro del extrusor. Se variaron tanto las concentraciones del iniciador de la reacción, el peróxido de benzoilo (BPO), como las de MAH para determinar el efecto causado por éstos en la reacción de injerto. Se encontró, basándose en la resistencia al impacto de la mezcla PET-SBR, que las mejores condiciones de procesamiento para el injerto en el hule se presentan a una velocidad específica del husillo de extrusión y una combinación de concentraciones de BPO y MAH. Los porcentajes de MAH injertados en el hule fueron determinados por titulación química y se observó que el mayor porcentaje de injerto no produce las mejores propiedades mecánicas.

Una vez obtenido el hule injertado (SBRg), se realizaron mezclas con PET a diferentes concentraciones de hule y velocidades del husillo de extrusión para determinar el tamaño y la distancia críticos de la fase dispersa, con el propósito de mejorar las propiedades de impacto del PET. Se encontró que con una concentración específica de SBRg y una velocidad de procesamiento de la mezcla con PET, se tienen mejores propiedades de impacto.

La miscibilidad termodinámica de la mezcla PET y SBRg se evaluó mediante la determinación del parámetro de interacción χ_{12} propuesto por Flory. Los resultados mostraron que para una concentración específica de hule injertado se presenta cierta miscibilidad, ya que la temperatura de

fusión de la mezcla disminuye, el parámetro χ_{12} es pequeño y la ΔG de mezclado tiene un valor negativo. Estos resultados termodinámicos se relacionan con los demás ya que aportan una concentración óptima de hule para el mejoramiento de la miscibilidad. Esta concentración no es la misma que la obtenida por extrusión reactiva, porque las mezclas para esta caracterización se hicieron en solución. Por otro lado, la morfología de la mezcla en la cual hay una disminución de la temperatura de fusión es muy diferente a las de otras mezclas con otras concentraciones de hule, presentando mojado e inclusión de las partículas de hule por la matriz de PET.

El análisis del efecto de la distancia entre partículas y tamaño de las mismas del SBRg dispersado en la matriz termoplástica, arrojó resultados que correlacionan directamente estos dos parámetros con la resistencia al impacto, ya que se presentó un incremento notable en esta propiedad para una relación de distancia y tamaño de partícula. El modelo matemático para predecir la transición frágil-tenaz, basado en la distancia interparticular y diámetro de partículas, se modificó por la inserción de una variable de concentración para ajustarlo a los datos obtenidos de la mezcla de PET-SBRg.

Del proceso de injerto de MAH en el SBR, se determinó que el MAH se injerta tanto en la cadena principal como en los grupos vinilo laterales. Dependiendo del lugar de injerto se tienen las mejores o peores propiedades. Cuando se injerta en la cadena principal se obtienen las mejores propiedades de impacto.

Del análisis reológico se determinó que el injerto de MAH en el SBR disminuye la viscosidad de las mezclas con PET debido a la compatibilidad provocada por el anhídrido y probablemente debido a la deformación de la partícula de hule en la matriz fundida de PET. La utilización de hule sin injertar en las mezclas, provoca un aumento en las viscosidades por no tener ninguna compatibilidad y actuar solo como carga. También, se evaluó la relación del tamaño y distancia entre partículas de hule, encontrándose que las curvas de viscosidad se dividen en dos grupos que coinciden exactamente en el punto donde las distancias y tamaño de las partículas cambian, y que se relacionan directamente con las propiedades de impacto.

Con respecto al estudio de fractura, se determinó que la conducta de las mezclas también está relacionada con los parámetros anteriores, ya que el mecanismo de fractura está fuertemente afectado por la concentración de hule injertado. Algunas mezclas poseen una notable mejora en la absorción de energía para propagar la grieta. Para un intervalo de concentraciones de hule injertado en las mezclas con PET, se encontró que éstas se vuelven más tenaces debido al cambio del mecanismo de fractura

predominante. El mecanismo cambia de agrietamiento (crazing) con fractura frágil a cedencia de corte (con deformación extensiva) y fractura dúctil.

En conclusión, en este estudio de la mezcla PET-SBRg se relacionan parámetros experimentales de proceso con la composición, magnitud de injerto de MAH, propiedades mecánicas, reológicas y termodinámicas.

STUDY OF BLENDS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE – STYRENE BUTADIENE RUBBER GRAFTED WITH MALEIC ANHYDRIDE.

Summary

The blend of polyethylene terephthalate (PET) and styrene butadiene rubber (SBR) is incompatible. To increase the degree of compatibility, SBR was chemically modified through grafting of maleic anhydride (MAH), using reactive extrusion.

In this study, the processing parameters of injection and extrusion for PET were determined. This polymer is the thermoplastic matrix that contains the dispersed phase (SBR). The variables considered include humidity, cooling time of the specimen in the mold, injection speed and mold temperature. Determination of the processing parameters was carried out through the analysis of mechanical properties and crystallinity. With the above mentioned processing parameters, production of molded samples with optimum mechanical properties was possible.

With the purpose of finding the required process conditions for the grafting reaction of MAH on SBR, series of experiments with different extrusion screw speeds were carried out. This allows different residence times inside the extruder. In these experiments, the concentrations of the reaction initiator, benzoyl peroxide (BPO), and MAH concentration, were varied to determine the effect of composition on the grafting reaction. Based on impact resistance tests made on the PET-SBR blend, the required conditions for the grafting reaction are obtained at specific extrusion speeds and at a specific composition of BPO and MAH. The grafting percentages of MAH in the rubber were determined by chemical titration and it was found that the largest grafting percentage does not produce the best mechanical properties

Once the grafted rubber (SBRg) was obtained, blends with PET were elaborated for different rubber concentrations and extrusion speeds to determine the critical size and distance of the dispersed phase. It was found that using a specific concentration of SBRg and a determined screw speed, optimum impact properties are obtained.

The thermodynamic miscibility of the mixture of PET and SBRg was evaluated through determination of the interaction parameter χ_{12} proposed by Flory. The results showed that at given concentration of grafted rubber, a degree of miscibility is present. As the blend temperature diminishes, the parameter χ_{12} is small and ΔG_m has a negative value. These thermodynamic results allow to assess the rubber concentration at which miscibility may be present. In general, the thermodynamic criterion was applied to mixtures made in solution, and the results cannot directly be related to the optimum concentrations found by adjusting the processing conditions in the reactive extrusion process.

The analysis of the effect of the distance among dispersed particles and size particle of SBRg, embedded in the thermoplastic matrix, allows to propose a correlation of these variables with the impact resistance. In this regard, a remarkable increase is observed in this property at a specific distance/particle size combination. The mathematical model to predict the brittle- tough transition, based on the interparticle distance of rubber particles, was modified to include a concentration variable to reproduce the experimental impact data of the PET-SBRg blend.

With regard to the process of the grafting reaction of MAH on SBR, infrared analysis determined the amount of MAH grafted in either the main chain or in the lateral vinyl groups. Properties of the blend depend strongly on the site where the grafting occurs. It was found that when grafting occurs in the main chain, better impact results are obtained.

Viscosity measurements show that increasing the amount of grafted groups of MAH on SBR, the blend viscosity diminishes, due to the compatibility with the matrix which induces larger deformation of the rubber particles. With no grafted rubber is used, an increase in the viscosity is observed, caused by incompatible particles which act just as a filler. Also, the ratio of size and distance among rubber particles was found to be related to the viscosity behavior of the blends and to the onset of optimum impact properties.

With regard to the studies on the fracture process, it was found that the fracture mechanism is strongly affected by the concentration of grafted rubber. Some samples possess a remarkable

improvement in the absorption of energy in a propagating crack. For specific grafted rubber concentrations in the blends with PET, a change in the predominant mechanism of fracture from cracking (crazing, with brittle fracture) to shear yielding (ductile, with extensive deformation), was found to render tough blends.

In conclusion, in this study on the PET-SBRg blends, the relevant experimental processing parameters were related to the composition, amount of grafting of MAH, and to the mechanical, rheological and thermodynamical properties of the blend.

ABREVIATURAS

ABS	Poli(acrilonitrilo butadieno estireno)
BPO	Peróxido de benzoilo
BR	Hule butadieno
CA	Acetato de celulosa
CI	Espécimen con geometría normalizada para fractura
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EMMA	Copolímero etileno - metil metacrilato
EPDM	Hule etileno- propileno- dieno
EPM	Copolímero etileno-propileno
EVA	Copolímero etileno vinil-acetato
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HCl	Acido clorhídrico
HDPE	Polietileno de alta densidad
HIPS	Poliestireno de alto impacto
IR	Espectroscopía infrarroja
Irganox 1010	Antioxidante
Irganox 1076	Antioxidante
KOH	Hidróxido de Potasio
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
MAH	Anhídrido maleico
NR	Hule natural
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
PA	Poliamidas
PBT	Poli(tereftalato de butileno), Polibutilen tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno), Polietilen tereftalato
PET-SBR	Mezcla de PET y SBR sin injerto de MAH
PET-SBRg	Mezcla de PET y hule SBR injertado con MAH
phr	Partes por cien de resina
PI	Poliimida
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
POM	Polióxido de metileno, Polioximetileno
PP	Polipropileno
PPO	Polióxido de fenileno
PS	Poliestireno
PSf	Polisulfona
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
PVF ₂	Poli(fluoruro de vinilideno)
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto

SBR	Hule estireno butadieno
SBRg	Hule estireno butadieno injertado con MAH
SEBS	Copolímero tribloque estireno-etileno-butadieno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SI	Sistema internacional de unidades
Solprene 416	Hule SBR radial

SIMBOLOS

$2a$	Longitud de una grieta
B	Espesor de la muestra para fractura
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
Ca	Número capilar
D	Parámetro de deformación de una partícula
d_c	Diámetro crítico de partícula
E	Módulo elástico
E_{ETC}	Pérdida de energía por fricción en prueba de impacto
E_s	Energía necesaria para romper el espécimen en prueba de impacto
$f(x)$	Consideraciones geométricas del espécimen para prueba a fractura
G	Energía libre de Gibbs
G_a	Energía adhesiva de fractura
G_c	Energía de fractura
G_{Ic}	Energía necesaria para propagar una grieta
H	Entalpía
k	Constante de Boltzman
K	Grados Kelvin
K_c	Esfuerzo crítico de fractura
K_{Ic}	Esfuerzo necesario par iniciar una grieta
l	Longitud del capilar
$(\bar{M}_n)_i$	Pesos moleculares número promedio
$(\bar{M}_i)_i$	Pesos moleculares de la unidades repetitivas
\bar{M}_w	Peso molecular peso promedio
N	Normalidad
n	Índice de potencia
n_i	Número de moles
PM	Peso molecular
P_q	Carga aplicada en prueba de tensión
Q	Flujo másico
Q_v	Flujo volumétrico
R	Constante universal de los gases
R	Radio del capilar
R_o	Radio de una partícula sin deformar
S	Entropía

T	Temperatura
t	Ancho de la muestra en prueba de impacto
T_c	Distancia interparticular crítica
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
T_m^0	Temperatura de fusión del polímero puro
U	Energía total de una placa agrietada
U	Area bajo la curva de carga vs. Desplazamiento en prueba a tensión
U_γ	Energía elástica de superficie por formación de grietas
U_0	Energía elástica de una placa a tensión sin grieta
U_a	Energía elástica por introducción de una grieta en una placa
V_1	Volumen molar del disolvente
V_u	Volumen de la unidad estructural del polímero
W	Trabajo
W	Ancho de la muestra para fractura
w_r	Fracción peso
X_i	Grados de polimerización
X_i	Relaciones molares
$\dot{\gamma}$	Rapidez de corte
$\dot{\gamma}_{ap}$	Rapidez de corte aparente
γ_p	Trabajo plástico/unidad de superficie de grieta
γ_s	Energía de superficie
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔG_m	Cambio en la Energía libre de mezclado
ΔH	Cambio en la entalpía
ΔH_m	Entalpía de fusión
ΔH_m^0	Entalpía de fusión para un cristal puro
ΔP	Diferencia de presión
ΔS	Cambio en la entropía
η_c	Viscosidad de la fase continua
η_d	Viscosidad de la fase dispersa
η	Viscosidad del fundido
λ	Relación de viscosidades
μ_i	Potencial químico
μ_i^0	Potencial químico de la substancia pura
μ_u	Potencial químico en el estado líquido
μ_u^c	Potencial químico en el estado cristalino
π	Pi
ρ_m	Densidad de la matriz
ρ_{melt}	Densidad del fundido

ρ	Densidad del hule
σ	Esfuerzo a tensión
σ_i	Tensión interfacial
τ	Esfuerzo de corte
ϕ	Consideraciones geométricas del espécimen a fractura
Φ	Fracción volumen
Φ_r	Fracción volumen de hule
χ_{12}	Parámetro de interacción de Flory

CAPITULO I. INTRODUCCION, OBJETIVOS Y GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCION

Las resinas plásticas son utilizadas en un mercado masivo a nivel mundial, elaborándose toda clase de artículos, desde decorativos hasta aquellos con especificaciones ingenieriles. Dentro de esta última rama se encuentran los polímeros llamados polímeros de ingeniería, entre los cuales se pueden citar los más comunes, como son: poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), policarbonato (PC), polisulfona (PSf), poliimida (PI), etc⁽¹⁾.

Mezclas de estos polímeros se han elaborado para obtener materiales con diferentes propiedades fisico-químicas, ya que existe un gran interés científico y comercial por combinar las diferentes características de los diversos polímeros para mejorar propiedades deficientes de un material en particular. Sin embargo, casi todas las mezclas son inmiscibles y presentan propiedades físicas inferiores que sus componentes por la falta de interacción entre las fases, lo que provoca fallas prematuras del material.

Uno de los métodos para alcanzar la compatibilidad entre estas fases es la adición de grupos reactivos sobre la cadena principal del polímero en forma de injerto, de tal manera que estos grupos puedan actuar como agentes de interacción. Estos materiales pueden ser generados por medio de extrusión reactiva utilizando los aditivos adecuados.

1.2 OBJETIVO DE LA INVESTIGACION.

El objetivo de esta investigación es determinar y correlacionar la composición, las propiedades físicas, particularmente las mecánicas, y las condiciones de procesamiento de las mezclas obtenidas a partir del polímero poli(tereftalato de etileno) (PET) y hule estireno butadieno (SBR) funcionalizado con anhídrido maleico (MAH), con el fin de incrementar la resistencia al impacto.

1.3 HIPOTESIS DE TRABAJO

Las mezclas de PET-SBR son prácticamente incompatibles, desde el punto de vista mecánico. Utilizando SBR funcionalizado con anhídrido maleico se obtendrá la compatibilidad entre los componentes. El anhídrido, por su carácter polar y con la posibilidad de reaccionar químicamente, mejorará la compatibilidad y miscibilidad del SBR con el PET. La presencia de grupos funcionales de anhídrido injertados en la cadena del hule, el tamaño y distancia entre partículas de hule, las condiciones de proceso tanto para el injerto como para la obtención de la mezcla de PET con el SBR injertado, redundará en el mejoramiento de la propiedad de resistencia al impacto, con respecto a la del PET puro.

1.4 METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

- a) Caracterización de las materias primas para la determinación de sus propiedades individuales: peso molecular, viscosidad del fundido, morfología, temperatura de fusión, densidad, propiedades mecánicas a tensión y resistencia al impacto.

- b) *Desarrollo del método de preparación de injerto y elaboración de mezclas PET-SBR para obtener las mejores condiciones de proceso y formulación. Las variables a estudiar son: tiempo y temperatura de mezclado, concentración de hule SBR y PET y concentración de anhídrido maleico y peróxido de benzoilo.*

- c) Elucidación de la compatibilidad lograda en estos materiales por medio de los resultados de la determinación de propiedades mecánicas a tensión e impacto, así como del estudio morfológico, reológico, termodinámico y de fractura.

- d) Correlación de los diferentes resultados obtenidos con la estructura del material y variables de proceso.

1.5 ANTECEDENTES

Como se puede apreciar en la Figura 1.1, donde se presenta la resistencia al impacto de varios polímeros, el poli(tereftalato de etileno) (PET) posee una de las más bajas resistencias al impacto junto con las poliamidas (PA), el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y el polipropileno (PP)⁽²⁾. Debido a esta característica, al polímero PET se le procesa en fibras, película y botella biorientada, es decir en artículos donde el trabajo mecánico está siempre en la zona elástica del material. Además, para espesores mayores la resina PET presenta problemas de transformación, por ejemplo cristalización que redonda en pobres propiedades mecánicas a impacto.

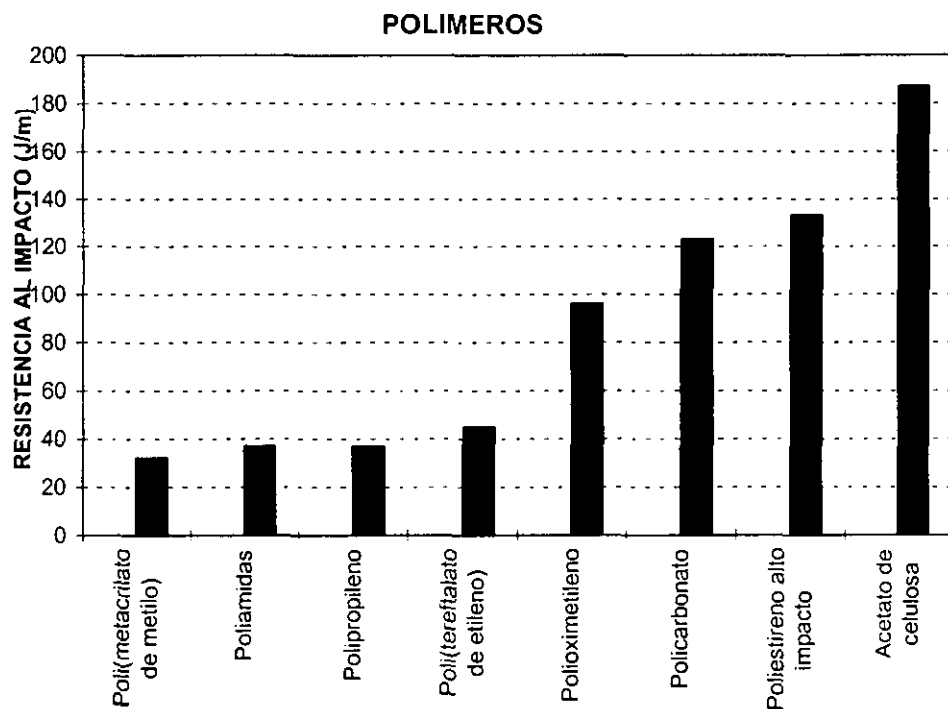


Figura 1.1. Resistencia al impacto Izod ranurado de varios termoplásticos.

La síntesis de poliésteres para la producción de fibras fue estudiada por Carothers y colaboradores. Sin embargo, los compuestos obtenidos presentaban bajos puntos de fusión y ablandamiento, así como también pobre resistencia hidrolítica por lo cual no podían ser utilizados como fibras textiles⁽³⁾. En 1941 el PET es patentado por John Rex Whinfield y James Tennant Dickson de la Cia.

Calico Printers Association (U.K. Pat. 578,079) y a principios de los 1950 empieza la producción industrial por las compañías Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra y E.I. du Pont de Nemours en USA con los nombres de Terylene y Dacrón respectivamente; ambos bajo licencia de la Cía. Calico Printers propietaria de la patente básica⁽²⁴⁾. En 1952 se empieza a comercializar la película orientada y biorientada por ICI y du Pont⁽⁵⁾ y es hasta 1966 cuando la primera resina PET grado inyección sale al mercado⁽⁶⁾.

Desde ese entonces se han llevado a cabo una serie de investigaciones y hasta la fecha se han publicado gran cantidad de artículos científicos en la literatura especializada, en los cuales por lo general se modifica la estructura del PET para obtener nuevos poliésteres con diferentes propiedades y básicamente enfocado hacia la manufactura de fibras para textiles. Por ejemplo, en fibras de PET desde hace dos décadas, se han estudiado la hidrólisis a alta temperatura⁽⁷⁾, la inducción de la cristalización⁽⁸⁾, el tratamiento químico para obtener compuestos injertados con poli(acetato de vinilo)⁽⁹⁾, birrefringencia y propiedades mecánicas⁽¹⁰⁾, fatiga torsional⁽¹¹⁾, esfuerzo-fractura en función de la cristalización y orientación⁽¹²⁾, estirado (rayos x)⁽¹³⁾, propiedades ópticas⁽¹⁴⁾ y recocido⁽¹⁵⁾.

Por otro lado, se encuentra el campo de las mezclas poliméricas, en donde es posible modificar las propiedades del PET con la incorporación física de otros polímeros, por ejemplo, en mezclas con poliamidas. Se pueden citar estudios sobre la influencia del nylon 6,6 en las propiedades reológicas⁽¹⁶⁾, la morfología de las mezclas con nylon 6 en el estirado⁽¹⁷⁾, las propiedades al impacto y tensión con nylon 6,6 a bajas temperaturas⁽¹⁸⁾, las propiedades de estado sólido con poliamida 6,6⁽¹⁹⁾, la compatibilización con poliamida 6,6⁽²⁰⁾ así como el estudio de infrarrojo con poliamida 6,6⁽²¹⁾.

Las mezclas de PET con poliolefinas también han sido objeto de investigación a través del tiempo. Ejemplos de ellas son las relacionadas con la orientación de monofilamentos con PP⁽²²⁾, permeabilidad con PP⁽²³⁾ y la compatibilización con HDPE⁽²⁴⁾ y LDPE⁽²⁵⁾.

Las mezclas de PET con una diversidad de polímeros se han investigado y entre otras citaremos a las de celulosa⁽²⁶⁾, con EMMA⁽²⁷⁾, con poli(acrilato de metilo)⁽²⁸⁾, con polihidroxi éter de Bisfenol A ⁽²⁹⁾, con ionómero del ácido etilen metacrílico⁽³⁰⁾ y con PBT⁽³¹⁾.

Por último, algunos estudios relacionados con el tema de mezclas de polímeros termoplásticos con hules o elastómeros se han llevado a cabo y entre los cuales se encuentran: ABS-PVC⁽³²⁾, hule-nylon⁽³³⁾, nylon 6-EPDM-MAH⁽³⁴⁾, hule natural-poliolefinas-MAH⁽³⁵⁾, elástómeros termoplásticos-LLDPE⁽³⁶⁾, PS-EPDM⁽³⁷⁾, PBT-PM⁽³⁸⁾, PPO-PS-EPDM⁽³⁹⁾, PP-EPDM⁽⁴⁰⁾, PBT-MAH-EPDM⁽⁴¹⁾, cis-trans poli(isopreno)⁽⁴²⁾, EPDM-LDPE/LLDPE⁽⁴³⁾, EPDM-LDPE, HDPE⁽⁴⁴⁾ y NR, EPDM-HDPE/PP⁽⁴⁵⁾.

1.6 GENERALIDADES

1.6.1 MEZCLAS DE POLIMEROS

Si las mezclas son miscibles, se caracterizan por la presencia de una sola fase y una temperatura de transición vítrea (T_g) única y sus propiedades frecuentemente pueden ser predichas por la concentración de sus componentes individuales. Si éste no es el caso, es decir, si son inmiscibles, las mezclas tienen fases separadas y se caracterizan por la presencia de sus respectivas T_g o T_m de sus componentes y sus propiedades dependen fuertemente de la morfología y de las propiedades interfaciales de la mezcla⁽⁴⁶⁾.

Pocos pares de polímeros constituyen mezclas miscibles, por ejemplo el poli(fluoruro de vinilideno) (PVF₂) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA)⁽⁴⁷⁾, pero con esta limitación los sistemas inmiscibles no siempre resultan malos o no aprovechables. Observemos al sistema poliestireno de alto impacto (HIPS) y al poli(acrilo - nitrilo butadieno estireno) (ABS) que hacen de su separación de fases un factor importante.

1.6.2 COMPATIBILIZACION

La compatibilización (afinidad) en sistemas de dos fases está caracterizada por la presencia de una fase finamente dispersa, una buena adhesión entre las fases, así como una fuerte resistencia a la coalescencia.

Existen varios caminos para compatibilizar mezclas inmiscibles, incluyendo la compatibilización por la introducción de moléculas con grupos funcionales reactivos, interacciones sin enlace, agentes acoplantes de bajo peso molecular y polímeros reactivos.

1.6.3 COMPATIBILIZACION REACTIVA.

Los copolímeros injertados actúan como compatibilizadores y pueden ser formados durante el mezclado del fundido. En esta clase de proceso, por lo general, una fase contiene los grupos reactivos mientras que la otra no tiene funcionalidad. Estos copolímeros formados en el proceso se localizan preferentemente en la interfase, reduciendo el tamaño de la fase dispersa y mejorando la adhesión interfacial de la mezcla y por lo tanto mejorando propiedades físicas.

Un grupo reactivo puede ser incorporado a un polímero por modificaciones químicas del polímero preformado. Esta opción, particularmente en el estado fundido es atractiva técnicamente por su aparente

simplicidad y bajo costo y ha sido utilizada extensivamente para la modificación química de polímeros preformados. Una de las reacciones comunes para la preparación de polímeros reactivos es la reacción de adición por medio de radicales libres. Por ejemplo, para la obtención de injerto de anhídrido maléico (MAH) sobre PE o la adición de MAH sobre las dobles ligaduras de hule natural o sintético para producir MAH-hule.

1.6.4 MISCIBILIDAD DE MEZCLAS (ANÁLISIS TERMODINÁMICO).

La mezcla de dos polímeros generalmente es inmiscible termodinámicamente. El término inmiscibilidad no significa que los dos polímeros no se puedan mezclar, sino que presentan separación de fases en casi todo el intervalo de concentraciones sugeridas para fines prácticos⁽⁴⁸⁾. Para la predicción de miscibilidad de mezclas, Flory ⁽⁴⁹⁾ propone un parámetro de interacción χ_{12} , que es una cantidad adimensional que caracteriza la energía de interacción por molécula de disolvente, que está inversamente relacionado con la temperatura y es independiente de la concentración. En general las mezclas de polímeros inmiscibles presentan apariencia opaca en el estado sólido. Sin embargo, la obtención de muestras transparentes no son garantía de miscibilidad, ya que la opacidad se presenta solamente cuando las diferencias entre índices de refracción son suficientemente grandes⁽⁴⁸⁾.

Por otro lado, con respecto al criterio de miscibilidad termodinámica y de acuerdo a la segunda ley:

$$G = H - TS \quad (1)$$

$$y \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

Se predice que: cuando $\Delta G_m < 0$ la transformación o evento puede ocurrir espontánea o naturalmente, cuando $\Delta G_m = 0$ el sistema está en equilibrio con respecto a la transformación y cuando $\Delta G_m > 0$ la dirección natural hacia el equilibrio es opuesta a la que suponemos^(48,50). Para el caso de este trabajo, el evento es la miscibilidad.

Además, por definición, el cambio de energía libre de un sistema causado por la adición de una mol de componente "i" a un sistema infinito es llamada la energía parcial molar de Gibbs o potencial químico^(48,49);

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \equiv \bar{G}_i = \mu_i \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \Delta G = \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (4)$$

donde μ_i es el potencial químico y μ_i^0 es el potencial químico de la sustancia pura.

Abatimiento o depresión de la temperatura de fusión en una mezcla miscible.

Flory⁽⁵¹⁾ estableció un modelo matemático que representa la depresión de la temperatura de fusión de una mezcla de un polímero líquido y otro cristalino. Así, en el equilibrio entre ambos polímeros, los potenciales químicos de la unidad polimérica repetitiva en las dos fases deben ser iguales, esto es, $\mu_u = \mu_u^c$. La temperatura a la cual esta condición se satisface es la temperatura de fusión T_m , y depende de la composición en la fase líquida. Si el polímero líquido es puro, $\mu_u = \mu_u^0$, donde μ_u^0 es el potencial químico en el estado de referencia o estándar. En el punto de fusión T_m^0 del polímero puro existe un equilibrio, $\mu_u^0 = \mu_u^c$. Cuando el polímero contiene impurezas (disolventes, unidades copolimerizadas) $\mu_u < \mu_u^0$, lo que para T_m^0 se representa como $\mu_u < \mu_u^c$ al adicionar un diluyente al polímero.

Para restablecer la concición de equilibrio ($\mu_u = \mu_u^c$) se requiere forzosamente una disminución de la temperatura de fusión T_m . Así, la condición de equilibrio entre un polímero cristalino y la unidad del polímero en la solución es entonces:

$$\mu_u^c - \mu_u^0 = \mu_u - \mu_u^0 \quad (5)$$

Es decir, la diferencia entre el potencial químico de la unidad repetitiva cristalina y la unidad en el estado estándar (polímero líquido puro a la misma temperatura y presión) es igual a la disminución del potencial químico de la unidad del polímero en la solución, comparado con el mismo en el estado estándar. Desarrollando par el polímero cristalino se tiene que:

$$\mu_u^c - \mu_u^0 = - \Delta G_m = - (\Delta H_u - T \Delta S_u) \quad (6)$$

Donde ΔH_u y ΔS_u son el cambio de calor y entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero respectivamente. Considerando que la relación $T_m^0 = \Delta H_u / \Delta S_u$ es constante debido a que en el equilibrio no hay un cambio neto de energía, entonces sustituyendo en la ecuación (6) se tiene:

$$-\Delta G_m = \mu_u^c - \mu_u^0 = -\Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_m^0} \right) \quad (7)$$

También Flory obtiene una expresión para $\mu_u - \mu_u^0$, que representa la disminución del potencial químico de la unidad en la fase líquida, debido a la presencia de un diluyente:

$$\mu_u - \mu_u^0 \cong -RT \left(\frac{V_u}{V_1} \right) \left[(1 - \Phi_2) - \chi_{12} (1 - \Phi_2)^2 \right] \quad (8)$$

Donde V_1 es el volumen molar del disolvente (cm³/mol), V_u el volumen molar de la unidad estructural del polímero (cm³/mol) y Φ_2 es la fracción volumen de la unidad estructural del polímero.

Sustituyendo las ecuaciones (7) y (8) en la (5) y reemplazando la temperatura de fundido de equilibrio por la de la mezcla (T por T_m), se obtiene la ecuación general de disminución del punto de fusión para una mezcla:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (\Phi_1 - \chi_{12} \Phi_1^2) \quad (9)$$

Por otro lado, en el modelo de Flory-Huggins la ΔG_m se puede expresar como:

$$\Delta G_m = k T_m (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi_{12} n_1 \Phi_2) \quad (10)$$

Considerando que: $\Phi_1 = n_1 X_1 / n_0$ (11)

$$n_0 = n_1 X_1 + n_2 X_2 \quad (12)$$

$$X_i = (\overline{Mn}) / (Mi)_i \quad (13)$$

Entonces:

$$\Delta G_m = RT_m \left(\frac{\Phi_1}{X_1 \ln \Phi_1} + \frac{\Phi_2}{X_2 \ln \Phi_2} + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad (14)$$

Donde R es la constante universal e los gases, Φ_i son las fracciones volumen de los polímeros en la mezcla, n_i son el número de moles de los polímeros en la mezcla, X_i son los grados de polimerización

de los polímeros, (\bar{M}_n) , son los pesos moleculares número promedio y $(M_i)_i$ son los pesos moleculares de la unidad repetitiva del polímero correspondiente⁽⁵²⁾.

Igualando las ecuaciones (7) y (10) y sustituyendo k (constante de Boltzman) por R (constante de los gases) se obtiene:

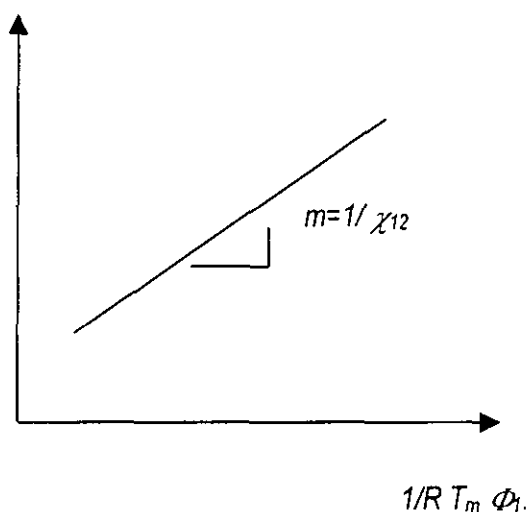
$$-\Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_m^0}\right) = -[RT(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi_{12} n_1 \Phi_2)] \quad (15)$$

arreglando esta expresión para obtener la ecuación en forma lineal

$$\frac{\Phi_2}{T_m} \left(-\frac{T_m^0}{\Delta H_u} + \frac{T_m}{\Delta H_u} - \frac{x_1}{R\Phi_1 \ln \Phi_1} - \frac{x_2}{R\Phi_2 \ln \Phi_2} \right) = \frac{1}{\chi_{12}} \times \frac{1}{R\Phi_1 T_m} \quad (16)$$

en donde los subíndices 1 y 2 corresponden, particularmente para este trabajo, al PET y SBR respectivamente, ΔH_u es la entalpía de fusión de la unidad cristalina del PET (J/mol), T_m es la temperatura de fusión en equilibrio de la mezcla (K) y T_m^0 es la temperatura de fusión del PET (K). Como se puede notar, con esta ecuación se puede calcular el parámetro de interacción de Flory χ_{12} , con el inverso de la pendiente de una gráfica en la cual las ordenadas corresponden al término izquierdo de la igualdad y las abscisas al término $1/R T_m \Phi_1$.

$$\frac{\Phi_2}{T_m} \left(-\frac{T_m^0}{\Delta H_u} + \frac{T_m}{\Delta H_u} - \frac{x_1}{R\Phi_1 \ln \Phi_1} - \frac{x_2}{R\Phi_2 \ln \Phi_2} \right)$$



1.6.5 MEZCLAS INCOMPATIBLES. FORMACION DE LA FASE DISPERSA

El tamaño y la distancia entre las partículas de la fase dispersa en una mezcla polimérica incompatible son factores importantes que afectan las propiedades mecánicas. En plásticos modificados con hules existen dos tipos de conducta. La primera se observa en mezclas que disipan la energía de fractura principalmente por el rompimiento de la matriz y la transición frágil-tenaz se presenta a un tamaño óptimo de partícula de hule (ésta se define como el cambio en la energía requerida para el rompimiento de un espécimen de una manera considerablemente abrupta). Por ejemplo, las mezclas con matrices de poliestireno y poli(metacrilato de metilo) presentan este fenómeno. La segunda se observa en mezclas que disipan la energía de fractura principalmente por la cedencia de la matriz, en donde la transición frágil - tenaz, tiene lugar a un tamaño crítico de partícula de hule o cuando la distancia interparticular alcanza un valor crítico, ejemplo de estas mezclas son matrices de nylon y poliésteres termoplásticos⁽⁵³⁾

El tamaño de la partícula de hule y la adhesión matriz - hule son también factores importantes que determinan la tenacidad (habilidad del material para absorber energía) de una mezcla de polímero - hule. Sin embargo, se ha demostrado que la distancia interparticular crítica (en sistemas poliamidas-hule) es el parámetro característico que determina si una mezcla será tenaz o frágil. Wu⁽⁵⁴⁾ compara tres modelos (área interfacial, concentración de partículas y distancia interparticular) para relacionar el tamaño de partícula crítica y la fracción volumen del hule. En todos ellos, para simplificar, las partículas de hule se suponen esféricas, del mismo tamaño y su arreglo en el espacio es en una red cúbica. Concluye, debido a la concordancia de sus datos experimentales con los teóricos, que el modelo de la distancia interparticular es el más representativo para su sistema.

En la fase dispersa, el tamaño de partícula crítica en la transición tenaz - frágil varía con la fracción volumen de hule. Este tamaño se incrementa con el aumento de la fracción volumen. Es decir, si las partículas son grandes, mayores serán las cantidades de hule necesarias para alcanzar un grado de tenacidad y viceversa.

La fracción volumen de un hule ϕ_r se calcula a partir de su fracción peso w_r por medio de:

$$\phi_r = \frac{\rho_m w_r}{\{(\rho_m - \rho_r) w_r + \rho_r\}} \quad (17)$$

Donde ρ_m es la densidad de la matriz y ρ_r es la densidad del hule.

Con respecto a la adhesión y la medición de la misma entre las partículas de hule y la matriz se utiliza una prueba de impacto que determina la energía adhesiva de fractura, G_a , y que depende de la velocidad de la prueba.

$$G_a = \frac{E_s - E_{ETC}}{t} \quad (18)$$

Donde G_a es la energía adhesiva de fractura o resistencia al impacto (J/m), E_s es la energía de rompimiento del espécimen (J), E_{ETC} es la corrección total de energía por fricción del martillo con el aire y fricción entre elementos del equipo (J) y t es el ancho de la muestra (m)⁽⁵⁵⁾.

1.6.6 MODELO DE LA DISTANCIA INTERPARTICULAR

Este modelo propuesto por Wu⁽⁵⁴⁾ tiene como origen una red cúbica con lados unitarios y con una partícula esférica de hule incluida en ella. La partícula de hule está distribuida en las ocho aristas, como se observa en la Figura 1.2, de tal manera que:

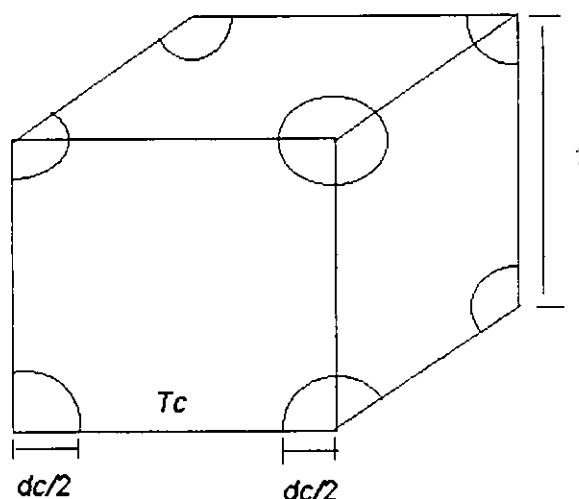


Figura 1.2 Celda cúbica conteniendo una partícula de hule

Donde:

$$1 = d_c + T_c \quad (19)$$

Y la fracción volumen entonces será:

$$\Phi_r = \frac{\text{volumen de la esfera de hule}}{\text{volumen de la celda}} = \frac{\frac{4}{3}\pi^3}{1} = \frac{1}{6}\pi d_c^3 \quad (20)$$

Arreglando $1 = \left(\frac{\pi}{6\Phi_r}\right)^{\frac{1}{3}} d_c \quad (21)$

Igualando las ecuaciones (19) y (21) y despejando el diámetro crítico de partícula d_c :

$$d_c = T_c \left[\left(\frac{\pi}{6\Phi_r}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \quad (22)$$

Donde T_c es la distancia interparticular crítica, la distancia más cercana entre la superficie de dos partículas vecinas y Φ_r es la fracción volumen de hule. T_c es por definición independiente de d_c y de Φ_r .

En este modelo se supone que la transición frágil-tenaz se presenta cuando la distancia más cercana entre dos partículas vecinas tiene un valor crítico. Si se supone que el valor de esta distancia crítica es el único parámetro que determina el inicio de la transición tenaz - frágil, entonces una mezcla deberá tener un grado de tenacidad determinado si la distancia entre partículas es más pequeña que el valor crítico, y una mezcla será frágil si esta distancia es más grande que el valor crítico. La ecuación anterior puede ser arreglada en una forma que muestre que hay una fracción de volumen crítico a la cual la transición tenaz - frágil tendrá lugar para una serie de mezclas , teniendo el mismo tamaño de partícula pero variando los contenidos de hule.

$$\Phi_{rc} = \left(\frac{\pi}{6}\right) \left[1 + \frac{T_c}{d_c} \right]^{-3} \quad (23)$$

donde Φ_{rc} es la fracción de volumen crítico de hule para el comienzo de la transición tenaz – frágil.

El modelo anterior básicamente se aplica a mezclas que presentan el fenómeno de transición frágil-tenaz e indica que esta transición debe ser muy pronunciada. Define a la vez como mezclas con conducta tenaz, aquellas que presentan incrementos en la propiedad de impacto de 27 veces o más el valor original del polímero, y como mezclas con conducta frágil, pero con mejoramiento en la tenacidad, aquellas que presentan incrementos de 2 a 10 veces el valor de impacto del polímero de referencia.

1.6.7 PROPIEDADES REOLÓGICAS.

La elaboración de mezclas de polímeros por medio del proceso de extrusión con doble husillo es un proceso ampliamente utilizado. Durante este proceso los componentes son mezclados en el estado fundido y la fase menor se separa y forma la fase dispersa. El tamaño y la forma de la fase dispersa es controlado por la tensión interfacial, propiedades reológicas y compatibilidad de los componentes⁽⁵³⁾.

El estudio y medición de las propiedades de flujo de estas mezclas utilizando un reómetro capilar involucra mediciones de rapidez de flujo y caídas de presión. Si se utiliza un equipo con pistón, la rapidez de flujo es fácilmente medida por el desplazamiento de éste, suponiendo que es despreciable la fuga de material por el sello del pistón y la fricción. Los reómetros convencionales de laboratorio tienen dimensiones de diámetros de barril del orden de 10 mm y, por lo tanto, se necesitan pequeñas cantidades de material de prueba y se minimiza el tiempo en que se alcanza el equilibrio térmico. Sin embargo, cuentan con ciertas desventajas, por ejemplo, la historia de procesamiento del material es diferente a la del proceso real (extrusión, inyección, soplado) ya que no existe mezclado y homogeneización del material previo a la medición. Este último efecto puede llegar a ser importante cuando se trabaja con materiales con carga o reforzados, ya que el tamaño de las partículas o longitud de fibras pueden llegar a alcanzar las dimensiones del diámetro del capilar⁽⁵²⁾.

Para este estudio se diseñó y construyó un cabezal para mediciones reológicas que fue acoplado a una máquina industrial de inyección donde el husillo hace la función de pistón. En este sistema el flujo y la presión son medidos por medio de transductores de desplazamiento y presión respectivamente integrados en la máquina inyectora. La ventaja es que se realizan las mediciones reológicas bajo las mismas condiciones de proceso y de una manera rápida. Una de las desventajas de este sistema es que la cantidad de material necesario para ensayar es mayor que para reómetros capilares convencionales. Las curvas para la viscosidad de fundido de la matriz polimérica pueden ser expresadas por la Ley de Potencia, de acuerdo al siguiente proceso de cálculo:

Proceso de cálculo.

- ◆ Se realizan corridas a diferentes velocidades de inyección para cada mezcla (18 - 48 mm/s)
- ◆ Se pesa la cantidad de material que se obtiene en el ciclo de inyección y se mide el tiempo de inyección para calcular Q .
- ◆ Se calcula el esfuerzo al corte de acuerdo a:

$$\tau = \frac{\Delta P}{2(l/R)} \quad (24)$$

- Se calcula la rapidez de corte aparente de acuerdo a:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4Q_v}{\pi R^3} \quad (25)$$

y

$$Q_v = \frac{Q}{\rho_m} \quad (26)$$

Donde ρ_m es la densidad del fundido (g/cm³), Q_v es el flujo volumétrico (cm³/min), Q es el flujo másico (g/min), R es el radio del capilar (cm), ΔP es la diferencia de presión (presión con capilar - presión sin capilar) (psi) y l es la longitud del capilar (cm).

- ◆ No se consideran los efectos de entrada al capilar (Corrección de Bagley) porque se utilizan capilares con entrada de 45°.
- ◆ Para el cálculo del factor no newtoniano de la mezcla (Corrección de Ravinowitsch), gráficamente se tiene $\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}_{ap}$ y la pendiente de la recta obtenida es m (factor no newtoniano), por lo que:

$$\dot{\gamma}_{real} = \dot{\gamma}_{ap} \frac{3m+1}{4m} \quad (27)$$

- ◆ La viscosidad del fundido se calcula de acuerdo a:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{real}} \quad (28)$$

- ♦ La ley de potencia se obtiene gráficamente de $\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}_{real}$ donde la pendiente es el índice de potencia n y la ordenada al origen es β por lo que:

$$\log \tau = \log \beta + n \log \dot{\gamma}_{real} \quad (29)$$

y

$$\tau = \beta \dot{\gamma}_{real}^n \quad (30)$$

La conducta newtoniana corresponde a $n=1$. Cuando $n < 1$ se presenta conducta pseudoplástica y para $n > 1$ es dilatante⁽⁵³⁾.

Considerando que $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{real}}$ y $\tau = \beta \dot{\gamma}_{real}^n$, sustituyendo τ en η entonces:

$$\eta = \beta \dot{\gamma}_{real}^{n-1} \quad (31)$$

- Se puede obtener gráficamente por $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}_{real}$ donde la pendiente es $n - 1$ y la ordenada al origen es $\log \beta$ (Módulo de consistencia que está relacionado con la estructura del material).

1.6.8 ANALISIS DE FRACTURA.

Los romanos tenían una técnica muy simple de prueba de fractura para los puentes que construían. Colocaban al diseñador debajo del puente y hacían pasar carretas sobre éste. Si el puente resistía, el diseñador era ganador de un homenaje y si no, entonces era removido permanentemente de su puesto.

Fue Leonardo da Vinci el primero que dio indicios de la causa de las fracturas con experimentos en alambres de hierro. El encontró que el esfuerzo variaba inversamente con la longitud del alambre y que, por lo tanto, esto implicaba fallas dentro del material⁽⁵⁷⁾.

El primer análisis exitoso del problema de la falla de estructuras por el efecto de fractura fue hecho por A. A. Griffith en 1920⁽⁵⁸⁾, quién estudió la propagación de grietas en vidrio. El formuló el concepto de fractura basado en un balance de energía concluyendo que "una grieta se propaga si, en consecuencia, la energía total del sistema disminuye". Su teoría permitió la estimación del esfuerzo de tensión teórico de sólidos frágiles (sólidos que obedecen la Ley de Hooke) y la relación correcta entre el esfuerzo de fractura y tamaño del defecto. Intentos por aplicar este análisis a metales no tuvieron éxito ya que el modelo suponía que el trabajo de fractura provenía exclusivamente de la energía de superficie del material. Por 1944, G. Irwin, basándose en el trabajo de Griffith, concluye que para materiales relativamente dúctiles la energía requerida para formar nuevas superficies de grieta es generalmente insignificante comparada con el trabajo hecho en la deformación plástica y define una propiedad del material, G , como la energía total absorbida durante el agrietamiento por unidad de incremento en la longitud de la grieta y por unidad de espesor. G es entonces denominada "rapidez de liberación de energía" o "fuerza de impulso de grieta". Al momento de la fractura $G = G_c$, la cual es una medida de la tenacidad a la fractura^(57,59).

Griffith considera una placa infinita con espesor unitario que contiene una grieta de longitud $2a$ y que esta sujeta a un esfuerzo de tensión uniforme. La energía total U de la placa agrietada es:

$$U = U_0 + U_a + U_\gamma - W \quad (32)$$

Donde: U_0 es la energía elástica de la placa tensionada sin grieta, U_a es el cambio en la energía elástica causado por la introducción de la grieta en la placa, U_γ es el cambio en la energía de superficie elástica causado por la formación de las superficies de la grieta, W es el trabajo desarrollado por fuerzas

externas, y se resta de la ecuación porque no es parte de la energía interna de la placa ($W = \text{carga} \times \text{desplazamiento}$).

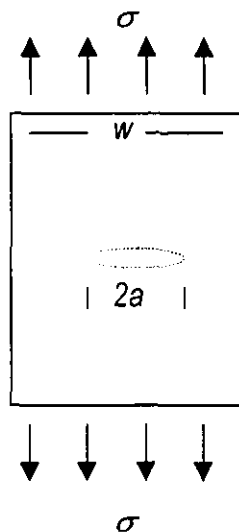


Figura 1.3 Placa de longitud infinita sometida a un esfuerzo de tensión.

Griffith demostró que para un espesor unitario el valor absoluto de U_a está dado por:

$$|U_a| = \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} \quad (33)$$

Donde σ es el esfuerzo aplicado, a es la longitud de la grieta y E es el módulo de Young. Además, la energía elástica de superficie, U_y , es igual al producto de la energía de superficie, γ_s , de la nueva área de superficie de la grieta:

$$U_y = 2(2a\gamma_s) \quad (34)$$

Para el caso donde no hay trabajo realizado por fuerzas externas, $W=0$, por consecuencia:

$$U = U_0 + U_a + U_y \quad (35)$$

$$U = U_0 - \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} + 4a\gamma_s \quad (36)$$

Como U_0 es constante, su derivada con respecto a "a" es cero y la condición de equilibrio para la

extensión de la grieta se obtiene considerando que la derivada de la energía total con respecto a "a" es igual a cero.

$$\frac{d}{da} \left(-\frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} + 4a\gamma_s \right) = 0 \quad (37)$$

De esta condición de equilibrio se obtiene que:

$$\frac{2\pi\sigma^2 a}{E} = 4\gamma_s \quad (38)$$

y puede ser arreglada como⁽⁵⁹⁾:

$$\sigma\sqrt{a} = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{o} \quad \sigma = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (39)$$

Esta ecuación es válida únicamente para sólidos que observan la ley de Hooke. Griffith obtiene buenos resultados en experimentos de fractura en vidrio, pero no con metales. Posteriormente se modifica la expresión de Griffith tomando en consideración materiales que son capaces de tener flujo plástico, la cual es⁽⁵⁷⁾:

$$\sigma = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (40)$$

donde γ_p es el trabajo plástico por unidad de área de superficie creada y es típicamente mucho más grande que γ_s .

Es posible generalizar el modelo de Griffith para cualquier tipo de disipación de energía.

$$\sigma = \left(\frac{EG_c}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (41)$$

Donde G_c es la energía de fractura, la cual puede incluir efectos viscoelásticos. La energía de fractura puede ser también influenciada por el serpenteo de la grieta, lo cual incrementa el área de la superficie. La energía de fractura G_c es entonces la cantidad total de energía disipada durante el crecimiento de la

grieta y es la energía requerida para formar una unidad de área de grieta, con unidades en SI de kJ/m². No hay diferencia entre G_c para fractura frágil o dúctil^(57,60).

Por la mitad de los 50's, Irwin contribuyó con otro avance considerable al mostrar que la aproximación de energía es equivalente a la aproximación de intensidad de esfuerzo. De acuerdo con esto último, la fractura ocurre cuando se alcanza un esfuerzo crítico K_c , delante de la punta de la grieta. K_c depende de la temperatura de prueba y espesor del espécimen. Más allá de cierto espesor, cuando el material está predominantemente deformándose en un plano, el valor de K_c tiende a un valor límite constante, K_{Ic} , la tenacidad de fractura de deformación en un plano. K_{Ic} puede ser considerada una propiedad del material que depende de la temperatura de prueba y velocidad de carga. K_{Ic} , en resumen, es el esfuerzo necesario para iniciar la grieta a condiciones específicas. Después de un considerable estudio y verificación experimental la ASTM publicó un método estándar para pruebas de K_{Ic} para metales en 1970⁽⁶¹⁾ y para materiales plásticos en 1990⁽⁶²⁾. Las ecuaciones para el cálculo K_{Ic} y G_{Ic} son:

$$K_{Ic} = \frac{P_q}{BW^{1/2}} f(x) \quad (42)$$

Donde P_q es la carga aplicada al espécimen en kN, B es el espesor de la muestra en cm, W es el ancho de la muestra, a es la longitud de la grieta en cm, $x = a/W$, $f(x)$ son consideraciones geométricas del espécimen (adimensional) y K_{Ic} está dado en MPa·m^{1/2}. Para el cálculo de G_{Ic} (energía necesaria para propagar la grieta iniciada):

$$G_{Ic} = \frac{U}{BW\phi} \quad (43)$$

Donde U es el área bajo la curva en una gráfica de carga vs. desplazamiento e indica la energía requerida en el ensayo, las unidades son kJ, ϕ son consideraciones geométricas del espécimen (adimensional) y G_{Ic} está dada en kJ/m² ⁽⁶²⁾.

Fractura en Polímeros

Los estudios de fractura en polímeros comparados con la fractura en metales están en sus inicios. Mucho del marco de referencia teórico todavía no está bien desarrollado y, en general, solamente se han aplicado los conceptos de fractura en metales a polímeros.

La conducta elástica de los polímeros refleja la deformación de la estructura a nivel molecular. Por ejemplo, en fibras de polímeros de alto módulo y cristales, la deformación toma lugar esencialmente a través del torcimiento y alargamiento de los enlaces de la cadena principal, lo cual requiere de altas fuerzas. En un polímero vítreo isotrópico, las moléculas están congeladas en la estructura, enrolladas y orientadas al azar y entonces la deformación elástica induce una rotación del enlace lo cual requiere menores fuerzas.

Una característica distintiva de la conducta mecánica de los polímeros es la manera en la cual responden a los esfuerzos aplicados o deformaciones dependiendo de la rapidez o periodo de tiempo de carga. Los materiales totalmente elásticos obedecen la Ley de Hooke, donde el esfuerzo es proporcional a la deformación, mientras que los materiales totalmente viscosos, como algunos líquidos, tienden a obedecer la Ley de Newton, donde el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación e independiente de la deformación. A bajas temperaturas y altas rapidez de deformación los polímeros presentan una conducta elástica mientras que a altas temperaturas y bajas rapidez de deformación ellos se conducen de una manera viscosa fluyendo como un líquido. Los polímeros son, por lo tanto, llamados viscoelásticos⁽⁶⁰⁾.

Por otro lado, para deformar un polímero se requiere del movimiento cooperativo entre las moléculas. Si se deforma con una rapidez de deformación baja las moléculas tienen tiempo suficiente para moverse. A más altas rapidez de deformación, sin embargo, el movimiento molecular forzado produce fricción y se requiere un esfuerzo más alto para deformar el material. Si la carga es removida el material tiende a retornar a su forma original, pero el enmarañamiento molecular evita la recuperación elástica instantánea. Si la deformación es suficientemente grande ocurre el mecanismo de cedencia, tal como agrietamiento y deformación de corte y gran parte de la deformación inducida es permanente⁽⁵⁷⁾.

Cedencia y fractura

En polímeros, el agrietamiento y la cedencia son mecanismos de fractura que compiten. Una fractura frágil ocurre en materiales en los cuales la cedencia se dificulta, mientras que materiales dúctiles, por definición, tienen deformación plástica extensiva antes de cualquier fractura. Las bajas temperaturas, altas rapidez de deformación y esfuerzos de tensión triaxiales tienden a suprimir la cedencia y favorecen la fractura frágil.

Los detalles microscópicos de cedencia y fractura en plásticos son diferentes a los metales. Los polímeros no contienen planos cristalográficos, dislocaciones, ni fronteras de grano; más bien consisten de largas cadenas moleculares. La fractura, en general a nivel atómico, involucra rompimiento de enlaces y los polímeros no son la excepción. Esta es una característica complicada para polímeros ya que dos tipos de enlace gobiernan la respuesta mecánica: los enlaces covalentes entre átomos de carbono y las fuerzas secundarias de van der Waals entre segmentos de moléculas. Otro factor que ayuda al rompimiento de cadenas en polímeros es que las moléculas no son deformadas uniformemente. Cuando un esfuerzo es aplicado a una muestra de polímero, ciertos segmentos de cadena llevan una cantidad desproporcionada de carga, lo cual puede ser suficiente para exceder la fuerza de enlace. El grado de desigualdad en el esfuerzo es más pronunciado en polímeros amorfos, mientras que el grado de simetría en polímeros cristalinos tiende a distribuir el esfuerzo más uniformemente. En algunos casos la fractura ocurre por desenmarañamiento de la cadena donde las moléculas se separan unas de otras intactas. La posibilidad del desenmarañamiento de la cadena depende de la longitud de las moléculas y del grado al cual estén entrelazadas⁽⁵⁷⁾.

Los detalles del proceso de fractura no son simples y dependen de muchos factores como son: la estructura del polímero, condiciones de prueba, esfuerzo, deformación y tiempo de prueba. Es claro que la fractura molecular no ocurre con la misma extensión para todos los polímeros y que los mecanismos son diferentes para diferentes tipos de polímero.

Cuando un polímero sólido es deformado, las moléculas se deslizan una sobre otra y tienden a desenrollarse rompiendo enlaces secundarios. La fractura molecular a través del rompimiento de enlaces primarios tendrá lugar si por cualquier razón la difusión longitudinal de las moléculas que pasan unas sobre otras se restringe debido a la naturaleza de la estructura del polímero. Por ejemplo, en un polímero semicristalino los cristales pueden actuar como puntos de anclaje y restringir el flujo.

Alternativamente, en polímeros entrecruzados los puntos de entrecruzamiento pueden hacer el flujo más difícil, y en polímeros amorfos de alta masa molecular los enmarañamientos físicos restringirán el flujo especialmente a altas elongaciones. El flujo también se dificultará en estructuras en las cuales las moléculas estén alineadas tales como fibras de polímero o hules totalmente elongados⁽⁶⁰⁾.

Cedencia de corte y agrietamiento

Mientras los metales ceden por movimiento de dislocaciones a lo largo de los planos de deslizamiento, los polímeros pueden exhibir, uno u otro mecanismo, cedencia de corte o agrietamiento.

El primer mecanismo importante que puede llevar a deformación plástica en polímeros es la cedencia por corte. Esta cedencia toma lugar a volumen constante y conduce a un cambio permanente en la forma de la muestra. Este mecanismo se caracteriza porque presenta bandas en puntos o zonas con altas concentraciones de esfuerzos locales, por ejemplo defectos, grietas, etc. Esta concentración de esfuerzos provoca que cadenas del polímero sufran deformación y se orienten con cierto ángulo (30-70°), dependiendo del material. Estas bandas orientadas reciben el nombre de bandas de corte y están constituidas por material deformado, en polímeros amorfos, y por cadenas deformadas y regiones cristalinas que se desplazan unas sobre otras, en polímeros semicristalinos. La aparición de estas bandas es a partir del punto de cedencia y durante la región de ablandamiento. Cuando estas bandas son muy definidas (0.5-1 μm) se denominan microbandas de corte, de otra manera se nombran difusas y son en realidad un conjunto de finas bandas de deformación con espesores no mayores de 50 nm.

Se debe hacer notar que cuando las microbandas de corte se propagan a lo largo del espécimen, la deformación plástica total no llega a ser importante y la fractura que se obtiene es esencialmente frágil. Mientras que cuando la zona de corte difusa es la que se propaga, la deformación plástica ahora es mucho mayor y la fractura que se presenta en el material es básicamente dúctil.

El segundo mecanismo de deformación en polímeros es agrietamiento y esta acompañado por un incremento en el volumen del espécimen. Una microgrieta se inicia cuando un esfuerzo de tensión aplicado causa microhuecos en puntos de altas concentraciones de esfuerzo en el polímero, creados por rasguños, fallas, grietas, partículas de polvo, heterogeneidades moleculares, etc. Los microhuecos desarrollados en un plano perpendicular al esfuerzo máximo principal no coalescen para formar una verdadera grieta y llegan a estabilizarse por fibrillas o deformados plásticamente. La región localizada de cedencia resultante consiste en un sistema interpenetrado de huecos y fibrillas poliméricas que es

denominado microgrieta. Sin embargo, cuando las grietas se inician y crecen causando agrietamiento, lo hacen por medio de la depresión de la estructura fibrilar en la microgrieta. El mecanismo de agrietamiento es frecuentemente precursor de fractura frágil porque aunque una considerable deformación plástica y absorción local de energía están involucrados en la iniciación, crecimiento y depresión de la microgrieta, este mecanismo está altamente localizado y confinado a un volumen muy pequeño del material. El fenómeno es algunas veces referido como "cedencia por microgrieta", aunque esto normalmente conduce a fractura frágil. No obstante, "agrietamiento múltiple" puede conducir a una cedencia general y actuar como un mecanismo de mejoramiento de tenacidad. Polímeros que contienen una segunda fase pueden ser elaborados para tomar amplia ventaja de este mecanismo⁽⁶⁰⁾.

Cada mecanismo de cedencia exhibe una diferente dependencia a la temperatura, así que el mecanismo dominante puede cambiar con la temperatura.

Como se mencionó, la cedencia de corte y agrietamiento son mecanismos que representan la principal fuente de absorción de energía en el material. Al contrario de la cedencia de corte, el agrietamiento es un proceso de cavitación (formación de un hueco). Los polímeros vítreos sujetos a cargas de tensión frecuentemente ceden por agrietamiento, lo cual es una deformación altamente localizada que conduce a la cavitación y aparece como una región de esfuerzo-opacamiento⁽⁵⁷⁾.

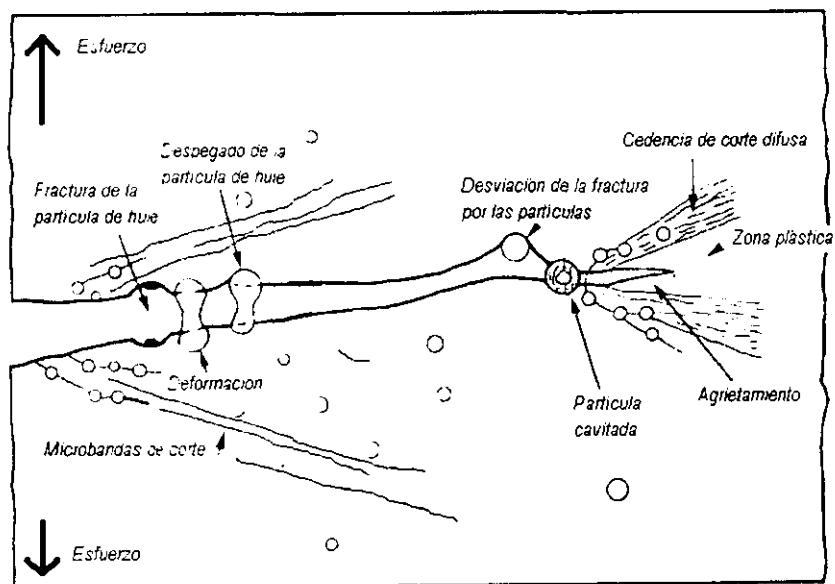


Figura 1.4 Representación esquemática del mecanismo de fractura en polímeros con hule⁽⁶³⁾.

Incremento de la tenacidad por la adición de hule.

Una serie de investigaciones⁽⁶⁴⁻⁸⁰⁾ han sido llevadas a cabo para hacer tenaces a los polímeros e incrementar la energía de fractura G_c . Es obvio que incrementando la cantidad de deformación plástica en la punta de la grieta tendremos los efectos requeridos.

Un método para obtener polímeros tenaces es la incorporación de una fase suave de hule dentro de una matriz de polímero frágil, técnica conocida como "tenacidad por hule". Por ejemplo, el poliestireno de alto impacto es tenaz porque presenta múltiple agrietamiento, mientras que polímeros como resinas epóxicas modificadas y PVC principalmente sufren múltiple cedencia de corte. Ambos mecanismos causan extensiva deformación plástica en la punta de la grieta y conducen a un considerable incremento en G_c , en relación a los polímeros sin modificar.

Es evidente que muchos polímeros, particularmente los vitreos, son susceptibles a sufrir fractura frágil. Esto es porque, aunque los procesos de absorción de energía tales como agrietamiento o cedencia de corte operan en estos polímeros, lo hacen únicamente en regiones altamente localizadas alrededor de la punta de la grieta. Así, mientras estos mecanismos involucran grandes deformaciones plásticas y considerable absorción de energía local por el material, el hecho de que estén confinados a un muy pequeño volumen, comparado con el tamaño de la muestra, significa que la cantidad total de energía plástica absorbida es baja. Por lo tanto, para incrementar la tenacidad es necesario asegurar que el volumen, en el cual estos u otros mecanismos disipativos de energía tengan lugar, sea suficientemente grande.

Una alternativa es iniciar el mecanismo de absorción de energía "localizada", (tal como el agrietamiento y cedencia de corte) a partir de muchos sitios en vez de unos pocos sitios aislados. Así, un volumen mucho más grande de polímero es involucrado en lugar del que solamente acompaña a la punta de la grieta. Este mecanismo múltiple de deformación ha sido probado exitosamente por la incorporación de una segunda fase de partículas de hule dispersas en la matriz del polímero. El mejor ejemplo conocido de esta clase de materiales es el poliestireno de alto impacto (HIPS) y el ABS. Ambos polímeros modificados con hule poseen un gran mejoramiento de la tenacidad comparado con el poliestireno no modificado y poli(estireno-acrilo nitrilo) respectivamente.

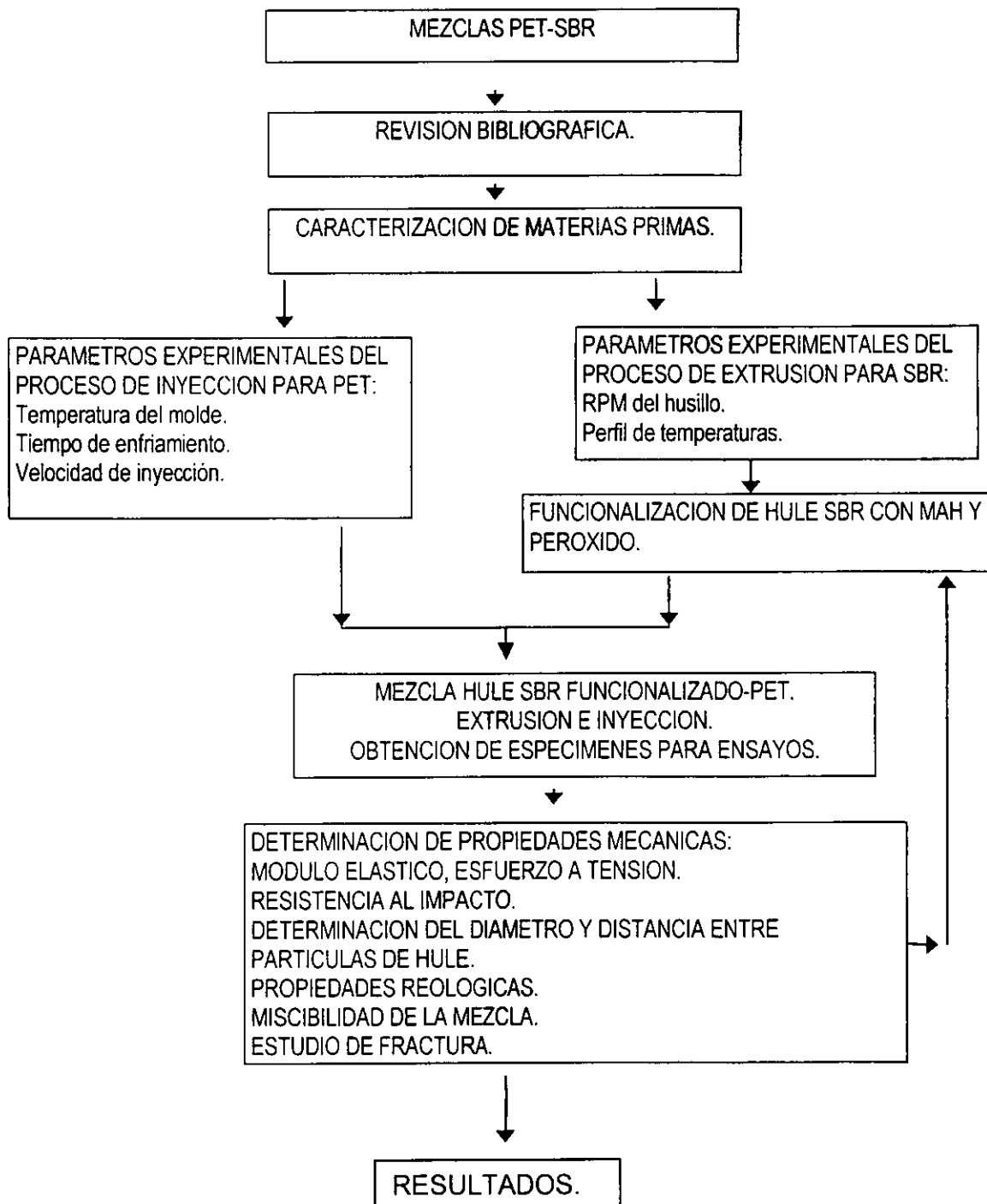
Para que las partículas de hule sean efectivas como sitios para controlar las microgrietas y el crecimiento de bandas de corte, o incluso actuar como simples absorbedores de energía vía deformación y fractura detrás del frente de la grieta deben estar adecuadamente adheridas a la matriz.

Por otro lado, los mejores materiales termoplásticos modificados por hule serán aquellos que posean las mejores matrices tenaces. La razón por la cual la tenacidad de homopolímeros es modificada por una segunda fase de hule es que, bajo altas rapidezces de deformación o bajas temperaturas, éstos exhiben sensibilidad a la propagación de una grieta por el crecimiento de una ranura. Esta sensibilidad surge de los esfuerzos triaxiales generados bajo impacto, los cuales inhiben la deformación plástica. Bajo estas condiciones, la presencia de una fase de hule promueve múltiple agrietamiento como un mecanismo de absorción de energía o puede iniciar bandas de corte localizadas las cuales pueden relevar el esfuerzo triaxial y permitir que la cedencia de corte tenga lugar más rápidamente. En cualquier caso, el resultado es un material menos sensible a la propagación de una grieta iniciada por una ranura⁽⁶⁰⁾.

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGIA

La metodología de la experimentación, de manera general, se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente diagrama de bloques:



2.2 MATERIALES

Se utilizó la resina de poli(tereftalato de etileno) (PET) de la Cia. Celanese con una densidad de 1.425 g/cm³ según norma ASTM D792 (1.390 g/cm³ según folleto técnico), punto de fusión de 249°C determinado por DSC con velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmósfera de nitrógeno (240°C mínimo según folleto técnico), cristalinidad del 37% determinada por DSC^(1,2) (45% mínima según folleto técnico), temperatura de transición vítrea de 74°C determinada por DSC, peso molecular promedio de 26000 g/mol determinado por GPC de alta temperatura utilizando m-cresol como disolvente y viscosidad intrínseca de 0.850 dl/g⁽³⁾. El hule utilizado fue un butadieno-estireno (SBR) de la Cia. Negromex (Solprene 416) con una densidad de 0.919 g/cm³ según Norma ASTM D792, bloque estirénico del 30%⁽⁴⁾, peso molecular promedio \bar{M}_w de 105400 (determinado por GPC de alta temperatura y utilizando como disolvente 1,2,4 triclorobenceno) y temperatura de transición vítrea de -89°C (determinada por DSC con velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno). El anhídrido maleico (MAH) usado fue recristalizado dos veces y el peróxido de benzoilo (BPO) fue utilizado sin ningún tratamiento previo. El MAH fue recristalizado, para purificación, usando cloroformo como disolvente a una temperatura de 53-54°C con agitación y reflujo (el cloroformo fue previamente secado con P₂O₅). La solución resultante fue filtrada a vacío y la porción soluble fue enfriada hasta precipitación. El material precipitado fue secado bajo vacío obteniendo cristales de MAH. Los aditivos utilizados para evitar oxidación fueron Irganox 1076 para el hule SBR e Irganox 1010 para la resina PET, proporcionados por la Cia. Ciba – Geigy.

2.3 EQUIPO

El equipo para el mezclado fue un Haake Rheocord 90 con extrusor de doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de 331 mm modelo TW100. El equipo para secar, tanto la resina PET como el hule, fue un deshumidificador Pagani DHF provisto de mallas moleculares. Los especímenes para ensaye de impacto y tracción fueron elaborados en una máquina de inyección Demag Ergotech 50. Se utilizó una máquina de pruebas universales Instron modelo 1125 para los ensayes de tracción y fractura utilizando las normas ASTM D638 y D5045-91^{*} respectivamente, y se utilizó una tabla digitalizadora para la medición de las áreas bajo las curvas en la prueba de fractura. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256 -92 tipo Izod ranurada. Las micrografías fueron tomadas en un microscopio

electrónico de barrido Jeol modelo JSM-70, en conjunto con un equipo analizador de imágenes Quantimet 500 de Leica. La determinación de pesos moleculares se llevó a cabo en un equipo GPC de alta temperatura marca Waters modelo 150-C ALC/GPC. El equipo para determinar pérdida de masa fue un TGA marca TA Instruments modelo 2950 y para propiedades térmicas fue un DSC marca TA Instruments modelo 2910. El análisis de infrarrojo se realizó en un equipo FTIR Nicolet modelo 510-P.

2.4 PROCEDIMIENTO

2.4.1 PARAMETROS DE PROCESO PARA PET

El PET fue secado durante 12 horas a 110°C previamente a cualquier ensayo. Las muestras probadas por cada punto experimental fueron al menos 3, de cinco especímenes cada una. La determinación de los diferentes parámetros se realizó de acuerdo al siguiente orden:

- Determinación de la influencia de la humedad contenida en el polímero mediante la evaluación de propiedades mecánicas a tensión e impacto. Se inyectó el PET a tres condiciones de humedad (0.18-0.22, .05-.07 y 0 %).
- Determinación de la influencia de la temperatura del molde de inyección sobre las propiedades mecánicas del polímero. Se ensayaron dos temperaturas del molde en el proceso de inyección que fueron 7 y 35°C. La temperatura más baja es para obtener el polímero lo más amorfo posible.
- Evaluación del efecto del tiempo de enfriamiento (tiempo que permanece la muestra en el molde) en las propiedades mecánicas. Se ensayaron 6 diferentes tiempos de enfriamiento de la pieza de PET inyectada (5,15,25,35,45 y 60 s).
- Evaluación del efecto de la velocidad de inyección (velocidad del pistón que inyecta el material fundido al molde para la obtención de especímenes) sobre las propiedades mecánicas del polímero. Se experimentó con 7 velocidades de inyección (24,36,49,85,109,121 y 170 mm/s)
- Determinación de la cristalinidad en función de la temperatura del molde, tiempo de enfriamiento y velocidad de inyección.

Los resultados de este estudio aparecen en la primera parte del Capítulo 3, de Resultados y discusión.

2.4.2 FUNCIONALIZACION DE HULE SBR.

Al hule SBR previamente secado a 80°C se le adicionaron el peróxido de benzoilo (BPO) y el anhídrido maleico (MAH), mezclándolos mecánicamente en una bolsa cerrada por alrededor de un minuto. Se llevó a cabo la funcionalización por medio del proceso de extrusión reactiva en un extrusor de doble husillo cónico contrarrotatorio a una temperatura de 160°C y tres diferentes velocidades de husillo 30, 70 y 100 rpm. Las condiciones de procesamiento fueron establecidas después de haber experimentado una serie de temperaturas para extrudir el SBR. Se escogió la temperatura a la cual el material presentaba el menor esfuerzo (torque) para ser procesado, sin signos de degradación. Las velocidades del husillo del extrusor se variaron ya que es necesario conocer y determinar el efecto térmico-mecánico que se presenta en la extrusión sobre el injerto del MAH en el hule.

El contenido de MAH que reaccionó con el hule SBR fue determinado por la titulación de los grupos ácidos carboxílicos provenientes de la hidrólisis del anhídrido maleico y el resultado se utilizó para calcular el número ácido (cantidad de grupos OH para neutralizar un grupo ácido). Este último fue obtenido al disolver un gramo de hule funcionalizado en 100 ml de tolueno y calentado a 65°C por tres horas. Posteriormente, a esta solución, se le adicionaron 50 ml de agua y se agitó vigorosamente en un embudo de separación, obteniéndose tres fases denominadas: orgánica, gel y acuosa. De la fase orgánica se tomó una alícuota que fue titulada con una solución de KOH en etanol al 0.1 N utilizando azul de timol como indicador. Un exceso de 0.5 ml de KOH fue adicionado a la solución (vire azul) y fue retitulada con HCl al 0.05 N (hasta vire a amarillo). El número ácido y el porcentaje de MAH que reaccionó se calcularon de acuerdo a⁽⁵⁾:

$$\text{N}^{\circ} \text{ ácido (mg KOH/g hule)} = \text{ml KOH} * \text{N KOH} * 56.1 / 1 \text{ g hule} \quad (44)$$

$$\% \text{ MAH que reacciona} = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ ácido} * 98}{2 * 561} * \frac{\text{g totales hule}}{\text{g totales de MAH}} \quad (45)$$

Se repitió la operación con una alícuota de la fase acuosa para determinar la cantidad de anhídrido maleico libre que no se injerto y se usó fenoftaleína como indicador.

2.4.3 PREPARACION DE LAS MEZCLAS PET-SBR Y PET-SBRg

El PET y SBR con y sin funcionalización fueron previamente **secados** durante 12 y 6 horas a 110°C y 80°C respectivamente. Las mezclas fueron procesadas en un equipo extrusor de doble husillo con un perfil de temperatura de 245 a 260°C a 50 rpm. Con el material así **obtenido** fueron producidas las probetas para ensayos de impacto y tensión por medio del proceso de inyección con una temperatura de molde de 7°C, velocidad de inyección de 85 mm/s, velocidad de alimentación del husillo de inyección de 200 rpm y un perfil de temperaturas de 270°C en la alimentación hasta 260°C en la boquilla. Las condiciones de secado fueron proporcionadas por los fabricantes. El perfil de temperaturas para el proceso de extrusión fue obtenido experimentalmente en función de la manejabilidad de la película obtenida y la velocidad del husillo fue arbitraria. Las condiciones para el proceso de inyección fueron establecidas experimentalmente tomando en consideración la mejora en la propiedad de **impacto**.

2.4.4 ENSAYES FISICO-MECANICOS

Los ensayos de tensión se llevaron a cabo a deformación constante con una velocidad de 50 mm/min de acuerdo a la norma ASTM D638. Los especímenes para la prueba de impacto Izod fueron ranurados con una profundidad de 2 mm y un ángulo de 45°. Para la prueba de fractura se utilizó la norma ASTM D-5045-91¹ con una velocidad de cabezal de 10 mm/min.

2.4.5 DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS Y DISTANCIAS PROMEDIO

De todas las probetas ensayadas a *impacto y fractura*, se cortaron muestras de 1.5 mm de espesor de la superficie que presenta la fractura para someterlas a un proceso de deposición de oro con vacío para poder ser estudiadas por microscopía electrónica de barrido. Los tamaños de partícula y distancia entre las partículas de hule se determinaron vía procesamiento de imágenes. De cada micrografía se consideraron aproximadamente 50 partículas, obteniéndose una distribución de distancias y diámetros. Por medio de histogramas se determinaron las barras promedio más probables.

2.4.6 MISCIBILIDAD. PREPARACION DE MUESTRAS.

Las mezclas de PET-SBR para la determinación del grado de miscibilidad por medio del estudio termodinámico fueron obtenidas por disolución y evaporación. El disolvente común para ambos polímeros fue m-cresol, el cual se evaporó lentamente a presión reducida durante 72 horas con una temperatura de 60°C en una estufa de calentamiento. La concentración de SBR en las mezclas varió desde 0 hasta 28 phr en intervalos de 2 phr, utilizando 4 ml de m-cresol. Las películas así preparadas fueron caracterizadas por medio de calorimetría diferencial de barrido (Temperatura de fusión) y microscopía electrónica de barrido (morfología).

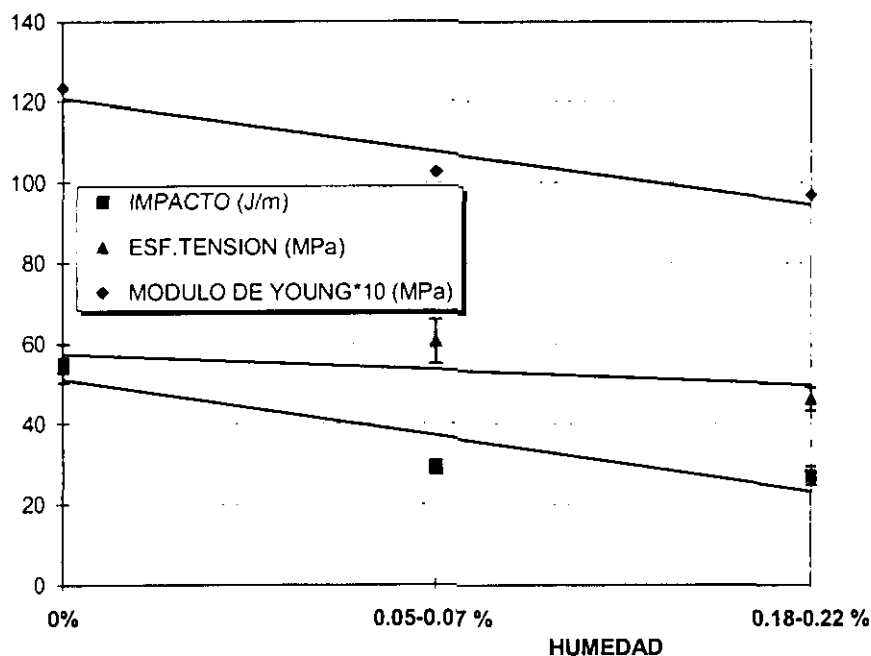
CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Parámetros experimentales del proceso de inyección de PET

En primera instancia y de acuerdo con la metodología de experimentación, se presentan los resultados de la determinación de los parámetros experimentales del proceso de inyección del PET.

3.1.1 Influencia de la humedad en el polímero

La Figura 3.1 presenta algunas propiedades mecánicas del PET en relación con la humedad que contiene. Se define como PET seco al material que se mantuvo en el deshumidificador durante 12 horas a 110°C, como PET húmedo al material que no recibe ningún tratamiento previo al proceso y como PET parcialmente húmedo al material que permanece 12 horas en el deshumidificador a una temperatura de 80°C.



Tiempo de enfriamiento: 60 s
200 rpm husillo V. inyección: 85 mm/s Temp. molde: 7°C

Figura 3.1 Propiedades mecánicas de pruebas a tensión e impacto en función de la humedad contenida en el PET.

El PET es un material que no solamente absorbe humedad en la superficie sino que ésta se difunde hacia el interior del gránulo. De acuerdo con el análisis termogravimétrico practicado a la resina

PET con la que se realizó este estudio se calculó una concentración de humedad de 0.18 a 0.22% para PET totalmente húmedo, de 0.05 a 0.07% para PET parcialmente húmedo y el PET seco prácticamente no tenía trazas de humedad (0%). Ya que el PET seco registró los valores más altos en las propiedades mecánicas, siempre se seco durante 12 horas a 110°C previo a los experimentos. De este punto en adelante nos referiremos como PET al polímero totalmente seco.

Como se observa en la Figura 3.1, la resistencia al impacto decae de una manera considerable. Este efecto es por la hidrólisis provocada por la humedad en el polímero que al fundirlo causa despolimerización y sufre, por consecuencia, una pérdida en peso molecular y propiedades^(1,2). La reacción que se lleva a cabo se representa esquemáticamente como:

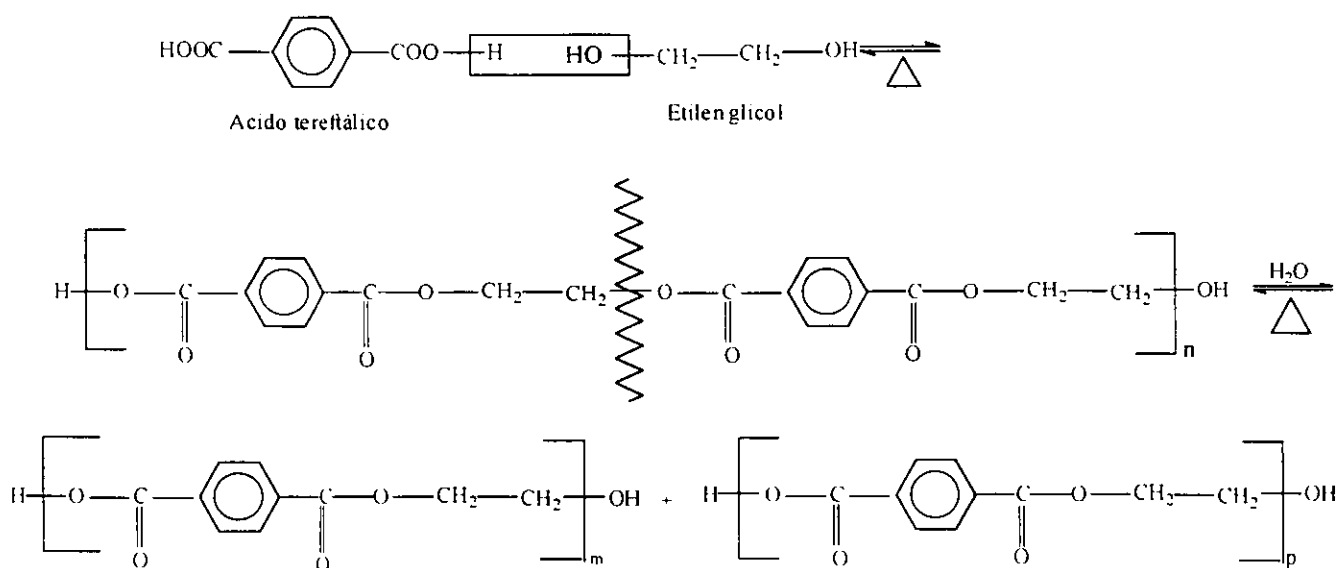


Figura 3.2 Reacción esquemática de degradación de PET por calentamiento con humedad.

3.1.2 Influencia de la temperatura del molde

La temperatura a la que se encuentre el molde, cuando una pieza es inyectada, es un parámetro muy importante ya que de esta temperatura depende fuertemente la propiedad de impacto de polímeros cristalizables o semicristalinos. En la Figura 3.2 se muestra el comportamiento del PET en función de la temperatura del molde. La mínima cantidad de especímenes que se probaron fue de 5 por muestra y los resultados presentados son el promedio de las mediciones. El PET es inyectado al molde por lo menos a

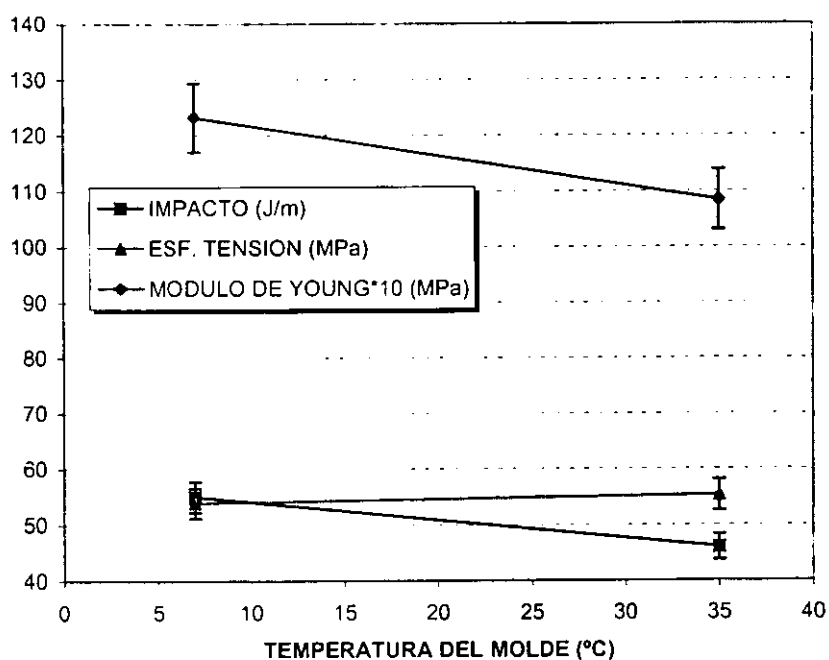
270°C y permanece en él por un minuto. Aún con temperaturas bajas en el molde (7°C), la pieza inyectada se enfría lentamente debido a la baja conductividad térmica del polímero. Nótese que al trabajar con temperatura de molde de 35°C las propiedades en general son menores que al hacerlo a 7°C. La razón propuesta es porque a temperaturas de molde de 35°C, la relación de enfriamiento por tiempo es menor que a 7°C, es decir, se enfría más lentamente y las cadenas poliméricas del PET tienen suficiente tiempo para alcanzar un determinado ordenamiento molecular. Por otro lado, a la temperatura de molde de 7°C los especímenes inyectados se enfrían más rápidamente en el molde y tienden a conservar la estructura desordenada del fundido que poseen en ese momento. El tiempo requerido (a esta temperatura) para lograr un mayor ordenamiento molecular, en estas condiciones, no es suficiente y debido a la restricción del flujo del polímero se obtiene una menor cantidad de cristales, esto es, presenta una menor cristalinidad⁽³⁾, de 16 % para 7°C con respecto a 20% para 35°C.

La determinación de cristalinidad para ambos casos se llevó a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con una razón de calentamiento de 10°C/minuto. El intervalo de temperatura utilizado fue de 25-300°C en atmósfera de nitrógeno. El porcentaje de cristalinidad se calculó, suponiendo una entalpía de fundido de $\Delta H_m^0 = 117.6 \text{ J/g}$ para el cristal puro de PET ⁽⁵⁾, de acuerdo con la ecuación

$$\% \text{Cristalinidad} = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \right) * 100 \quad (46)$$

Donde ΔH_m es calculada por la medición del área bajo el pico de fusión del termograma del DSC.

El esfuerzo a tensión no presenta cambios con la temperatura del molde pero el módulo elástico tiene una disminución. Es posible que con una mayor temperatura del molde la orientación inducida (orientación molecular que se genera al pasar el polímero fundido a través de un estrechamiento) por el proceso de inyección se relaje y el módulo elástico disminuya. En la propiedad de impacto el efecto de la temperatura del molde es marcado y las propiedades son mejores cuando la temperatura del molde es de 7°C ⁽⁴⁾.

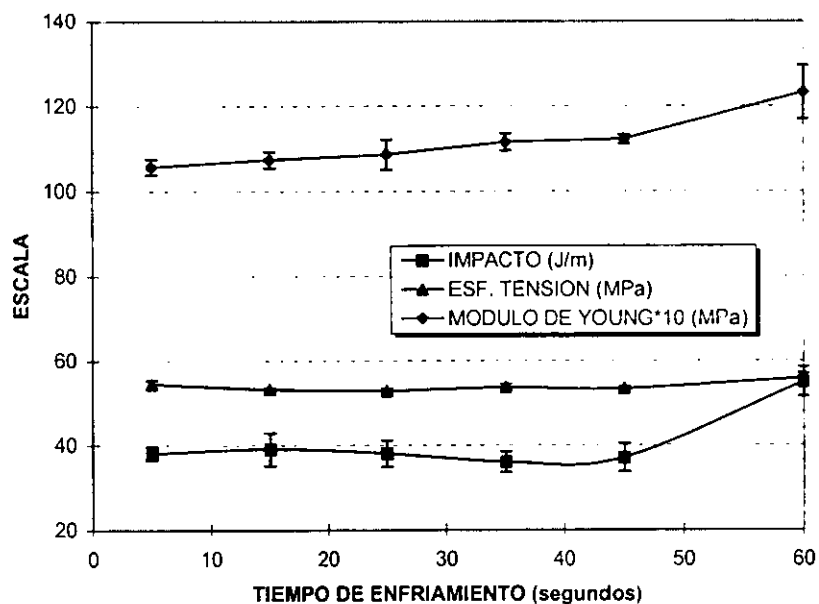


200 rpm husillo inyección V. inyección: 85 mm/s Tiempo enfriamiento : 60 s

Figura 3.3. Propiedades mecánicas a tensión e impacto para dos temperaturas de molde, 7 y 35°C.

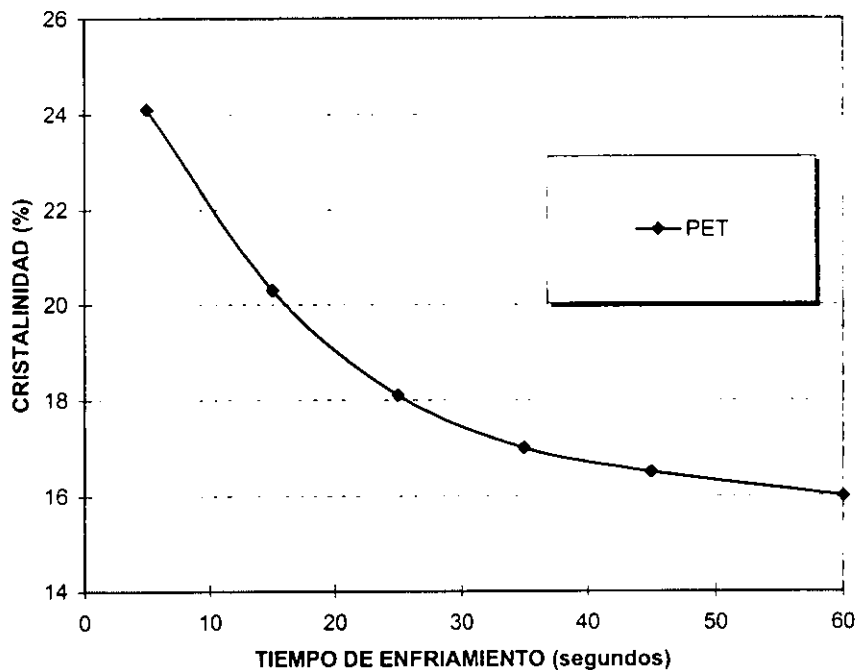
3.1.3 Influencia del tiempo de enfriamiento dentro del molde.

El tiempo de enfriamiento dentro del molde es el tiempo que la pieza inyectada permanece en el interior del molde después de ser inyectada. Por ejemplo, para un tiempo de enfriamiento en el molde de 5 segundos la pieza sólo permanece en el interior del molde 5 segundos para después ser sacada y entonces enfriarse completamente a temperatura ambiente. En la Figura 3.4 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas en función de tiempos de enfriamiento en el intervalo de 5 a 60 segundos. Como se puede notar, la resistencia a tensión permanece constante pero el módulo de Young tiende a incrementarse conforme aumenta el tiempo dentro del molde y la resistencia al impacto se incrementa a partir de los 45 segundos. Se experimentó con mayores tiempos de enfriamiento en el molde, hasta 120 segundos, pero la conducta mecánica no presentó algún cambio. La resistencia al impacto que se presentó a los 60 s de enfriamiento marcó la pauta para concluir que con este tiempo mínimo de enfriamiento dentro del molde era suficiente para obtener los mejores resultados. La cristalinidad del PET de la pieza inyectada disminuye conforme aumenta el tiempo de enfriamiento en el molde (Ver Figura 3.5). A mayor tiempo de enfriamiento se tiene una menor cristalinidad (debido al enfriamiento súbito de la muestra), fenómeno que produce un aumento en la propiedad de impacto.



Velocidad de inyección: 85 mm/s Temperatura molde: 7°C

Figura 3.4. Influencia del tiempo de enfriamiento en las propiedades mecánicas.



V. inyección: 85 mm/s Temperatura molde: 7°C

Figura 3.5. Cristalinidad en función del tiempo de enfriamiento de la pieza inyectada.

Como se puede observar (Figuras 3.4 y 3.5) a mayor tiempo de enfriamiento el módulo elástico aumenta ligeramente. Esto sucede en contraposición con el porcentaje de cristalinidad, (que influye directamente en las propiedades mecánicas), es decir, a mayor cristalinidad más rígido deberá de ser el material y por lo tanto mayor módulo elástico deberá de poseer. Sin embargo, esta característica no se cumple y el módulo aumenta conforme disminuye la cristalinidad del polímero. La explicación a esta conducta puede ser por la orientación inducida de las cadenas moleculares del polímero al procesarlo por inyección. Sin embargo, los cristales pueden actuar como agentes de anclaje entre las zonas de material amorfo y producir un efecto adverso a la orientación inducida por el proceso. Si esta idea es cierta entonces una mayor cantidad de cristales formados significará más dificultad para conservar la orientación inducida y se obtendrá una menor orientación. Por el contrario, con una menor cantidad de cristales se obtendrá una mayor conservación de la orientación inducida. Para determinar cualitativamente este efecto, se utilizó un microscopio óptico provisto de dos polarizadores. Al proyectar la luz que pasa por los polarizadores sobre los especímenes, ésta se desvía en las partes orientadas ya que su trayectoria no es paralela a la orientación. Si el polímero moldeado es ópticamente anisotrópico (posee mayor orientación en uno de sus ejes) presentará una apariencia blanquecina como la que se muestra en la Figura 3.6. En contraste, si el polímero es ópticamente isotrópico la muestra mostrará transparencia⁽⁶⁾.



Figura 3.6. Superficie de PET orientado.

Evaluando la cantidad de color blanco (material orientado) por medio de un analizador de imágenes, se puede hacer un estudio comparativo de una serie de muestras. Este equipo clasifica los diferentes grises por medio de píxeles y puede así hacer una evaluación de un color específico. En la Figura 3.7 se muestran los resultados comparativos (escala arbitraria) de la determinación de las áreas del material orientado. Como se puede notar existe una tendencia a conservar la orientación del espécimen a mayor tiempo de enfriamiento. El área evaluada fue la parte central de una probeta para tensión y los puntos medidos fueron de un extremo a otro del ancho de la probeta. El promedio de las mediciones presenta una desviación que produce barras de error considerables, ya que para cada punto la velocidad de enfriamiento, por el contacto con el molde frío, es diferente y por lo tanto la conservación de la orientación. Los especímenes evaluados fueron tres por cada tiempo de enfriamiento y se hicieron cinco medidas por cada uno de ellos.

Indudablemente, la cristalinidad o cantidad de cristales está representada también en las fotografías, es decir, afecta la cantidad de material blanquecino que se aprecia en la fotografía, pero solamente afectan los cristales que no están orientados paralelamente a la luz polarizada. En este trabajo, se encontró que aún con mayor cantidad de cristales formados (menores tiempos de enfriamiento en el molde), las mediciones de orientación por medio de esta técnica van en aumento, lo que significa que aún considerando la influencia del material cristalino, la presencia predominante en el área blanca es la orientación inducida.

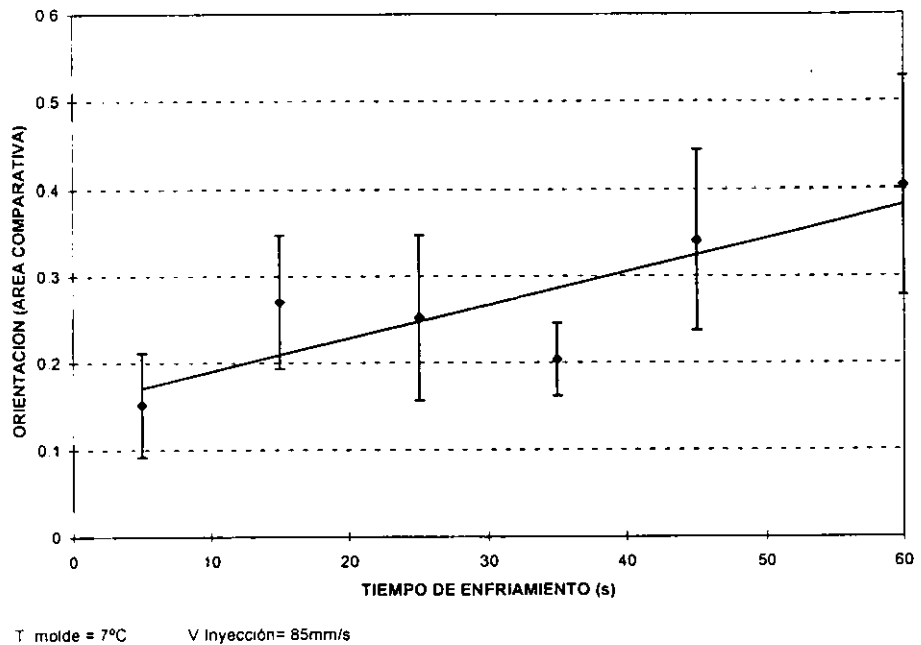
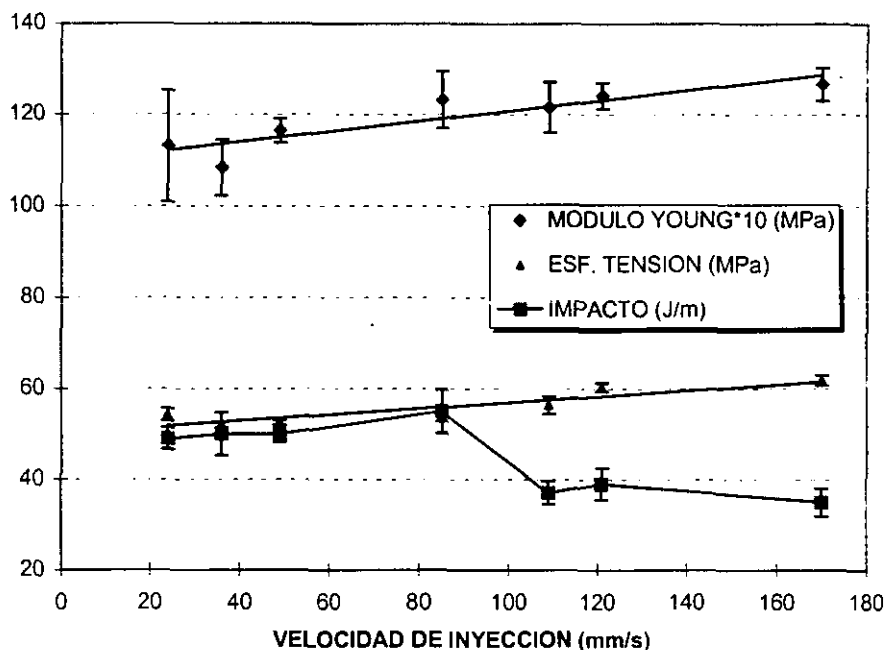


Figura 3.7. Orientación comparativa de PET en función del tiempo de residencia de la muestra dentro del molde.

3.1.4 Influencia de la velocidad de inyección

La resistencia al impacto es una propiedad bastante sensible a las condiciones de proceso, como se ha mostrado, por lo cual en este punto se ensayaron con 7 velocidades de inyección para determinar el efecto de este parámetro sobre las propiedades mecánicas a tensión e impacto. La influencia de la velocidad de inyección en estas propiedades mecánicas se presenta en la Figura 3.8. En estos resultados, nótese que al rebasar la velocidad de 85 mm/s se presenta una abrupta caída en la resistencia al impacto, misma que puede deberse a cambios en la cristalinidad del material y a la orientación inducida por el proceso de inyección. Las propiedades a tensión tienen un ligero incremento debido a la orientación del material. De este ensaye se concluye que la velocidad de inyección para PET, para el equipo utilizado en este estudio y con las condiciones de la temperatura del molde (7°C) y tiempo de permanencia de la pieza en el molde (tiempo de enfriamiento de 60 s), no debe ser mayor de 85 mm/s.



Temperatura molde: 7°C Tiempo enfriamiento: 60 s

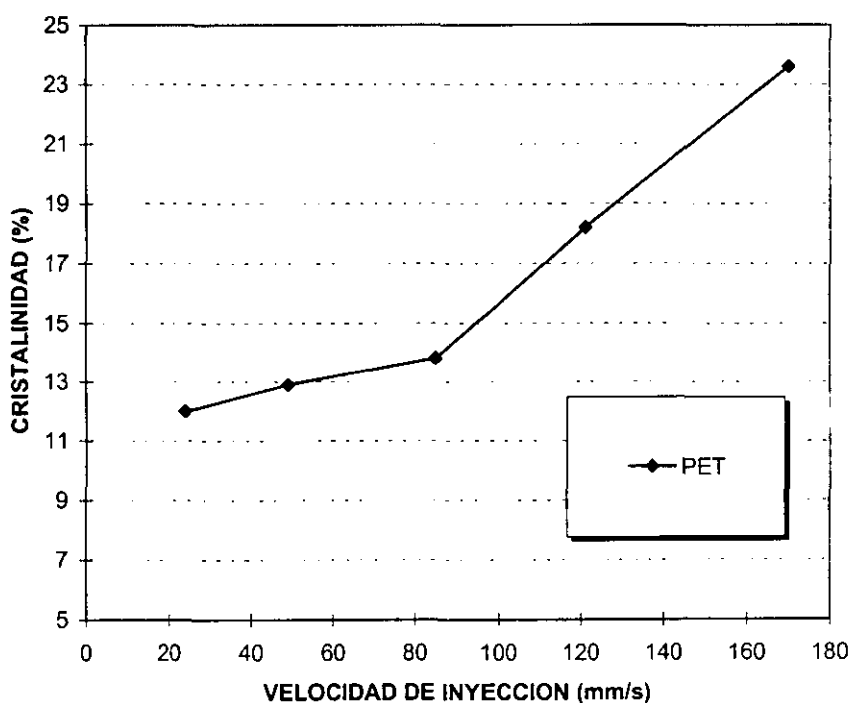
Figura 3.8. Propiedades a tensión e impacto de PET en función de la velocidad de inyección.

Para complementar el estudio de propiedades mecánicas, muestras de las mezclas se sometieron a análisis de cristalinidad por DSC. En la Figura 3.9 se muestran los resultados de las determinaciones de cristalinidad del PET en función de la velocidad de inyección. Obsérvese que los valores de cristalinidad presentan un aumento brusco precisamente a la velocidad de 85 mm/s, punto en el cual la resistencia al impacto también presenta una disminución considerable. Cuando el polímero se encuentra en estado fundido y se lleva a cabo el proceso de inyección, la orientación obtenida en el material por este proceso puede inducir cristalinidad ya que al enfriarse el polímero las zonas orientadas pueden formar cristales nucleándose de los microcristales que permanecen en el material sin fundir o de impurezas y polvo en el material (agentes nucleantes). Esta posibilidad de formación de cristales, como se observa en la Figura 3.8, está influida por la velocidad de inyección.

Aunque los resultados son en gran parte explicables por el concepto de cristalinidad y orientación molecular, existen resultados en los cuales no ajusta esta explicación debidamente, por ejemplo, el cambio en la pendiente de la cristalinidad en la Figura 3.9, no concuerda del todo con la conducta del módulo

elástico de la Figura 3.8. A pesar que el módulo presenta una pendiente creciente (mayor cristalinidad, mayor módulo) no tiene un cambio como el que presenta la cristalinidad, este punto será objeto de un estudio posterior a este trabajo.

Una conclusión importante de este trabajo doctoral de investigación es haber mostrado que la cristalinidad en la resina PET y la influencia que ésta tiene sobre la conducta mecánica del polímero, se relaciona con los parámetros de proceso que están ligados intrínsecamente con dicha formación de cristales: velocidad de inyección, tiempo de enfriamiento en el molde y temperatura del molde.

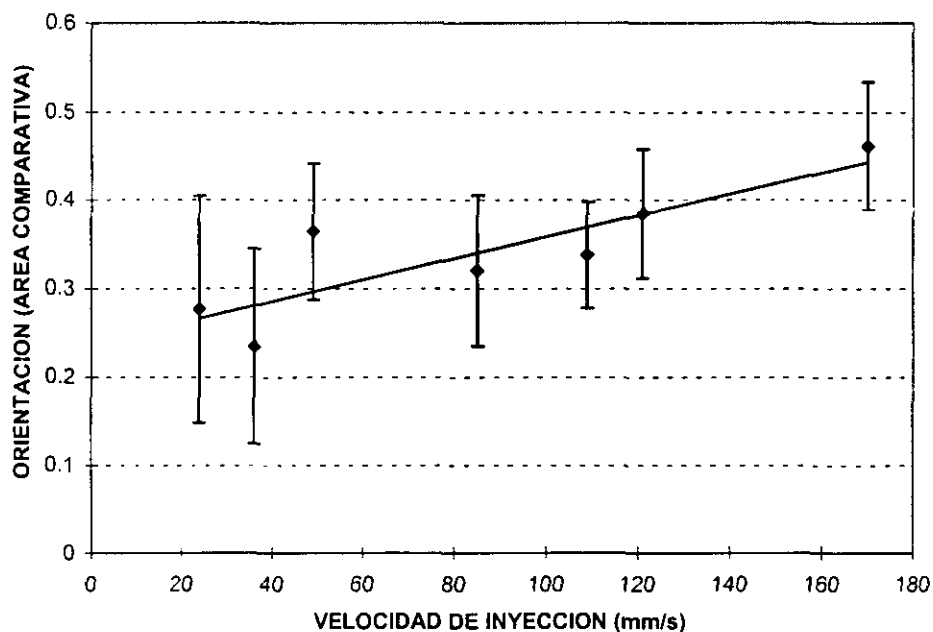


Tiempo enfriamiento: 60 s Temperatura molde : 7°C

Figura 3.9. Cristalinidad que presenta la pieza inyectada en función de la velocidad de inyección.

En la Figura 3.10 se muestran los resultados del área comparativa de orientación en función de la velocidad de inyección. Como se observa, existe una tendencia a orientación, medida por el método de clasificación de grises, conforme se aumenta la velocidad de inyección. Estos resultados, en conjunto con la determinación del porcentaje de cristalinidad en la muestra, proveen una explicación de los resultados mecánicos a tensión e impacto obtenidos. A mayor cristalinidad mayor módulo elástico y a mayor

orientación mayor resistencia a la tensión.



T.Enfriamiento= 60 s Temp. molde= 7°C

Figura 3.10. Orientación comparativa de la pieza inyectada con PET en función de la velocidad de inyección.

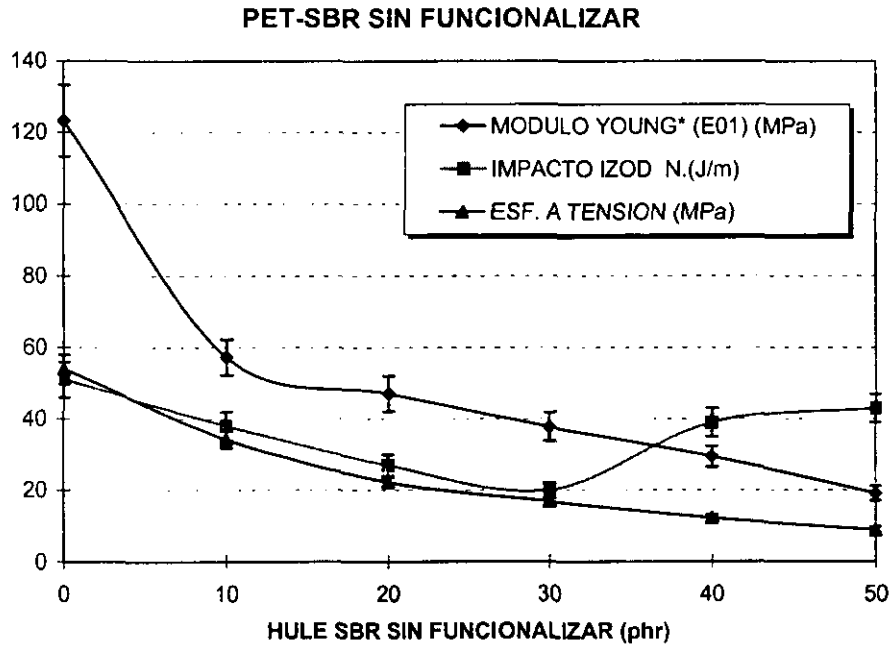
3.2 MEZCLA PET-SBR

Una vez obtenidos los parámetros de proceso para la inyección de PET se procedió a funcionalizar el hule SBR con anhídrido maleico (MAH). Posteriormente, el hule funcionalizado (SBRg) se mezcla con PET y se obtienen las mezclas por extrusión. La elaboración de las probetas para las mediciones de propiedades mecánicas se realizó por el proceso de inyección.

3.2.1 Mezcla PET - SBR sin funcionalizar

Se inicia el estudio de la mezcla PET-SBR observando el comportamiento del PET al adicionarle hule sin funcionalizar y cuantificando las propiedades mecánicas resultantes. La Figura 3.11 muestra la influencia del SBR sin funcionalizar a diferentes concentraciones en la mezcla con PET. Estas concentraciones de hule se eligieron de manera arbitraria. La tendencia, como se puede esperar (ya que no existe ninguna compatibilidad), es hacia un decremento de las propiedades. Se confirma que para todas las concentraciones existe una pérdida neta en las propiedades analizadas^(7,8). Sin embargo, se presenta una

recuperación en la resistencia al impacto debida a la alta concentración de hule en la mezcla (40 y 50 phr). Esta recuperación no es significativa porque no mejora la resistencia al impacto del PET.



Extrusión PET-SBR: 50 rpm V. inyección : 85 mm/s

Figura 3.11. Resistencia al impacto y propiedades mecánicas a tensión en función del porcentaje de SBR sin funcionalizar adicionado al PET.

3.2.2 FUNCIONALIZACION DEL SBR

Las reacciones del SBR con el anhídrido maleico y el polímero PET con el hule injertado se presentan esquemáticamente en la Figuras 3.11 y 3.12. Los subíndices "n" y "m" para SBR, considerando un \bar{M}_w de 105400, son del orden de 1070 y 460 respectivamente.

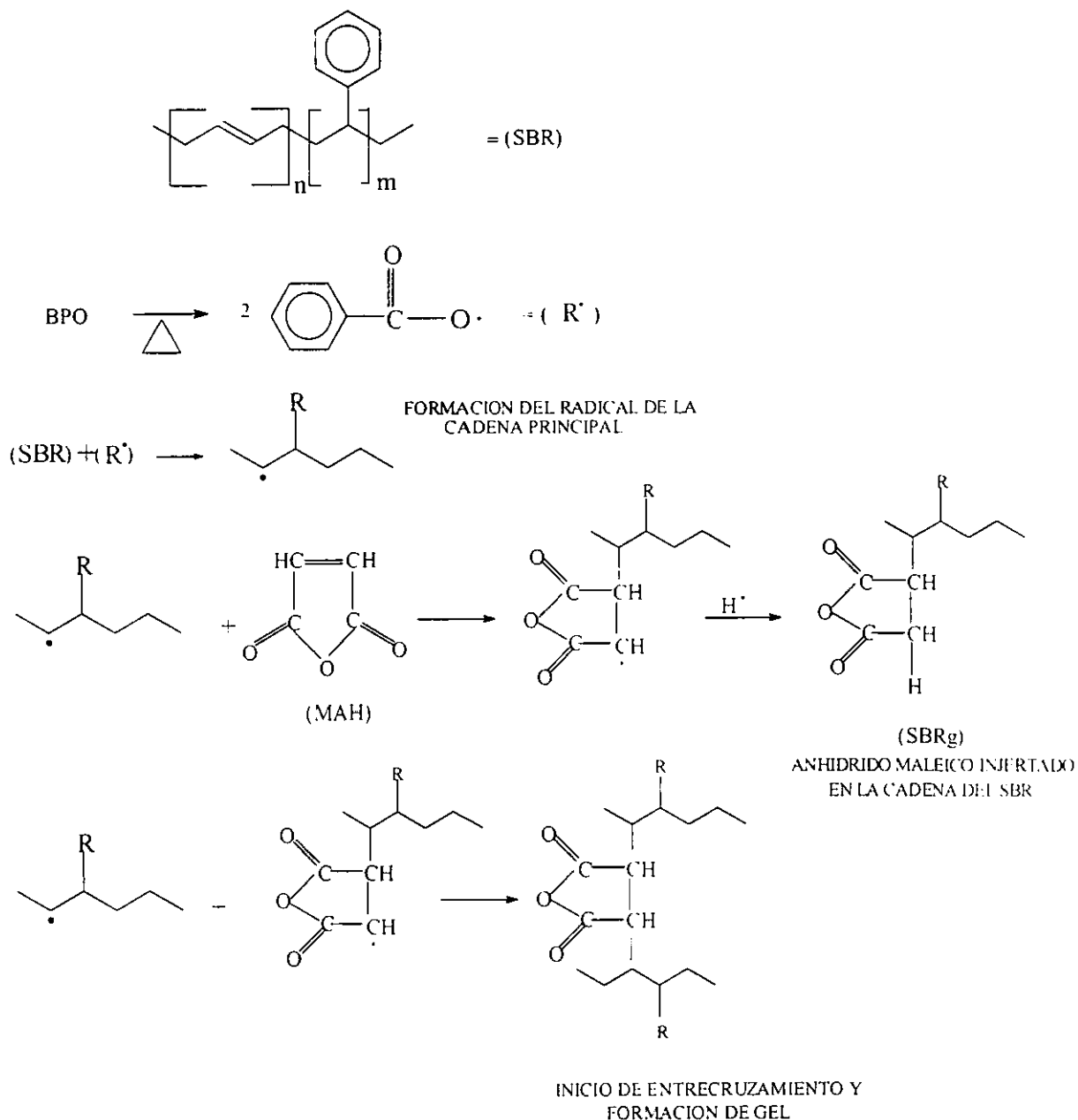


Figura 3.12. Reacción esquemática del hule SBR con anhídrido maleico en presencia de peróxido de benzoilo.

En esta reacción, que se lleva a cabo por medio del proceso de extrusión reactiva, se considera que el anhídrido maleico no sufre homopolimerización significativa debido a la baja concentración con que se utiliza.

El comienzo de la reacción tiene lugar por medio de radicales libres en presencia de peróxido de benzoilo (BPO)^(9,10). Sin embargo, aún cuando no se utiliza peróxido la reacción se inicia por los radicales libres originados por la temperatura y esfuerzo mecánico al extrudir el material. De acuerdo a la literatura^(10,11,12) se utilizan pequeñas cantidades de peróxido como iniciador (aproximadamente 0.06% respecto al peso del hule).

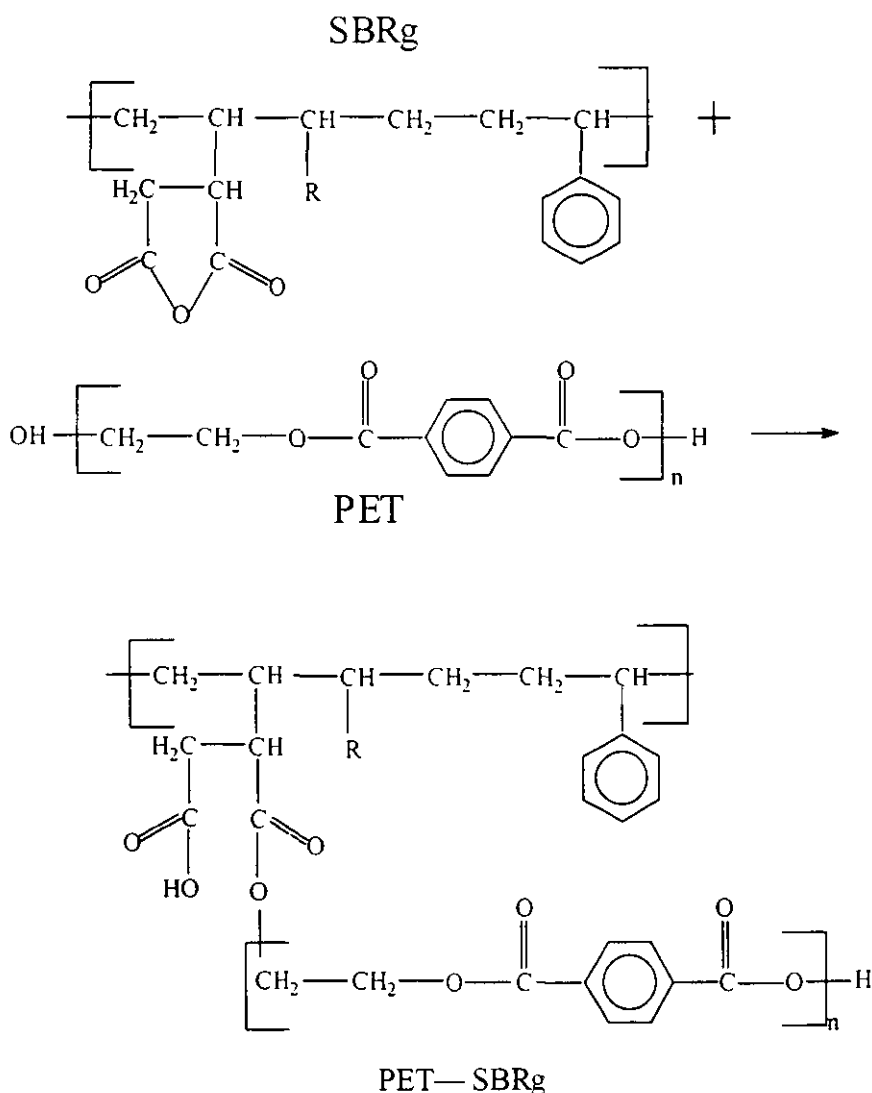


Figura 3.13. Representación esquemática de la reacción de PET y hule SBR injertado.

3.2.3 Determinación del porcentaje de MAH en la funcionalización del hule SBR

Como se observó en la sección anterior, el SBR puro no produce mejoras en la resistencia al impacto del PET por lo cual se procedió a la modificación del SBR por medio de extrusión reactiva con MAH, con el fin de obtener una mezcla compatible con PET. El MAH se eligió para esta investigación porque hay antecedentes en la literatura del uso de este anhídrido en reacciones de injerto sobre PE^(10,12,13-15), EPDM⁽¹⁶⁾, EPM^(8,17), EVA⁽¹⁸⁾, PP^(11,19-21), SEBS⁽²²⁻²⁷⁾, PBT⁽²⁸⁾, PS⁽²⁹⁾, BR⁽⁹⁾, además de la literatura del uso general del MAH con polímeros⁽³⁰⁻³²⁾.

Se experimentó con concentraciones de MAH que fueron desde cero hasta 3.5 phr, con intervalos de 0.5 phr. La relación de peróxido de benzoilo utilizado en estos ensayos fue arbitraria y se fijó en 3% con respecto al peso del MAH adicionado.

El producto obtenido por extrusión reactiva de SBR, MAH y BPO contiene hule funcionalizado, hule sin funcionalizar, material entrecruzado y MAH que no reaccionó. Este producto se trata con tolueno caliente para disolver el hule. Posteriormente se lava la solución con agua por lo que el anhídrido injertado se hidroliza y se convierte en ácido carboxílico. El MAH que no reacciona con el hule se disuelve en el agua. La tercera fase presente es un gel insoluble en agua y tolueno, correspondiente a un material entrecruzado. Se cuantifica en la fase orgánica el MAH injertado y en la fase acuosa el MAH que no reaccionó por medio de la titulación de los grupos carboxílicos. Por la resta de éstas dos cantidades del MAH total adicionado al hule, se conoce la cantidad de gel presente.

La Figura 3.14 muestra el MAH en las tres fases. Como se observa, el contenido de MAH en la fase gel y orgánica se incrementa conforme aumenta el contenido de MAH adicionado al hule hasta 3 phr. El contenido de anhídrido en la fase acuosa permanece invariable hasta que pasa la concentración de 2 phr (dos partes de MAH por cada 100 partes de hule), lo cual significa que a partir de esta cantidad un porcentaje importante del MAH adicionado ya no reacciona. A 3.5 phr de MAH, prácticamente el contenido del mismo en la fase gel y la fase orgánica es igual y el hule obtenido del proceso de extrusión reactiva con esta concentración presenta coloración café oscuro, signo de degradación.

La hipótesis hasta este momento era que con un mayor injerto de MAH sobre el SBR se obtendría una mayor compatibilización con el PET, es decir, se esperaba que la mezcla resultante del PET con el hule con mayor injerto (3.5 phr de MAH) tuviera los mejores valores de impacto y las mezclas con injertos menores a éste estarían entre las propiedades del PET puro y el valor correspondiente a la mezcla con 3.5 phr de MAH.

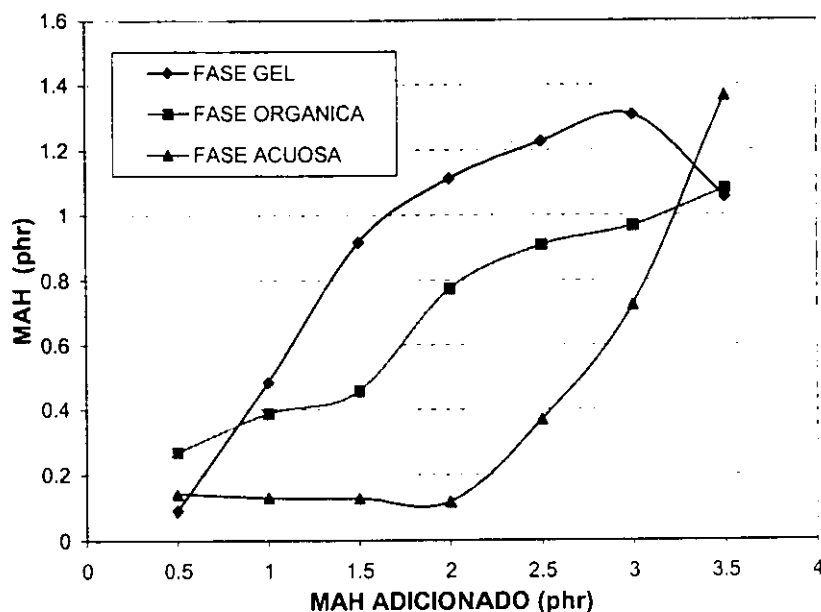


Figura 3.14. Anhidrido maleico en cada fase en función de la concentración (phr) del anhidrido adicionado inicialmente al hule SBR.

Para aceptar o rechazar la hipótesis del porcentaje de MAH a utilizar se procedió a realizar ensayos mecánicos de la mezcla del hule funcionalizado con la resina PET, los resultados se presentan en la Figura 3.15. En ésta, se observa que a 2 phr de MAH se tiene un punto máximo de resistencia al impacto (propiedad objeto de este estudio). Contrario a lo supuesto, los peores resultados se presentan con una concentración de 3.5 phr. Con base en estos resultados se concluyó que la concentración óptima a utilizar de MAH es de 2 phr. La concentración de hule en estas mezclas fue establecida de manera arbitraria y fue de 10 partes de hule por cada 100 de resina PET (10 phr de hule).

Por los resultados anteriores se rechaza la hipótesis, ya que no necesariamente la mayor cantidad de injerto produce la máxima compatibilización, existe una cantidad óptima de injerto.

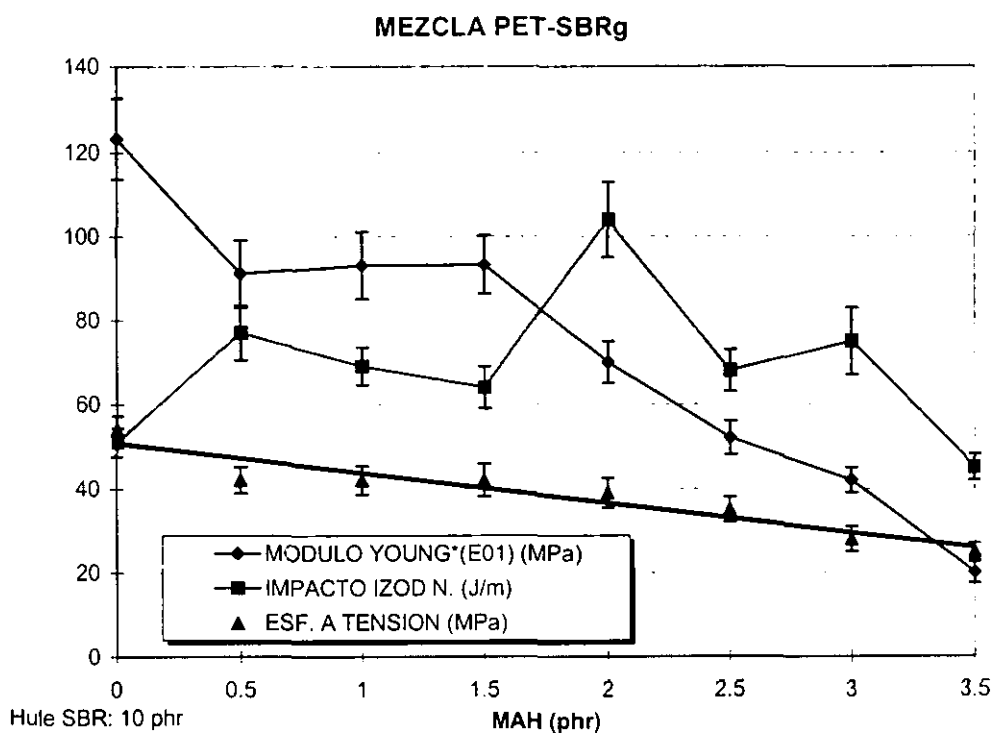


Figura 3.15. Propiedades mecánicas a tensión y resistencia al impacto de la mezcla PET-SBR en función de la concentración de MAH en el hule SBR. (Contenido de hule en las mezclas 10phr.)

3.2.4 Determinación del porcentaje de BPO en la funcionalización de SBR

Una vez encontrada la cantidad de MAH a utilizar se procedió a determinar la cantidad de peróxido de benzoilo a utilizar. Como se mencionó anteriormente, la reacción puede ser llevada a cabo sin presencia de peróxido en cuyo caso la reacción se inicia por los radicales libres provocados por la temperatura y esfuerzo mecánico al extrudir el material, por lo cual se ensaya en el intervalo de concentraciones desde 0 a 10 % de peróxido con respecto al peso del MAH. Para determinar el efecto de la temperatura y esfuerzo mecánico sobre la funcionalización del hule se ensayó con tres velocidades de extrusión (30, 70 y 100 rpm del husillo del extrusor) y se calculó el porcentaje de dobles enlaces que fueron injertados con MAH a través de la determinación del porcentaje de anhídrido maleico que reaccionó del total del anhídrido adicionado. En la Tabla 3.1 se presenta la cantidad de MAH que se encuentra en cada una de las fases con respecto al peso total de MAH adicionado al SBR. Con estos resultados del MAH que se encuentran en

tomando en consideración el porcentaje del bloque estirénico en el SBR, se calculó el porcentaje de injerto de MAH en SBR de acuerdo a la relación de moles reaccionados de MAH/moles de butadieno. Las relaciones utilizadas son las siguientes:

Por medio de GPC se determinó un \bar{M}_w de 105400 g/mol para el SBR. Tomando en consideración un 30% en peso de grupos estirénicos en el hule, un peso molecular de 104 g/mol para la unidad repetitiva del estireno y 54 g/mol para la unidad repetitiva del butadieno se calculó (de acuerdo con la ecuación (47)) un peso molecular de la parte butadiénica del hule SBR de 57700 g/mol de acuerdo con:

$$PM_{butadieno} = \left(\frac{70\% \times 54 \times 105400}{(30\% \times 104)(70\% \times 54)} \right) \quad (47)$$

Con este resultado se calculó el número de moles, η_1 , de la parte butadiénica contenida en el SBR por peso de muestra, esto es:

$$\eta_1 = \text{peso de la muestra} \times 0.7 / 57700 \text{ (g/mol)} \quad (48)$$

y el número de moles de MAH adicionado, η_2 , al hule SBR como:

$$\eta_2 = \text{peso del MAH adicionado} / 98 \text{ (g/mol)} \quad (49)$$

El número de moles del MAH que reaccionó, η_3 , es:

$$\eta_3 = \eta_2 \times \% \text{ de MAH que reaccionó} \quad (50)$$

Se definen también las relaciones molares X_1 y X_2 , en donde la primera es la relación molar del número de moles del MAH reaccionado, η_3 , entre el número de moles del butadieno presente, η_1 , y la segunda es la relación molar del total del MAH adicionado, η_2 , entre el número de moles de butadieno η_1 . Se calculó también el número de dobles enlaces presentes en el bloque butadiénico como:

$$\text{Número de dobles enlaces} = \text{peso molecular del bloque butadiénico} / 54 \text{ (g/mol)} \quad (51)$$

Una vez calculados el número de dobles enlaces existentes y referidos como el 100% de sitios donde puede ser injertada una molécula de MAH, entonces es posible conocer el máximo injerto teórico y el porcentaje de injerto real que se obtiene en la experimentación.

Por ejemplo, para la muestra con 3% de BPO/MAH, 70 rpm y 2 phr de MAH, reaccionó el 38.6% del MAH adicionado (en la fase orgánica). Por un lado, el número de dobles enlaces en el SBR

corresponde al 100%, tal y como X_2 corresponde a un porcentaje de 1.574%, que es el máximo injerto que se puede obtener con la cantidad de MAH adicionado (2 phr). Llevando a cabo este procedimiento, X_1 tiene un valor de 0.608% que corresponde al porcentaje real de MAH que se injertó en el hule SBR, para este punto en específico.

En la Tabla 3.1 se muestra el porcentaje de dobles enlaces del butadieno que fueron injertados con MAH, suponiendo que solo una molécula de MAH se injerta en un doble enlace. El porcentaje injertado oscila entre 0.6 y 0.8 % aproximadamente. Conforme a estos resultados, la influencia del BPO y la rapidez de husillo en la funcionalización no es significativa. Sin embargo, los resultados de los ensayos mecánicos ofrecen otro punto de vista, ya que demuestran parcialmente lo contrario. Véanse los resultados (Tabla 3.1) del módulo elástico, esfuerzo a tensión y resistencia al impacto de la mezcla PET- SBR con una concentración de 10 phr de hule, en función de las revoluciones del husillo en el proceso de extrusión y de la concentración de BPO en la mezcla. El módulo elástico y el esfuerzo a la tensión permanecen prácticamente invariables a las tres velocidades de husillo ensayadas 30, 70 y 100 rpm, por lo cual se puede concluir que estas propiedades mecánicas no son función de la velocidad de extrusión ni del contenido de peróxido en la mezcla. Pero con respecto a los resultados de impacto Izod, éste tiene un máximo de resistencia a la rapidez de husillo de 70 rpm y 3 % de contenido de BPO con respecto al peso de MAH adicionado.

Se debe hacer notar que este máximo en la resistencia al impacto no se presenta con el hule que contiene mayor porcentaje de injerto, lo que indica que no necesariamente con el mayor porcentaje de injerto se tendrán las mejores propiedades de impacto, debido a que una excesiva cantidad de grupos injertados modifica las propiedades de la masa del polímero confiriéndole diferentes propiedades.

Tabla 3.1 Injerto de MAH en SBR y propiedades de la mezcla con PET

RPM	% BPO	% MAH GEL	% MAH ORGANICA	% MAH ACUOSA	% INJERTO MAH	MODULO YOUNG MPa	IMPACTO IZOD. N J/m	ESFUERZO TENSION MPa
30	0	49.13	42.9	7.96	0.675	651	82	39
	3	49.43	41.98	8.58	0.661	676	64	38
	7	42.54	47.16	10.28	0.742	658	80	37
	10	55.26	37.69	7.04	0.593	639	69	39
70	0	53.42	37.99	8.58	0.598	650	41	40
	3	55.57	38.61	5.81	0.607	683	103	41
	7	47.29	47.16	5.54	0.743	659	67	39
	10	51.27	44.12	4.59	0.695	630	77	39
100	0	48.82	43.51	7.66	0.685	651	64	39
	3	39.94	51.78	8.26	0.815	647	71	39
	7	52.19	41.65	6.15	0.656	641	80	39
	10	47.6	46.27	6.12	0.758	530	54	40

Cantidad de MAH: 2 phr

% BPO: con respecto al peso del MAH

Cantidad de SBR: 10 phr

3.2.5 Miscibilidad de la mezcla PET-SBRg

Como se mencionó en el capítulo de generalidades, para predecir termodinámicamente la miscibilidad de mezclas, Flory propuso la determinación del parámetro de interacción χ_{12} . Para calcular este parámetro primero establece que, para que dos polímeros sean miscibles, la temperatura de fusión de la mezcla debe disminuir para mantener el equilibrio termodinámico. En el caso particular de este trabajo, para la mezcla de un polímero amorfo (SBR) y otro parcialmente cristalino (PET) se aplica la ecuación (16).

Es importante hacer notar que las ecuaciones o aproximaciones han sido desarrolladas para condiciones de equilibrio. Si se utilizan las temperaturas de fusión obtenidas directamente para calcular χ_{12} tendremos dos importantes complicaciones: la primera se refiere a la posibilidad de cambios morfológicos con la composición, si es así, entonces esta variación deberá tomarse en consideración en la depresión del punto de fusión. La segunda proviene del proceso de reorganización lamelar la cual

puede ocurrir en los puntos de fusión determinados por técnicas como DSC.

Por lo tanto, para poder emplear los puntos de fusión experimentales habrá que determinar cualquier cambio morfológico con la composición y la influencia que esto produce en los puntos de fusión. Se ha encontrado que la más importante influencia en los puntos de fusión es el espesor del cristal. También el grado de perfección del cristal se ha sugerido que tiene influencia en la obtención de temperaturas de fusión más bajas, ya que la presencia de polímero no cristalizabile en la mezcla podría romper el empaquetamiento del componente cristalino. Sin embargo, no se ha encontrado evidencia directa para apoyar esta sugerencia, aunque teóricamente los puntos de fusión disminuyen conforme se disminuye el tamaño del cristal, para un espesor constante. Los puntos de fusión pueden también ser afectados por las dimensiones de las lamelas dentro de las esferulitas debido a que la energía de superficie de éstas puede llegar a ser importante.

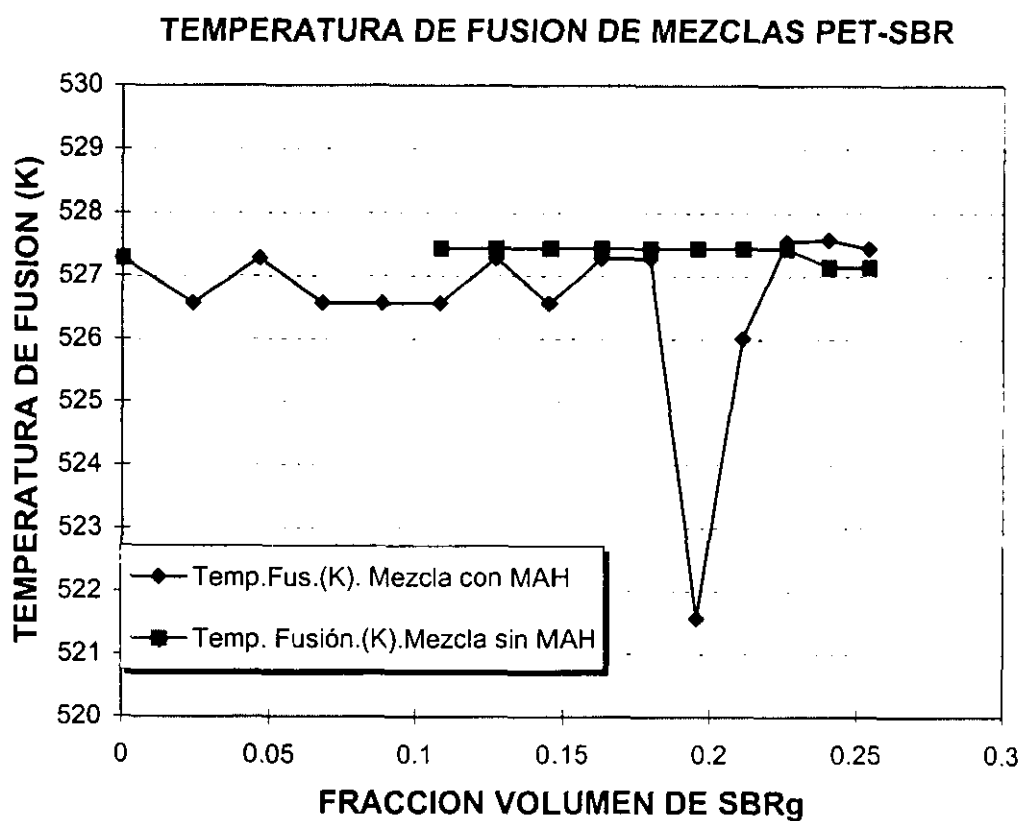
El problema con el proceso de análisis térmico, está asociado a que muchos polímeros semicristalinos presentan reorganización estructural durante el calentamiento, para fundir a temperaturas más altas cuando son probados en DSC y este proceso aparentemente involucra algún mecanismo de aumento de espesor lamelar. Para disminuir este efecto, el análisis térmico se lleva a cabo a altas velocidades de calentamiento para que la reorganización del cristal sea mínima, sin embargo la baja conductividad térmica del polímero complica las mediciones.

Un método que se ha seguido para determinar las temperaturas de fusión en equilibrio es el de extrapolación. En éste, para una composición específica, las muestras son analizadas a diferentes velocidades de calentamiento y extrapoladas linealmente hacia la intersección de la recta correspondiente a $T_m = T_c$, en una gráfica en la cual las ordenadas son T_m y las abscisas T_c . La intersección con la recta corresponde a la temperatura de fusión de equilibrio de la mezcla a la composición específica. Para cada composición se debe de hacer el análisis correspondiente⁽³³⁻³⁶⁾.

La determinación de la miscibilidad de la mezcla PET-SBRg en este trabajo se llevó a cabo haciendo algunas consideraciones: se utilizaron las temperaturas de fusión determinadas experimentalmente por DSC para evaluar la miscibilidad de la mezcla PET-SBRg a través de los parámetros χ_{12} y ΔG_m . Las determinaciones de puntos de fusión se hicieron a una sola velocidad de calentamiento y se propone que por el método seguido las contribuciones en el error por el posible cambio en el espesor o dimensiones del cristal son mínimas. No se considera la posible reacción química entre el SBR injertado con MAH y PET para formar un nuevo copolímero, y la probabilidad de

que éste podría servir como agente compatibilizante entre ambos polímeros. A pesar de lo anterior, los resultados obtenidos con estas consideraciones aportan una idea general del comportamiento de la miscibilidad termodinámica de la mezcla.

Los resultados de las temperaturas de fusión de las mezclas PET-SBRg (obtenidas por solución en m-cresol) se muestran en la Figura 3.16 en función de la fracción volumen de hule. Las temperaturas de fusión corresponden a las temperaturas a las cuales se funde la última traza de cristales. Las muestras son llevadas desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión del PET con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Una vez en este punto, se enfrían con la misma velocidad a la que fueron calentadas para obtener la misma historia térmica en todos los especímenes. En un siguiente paso, las muestras son sometidas a calentamiento (por segunda vez) obteniéndose así la temperatura de fusión. Véase que existe una depresión de la temperatura de fusión entre las fracciones volumen de hule de 0.179 y 0.195, correspondientes a 18 y 20 phr de hule en la mezcla. Calculando el parámetro χ_{12} para este intervalo se obtiene que $\chi_{12} = 0.0025$. A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que en este intervalo la mezcla presenta miscibilidad termodinámica "parcial" (Por definición, para sistemas totalmente miscibles χ_{12} debe ser negativo). Una vez calculado el valor de χ_{12} se determinó la energía libre de mezclado del sistema por medio de la ecuación (14), teniendo como resultado para el intervalo especificado un $\Delta G_m = -28.11 \text{ J/mol}$.



Mezcla en solución. Disolvente: m-Cresol

Figura 3.16. Temperaturas de fusión de mezclas de PET con SBRg y SBR.

3.2.5.1 Morfología de las mezclas PET-SBR.

La morfología de las mezclas PET-SBR y PET-SBRg deberá ser diferente debido a la interacción entre las fases en esta última. Para confirmar o desechar esta propuesta, en esta parte del trabajo de investigación acerca de la miscibilidad de la mezcla PET-SBR, se presentan los cambios morfológicos producidos en la mezcla por el injerto de MAH en el SBR. Se muestran primero los especímenes testigo de SBR y PET sin ninguna modificación y seguidamente la morfología de las mezclas PET-SBR con diferentes concentraciones de hule injertado. A continuación se analizan las diferentes micrografías con base a la interacción entre la matriz y la fase dispersa y se realizan las comparaciones respectivas considerando el punto de fusión de las mezclas.

Este estudio se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), sobre muestras obtenidas por el método de disolución y evaporación del disolvente. Como especímenes testigo se presentan las muestras de PET y SBR sin alguna modificación en las Figuras. 3.17 y 3.18 respectivamente.

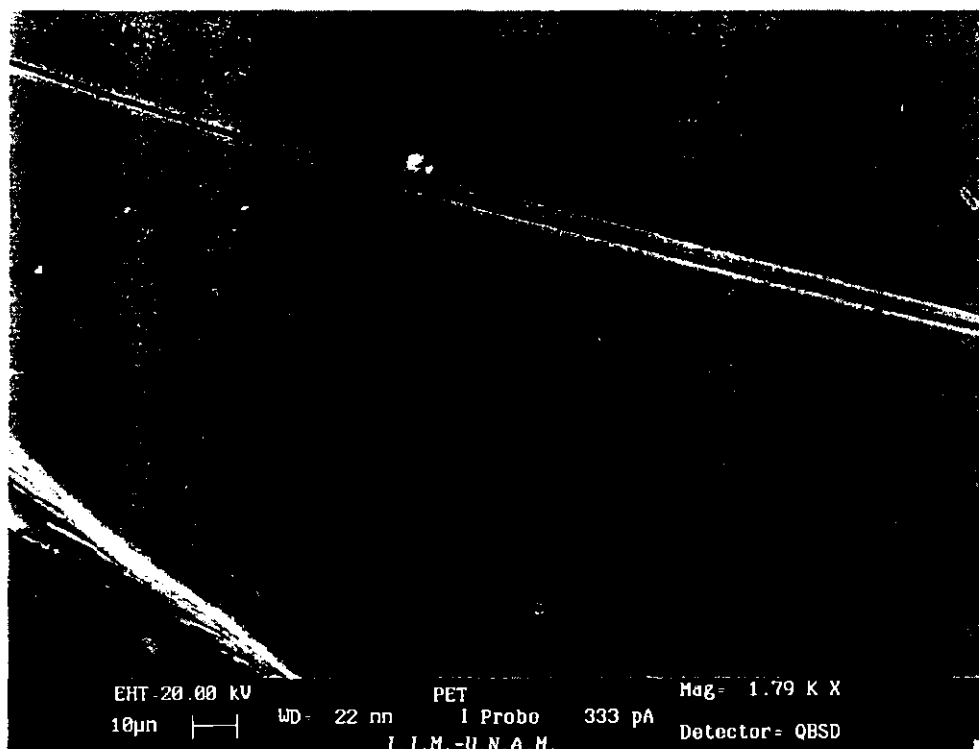


Figura 3.17. Superficie de una película de PET obtenida por evaporación del disolvente. Magnificación de 1790X.

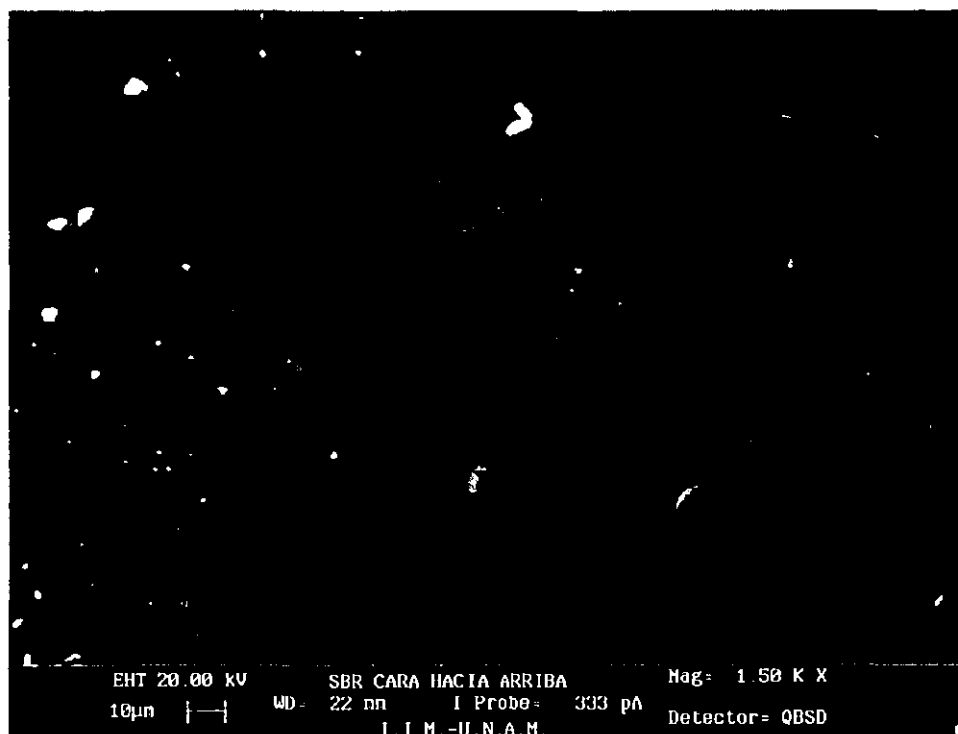


Figura 3.18. Superficie de una película de SBR obtenida por evaporación del disolvente. Magnificación de 1500X.

Tanto la película de PET como la de SBR tienen superficies lisas y continuas. Cuando estos dos materiales se mezclan la morfología de la mezcla es totalmente distinta a cualquiera de los dos anteriores, debido a la inmiscibilidad que se presenta. En la Figura 3.19 se muestra la superficie de una mezcla de PET y SBR sin injerto con una concentración de 10% de hule (~11 phr, fracción volumen de 0.118) y una magnificación de 1500X. Como se puede apreciar el PET tiende a formar una capa continua en la superficie dejando en su interior a las partículas de SBR. La película está completamente agrietada y el SBR aparece como una carga que no está adherida y que se desprende de la matriz. No se logra observar algún signo de integración entre la matriz y el hule que pudiera indicar miscibilidad del hule con el PET.

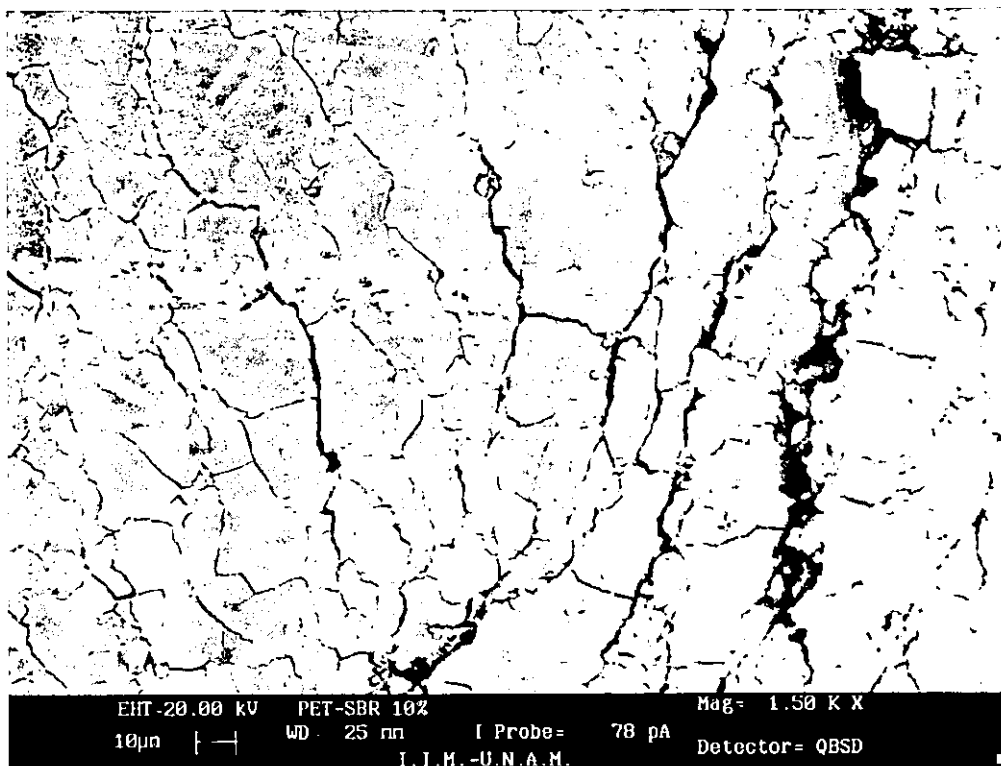


Figura 3.19. Mezcla PET-SBR sin inyecto de MAH con un contenido de hule de 10%.

Por otro lado, en las Figuras 3.20 y 3.21, se muestran las micrografías de las superficies de las mezclas de PET y SBR modificado con MAH. Ahora se obtiene una morfología totalmente distinta a la de la mezcla con hule sin inyecto. Las películas están formadas por pequeñas partículas esféricas que se unen a través de puentes y que se asocian para tratar de formar un compuesto continuo. Esta morfología indica ya cierta afinidad entre las partículas. La Figura 3.20 presenta la mezcla con un contenido de hule de 4 phr (fracción volumen de 0.046). En la Figura 3.21, se puede observar una mezcla con una cantidad mayor de hule SBR inyectado, 18 phr (fracción volumen de 0.179) y que presenta una más intrincada conexión entre partículas.

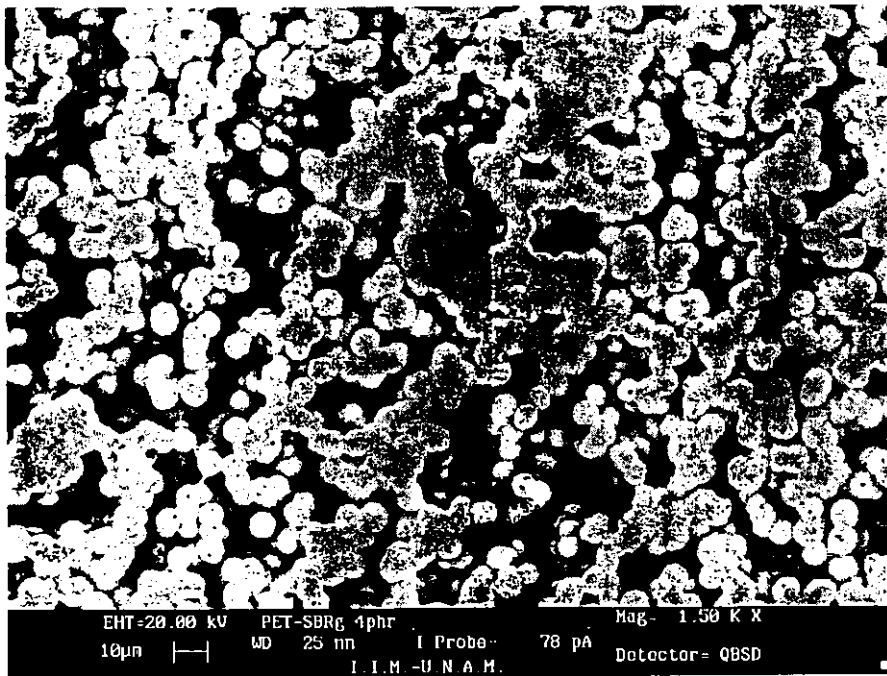


Figura 3.20. Mezcla PET-SBR injertado con MAH, con un contenido de hule de 4phr y magnificación de la imagen a 1500X.

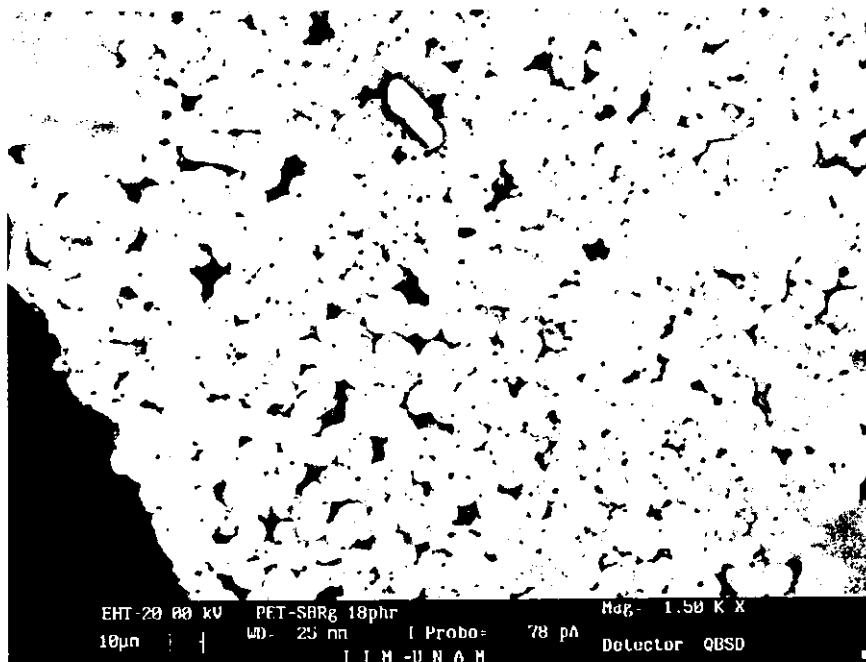


Figura 3.21. Mezcla de PET y SBR injertado con MAH, con un contenido de hule de 18 phr y magnificación de 1500X.

En el punto donde la temperatura de fusión de la mezcla PET y SBR injertado con MAH presenta una disminución, es decir donde se presenta una región termodinámicamente miscible (ver Figura 3.16), con un contenido de 20 phr de hule injertado (fracción volumen de 0.195), se tiene una morfología en la cual las partículas están mojadas por la matriz termoplástica e incluidas en ésta, como se observa en la Figura 3.22. En la micrografía se observa la pérdida de esfericidad de las partículas produciendo una continuidad en el material, y que comparando con las micrografías de los puntos anteriores a esta concentración de SBR hay pérdida de fronteras y las partículas presentan, por lo tanto, posible miscibilidad con la matriz.

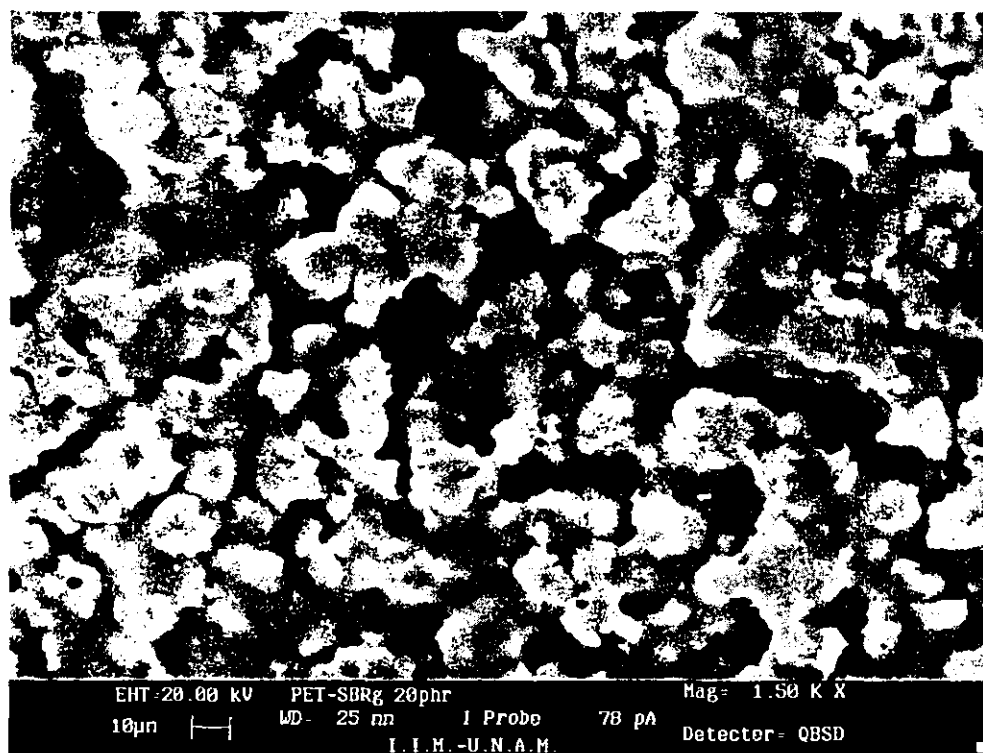


Figura 3.22. Morfología en el punto de disminución de la temperatura de fusión de la mezcla PET-SBR injertado. Contenido de hule 20 phr. Magnificación 1500X.

Pasando el punto de disminución de la temperatura de fusión, la morfología de las muestras vuelven a presentar las partículas esféricas características de una mezcla de dos fases que posee cierta afinidad por la presencia de puentes, como se puede observar en las Figuras 3.23 y 3.24. La primera es la superficie de una mezcla con 22 phr de hule injertado (fracción volumen de 0.21) y la segunda corresponde a una concentración de 26 phr (fracción volumen de 0.24). Ambas

concentraciones presentan la misma morfología y son muy parecidas a las superficies de las muestras anteriores al punto de disminución de la temperatura de fusión de la mezcla. La morfología a estas concentraciones de hule donde se presenta separación de fases prácticamente es la misma, así como las temperaturas de fusión, por lo que el cambio en la morfología de la muestra en la cual hay disminución de la temperatura puede ser debida a la miscibilidad provocada por el injerto de MAH en el hule SBR. A pesar de la evidencia del cambio en morfología de la muestra en donde se presentó una disminución del punto de fusión, no se puede concluir absolutamente que el cambio en morfología sea debido a miscibilidad ya que se tiene presente en el sistema la posibilidad de encontrar el copolímero formado por PET y SBR. Si este fuera el caso, entonces el cambio en morfología también se podría deber a la compatibilidad producida en la mezcla por este copolímero.

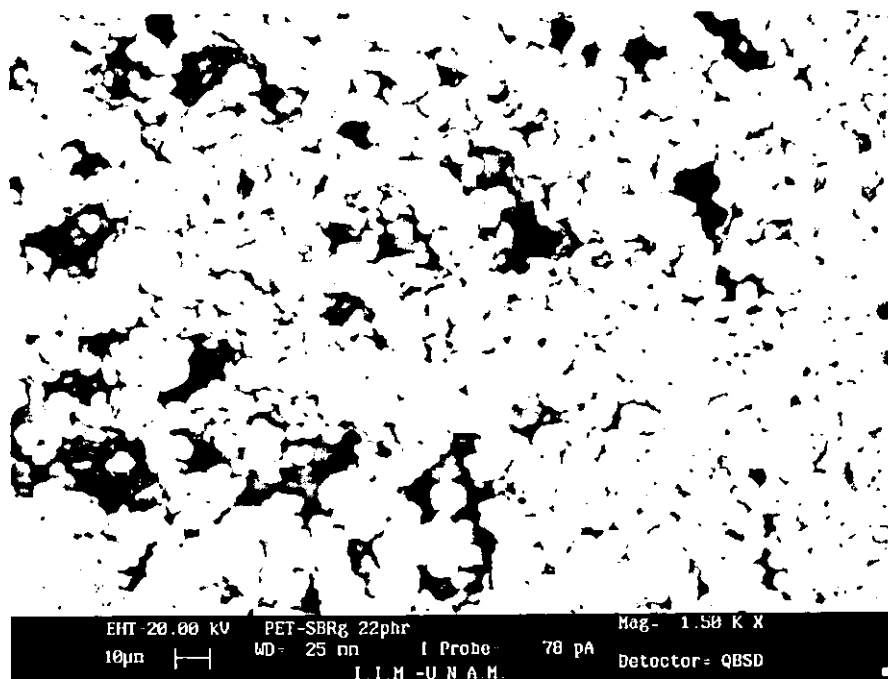


Figura 3.23. Mezcla PET-SBRg con un contenido de hule de 22 phr. Magnificación de 1500X.

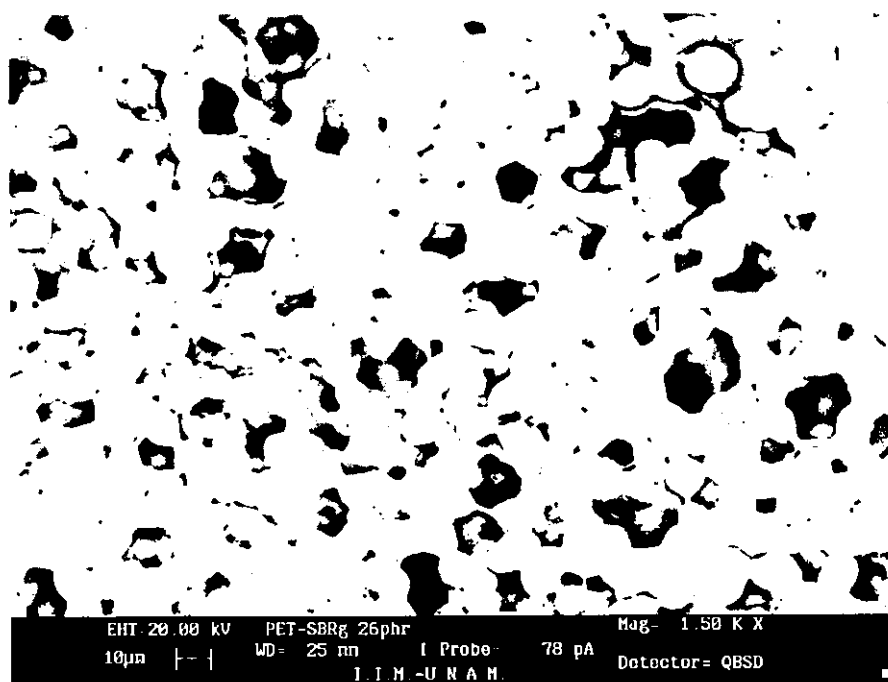


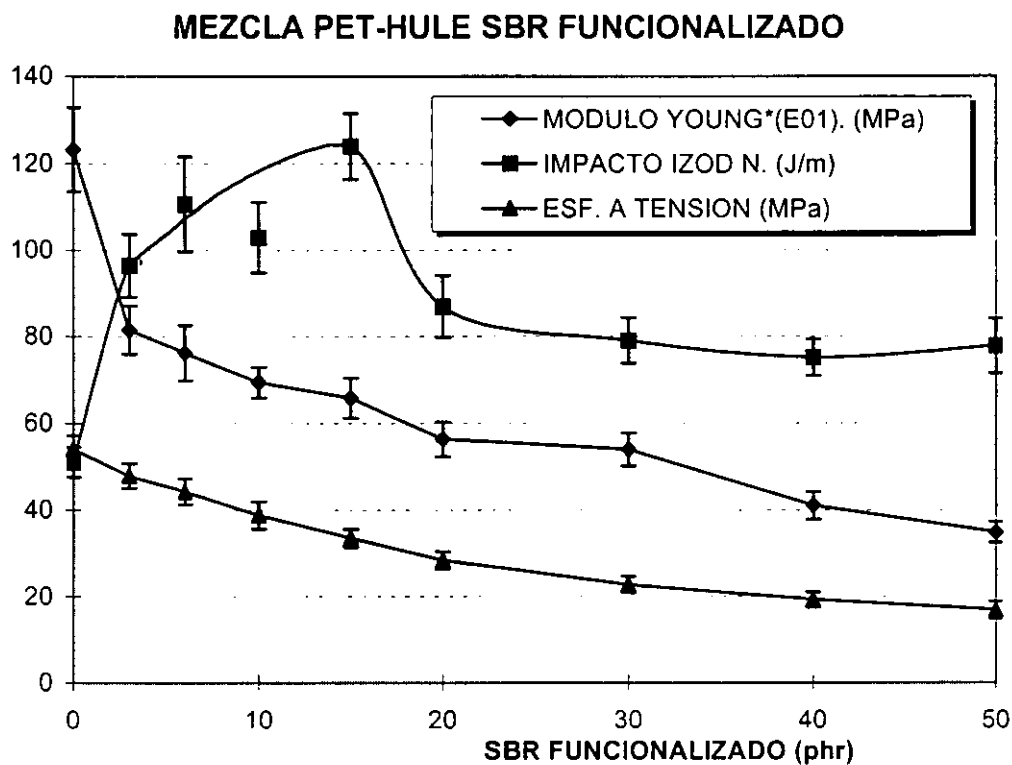
Figura 3.24. Mezcla PET-SBRg con un contenido de hule de 26 phr. Magnificación de 1500X.

3.2.6 Determinación de la concentración de SBRg para la mezcla con PET.

Hasta este punto la experimentación se ha realizado con una concentración única de hule de 10 phr para la obtención de las condiciones de procesamiento y concentraciones óptimas de MAH y BPO para funcionalizar el SBR. Por otro lado, del análisis termodinámico la concentración a la cual se obtuvo una disminución de la temperatura de fusión de la mezcla PET-SBRg correspondió a 20 phr de hule, lo que significa que a esta concentración debemos de tener las mejores propiedades de impacto, siempre y cuando los especímenes para la prueba se obtengan por el método de disolución y evaporación de disolvente. Como este no es el caso, en esta parte del trabajo de investigación se procedió a determinar el contenido de hule funcionalizado adecuado para la formulación con PET, para el proceso de extrusión reactiva. Se probaron diferentes concentraciones de hule que variaron desde 3 hasta 50 phr. Las condiciones de procesamiento fueron:

- Velocidad del husillo de extrusión para el injerto del MAH: 70 rpm
- Velocidad del husillo de extrusión para la mezcla PET-SBRg: 50 rpm
- Contenido de anhídrido maleico en la formulación: 2phr
- Contenido de peróxido de benzoilo en la formulación: 3% respecto al peso del MAH.
- Perfil de temperaturas en el extrusor para el injerto de MAH: 150-155-155-160°C
- Temperatura para la mezcla PET-SBRg: 270°C

La Figura 3.25 muestra las propiedades mecánicas (módulo elástico, esfuerzo a tensión e impacto Izod) de la mezcla PET-SBRg en función de la concentración de hule. Tanto el módulo como el esfuerzo a tensión tienden a decaer conforme se aumenta el contenido de hule como es de esperarse, ya que una de las funciones de la fase dispersa (hule) es crear concentraciones de esfuerzo forzando al material a ceder a bajos valores del mismo. Por otro lado, como la conducta del decremento del módulo elástico y esfuerzo a la tensión tiene tendencia lineal, se puede concluir que el hule está bien disperso en la matriz. Obsérvese que el impacto Izod para esta mezcla presenta un máximo con una concentración de hule de 15 phr, esta concentración no es la misma que la determinada por medio de las temperaturas de fusión debido a que el procesamiento y obtención de las mezclas es diferente.



Extrusión PET-SBR : 50 rpm V. inyección : 85 mm/s
 Funcionalización SBR : 3% BPO y 70 rpm husillo extrusión

Figura 3.25. Resistencia al impacto y propiedades mecánicas a tensión de la mezcla PET-SBRg en función de la concentración de hule.

3.3 GRUPOS VINILO EN EL SBR.

3.3.1 Efecto de la concentración de MAH sobre grupos vinilo del SBR.

La polimerización del butadieno ($CH_2=CH-CH=CH_2$) por vía aniónica puede ser realizada por la adición en la posición 1,4 o en la posición 1,2. Con la adición en 1,4 se obtiene polibutadieno lineal (cis o trans) y con la adición 1,2 se obtiene polibutadieno con grupos vinilo (Ver Figura 3.26).

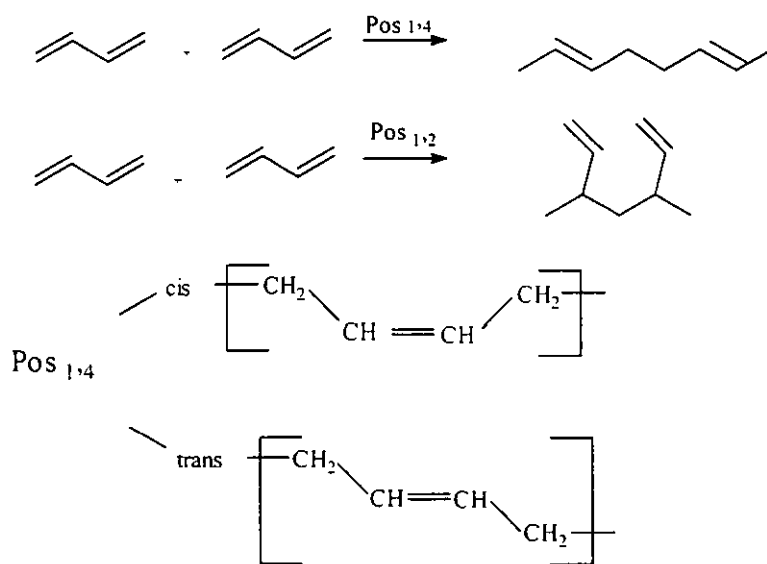


Figura 3.26. Obtención de polibutadieno, lineal y con grupos vinilo.

El SBR presenta entonces una mezcla de polibutadieno tanto lineal como ramificado. El espectro de análisis infrarrojo del SBR utilizado en este trabajo presenta un pico bien definido debido a la presencia de grupos vinilo en 968 cm^{-1} . Al parecer en estos grupos vinilo se injerta el anhídrido maleico preferentemente como se puede observar en la Figura 3.27, en donde se presenta el % de transmitancia relativa del correspondiente al grupo vinilo en función de la concentración de MAH en el hule SBR. La transmitancia relativa se define como la resta de dos picos del espectro de infrarrojo, 2930 y 968 cm^{-1} , correspondientes a los grupos C-H (que permanecen sin modificación) y a los grupos vinilo respectivamente. Mientras mayor es la diferencia de intensidad entre estos dos picos, mayor es la transmitancia relativa y mayor la cantidad de grupos vinilo reaccionados. De este análisis se obtienen puntos comparativos que presentan una idea del comportamiento del hule en presencia del MAH.

Como se observa, la disminución de grupos vinilo desde la concentración de 0.5 phr de MAH indica que en este grupo se injerta más fácilmente el grupo anhídrido. Sin embargo, a concentraciones entre 1.5 y 2 phr de MAH, existen otra vez grupos vinilo en concentraciones mayores, por lo cual el injerto de anhídrido maleico debe de estar sobre la cadena principal del hule y no en los grupos vinilo. Conforme se aumenta la cantidad de MAH otra vez se presenta el injerto sobre los grupos vinilo.

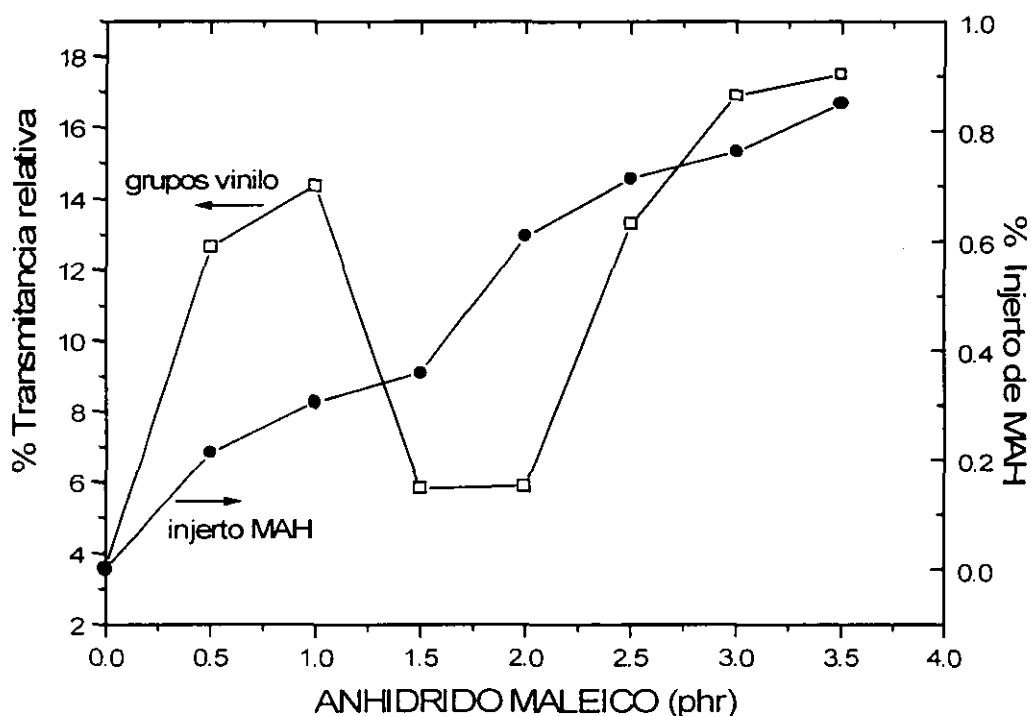


Figura 3.27. Efecto del MAH en la concentración de grupos vinilo presentes en el hule SBR

La Figura 3.27 también muestra los resultados del porcentaje de injerto en función de la concentración de MAH. Como se observa, el porcentaje de injerto siempre aumenta a medida que más MAH se adiciona. De acuerdo a estos resultados la cantidad de grupos vinilo para 1.5 y 2 phr de MAH es la misma, sin embargo el porcentaje de injerto es muy diferente para cada una de las concentraciones. De tal forma se concluye que el injerto de MAH, que es mayor para 2 phr, debe estar sobre la cadena principal. Estos resultados indican que si el injerto es sobre la cadena principal, entonces se lleva a cabo en el bloque de polibutadieno polimerizado en la posición 1,4. Por el contrario, si el injerto es sobre los grupos vinilo, la posición 1,2 es la preferida. En consecuencia, las diferentes

propiedades que tienen los dos butadienos (posición 1,4 y 1,2) repercuten significativamente en las propiedades de la mezcla PET-SBRg.

Por otro lado, los mejores valores de resistencia al impacto no se presentan con el mayor porcentaje de injerto (3.5 phr) y esta conducta se debe a una cantidad excesiva de grupos funcionales injertados. Este efecto detrimental ha sido reportado en experimentos en los cuales se determinó el esfuerzo de adhesión. Por ejemplo, este efecto se ha observado en los sistemas de PVC-ácido maleico/aluminio, PMMA-acrilamida/acero-epoxi, así como en juntas adhesivas de PP irradiado e injertado con bis(2-cloro etil) vinil fosfanato (BCVP)/aluminio⁽³⁷⁾.

3.3.2 Efecto del BPO en la concentración de grupos vinilo en el SBRg.

La Figura 3.28 muestra los resultados del análisis infrarrojo obtenidos en muestras de SBR injertadas con MAH. Se presenta el % de transmitancia relativa de los grupos vinilo en función de la concentración de BPO (con 2 phr de MAH) a diferentes velocidades de extrusión.

Nótese que a la concentración de 3% de BPO y 70 RPM, el valor de transmitancia es uno de los menores con respecto a los demás (mayor cantidad de grupos vinilo sin reaccionar). De acuerdo a estos resultados, el peróxido a esta concentración actúa, más que promotor, como inhibidor para el injerto de MAH en los grupos vinilo.

HULE SBR INJERTADO CON MAH

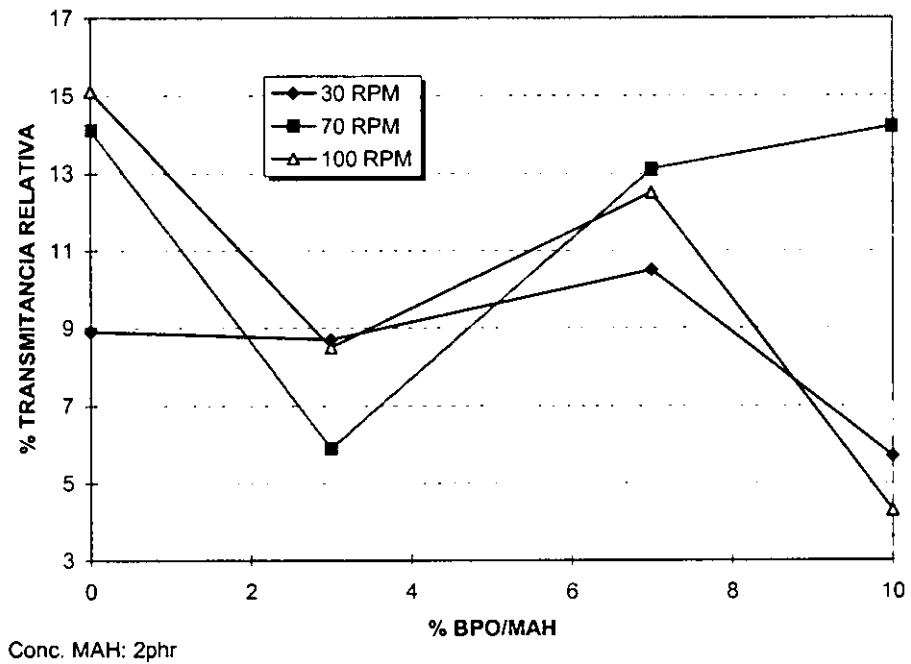


Figura 3.28. Efecto de la cantidad de BPO en la concentración de grupos vinilo (%T) en el hule SBR injertado con MAH a diferentes velocidades de extrusión.

3.4 MEZCLA PET - SBR. FASE DISPERSA

3.4.1 Diámetro de partícula y distancia interparticular de la fase dispersa

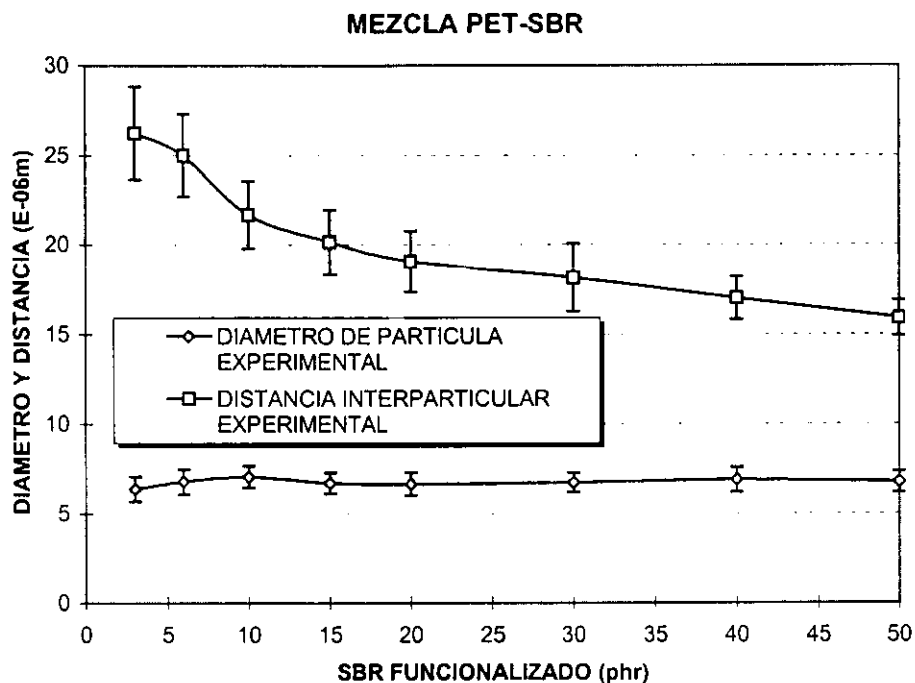
Como se ha mencionado en el Capítulo 1, Wu⁽³⁸⁾ propone que la distancia entre partículas es el factor predominante para mejorar la propiedad de impacto en una mezcla que contiene una fase dispersa. Los experimentos realizados para concluir lo anterior fueron llevados a cabo con poliamidas y hules modificados. Siguiendo esta propuesta, a las mezclas objeto de este estudio les fueron medidos el diámetro de partícula y la distancia entre partículas por medio de microscopía electrónica de barrido y un equipo analizador de imágenes. Los resultados obtenidos se correlacionan con la resistencia al impacto y propiedades a tensión. Las muestras para la medición de diámetro y distancia de partícula se cortaron de las probetas que fueron utilizadas en la determinación de la resistencia al impacto, específicamente de la superficie fracturada.

3.4.2 Influencia del diámetro de partícula y distancia interparticular en las propiedades mecánicas para una velocidad de proceso constante.

La propuesta de Wu tiene significado al tomar la distancia interparticular como parámetro y no únicamente al diámetro de partícula. Si se considera solamente al tamaño de partícula, se puede caer en el error de no estar trabajando con el porcentaje correcto de hule en la fase dispersa y no obtener las propiedades mecánicas óptimas. Por ejemplo, para el caso particular de este estudio, a la mezcla PET-SBR funcionalizado y procesado con diferentes contenidos de hule a una velocidad constante de 50 rpm del husillo de extrusión (Ver Figura 3.25), se le determinó el diámetro y la distancia interparticular para conocer la influencia de cada uno de estos parámetros en las propiedades mecánicas.

Como se puede observar en la Figura 3.29, el diámetro de partícula permanece prácticamente constante para todos los contenidos de hule, esto es, el diámetro de partícula no es función del contenido de hule en la mezcla para una velocidad de husillo determinada. La distancia interparticular varía conforme aumenta el contenido de hule, como se puede esperar.

El diámetro de partícula no tiene variaciones al procesarlo a una velocidad de husillo constante, pero la resistencia al impacto presenta un máximo a 15 phr de hule injertado con MAH (Véase Fig.3.25).



V. extrusión de la mezcla : 50 rpm

Figura 3.29. Diámetro de partículas y distancia interparticular en función del contenido de hule en la mezcla a una velocidad fija de proceso.

Realizando este mismo ejercicio (determinación de diámetro y distancia interparticular) para la mezcla de PET con hule SBR sin ningún tratamiento químico previo, esto es sin injerto de MAH, se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 3.30. Como se puede observar y como se mencionó anteriormente, el diámetro de partícula no tiene cambios mayores por utilizarse una velocidad de extrusión fija. La distancia interparticular presenta un cambio constante de pendiente en función del contenido de hule. La resistencia a impacto paulatinamente disminuye hasta alcanzar el punto más bajo a 30 phr de hule. En este punto se presenta la menor viscosidad de esta mezcla (Ver Figura 3.40, curva correspondiente a 50000 s^{-1}) pero como las partículas no tienen ninguna compatibilidad con la matriz de PET, probablemente solamente sirvan como concentradores de esfuerzos permitiendo una fractura frágil más fácilmente. En este caso (mezcla con hule no funcionalizado), no se presenta ninguna relación de mejora entre la propiedad de impacto y la variación de distancia interparticular.

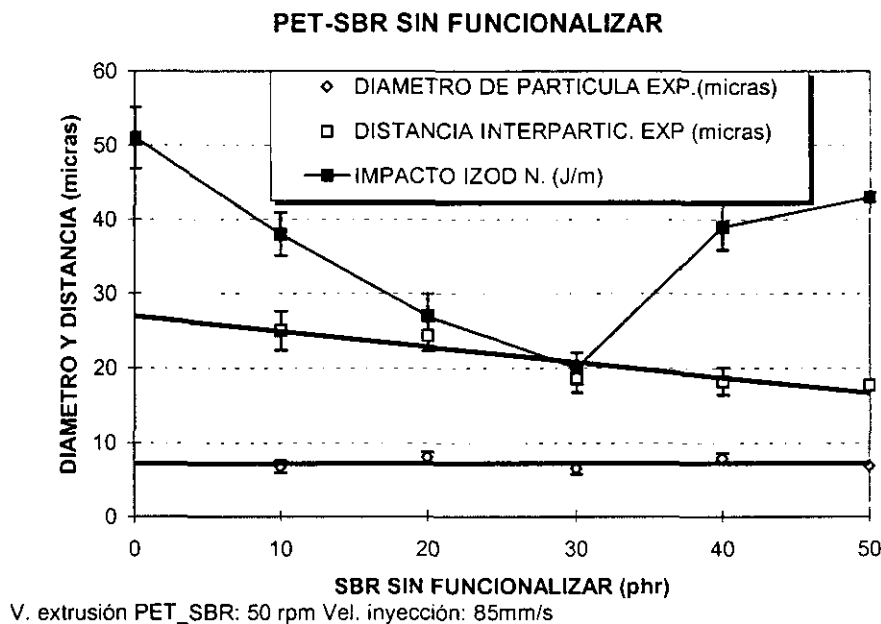


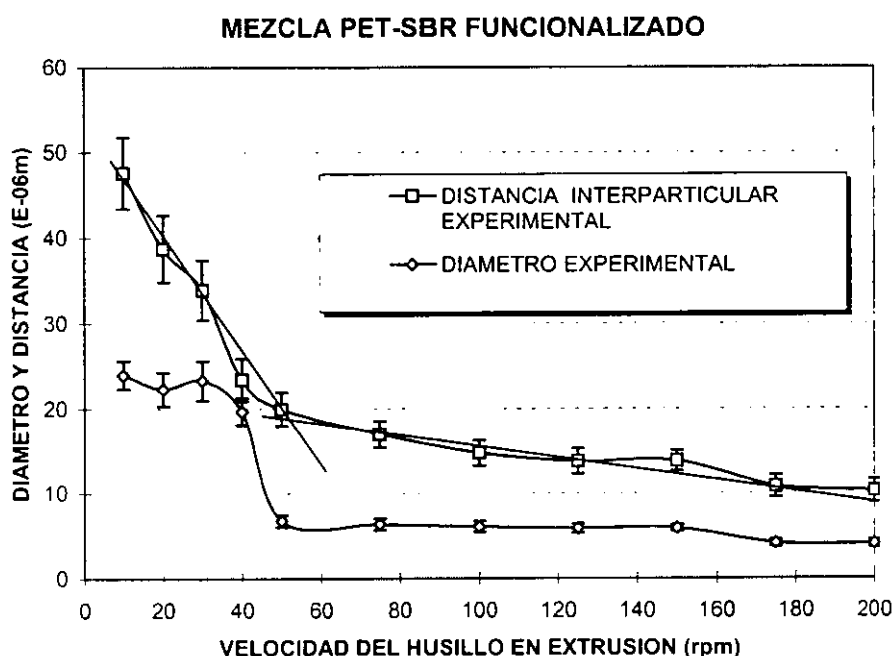
Figura 3.30. Diámetro y distancia interparticular de la mezcla PET con hule SBR sin injerto de MAH.

3.4.3 Influencia de la velocidad del husillo en extrusión sobre el diámetro de partícula y distancia interparticular para un contenido de hule constante.

Determinadas las condiciones de procesamiento de la mezcla PET-SBR funcionalizado con MAH, se procedió a determinar el efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas la variación del tamaño de partícula y la distancia interparticular de la fase dispersa (hule SBR), para lo cual se obtuvieron mezclas PET-SBR preparadas a diferentes revoluciones del husillo en el extrusor, con 15 phr de hule. El intervalo abarcó de 10 hasta 200 rpm. Las diferentes velocidades del doble husillo del extrusor repercuten en una variedad de esfuerzos de corte sobre las partículas de hule y por la tanto se obtienen diferentes tamaños de partícula, hecho que ocurre cuando el hule es forzado a ser extrudido con PET.

La Figura 3.31 muestra la distancia entre partículas y el diámetro de las mismas en función de las rpm del husillo. Como se observa la distancia entre partículas disminuye paulatinamente presentando un cambio de pendiente alrededor de las 50 rpm, mientras que el diámetro de partícula presenta un cambio brusco al pasar de 40 a 50 rpm debido a que en este punto se alcanza el esfuerzo de corte necesario sobre la partícula para que esta llegue a romperse. Se presenta otra pequeña

disminución en el diámetro al pasar de 150 a 175 rpm. Como se ha notado, las dos curvas se pueden dividir en dos zonas, la primera de 10 a 40 rpm y la segunda de los 50 rpm en adelante. Los valores de la primera zona presentan desviaciones bastante grandes debido a la inadecuada dispersión espacial de las partículas de hule que se logra con esas velocidades de extrusión. Esta dispersión o arreglo espacial repercute ostensiblemente en la resistencia al impacto (Ver Figura 3.32) y en la viscosidad del fundido de la mezcla (Ver Figura 3.44).



Contenido de hule SBR: 15 phr

Figura 3.31. Diámetro de partícula y distancia interparticular en función de la velocidad de extrusión a un contenido de hule fijo.

La Figura 3.32 muestra la resistencia al impacto y los diámetros y distancias experimentales entre partículas. Nótese que al pasar de 40 rpm, que corresponde a un diámetro de partícula promedio de $19.6 \text{ E-}06\text{m}$, a 50 rpm con un diámetro de partícula de $6.72 \text{ E-}06\text{m}$, se presenta un cambio brusco en el impacto. Un segundo cambio en el diámetro, aunque menos significativo, también presenta un mejoramiento en el impacto cuando pasa de 150 rpm con un diámetro de partícula promedio de $5.87 \text{ E-}06\text{m}$ a 175 rpm con un diámetro de partícula de $4.1 \text{ E-}06\text{m}$. La distancia entre partículas se comporta de diferente forma y no presenta cambios bruscos, pero muestra un notable cambio de pendiente en los 50 rpm, punto en el cual la mezcla presenta el máximo en la propiedad de impacto. De los resultados

anteriores se puede concluir que ambos parámetros, tanto distancia como diámetro de partículas gobiernan el perfil de mejoramiento de la propiedad de impacto en la mezcla, para un contenido de hule predeterminado.

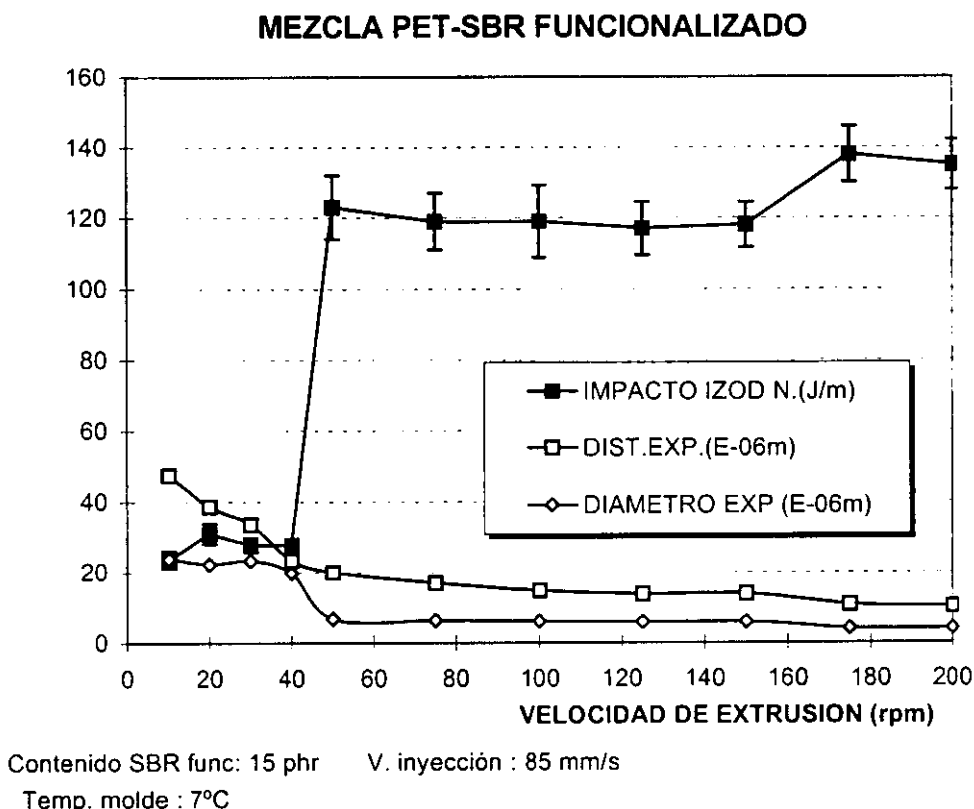


Figura 3.32. Modificación de la resistencia al impacto con la variación del diámetro de partícula y distancia interparticular en función de la velocidad de extrusión.

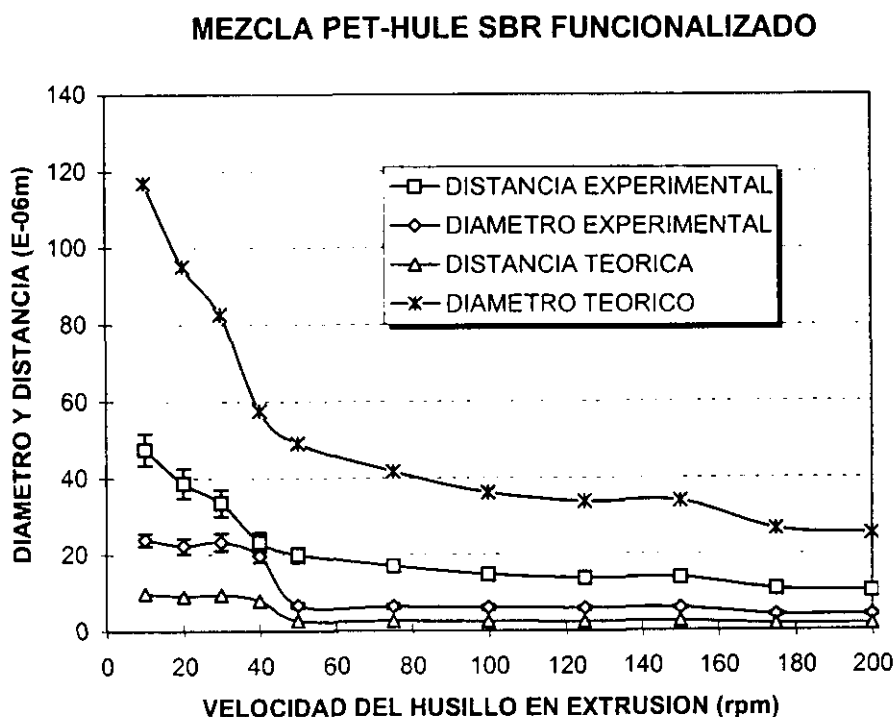
3.4.4 Modelo de Wu. Comparación de datos experimentales y teóricos

En el modelo propuesto por Wu⁽³⁸⁾ se presentan dos tipos de mezclas: las de conducta frágil que pueden obtener mejoras en la propiedad de impacto de hasta 10 veces el valor original del polímero y las de conducta tenaz que presentan mejoras de 27 veces o más de la propiedad de impacto del polímero (en sistemas nylon-hules funcionalizados).

En el caso específico de la mezcla PET-SBR funcionalizado la mejora en la propiedad de impacto es de aproximadamente 2.5 veces el valor de resistencia al impacto del PET, lo que hace definir a esta mezcla según el modelo propuesto como una mezcla con conducta frágil pero con mejoramiento en la tenacidad.

El modelo propone la determinación del diámetro crítico y de la distancia crítica entre partículas. El término crítico indica el cambio en la propiedad de impacto cuando se alcanzan valores elevados de mejora. Sin embargo, como se muestra a continuación, aún cuando la mezcla en estudio no presenta este elevado rango de mejora en la resistencia al impacto, modificaciones en el modelo lo ajustan a los datos experimentales tanto en el diámetro de partícula como en la distancia interparticular.

El diámetro y la distancia semi-teóricos críticos son calculados de acuerdo a la ecuación (22). Se sustituye T_c experimental para obtener el diámetro semi-teórico y viceversa. Como se puede observar en la Figura 3.33, los valores de diámetro semi-teórico están por arriba del diámetro experimental y los de distancia experimental está por arriba de los de distancia semi-teórica crítica. A este respecto Wu propone que si los valores de diámetro y distancia de las partículas en la fase dispersa son menores que los críticos se tendrá un mejoramiento en la propiedad. Sin embargo, esto no se cumple y el diámetro experimental está por debajo del diámetro crítico semi-teórico para un contenido de hule de 15 phr.



Contenido hule SBR func : 15 phr

Figura 3.33. Diámetros y distancia entre partículas teóricos y experimentales en función de la velocidad de extrusión.

3.4.5 Modificación del modelo de Wu para la mezcla PET-SBRg

Este modelo fue deducido con base a la experimentación realizada en mezclas de poliamidas y hules reactivos y se acopla perfectamente a los resultados experimentales de aquellas mezclas. En este estudio, que involucra también la compatibilización de una matriz termoplástica con una fase dispersa de hule modificado, se pretende utilizar este modelo considerando que las suposiciones hechas para deducirlo no necesariamente concordaran con los datos experimentales de la mezcla en estudio, como se muestra en la Figura 3.33.

Entonces, para ajustar este modelo a los datos obtenidos para la mezcla de PET-SBRg se necesita modificar la idea original. Esta propone una esfera de hule repartida en las aristas de una red cúbica. Si se quieren incluir más esferas de hule en la misma red hay que dividirla. La mínima división

para que la distribución en la red permanezca simétrica, será cuando se parta ésta en dos mitades por sus tres direcciones. Con este proceso se obtienen subceldas las cuales deben contener también ahora una esfera de hule por cada una de ellas, es decir, si F es el número de particiones y N es el número de subceldas obtenidas, entonces cuando $F=0$, $N=1$; $F=1$, $N=8$; $F=2$, $N=27$, etc., y por supuesto se obtienen el mismo resultado que con la ecuación original de Wu. Por lo tanto, este modelo está basado en un arreglo formal de red cúbica. En la realidad esta red podría contener más de una esfera de hule dentro de ella con una distribución asimétrica. Esta asimetría no cambia la conducta del modelo, solo lo desplaza en la dirección vertical en una gráfica de tamaño y distancia interparticular vs velocidad de extrusión. Este desplazamiento obtenido por la asimetría de distribución en la red logra que los puntos experimentales obtenidos y el modelo puedan conjuntarse.

Ahora, la fracción volumen de hule Φ_r será el número de esferas de hule multiplicado por el volumen de la esfera y dividido entre el volumen total de la red. Realizando los cálculos y arreglos necesarios el modelo modificado es entonces:

$$d_c = T_c \left[\left(\frac{N\pi}{6\Phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \quad (52)$$

Donde N es el número de partículas en la red.

En la Figura 3.34, se muestra el cálculo de este modelo con un número de partículas igual a 6 para la primera zona que comprende de 10 a 50 rpm y con $N=15$ para la segunda zona que comprende de 50 a 200 rpm del husillo en el extrusor. Para la primera zona en donde las partículas son más grandes se necesitan menos partículas para ajustar el modelo, mientras que para la segunda zona donde los esfuerzos de corte son más grandes y por lo tanto las partículas son más pequeñas, se necesitan más partículas para ajustar el modelo a los datos experimentales. Se refieren como parámetros semi-teóricos porque no se parte de un valor teórico para determinar los parámetros teóricos críticos sino que se utilizan los valores experimentales de distancia y diámetro de partícula determinados por SEM. Como en este estudio un parámetro semi-teórico esta en función del otro

experimental las formas de las curvas obtenidas serán similares, esto es, la forma de la curva del diámetro semi-teórico tenderá a la forma de la curva de distancia experimental y viceversa. Nótese que los valores semi-teóricos se acercan al comportamiento de los experimentales y reflejan en buena manera la conducta de la mezcla sobre todo a partir de 50 rpm.

MEZCLA PET-HULE SBR FUNCIONALIZADO CON MAH

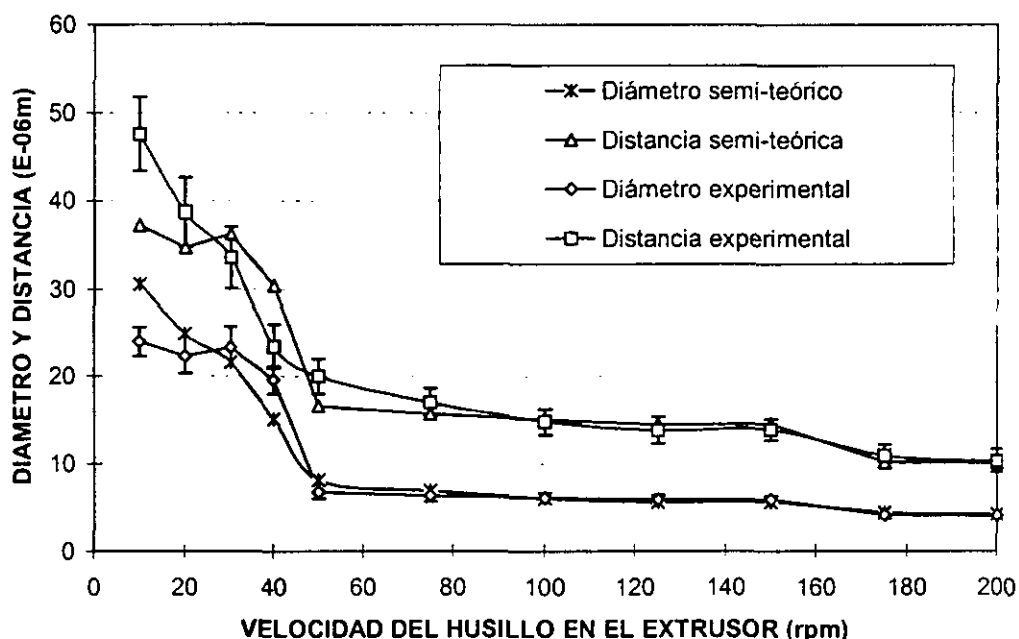
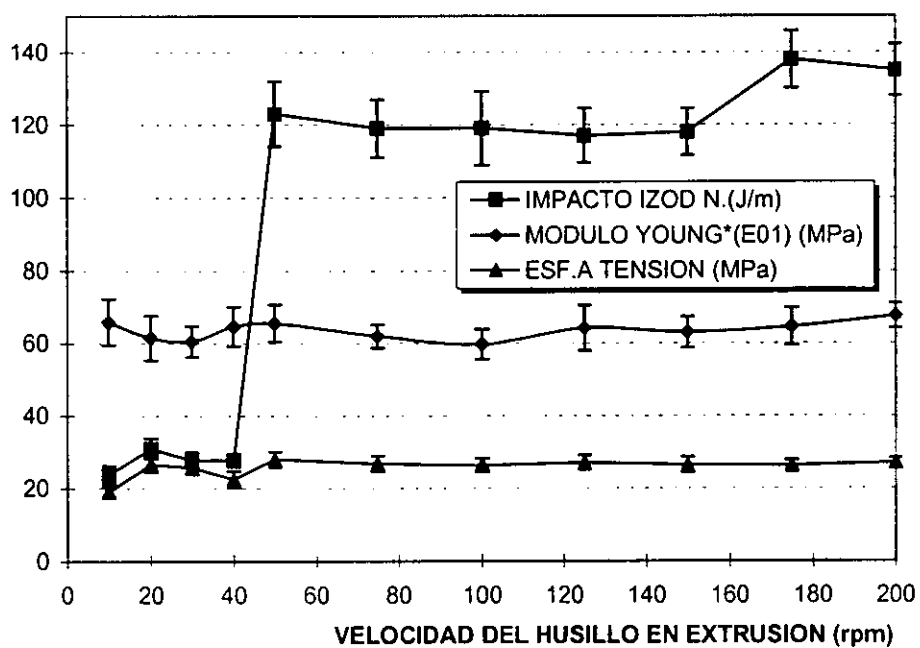


Figura 3.34. Diámetro y distancia entre partículas en función de la velocidad de extrusión.

3.4.6 Influencia de la velocidad del husillo en propiedades mecánicas.

La Figura 3.35 muestra los resultados físico-mecánicos a tensión e impacto de la mezcla PET-SBR obtenidos a diferentes velocidades de husillo en extrusión. El módulo de Young y el esfuerzo a la tensión no presentan variación significativa en su comportamiento con respecto a las diferentes velocidades de husillo, por lo tanto, no son funciones del diámetro ni la distancia de las partículas de hule SBR dispersas en la matriz de PET, pero sí de la fracción volumen de hule contenido en la mezcla.

MEZCLA PET-SBR FUNCIONALIZADO



Contenido SBR func : 15 phr V. inyección : 85 mm/s
 Temp. molde : 7°C T. enfriamiento: 60 s

Figura 3.35 Propiedades mecánicas a tensión e impacto Izod ranurado en función de la velocidad de extrusión.

3.5 Efecto de la concentración de hule SBRg y efecto de la rapidez de corte en la viscosidad del fundido de la mezcla con PET.

La mezcla física de dos o más polímeros para hacer un nuevo producto con propiedades mecánicas deseables es de gran importancia. Desde un punto de vista reológico las mezclas poliméricas pueden ser consideradas como dispersiones de gotas de polímero deformables en polímeros fundidos. Las propiedades mecánicas de las mezclas dependerán del estado de dispersión, esto es, de la forma, del tamaño, de la distancia entre partículas y de la orientación de la fase dispersa. Se ha encontrado que la adición o implementación de agentes interfaciales puede mejorar las propiedades de mezclas de polímeros inmiscibles^(39,40). La adición de un modificador interfacial provoca la disminución de la tensión interfacial y esto produce una disminución en el tamaño de la partícula, la cual generalmente es más difícil de deformar que una partícula de tamaño más grande, además de que inhibe la coalescencia entre partículas⁽⁴¹⁾.

Como se ha mencionado anteriormente, la mezcla PET - SBR presenta incompatibilidad. Para lograr cierta compatibilidad se ha injertado con anhídrido maleico al SBR, y esta modificación al hule tendrá que repercutir en las propiedades reológicas del fundido del PET.

El método de ensaye para la determinación de las viscosidades se lleva a cabo a través de un cabezal reológico diseñado y construido expresamente para acoplarlo a una máquina de inyección de termoplásticos. Las ventajas de este método son:

- ◆ La rapidez de procesamiento de las diferentes mezclas
- ◆ La historia de proceso a que se somete el material como temperaturas en el cilindro, velocidad de inyección y velocidad de dosificación, está en el rango del proceso real.
- ◆ Los datos obtenidos están en el rango del proceso real

3.5.1 Procedimiento

Los componentes son mezclados en un extrusor de doble husillo, en el cual se varían las revoluciones por minuto (rpm) para obtener mezclas con diferentes condiciones de procesamiento. Las mediciones para los cálculos reológicos se hacen en una máquina de inyección de termoplásticos a la cual se le acopló un cabezal reológico (Figura 3.36).

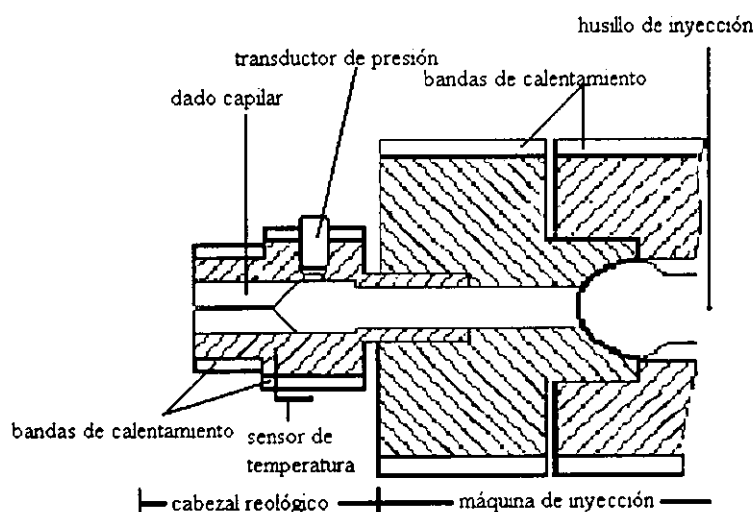


Figura 3.36. Representación esquemática del equipo utilizado para determinar la viscosidad de las mezclas.

Para valorar el método utilizado se determinaron viscosidades de PET por reometría capilar en extrusión y por inyección, utilizando los mismos capilares y en ambos casos realizando la corrección de Ravinnowitsch. La Figura 3.37 muestra que las curvas obtenidas por ambos métodos son aproximadas y que solamente están desfasadas con relación a la rapidez de corte. El carácter no newtoniano de la mezcla PET-SBR se muestra en la Figura 3.38, la cual representa un comportamiento de material pseudo-plástico.

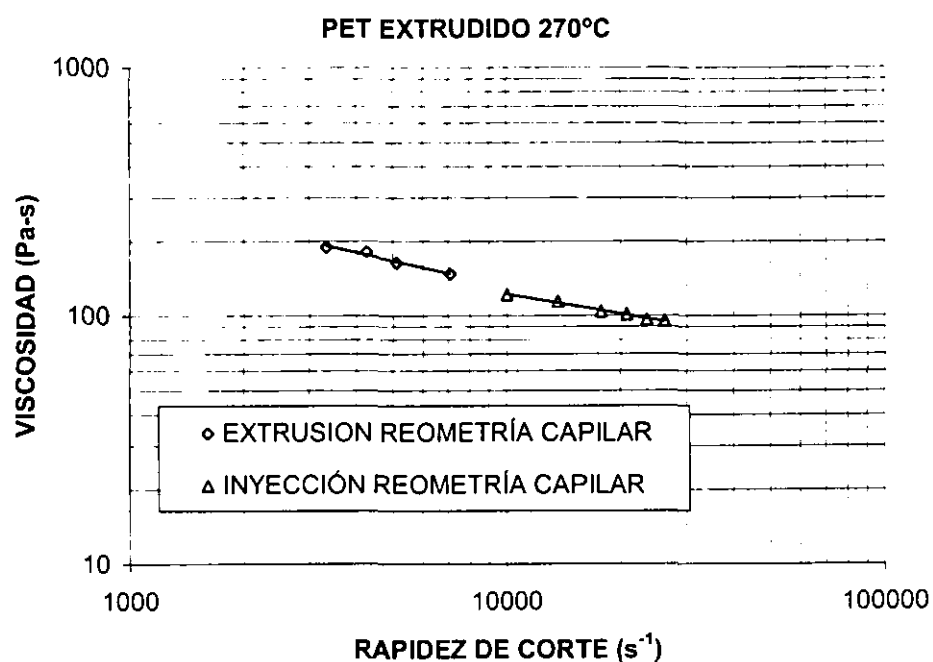


Figura 3.37. Comparación entre los métodos de reometría capilar por extrusión e inyección.

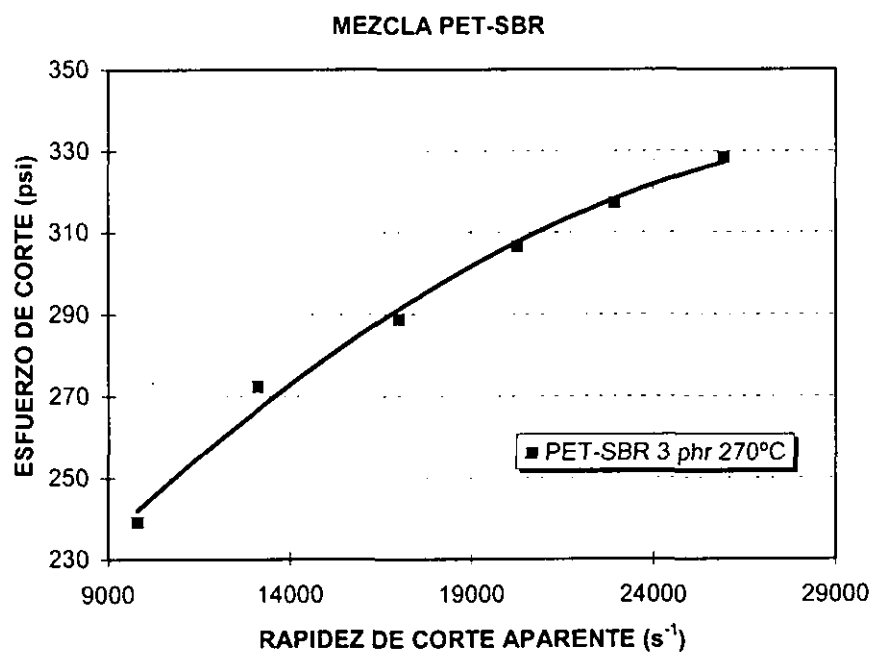


Figura 3.38. Comportamiento no newtoniano de la mezcla física PET-SBR

3.5.2 Mezcla PET-SBR sin injertar

Los resultados obtenidos con el SBR sin injertar se muestran en la Figura 3.39. La viscosidad del PET sin hule se determinó con el polímero tal y como se recibe y con el polímero ya extrudido una vez para poder hacer comparaciones de resultados con las mezclas. Como se observa la viscosidad del PET extrudido disminuye debido a la degradación termo-mecánica que sufre al procesarlo por el extrusor de doble husillo.

Con respecto a la línea que representa la viscosidad PET extrudido, todas las líneas de viscosidad de las mezclas, en función de la concentración de hule sin funcionalizar, están por arriba de ésta. Lo importante de este comportamiento es que indica que no existe alguna compatibilidad entre el SBR y el PET y únicamente las partículas de hule actúan como carga y tienden a incrementar la viscosidad del polímero⁽⁴²⁾. La dispersión de la segunda fase (hule) en la matriz termoplástica es muy importante ya que la viscosidad depende fuertemente de ella (mejor dispersión, menor viscosidad), como se observa en la Figura 3.39, en donde a bajas y altas concentraciones se presentan viscosidades mayores. La mejor dispersión se alcanza con un contenido de hule de 30 phr ya que la viscosidad de esta mezcla es la menor.

Como se nota, por la gran cantidad de datos no se visualiza de la mejor manera la conducta de las diferentes mezclas con diferentes concentraciones de hule. Se propone para un trabajo posterior a éste, la construcción de curvas maestras que contengan todas las curvas individuales⁽⁴³⁾.

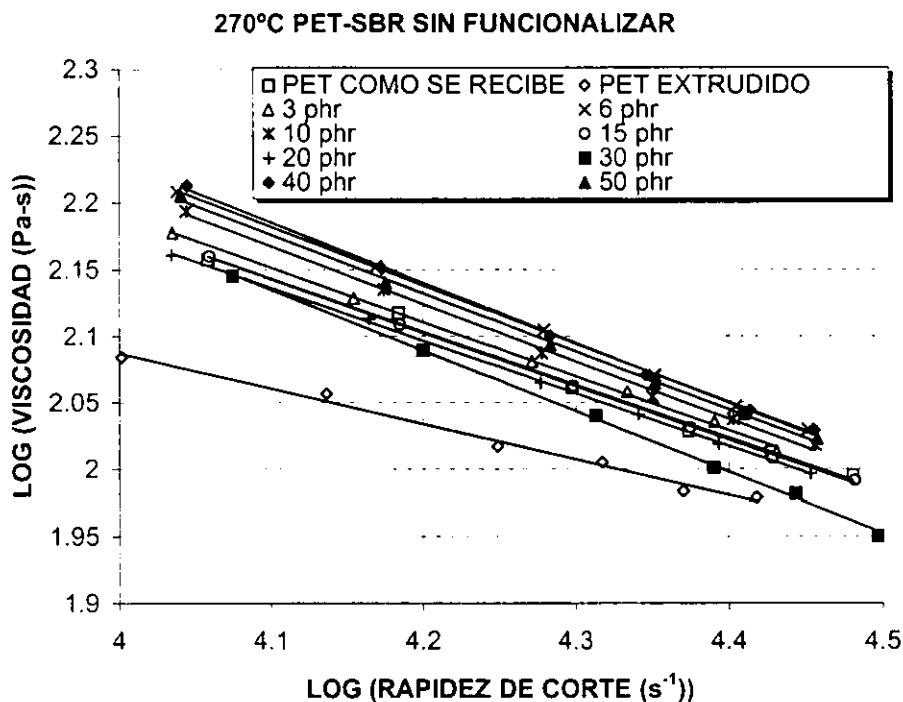


Figura 3.39. Viscosidad en función de la rapidez de corte y contenido de hule. Mezcla PET-SBR sin injerto.

En la Figura 3.40. se presentan los resultados de las viscosidades de la mezcla vs cantidad de SBR sin injertar. En esta figura se tienen rapidezces de corte de 10, 20, 30,40 y 50 E03 s⁻¹, que fueron calculadas de acuerdo a la conducta lineal de los resultados de la Figura 3.39. Estas rapidezces de corte corresponden a velocidades de inyección de 14,32,50,69 y 87 mm/s, calculadas de acuerdo a las ecuaciones determinadas experimentalmente para la máquina inyectora Demag 50-200 utilizada en este estudio y a la cual se le acopló el cabezal reológico. Las ecuaciones se determinaron por medio de mediciones de flujo másico a diferentes velocidades de inyección y midiendo la distancia recorrida por el husillo de inyección.

$$\gamma \text{ [s}^{-1}\text{]} = (671.43 \text{ [1/cm}^3\text{]} * \text{velocidad de inyección [cm}^3\text{/s]}) + 8500 \text{ [s}^{-1}\text{]} \tag{53}$$

$$\text{Vel. de inyección [mm/s]} = (1.2143 \text{ [mm/cm}^3\text{]} * \text{Vel. de inyección [cm}^3\text{/s]}) + 12 \text{ [mm/s]} \tag{54}$$

Como se puede apreciar, la viscosidad de la mezcla PET-SBR presenta un mínimo para un contenido de 30 phr de hule y es menor que la viscosidad del PET puro para rapidezces de corte de 40000 y 50000 s⁻¹, por lo que la mezcla en este punto debe de tener una mejor dispersión y será más fácilmente procesable. Las grandes fluctuaciones que presenta la curva de viscosidad para la rapidez de corte de 10 000 s⁻¹ son debidas a la baja velocidad de inyección (14 mm/s) que se emplea, ya que la máquina inyectora se desempeña mucho mejor a altas velocidades de inyección.

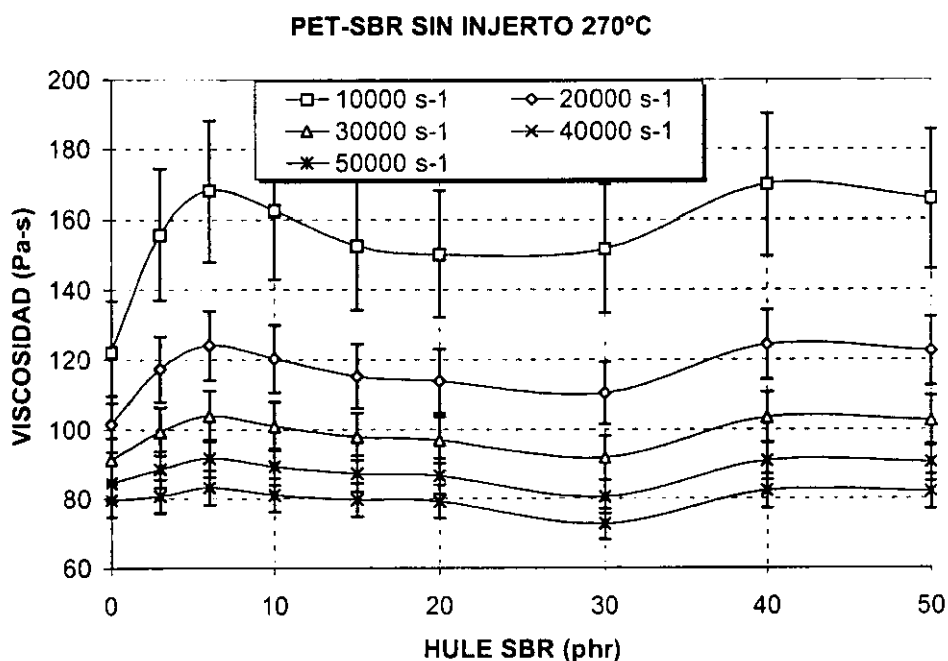


Figura 3.40. Influencia del contenido de hule SBR en la viscosidad de la mezcla PET-SBR

3.5.3 Mezcla PET-SBR injertado con MAH.

Con respecto a la mezcla de PET con hule injertado, en la Figura 3.41 se presentan los resultados de la viscosidad en función de la rapidez de corte a diferentes contenidos de hule. Como se puede observar, ahora todas las líneas de viscosidad están por abajo de la línea de viscosidad del PET extrudido, lo que indica que hay compatibilidad entre las fases y por lo tanto la viscosidad de las mezclas disminuye. A medida que se adiciona más cantidad de hule (de 3 a 20 phr) la viscosidad disminuye paulatinamente hasta llegar a las concentraciones mayores (30 a 50 phr) donde permanece invariante. Este efecto, que es característico en líquidos cuando se adicionan cargas o rellenos y se utiliza un agente dispersante⁽⁴⁴⁾, muestra que existe un rango de concentración de hule injertado al cual

la viscosidad no cambia notablemente y, por lo tanto, no tendría ningún propósito práctico caso seguir formulando la mezcla con concentraciones mayores a éstas.

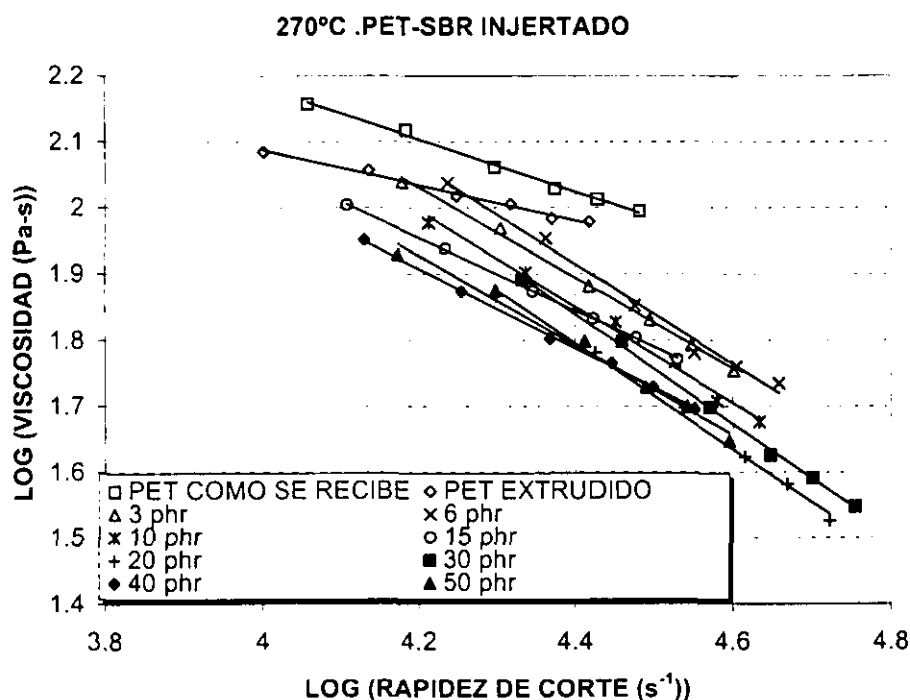


Figura. 3.41. Viscosidad vs rapidez de corte en función del contenido de SBRg

En la Figura 3.42, se muestran gráficamente los resultados de la viscosidad en función del contenido de SBR y la rapidez de corte. La conducta de la viscosidad es hacia una disminución a partir de 3 phr de hule y rapidez de corte de 20000 s⁻¹. Conforme se aumenta la velocidad de inyección, la viscosidad disminuye proporcionalmente y las curvas tienden a suavizarse. En particular, para la curva con rapidez de corte de 10000 s⁻¹ (Vel. Inyección ~ 14mm/s) el comportamiento de la viscosidad de la mezcla presenta grandes fluctuaciones debido a la baja capacidad de desempeño de la máquina inyectora para bajas velocidades de inyección.

En conclusión, el SBR injertado con MAH proporciona al PET un incremento en la resistencia al impacto y una disminución de la viscosidad del fundido de la mezcla, ya que permite un mejor deslizamiento⁽⁴⁵⁾.

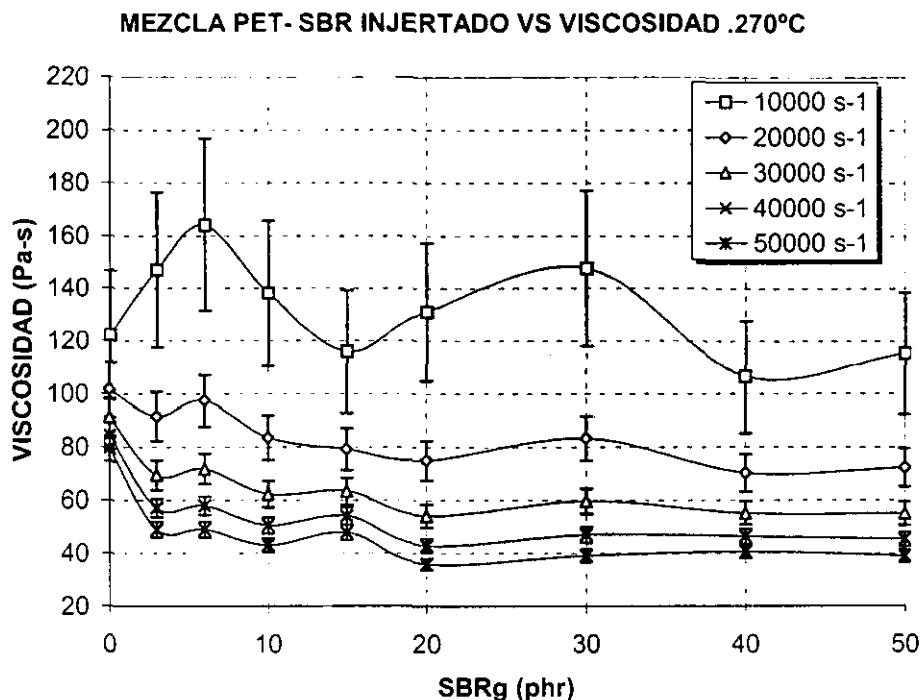


Figura 3.42. Influencia del contenido de hule SBRg en la viscosidad de la mezcla con PET a diferentes rapidezces de corte. SBR injertado con una velocidad de extrusión de 70 rpm y mezcla PET-SBRg obtenida con velocidad de extrusión de 50 rpm.

Como se mencionó anteriormente, en este estudio se ha utilizado la Ley de Potencia como modelo para la conducta pseudoplástica de las mezclas PET-SBR. En este modelo ($\tau = \beta \dot{\gamma}^n$), el exponente de potencia "n" es llamado índice de flujo, el cual es una medida del comportamiento reológico del material y cuando este índice es igual a 1 se tiene una conducta de flujo newtoniano. Por el contrario, mientras más se aleja de la unidad el material será menos newtoniano. En la Tabla 3.2 se muestra la variación del índice de flujo para las mezclas de PET-SBRg y PET-SBR sin injerto de MAH. Como se puede notar, para las mezclas con hule sin MAH los índices de flujo prácticamente permanecen sin cambios, mientras que para las mezclas con hule injertado se presentan variaciones. Como el índice de flujo es la pendiente de la línea de una gráfica de $\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}_{real}$ entonces indica la relación entre el esfuerzo de corte y la rapidez de corte, de tal manera que para pendientes más alejadas de la unidad significa que para un mismo esfuerzo de corte se tendrá una mayor rapidez de corte, lo que se traduce en un mayor flujo. Los índices de la mezcla PET-SBRg son todos menores que

los de las mezclas con hule sin injerto, esto es, se obtiene un mayor flujo con el injerto para un mismo esfuerzo de corte o se necesita menos presión para obtener el mismo flujo.

Tabla 3.2.-Índice de flujo para las mezclas de PET-SBR con y sin injerto de MAH

Concentración de hule (phr)	Mezcla PET-SBRg	PET-SBR sin injerto
0	0.73	0.73
3	0.31	0.59
6	0.24	0.56
10	0.27	0.56
15	0.44	0.59
20	0.19	0.60
30	0.17	0.54
40	0.40	0.54
50	0.32	0.56

Por otro lado, para la concentración de hule injertado de 15 phr, que ha demostrado ser la concentración a la cual se tienen los valores más altos de resistencia al impacto, se determinó el efecto de la velocidad de extrusión sobre la viscosidad de la mezcla PET-SBRg. En la Figura 3.43 se muestra que para diferentes velocidades de extrusión de la mezcla (rpm) y por lo tanto diferentes tamaños de partícula del hule, las viscosidades de las diferentes mezclas se separan en dos grupos. Los de viscosidades con tamaños de partículas de hule más grandes (extrudidas a 20,30 y 40 rpm) que presentan viscosidades más elevadas y las de tamaño de partícula de hule más pequeñas (extrudidas de 50 a 125 rpm) que presentan viscosidades menores.

El SBR al estar injertado y tener mayor interacción con el polímero PET repercute en una disminución de la viscosidad del fundido. Las pequeñas partículas del SBR injertado no funcionan como carga, sino que ahora se deforman más y se orientan en la dirección del flujo, porque tienen una mejor adhesión con la interfase y esto disminuye su resistencia al flujo.

La deformación y orientación se puede determinar de acuerdo al número capilar, Ca ^(46,47):

$$Ca = \frac{\eta \gamma R_0}{\sigma} \quad (55)$$

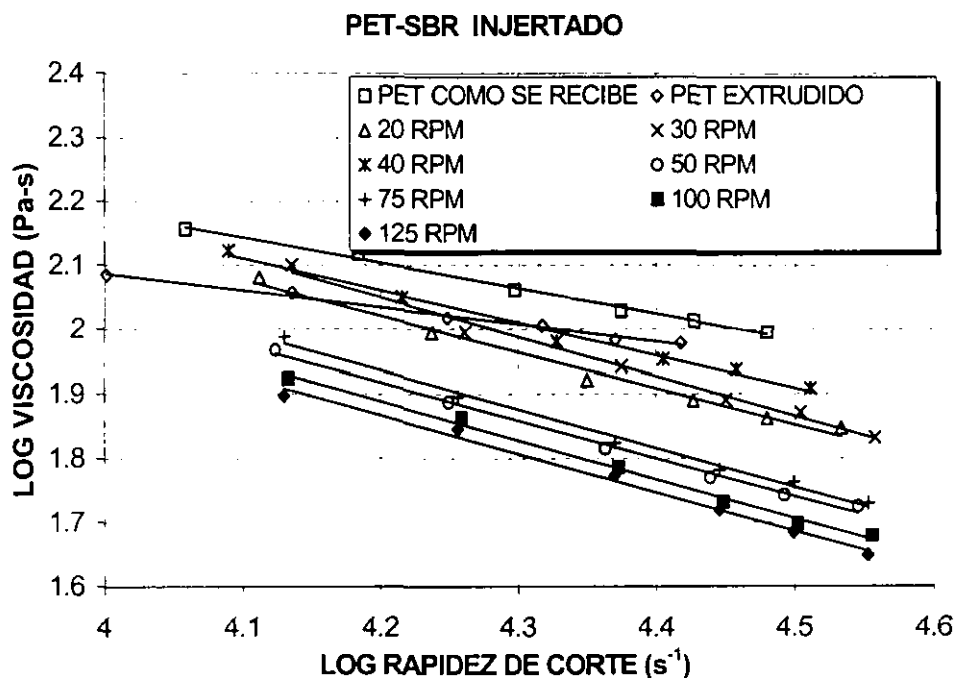
Donde, η es la viscosidad, γ es la rapidez de corte, R_0 es el radio de la partícula sin deformar y σ es la tensión interfacial. Para caracterizar la magnitud de la deformación de la partícula, se ocupa el parámetro de deformación $D=(a-b)/(a+b)$, donde "b" es el eje más pequeño y "a" es el mayor de la partícula. Este parámetro también puede establecerse como función de Ca y de $\lambda = \eta_d / \eta_c$ (relación de viscosidades), donde η_d es la viscosidad de la fase dispersa y η_c la de la continua.

$$D = Ca \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \quad (56)$$

Para calcular la tensión interfacial σ , en una gráfica de $D=(a-b)/(a+b)$ versus $\eta \gamma R_0$ se determina la pendiente con la cual puede ser calculada σ , para una relación de viscosidades λ , dada. Tanto el número capilar Ca como el parámetro de deformación D son fracciones y son cantidades adimensionales.

Mientras más grande sea D , más alargada se convierte la partícula por la acción del flujo de la matriz, debido a una mayor interacción entre la partícula y la matriz (mejor adhesión). Por lo tanto, si la tensión interfacial, σ , disminuye (acción surfactante), en este caso debido al injerto de MAH en el hule, entonces Ca aumenta y D lo hace también, por lo que aumenta la deformación de la partícula y disminuye la resistencia al flujo.

Un estudio acerca de la deformación de las partículas de hule SBR en el flujo del polímero PET fundido esta más allá de los objetivos de este trabajo, sin embargo sería interesante llevar a cabo este estudio en un futuro cercano para comprender mejor el fenómeno de deformación y compatibilidad que el MAH proporciona a las mezclas PET-SBRg.



T=270°C SBRg=15phr MAH=2phr, 70 rpm BPO=3%/MAH

Figura 3.43. Viscosidad de la mezcla PET-SBR injertado con MAH en función de la rapidez de corte y condiciones de procesamiento de la mezcla.

En la Figura 3.44 se observa como la viscosidad disminuye cuando la velocidad de procesamiento cambia de la región de los 20 - 40 rpm a los 50 - 125 rpm. Este comportamiento de disminución de propiedad se presenta a las mismas velocidades de procesamiento en las cuales la distancia entre partículas y diámetro de las mismas en la fase dispersa también disminuyen. Haciendo referencia y una comparación con la propiedad de impacto, se definen bien dos zonas para todas las curvas de viscosidad, la primera zona donde las propiedades de impacto son menores que las del polímero PET (20- 40 rpm) y la zona donde la resistencia al impacto se incrementa notablemente (50 - 125 rpm) (Ver Figura 3.32).

A mayor velocidad de inyección (mayor rapidez de corte) la viscosidad de la mezcla disminuye. A velocidades de procesamiento mayores de 50 rpm, la viscosidad ya no presenta cambios bruscos con la velocidad de extrusión y a partir de esta velocidad la mezcla se procesa fácilmente y los valores menores de viscosidad corresponden a las mayores rapidezces de corte.

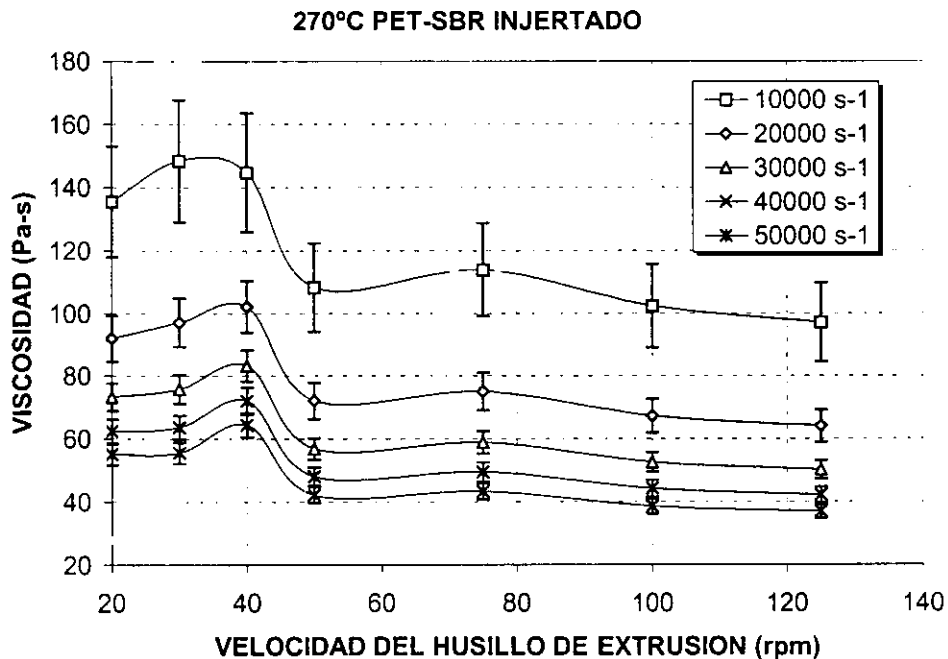


Figura 3.44. Viscosidad de la mezcla PET-SBRg en función de la velocidad del husillo de extrusión a diferentes rapidezces de corte.

La concentración de MAH en el SBR influye en la viscosidad de la mezcla como se muestra en la Figura 3.45. El primer grupo de curvas está por encima de las curvas de viscosidad del PET testigo y corresponden a 0.5, 1.0 y 1.5 phr de MAH y el segundo grupo tiene mayores concentraciones y menores viscosidades que el PET. Por lo tanto, mientras mayor es el grado de injerto menor es la viscosidad de la mezcla, pero hay que tomar en consideración que para el mayor injerto no se obtienen las mejores propiedades a impacto.

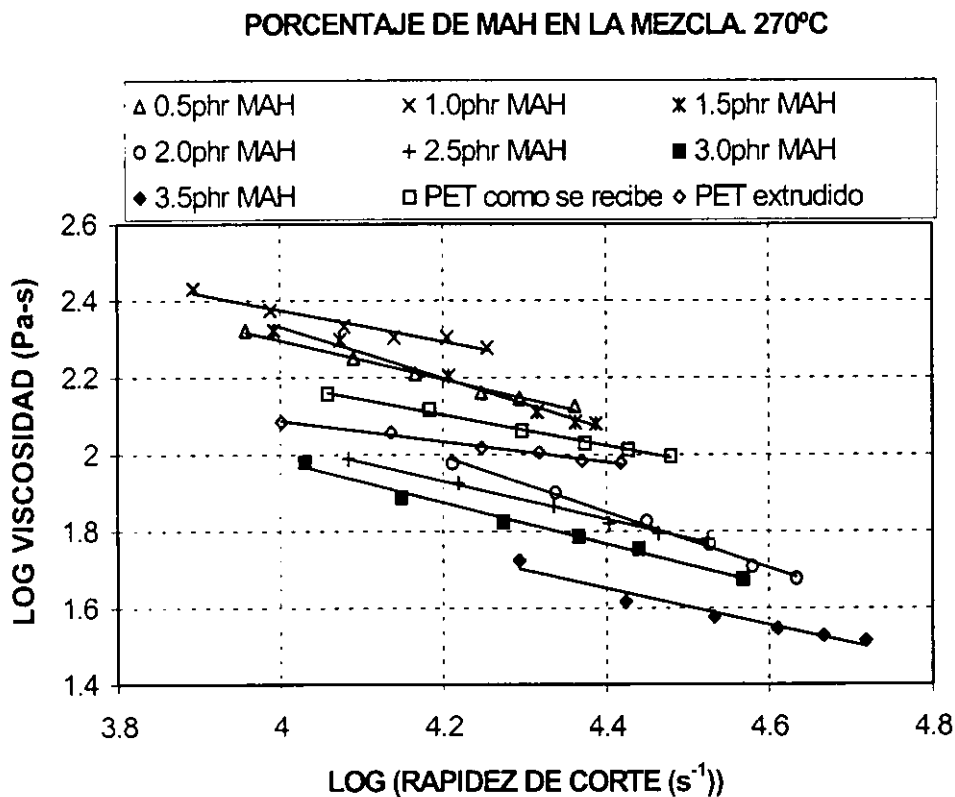


Figura. 3.45. Viscosidad de la mezcla a diferentes concentraciones de MAH en el hule

3.6 Efecto de la concentración de SBR y velocidad de procesamiento de la mezcla PET-SBR en la prueba de fractura y morfología.

La prueba de fractura se llevó a cabo sobre especímenes de geometría normalizada denominados CT de acuerdo a la norma ASTM D5042-91^a y el estudio de morfología se realizó sobre la nueva superficie que se genera al fracturar el espécimen.

La caracterización de la fractura se llevó a cabo mediante la determinación de G_{Ic} y K_{Ic} . Como se mencionó en el capítulo de generalidades, K_{Ic} corresponde al esfuerzo necesario para iniciar la grieta y G_{Ic} corresponde a la energía necesaria para continuar el desarrollo de la grieta iniciada.

Se realizaron experimentos con mezclas de PET y SBR con y sin injerto de MAH, obteniéndose mezclas a diferentes velocidades de extrusión y por lo tanto a diferentes tamaños de partícula y distancia entre ellas, así como a diferentes concentraciones de hule. Para el caso del injerto del hule con MAH se utilizaron las condiciones de procesamiento antes determinadas (3% BPO/MAH, 2 phr de MAH y velocidad del husillo de extrusión de 70 rpm). Todas las mezclas, a menos que se especifique lo contrario, fueron extrudidas con una velocidad del husillo de 50 rpm.

Para la mezcla PET-SBR sin injertar, los resultados de la variación de la velocidad del husillo de extrusión, para obtener diferentes diámetros y distancias entre partículas, son mostrados en la Figura 3.46. Como se observa, prácticamente no se presentan cambios en la conducta de G_{Ic} y K_{Ic} , es decir, se necesita la misma cantidad de esfuerzo para iniciar la grieta y la misma cantidad de energía para propagarla para todas las velocidades de extrusión. Esto es, cuando no existe ninguna compatibilidad, el tamaño de la partícula y distancia entre ellas no tiene influencia en el comportamiento de la fractura (en G_{Ic} y K_{Ic}).

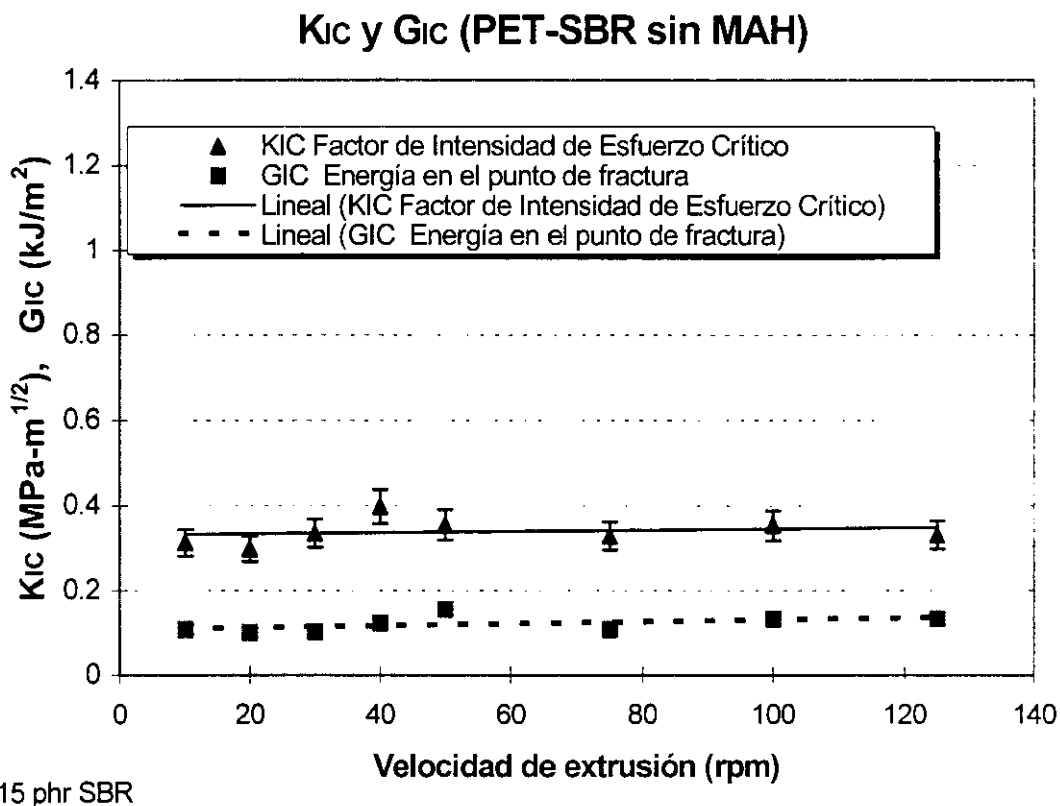


Figura 3.46. Efecto de la variación de la velocidad de extrusión en la mezcla PET-SBR sin injerto de MAH

Para este mismo sistema con hule sin injerto de MAH, pero variando ahora la concentración de éste, se tiene que tanto K_{ic} como G_{ic} disminuyen rápidamente, desde el máximo hasta prácticamente cero para una concentración de 10 phr de hule, como se puede observar en la Figura 3.47. La incompatibilidad de la mezcla queda bien establecida ya que todos los valores tienden a disminuir a mayores concentraciones de hule. Las partículas de hule solamente actúan como cargas, sin ninguna adhesión, disminuyendo las propiedades y provocando fractura frágil.

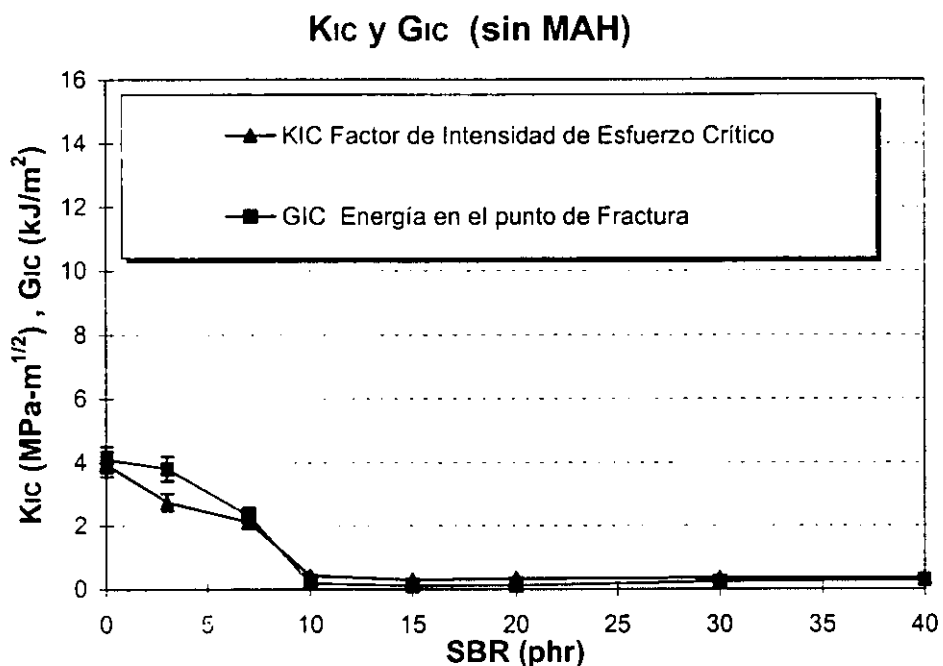


Figura 3.47. Efecto de la concentración de hule SBR sin injertar en la mezcla con PET.

Con respecto a la morfología, en la Figura 3.48 se muestra el inicio de la fractura de PET sin hule. La flecha indica la dirección de la fractura. Como se puede observar, el inicio de la fractura es caótico ya que los planos de fractura que se propagan se encuentran entre sí, produciendo desniveles. Este tipo de morfología se presenta predominantemente en el inicio de una fractura frágil. Una vez que una fractura frágil se propaga, estos desniveles tienden a desaparecer y la superficie de fractura toma un aspecto eventualmente liso, como se puede notar en la Figura 3.49.

Por un lado, la Figura 3.50 muestra la superficie de fractura generada en una muestra de PET y SBR sin injertar. Como se nota, ahora el inicio de la fractura no presenta desniveles ya que la grieta se propaga de una partícula de hule a otra. Como el hule sin injertar no presenta ninguna compatibilidad con la matriz de PET, únicamente las partículas actúan como concentradores de esfuerzos y por lo tanto la grieta se propaga fácilmente.

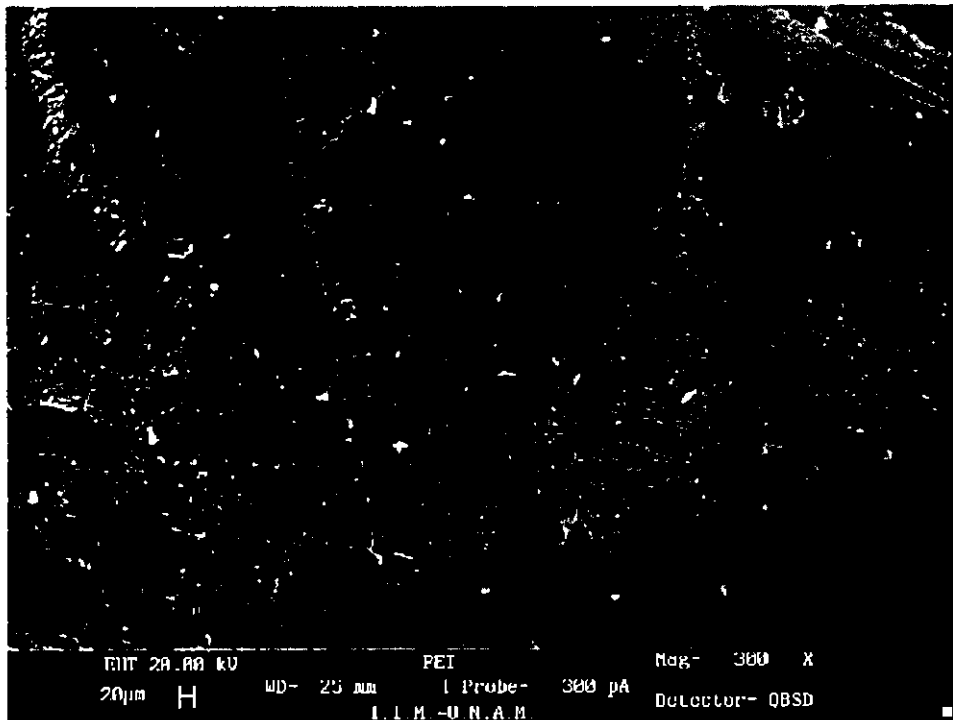


Figura 3.48. Inicio de una fractura en PET. Magnificación 300X.

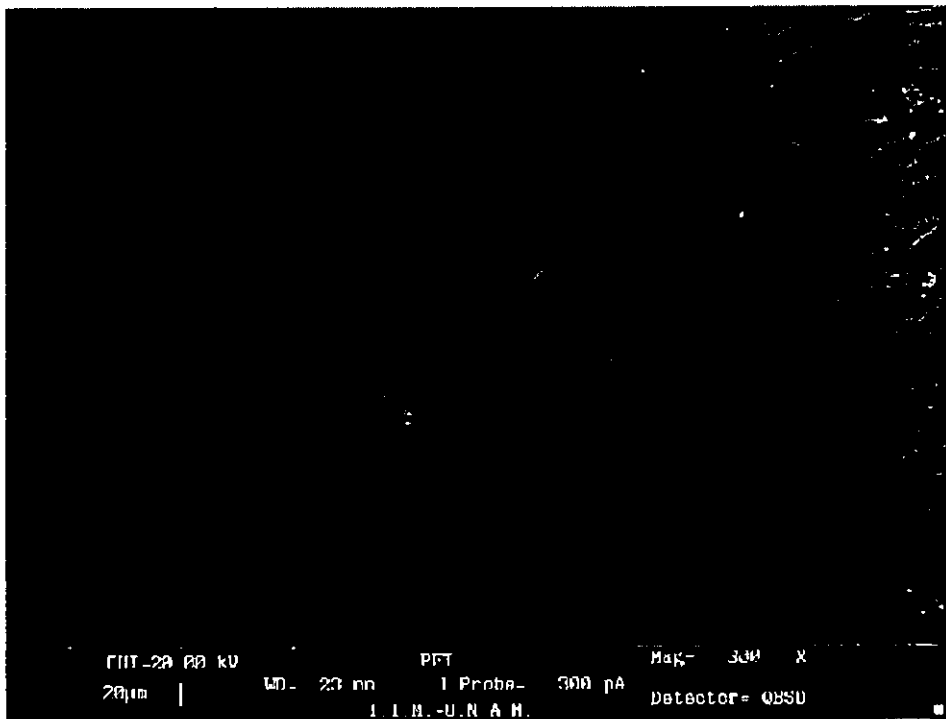


Figura 3.49. Propagación de una fractura en PET. Magnificación 300X.

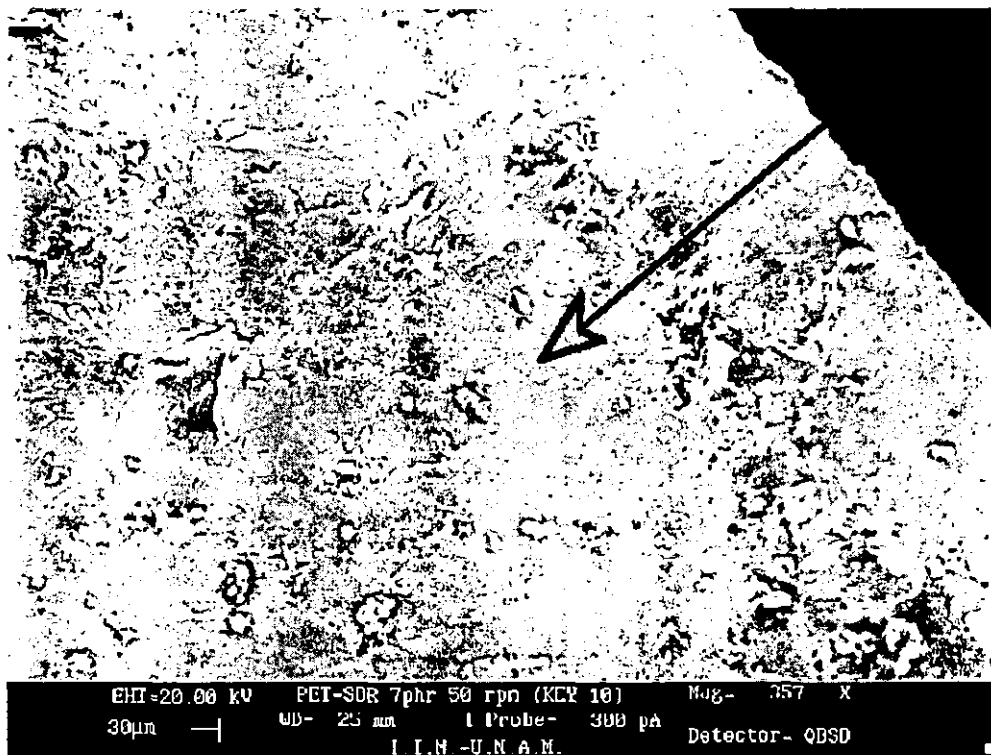


Figura 3.50. Superficie creada por fractura de una mezcla de PET-SBR sin injerto de MAH. Concentración de hule de 7phr. Magnificación 357X.

Por otro lado, se experimentó con la mezcla de PET y SBR injertado con MAH, y las determinaciones de K_{ic} y G_{ic} se llevaron a cabo con las mismas condiciones de procesamiento que la mezcla anterior (sin injerto) para realizar comparaciones válidas. En la Figura 3.51, se muestran los resultados de K_{ic} y G_{ic} a diferentes velocidades del husillo en extrusión. Como se puede notar, ahora todos los valores se incrementan (con respecto a las mezclas con hule sin injertar) y se obtiene un valor de G_{ic} aproximadamente 5 veces mayor al que se obtiene con PET y hule sin injertar. El valor obtenido de K_{ic} fue de aproximadamente el doble. Estos valores mayores se deben atribuir al efecto del injerto de MAH sobre el SBR y la compatibilidad que se logra con el PET.

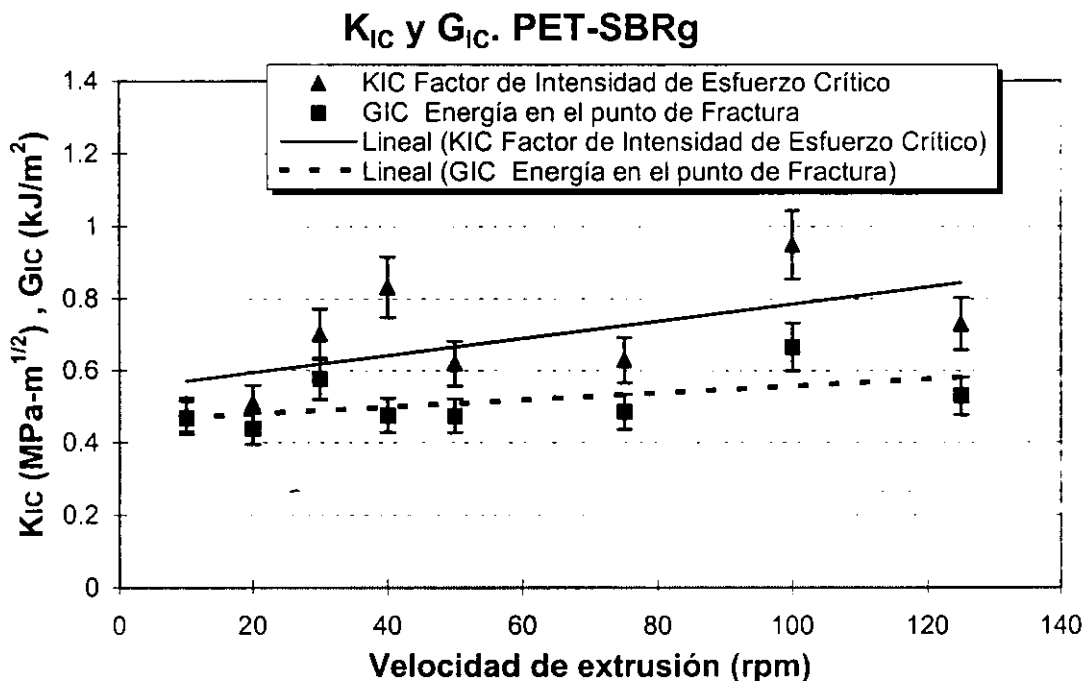


Figura 3.51. Mezcla PET-SBR injertado con MAH a diferentes velocidades de extrusión.

Efectos mayores se observan cuando se varía el porcentaje de SBRg en la mezcla con PET. Como se muestra en la Figura 3.52, G_{Ic} , la energía requerida para propagar la fractura iniciada aumenta considerablemente hasta valores de 15 kJ/m^2 , lo que representa aproximadamente 4 veces el valor original del PET. Sin embargo, para K_{Ic} todos los valores disminuyen.

De acuerdo a estos resultados, el esfuerzo para iniciar la fractura (K_{Ic}) disminuye paulatinamente con el contenido de SBRg hasta valores muy pequeños (15 phr), es decir la grieta se inicia fácilmente, pero la alta absorción de energía por la creación de la superficie generada por la fractura indica que el mecanismo de fractura puede presentar múltiple agrietamiento, donde prácticamente en cada partícula de hule comienza una grieta, lo que provoca necesariamente mayor consumo de energía por la creación posterior de múltiples grietas y cedencia de corte con la fluencia de la matriz. Estos dos mecanismos de fractura compiten uno con el otro, pero evidentemente están presentes los dos. Así, cuando el mecanismo de agrietamiento predomina la fractura generalmente es frágil. Por el contrario, cuando el mecanismo de cedencia lo hace, la fractura es dúctil.

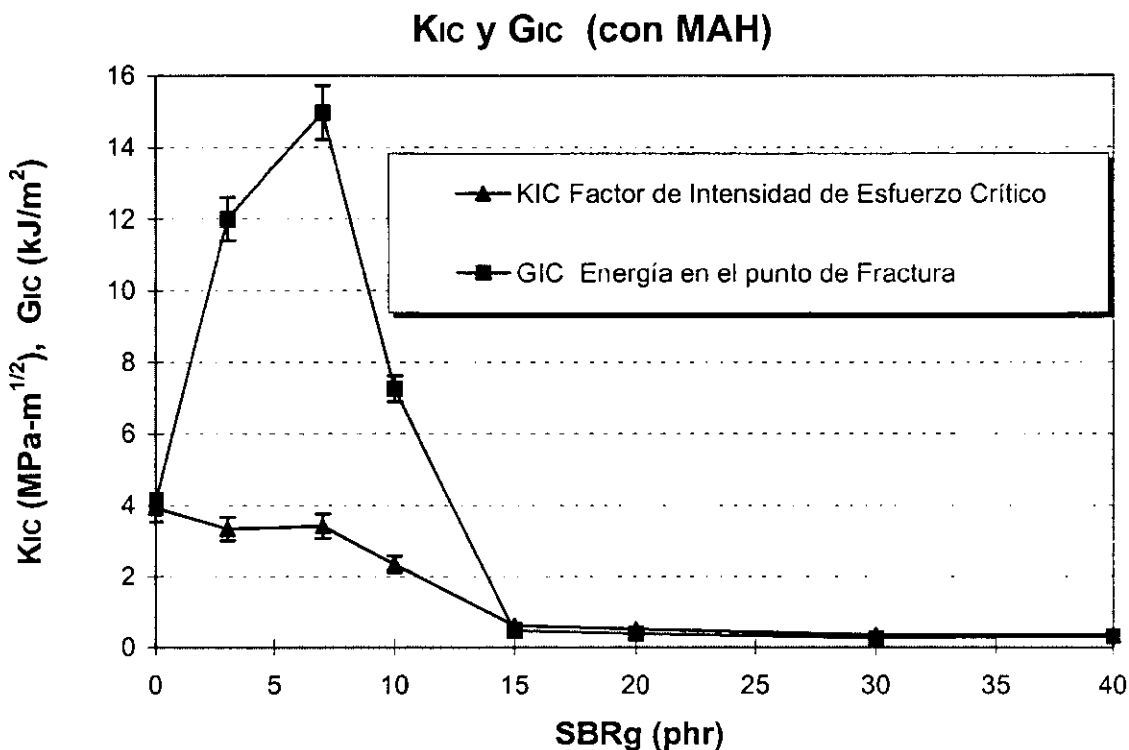


Figura 3.52. Efecto de la concentración de SBRg en la fractura.

La morfología de las superficies generadas por fractura de las mezclas anteriores, se presenta a continuación. Como se muestra en la Figura 3.53, aún para un contenido de hule injertado de 3 phr existe ya un cambio en el mecanismo de fractura que se refleja en la morfología de la superficie generada. Como se observa, la fractura presenta ahora material elongado, señal inequívoca que parte del material sufre fractura dúctil.

Para un contenido de 7 phr de hule injertado, la morfología de la fractura se presenta en la Figura 3.54, la cual muestra una superficie totalmente distinta a la fractura de PET y la mezcla de PET con hule sin injertar. A esta concentración de hule la morfología de la fractura es la de un material evidentemente dúctil. Una magnificación mayor de esta fractura es mostrada por la Figura 3.55, en donde se puede apreciar que el material ha tenido una gran deformación. Esta deformación y creación de huecos implica una alta absorción de energía para propagar la grieta y por lo tanto el material se convierte en uno más tenaz.

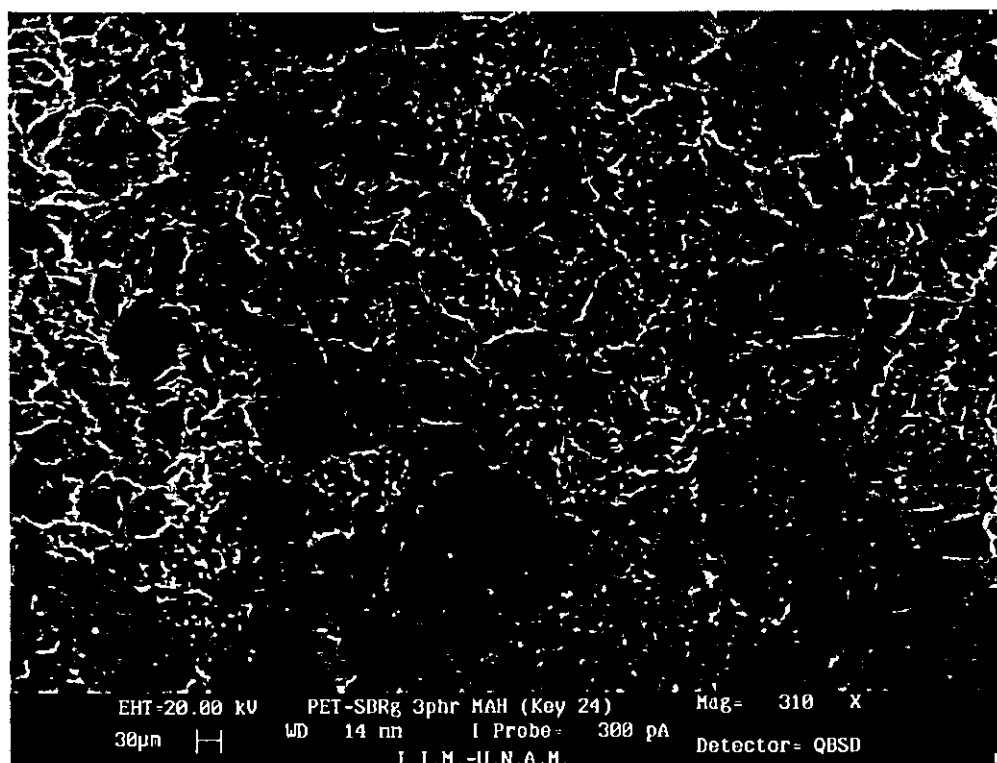


Figura 3.53. Superficie de fractura de la mezcla de PET con SBR injertado. Contenido de hule de 3phr. Magnificación 310X.

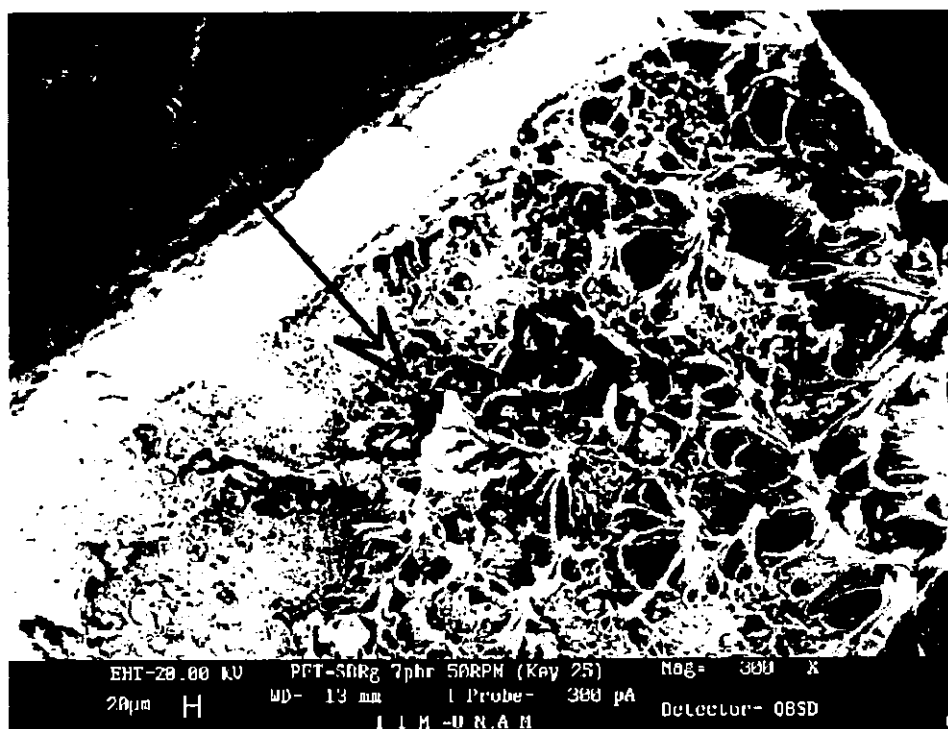


Figura. 3.54. Superficie de fractura de la mezcla de PET y SBR injertado con MAH. Concentración de hule 7phr. Magnificación 300X.

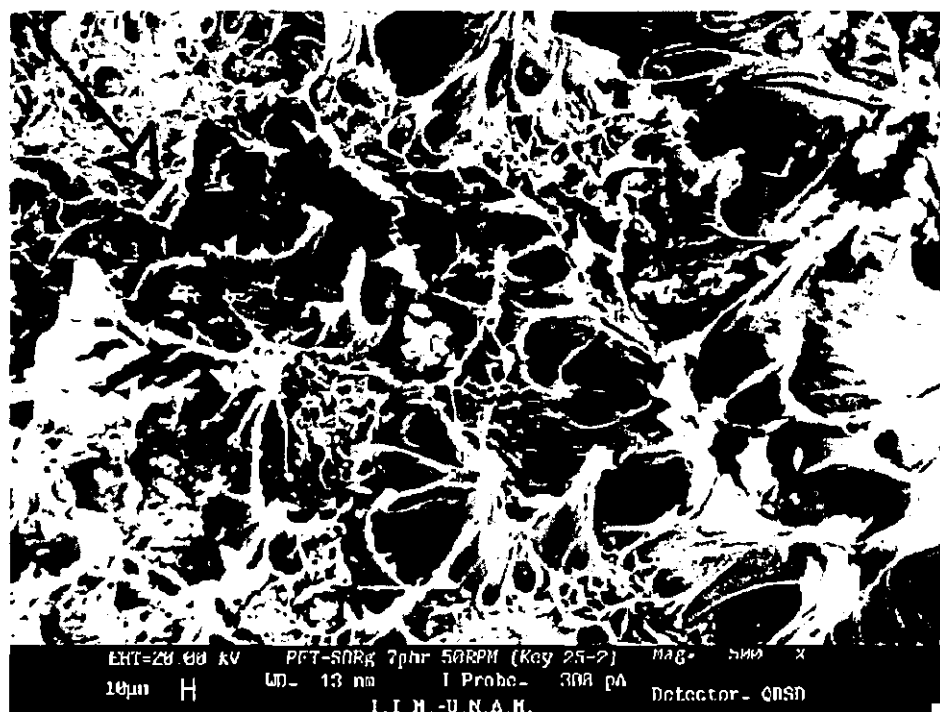


Figura 3.55. Superficie de fractura. PET-SBRg. Conc. de hule: 7phr. Magnificación 500X.

La Figura 3.56 muestra la morfología del punto que representa la mezcla con una cantidad de hule en la formulación de 10 phr. La morfología está entre la que presenta una fractura frágil y una dúctil. En este punto la absorción de energía necesaria para propagar la grieta G_{lc} comienza a disminuir debido a que la fractura comienza a ser frágil, como se puede observar en la Figura 3.52. Ya para un contenido de 20 phr de hule injertado, que se muestra en la Figura 3.57, la morfología de la superficie fracturada es la de una fractura frágil y los parámetros característicos de la determinación de la fractura G_{lc} y K_{lc} se encuentran en sus valores menores.

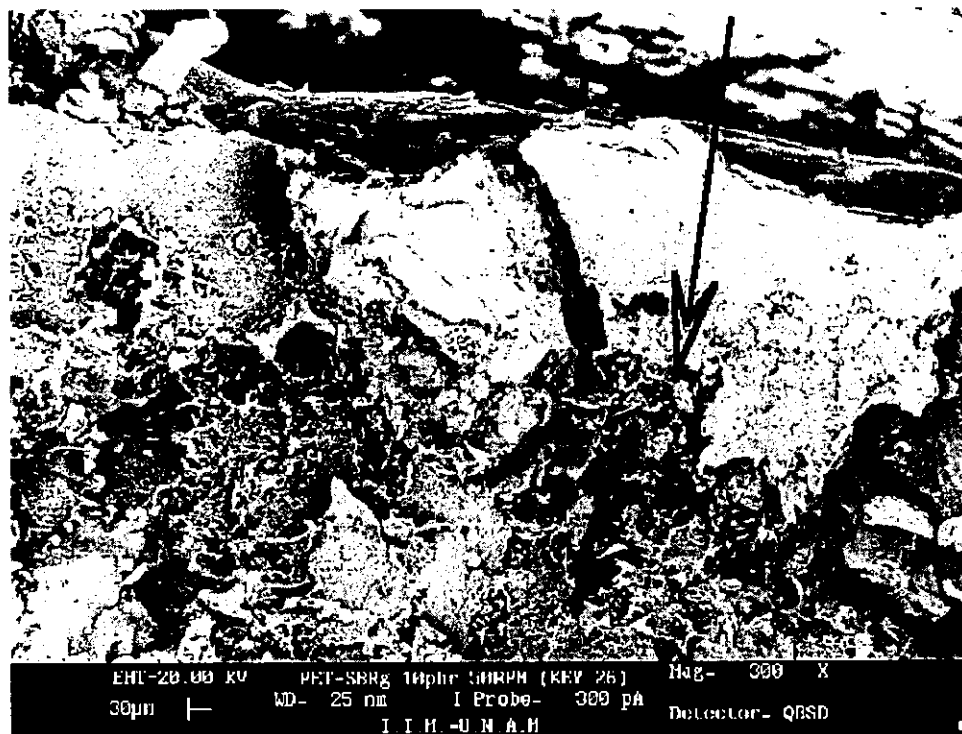


Figura 3.56. Superficie de fractura de la mezcla de PET con SBR injertado con MAH. Concentración de hule de 10 phr. Magnificación 300X.

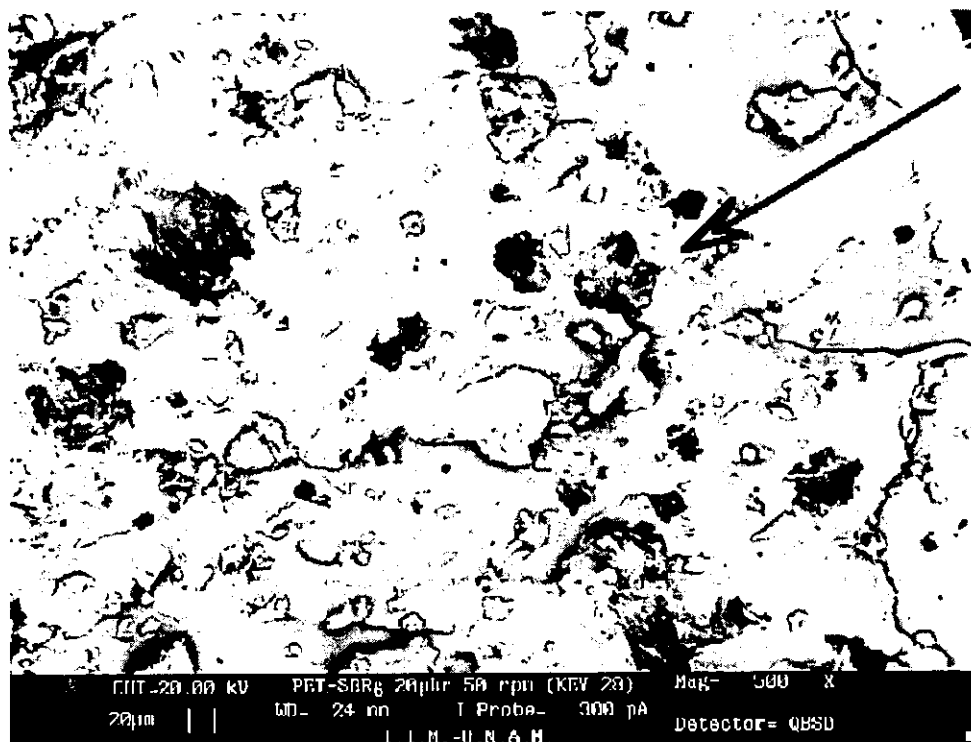


Figura 3.57. Superficie de la fractura de la mezcla PET-SBRg. Contenido de hule 20 phr. Magnificación 500X.

Como se muestra por los resultados obtenidos de la variación de la concentración de hule injertado con MAH en la mezcla con PET, hay una mejora sustancial en la absorción de energía para propagar la fractura del sistema en estudio, especialmente para una concentración de SBR injertado de 7phr.

Realizando un análisis comparativo entre estos resultados y los de la prueba de impacto Izod ranurado, se puede notar que no concuerdan en la mejor concentración de hule injertado, ya que en la prueba de impacto el contenido mejor de hule fue de 15 phr. Los diferentes contenidos de hule en la mezcla no son los mismos debido a las diferentes velocidades de ensaye, ya que los polímeros son especialmente sensibles a la velocidad de deformación. La velocidad de experimentación en la prueba de impacto Izod fue de 3.28 m/s, mientras que la velocidad de deformación en la prueba de fractura fue de 10 mm/min, por lo que la mejor concentración de hule en cada caso es diferente.

Por lo anterior, de este estudio de fractura y morfología se puede concluir que el mecanismo de fractura cambia cuando se utiliza SBR injertado con MAH en la mezcla con PET, de frágil o quebradizo donde predomina agrietamiento (PET sin hule), a un mecanismo donde predomina cedencia de corte (deformación extensiva) y fractura dúctil.

CAPITULO 4 CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA

4.1 CONCLUSIONES

El objetivo general de este trabajo de investigación fue alcanzado ya que se correlacionó la composición de los componentes en la formulación (PET, SBR, MAH y BPO) con las propiedades de impacto y con las condiciones de procesamiento para la obtención de las mezclas de PET y SBR. La hipótesis propuesta fue aceptada ya que el injerto de MAH en el hule le imparte a la mezcla de PET y SBR mejores propiedades de impacto. Esta mejora en la propiedad de impacto pudo ser explicada por medio de la miscibilidad de la mezcla, el grado y ubicación del injerto de MAH en el hule, el efecto causado por la variación de diámetro y distancia entre partículas, la conducta del flujo del fundido de la mezcla y el efecto que causa el injerto en el mecanismo de fractura.

Particularmente y de acuerdo a la metodología de experimentación, el primer punto que se realizó fue la determinación de los parámetros de proceso para el PET. La influencia de estos parámetros en las propiedades mecánicas de películas y botellas hechas con este material es conocida, sin embargo como el PET es un polímero cristalizante y sus propiedades dependen de la manera de procesarlo, entonces fue de suma importancia conocer su conducta en las máquinas que particularmente se utilizaron en este trabajo. Para llevar a cabo lo anterior, se realizaron experimentos en los cuales se determinó la influencia de las variables de proceso en las propiedades a tensión e impacto. Estas variables fueron: la humedad contenida en el polímero, la temperatura del molde, el tiempo de enfriamiento en el molde y la velocidad de inyección. Para obtener el mejor desempeño de este polímero y en base a los resultados obtenidos se determinó que: La humedad en el polímero debe ser estrictamente controlada y que una vez seco el polímero no debe tener contacto con el medio ambiente ya que absorbe humedad rápidamente. Que la temperatura del molde donde se inyecta el PET fundido debe conservar una temperatura de 7°C para obtener un material lo menos cristalino posible y que el tiempo que permanece la pieza en el molde para enfriarse, después de ser inyectada, debe ser al menos de 60 segundos para conservar la orientación molecular y disminuir la cristalinidad del polímero. Que la velocidad a la cual el polímero es inyectado en el molde no debe rebasar la velocidad de 85 mm/s, ya que la resistencia al impacto disminuye notablemente debido al incremento en cristalinidad.

Una vez obtenidos los parámetros para procesar PET se procedió a la funcionalización o injerto de MAH en el SBR por medio de extrusión reactiva en un extrusor doble husillo. Se llevaron a cabo experimentos con diferentes porcentajes de MAH y BPO y se determinó que las mejores propiedades a impacto de la mezcla PET-SBRg se encontraban cuando se utilizaban 2 phr de MAH y 3% de BPO con respecto al peso del MAH. Así mismo, se determinó que la velocidad del husillo de extrusión en el proceso de injerto, a la cual se presentan las mejores propiedades de impacto de la mezcla PET-SBRg, es de 70 rpm, obteniéndose un porcentaje de injerto de 0.6-0.08%.

Todos los experimentos iniciales se llevaron a cabo con una concentración arbitraria de SBR en la mezcla de 10 phr. Para conocer la cantidad de hule óptima en la formulación se elaboraron mezclas con diferentes porcentajes de SBR (0-50 phr) encontrándose que con la concentración de 15 phr de hule se presentaban las mejores propiedades de impacto, 2.5 veces el valor de la resistencia al impacto del PET testigo.

El hecho de haber determinado la mejor formulación y parámetros de proceso para tener un mejoramiento en la resistencia al impacto del PET, por si mismo es relevante. Pero, para encontrar o deducir las posibles razones y explicaciones de este hecho se llevaron a cabo estudios de: miscibilidad de la mezcla, efecto de grupos funcionales, efecto del diámetro y distancia entre partículas, reología y análisis de fractura.

Con respecto a la miscibilidad de la mezcla, ésta se determinó mediante el cálculo del parámetro de interacción de Flory χ_{12} , y la ΔG de mezclado, en el intervalo donde se presentó una disminución de la temperatura de fusión de la mezcla. El parámetro de interacción tuvo un valor de 0.0025 para el intervalo comprendido entre 18 y 20 phr de SBR en la mezcla y se obtuvo un $\Delta G_m = -28.11$ J/mol. Como ΔG_m resultó con un valor negativo, entonces la miscibilidad entre los componentes en ese intervalo está presente. Este efecto de miscibilidad también podría atribuirse a la polaridad del SBR obtenida por el grupo anhídrido injertado y a la presencia del posible copolímero formado entre PET y SBRg. Además, la morfología de la superficie de los especímenes por disolución y evaporación, muestra que en el punto donde la temperatura de fusión tiene un decremento hay unión entre los

componentes lo que puede significar miscibilidad. Por lo tanto, si la miscibilidad entre los componentes está presente habrá mayor resistencia al impacto.

Como se ha mostrado, para una concentración específica de MAH en la formulación (2 phr) se produce un incremento en la resistencia al impacto de la mezcla PET-SBRg. Se encontró que la posible explicación a esta especificidad, por medio de análisis infrarrojo, es que para bajas (0-1 phr) y altas concentraciones (2.5-3.5 phr) de MAH en el proceso de injerto, el sitio preferencial son los grupos vinilo, mientras que para las concentraciones de 1.5 y 2.0 phr el sitio preferente de injerto es la cadena principal del SBR lineal. Así, para estas dos últimas concentraciones el injerto se produce en la cadena lineal, pero la diferencia entre ambas es que a la concentración de 2 phr de MAH el injerto es mayor y se obtiene una mejor resistencia al impacto.

Las condiciones de procesamiento repercuten significativamente en las propiedades mecánicas. Particularmente en la mezcla de PET y SBR la velocidad del husillo de extrusión es un factor preponderante, ya que de esta variable dependen los diámetros de partícula de la fase dispersa (SBR) y la distancia entre partículas. Para determinar esta influencia, se realizaron experimentos variando la velocidad de extrusión (10-200 rpm) para tener diferentes tamaños y distancias entre partículas. Se encontró que la resistencia al impacto se ve directamente influida por la velocidad de procesamiento de la mezcla, porque hay un diámetro y distancia entre partículas de SBR injertado por abajo del cual la resistencia al impacto aumenta. La velocidad del husillo para obtener este diámetro y distancia fue de 50 rpm. Para obtener una expresión matemática que se ajustará a los valores experimentales de diámetro y distancia, a los cuales la resistencia al impacto presentó una mejora, se modificó el modelo propuesto por Wu incluyendo una variable "N" que determina el número de partículas de hule contenidas en la celda base. Esta modificación hizo que el modelo tuviera un buen ajuste a los resultados experimentales.

También la conducta del flujo del fundido de la mezcla PET-SBR se vio afectada por el injerto de MAH y los diferentes diámetros y distancias de partículas. Para determinar este efecto, se fabricó un cabezal reológico que fue acoplado a una máquina inyectora y se encontró que las viscosidades de las mezclas de PET y SBR sin injertar fueron mayores que las de PET testigo, presentando un comportamiento de adición de carga o relleno. Por el contrario, las viscosidades de las mezclas PET y

SBR con injerto de MAH disminuyeron considerablemente, debido a la orientación y deformación de las partículas de hule producto de una mejor adhesión interfacial entre los componentes. Por otro lado, el diámetro y la distancia entre partículas influyó directamente en la viscosidad de las mezclas, mayores diámetros y distancias de partículas provocaron mayores viscosidades y peores dispersiones.

El mecanismo de fractura de la mezcla PET-SBR también se vió modificado por la velocidad de procesamiento de la mezcla y la concentración de hule injertado. Para determinar este efecto se llevaron a cabo experimentos a diferentes velocidades de procesamiento en el extrusor y concentraciones de hule. La incompatibilidad de la mezcla PET y SBR quedó otra vez demostrada ya que no presentó alguna mejora en la resistencia al impacto. Por el contrario, cuando se utilizó SBR injertado y se calculó G_{ic} (energía requerida para propagar la grieta) y K_{ic} (esfuerzo requerido para iniciar la grieta), en función de la velocidad de procesamiento, se obtuvieron incrementos hasta de 5 y 2 veces respectivamente, en comparación con los valores de la mezcla PET-SBR sin injerto. Aunado a esto, cuando se varió la concentración de hule SBRg en la mezcla se obtuvo un máximo en G_{ic} , con una concentración de SBRg de 7 phr, de 4 veces el valor comparativo de G_{ic} para PET, esto es, se necesitó 4 veces más la cantidad de energía para propagar una grieta en una mezcla PET y SBR injertado con MAH, que la necesaria para propagarla en PET. Este mejoramiento en la tenacidad de la mezcla se debió a un cambio en el mecanismo de fractura, efecto que fue causado por el injerto de MAH y la concentración de SBR. Para PET, el mecanismo de fractura fue agrietamiento con fractura frágil mientras que para la mezcla con SBRg la morfología de la superficie agrietada presentó deformación extensiva, signo inequívoco del cambio de mecanismo de fractura predominante, de agrietamiento a cedencia de corte.

TRABAJO A FUTURO

Como en cualquier trabajo de investigación los problemas que quedan por resolver emergen por dondequiera y al querer finalizar el trabajo todavía quedan muchos sin solución. Dentro del campo de Mezclas de Polímeros, el sistema estudiado PET-SBR no es la excepción y se tienen todavía muchos ángulos por investigar. Por ejemplo, en base a los resultados encontrados se recomienda seguir

investigando acerca de la influencia en la resistencia al impacto del peso molecular y de la estructura del elastómero.

Así mismo, como se mostró el diámetro y la distancia entre partículas tienen una gran influencia en la tenacidad del sistema. Se propone y recomienda seguir investigando en esta área para obtener mezclas con partículas mucho más pequeñas, con una mayor área superficial. Estas partículas pudieran ser obtenidas, por ejemplo, por medio del proceso de atomización.

Por otro lado, la adhesión o interacción entre las fases y la deformación de las partículas es también un grande campo de investigación. Se recomienda continuar con este estudio para encontrar y comprender mejor las relaciones entre la deformación de las partículas en el fluido y la interacción entre las fases.

También se recomienda para este trabajo llevar a cabo un estudio por medio de RMN para complementar los resultados acerca de la reacción y ubicación de grupos vinilo obtenidos por IR y poder entonces proponer una posible explicación, en función de la concentración del anhídrido usado, de la conducta de reacción de estos grupos.

Se recomienda además, determinar las temperaturas de fusión de las mezclas con diferentes concentraciones de hule a diferentes velocidades de calentamiento, para poder obtener por extrapolación las temperaturas de fusión en equilibrio y poder entonces utilizar de forma totalmente adecuada las relaciones termodinámicas.

Por último, las mezclas de polímeros que presentan propiedades físicas y químicas suficientes para poder ser utilizadas en procesos de transformación convencionales, es un campo de investigación que está totalmente abierto, sobre todo a ideas novedosas y prácticas, por lo que se recomienda experimentar con otra clase de hules y matrices, ya que por la experiencia adquirida se puede extrapolar o tener una idea general del desempeño ingenieril de estas nuevas mezclas.

4.2 BIBLIOGRAFIA

CAPITULO 1

1. F. O. Eduard, B. S. Olga, N. R. Serge, V. S. Serge. *Polymer for Advances Technologies*, v 6, 1-9 (1993).
2. I. Rubin. *Handbook of Plastics Materials and Technology*. Ed. Wiley-Interscience. USA. (1990).
3. B.V. Petukhov. *The Technology of Polyester Fibres*. Ed. Macmillan Company. Great Britain. (1963).
4. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Ed. Wiley Interscience. USA., v 12, 19 (1988).
5. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Ed. Interscience Publisher. USA., v 2, 339 (1968).
6. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3ª Ed. Ed. Wiley Interscience. USA., v 17, 549 (1982).
7. D. J. Carlson, S. M. Milnera. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 27, 1589- 1600 (1982).
8. C. J. Duming, M. G. Scott, H. D. Weiman. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 27, 3597-3620 (1982).
9. S. A. Faterperer, S. P. Potnis. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 27, 3349-3356 (1982).
10. S. K. Garg. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 27, 2857-2867 (1982).
11. L. F. Min, B. E. Goswami, J. E. Spruiell, K. E. Duckett. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 30, 1859-1874 (1985).
12. R. S. Chauhan, M. V. S. Rao, N. E. Dwetz. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 30, 19-33 (1985).
13. U. B. Gupta, A. K. Jain. *Polymer*, v 36(3), 657-660 (1995).
14. J. Vanicek, J. Janacek. *J. Polym. Sci.*, v 53, 325-331 (1975).
15. T. Toda, H. Yoshida, F. Koushi. *Polymer*, v 36(4), 699-706 (1995).
16. L. A. Utraki, A. M. Catani, G. L. Bata. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 27, 1913-1931 (1982).
17. J. W. Song, A. S. Abhiraman. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 27, 2369-2375 (1982).
18. M. R. Kamal, M. A. Sahto, L. A. Utraki. *Polym. Eng. Sci.*, v 23(11), 637-641 (1983).
19. M. R. Kamal, M. A. Sahto, L. A. Utraki. *Polym. Eng. Sci.*, v 22(17), 1127-1137 (1982).
20. L. Z. Pillon, L. A. Utraki. *Polym. Eng. Sci.*, v 24(17), 1300-1305 (1984).
21. L. Z. Pillon, L. A. Utraki. *Polym. Eng. Sci.*, v 27(8), 562-567 (1987).
22. A. Rudin, D. A. Loucks, J. M. Gulpucasser. *Polym. Eng. Sci.*, v 20(11), 741-746 (1980).
23. P. Bataille, S. Boisse, H. Schreiber. *Polym. Eng. Sci.*, v 27(9), 622-626 (1987).
24. L. Mascia, F. Bellahdeb. *Advances in Polym. Technology*, v 13(2), 99-109 (1994).
25. K. K. Nikos, S. S. Dimitrios, D. S. Dionissia. *Polymer*, v 35(17), 3624-3630 (1994).
26. D. F. Nathan, C. Ming-Cheng. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 30, 2105-2113 (1985).
27. P. M. Subramanian. *Polym. Eng. Sci.*, v 27(20), 1574-1581 (1987).
28. M. E. Calahorra, J. I. Eguizabal, M. Cotazar, M. Guzman. *Polym. Communications*, v 28, 39-40 (1987).
29. M. Cotazar, J. Eguiazabal, J. Iruin. *Eur. Polym. J.*, v 30(8), 901-904 (1994).
30. N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas. *Eur. Polym. J.*, v 30(8), 933-939 (1994).
31. N. Adramova. *Polymer*, v 36(4), 801-807 (1995).
32. H. Munstedt. *Polym. Eng. Sci.*, v 21(5), 259-270 (1981).
33. S. Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 21, 699-716 (1983).
34. S. Cimmino, L. D' Oracio, R. Greco. *Polym. Eng. Sci.*, v 24(1), 48-56 (1984).
35. R. Namita, K. B. Anil. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 38, 1091-1109 (1989).
36. W. E. Baker, A. M. Catani. *Polym. Eng. Sci.*, v 24(17), 1348-1353 (1984).
37. J. Crevecoeur, L. Nelissen, M. van der Sanden. *Polymer*, v 36(4), 753-757 (1995).
38. J. K. Kallitsis, N. K. Kalfoglou. *Eur. Polym. J.*, v 23(2), 117-124 (1987).
39. J. C. Golba, T. George. *Plastics Engineering*, p 57-59, March (1987).
40. B. Puransky, I. Fortelny, J. Kovar. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, v 5(1), 31-38 (1991).
41. D. J. Hourston, S. Lane, H. Zhang. *Polymer*, v 32(6), 1140-1146 (1991).

42. A. K. Bhowmick, C. C. Kuo, A. Manzur, A. Mac. Arthur, D. Mc. Intyre. *J. Macromol. Sci-Phys.*, v B25(3), 283-306 (1986).
43. A. Manzur, R. Olayo, E. Ramos. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 65, 677-683 (1997).
44. R. Olayo, A. Manzur, J. H. Llamas, A. Escobar. *Polym. Bulletin.*, v 41, 99-105 (1998).
45. F. Hernández-Sánchez, R. Olayo, A. Manzur. *Polym. Bulletin.*, v 42, 481-488 (1999).
46. N. C. Liu, W. E. Baker. *Advances in Polymer Technology.*, v 11(4), 249-262 (1992).
47. T. Nishi, T. Wang. *Macromolecules.*, v 8(6), 909-915 Nov-Dec. (1975).
48. H. G. Elias. *Macromolecules I*. Ed. Plenum. Press. N.Y. Chap. 6,(1977).
49. J. R. Fried. *Polymer Science and Technology*. Ed. Prentice Hall. Chap. 3,(1995).
50. G. W. Castellan. *Fisicoquímica*. Ed. Fondo Educativo Inter. Cap. 10, (1974).
51. P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Ed. Cornell University Press. 7° Ed. Chap. 12,13 (1981).
52. G. Martínez. *Tesis. Lic. Fac. Química. UNAM.* (1996).
53. S. Wu. *Polym. Eng. Sci.*, v 27 (5), 335-343 (1987).
54. S. Wu. *Polymer*, v 26, 1855-1863 (1985).
55. *ASTM D256-92*. Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials. Annual Book of ASTM Standards. Easton, MD. USA (1993).
56. A. A. Collyer. *Rheological Measurement*. Ed. Elsevier Applied Science. Cap. 3 (1988).
57. T. L. Anderson. *Fracture Mechanics. Fundamental and Applications*. CRC Press. Boca Ratón. USA. (1991).
58. *Transactions of American Society for Metals*. Vol LXI, 871-906 (1968).
59. H. L. Ewalds, R. J. H. Wanhill. *Fracture Mechanics*. Ed. Edward Arnold (1984).
60. A. J. Kinloch, R. J. Young. *Fracture Behavior of Polymers*. Ed. Applied Science Publisher. London and New York (1983).
61. *ASTM. E-399-90*. Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials. Annual book of ASTM standards. Easton, MD. USA (1993).
62. *ASTM. D-5045-91^a*. Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials. Annual book of ASTM standards. Easton, MD. USA (1993).
63. A. A. Collyer. *Rubber Toughened Engineering Plastics*. Ed. Chapman and Hall. London, UK. Cap. 3 (1994).
64. S. Wu. *Polym. Inter.*, v 29, 229-247 (1992).
65. A. Margolina, S. Wu. *Polymer.*, v 29, 2170-2173 (1988).
66. S. Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 35, 549-561 (1988).
67. S. Wu. *Polym. Eng. Sci.*, v 30, 13, 753-761 (1990).
68. W. Grellmann, M. Che. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 66, 1237-1249 (1997).
69. V. Tanrattanakul, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer. *J. Mater. Sci.*, 32, 4749-4758 (1997).
70. V. Tanrattanakul, A. Hilner, E. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. *Polymer.*, v 38(16), 4117-4125 (1997).
71. C. Cheng, A. Hilner, E. Baer, P. R. Soskey, S. G. Mylonakis. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 52, 177-193 (1994).
72. C. Cheng, A. Hiltner, E. Baer, P. R. Soskey, S.G. Mylonakis. *J. Mater. Sci.*, 30, 587-595 (1995).
73. R. J. Borggreve, R. J. Gaymans, H. M. Eichenwald. *Polymer.*, v 30, 78-83 (1989).
74. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, J. F. Ingen. *Polymer.*, v 28, 1489-1496 (1987).
75. S. Y. Hobbs, R. C. Boop, V. H. Watkins. *Polym. Eng. Sci.*, v 23(7), 380-389 (1983).
76. S. Horiuchi, N. Matchariyakult, K. Yase, T. Kitano. *Polymer.*, v 38(26), 6317-6326 (1997).
77. M. Heino, J. Kirjava, P. Hietaoja, J. Seppala. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 65, 241-249 (1997).

78. D. Dompas, G. Groeninckx. *J. Mater. Sci.*, v 35(22), 4743-4749 (1994).
79. D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, M. Kadokura. *Polymer*, v 35(22), 4750-4759 (1994).
80. D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, M. Kadokura. *Polymer*, v 35(22), 4760-4765 (1994).

CAPITULO 2

1. L. Quintanilla, M. Alonso, J. Rodríguez, M. Pastor. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 59, 769-774 (1996).
2. T. Toda, H. Yoshida, K. Fukunishi. *Polymer*, v 36(4), 669-706 (1995).
3. Resina Tercel T-97M. Celanese Mexicana S.A. Folleto técnico MOV-OL-008. Agosto (1994).
4. Solprene 416. Industrias Negromex. S.A. Certificado de calidad A-01065. Agosto (1996).
5. N. G. Gaylor, R. Metha, V. Kumar. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 38, 359-371 (1989)

CAPITULO 3

1. R. J. Ehrig. *Plastics Recycling*. Ed. Hanser. Germany. 47 (1992).
2. M. R. Kamal, M. A. Sahto, L. A. Utraki. *Polym. Eng. Sci.*, v 23(11), 637-641 (1983).
3. A. J. Muller, J. Feijjo, M. Alvarez, A. Febles. *Polym. Eng. Sci.*, v 27(11), 796-803 (1987).
4. P. M. Subramanian. *Polym. Eng. Sci.*, v 27(20), 1574-1581 (1987).
5. L. Quintanilla, M. Alonso, J. Rodríguez, M. Pastor. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 59, 769-774 (1996).
6. H. Saito, T. Inove. *J. Polym. Sci: Part B: Polymer Physics*, v 25, 1629-1636 (1987).
7. N. Avramova. *Polymer*, v 36(4), 801-808 (1995).
8. M. Penco, M. Pastorino, E. Occhiello. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 57, 329-334 (1995).
9. J. Sheng, X. Log Lu, K. De Yao. *J. Macromol. Sci-Chem.*, v 27(2), 167-178 (1990).
10. N. G. Gaylord, R. Metha, V. Kumar, M. Tazi. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 38, 359-371 (1989).
11. Y. Minoura, M. Ueda, S. Misunui, M. Oba. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 13, 1625-1640 (1969).
12. N. Gaylord, M. Metha. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 20, 481-486 (1982).
13. S. Y. Hoops, R. C. Bopp, H. Watkins. *Polym. Eng. Sci.*, v 23(7), 380-389 (1983).
14. K. J. Ganzeveld, L. P. B. M. Janssen. *Polym. Eng. Sci.*, v 32(7), 467-474 (1992).
15. G. Hu, Y. Sun, M. Lambla. *Polym. Eng. Sci.*, v 36(5), 676-684 (1996).
16. F. Couthinho, M. Ferreira. *Eur. Polym. J.*, v 30(8), 911-918 (1994).
17. S. Cimmino, I. D'Orazio, R. Greco, g. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, R. Ragosta. *Polym. Eng. Sci.*, v 24(1), 48-56 (1984).
18. T. Kang, Y. Kim, G. Kim, W. Cho, C. Ha. *Polym. Eng. Sci.*, v 37(3), 603-614 (1997).
19. Y. Sun, G. Hu, M. Lambla, H. K. Kotlar. *Polymer*, v 37(18), 4119-4127 (1996).
20. A. R. Oromehie, S. A. Hashemi, I. G. Meldrum, D. N. Waters. *Polym. Inter.*, v 42, 117-120 (1997).
21. N. G. Gaylord, M. K. Mishra. *J. Polym. Sci: Polym. Letters. Ed.*, v 21, 23-30 (1983).
22. S. Horiuchi, N. Matchariyakui, K. Yase, T. Kitano, H. K. Choi, Y. M. Lee. *Polymer*, v 38(26), 6317-6326 (1997).
23. V. Tanrattanakul, A. Hiltner, A. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. *Polymer*, v 38(16), 4117-4125 (1997).

24. V. Tanrattanakul, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet, A. Hultner, E. Baer. *J. Mater. Sci.*, v 32, 4749-4758 (1997).
25. V. Tanrattanakul, A. Hiltner, A. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. *Polymer.*, v 38(9), 2191-2200 (1997).
26. R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppälä. *Polym. Eng. Sci.*, v 34(5), 395-404 (1994).
27. R. Holsti-Miettinen, J. V. Seppälä, O. T. Ikkala. *Polym. Eng. Sci.*, v 32(13), 868-877 (1992).
28. D. J. Hourston, S. Lane, H. X. Zhang, J. P. C. Bootsma, D. W. Koetier. *Polymer.*, v 32(6), 1140-1145 (1991).
29. N. G. Gaylord, P. Elayaperumal. *J. Polym. Sci: Polym. Letters. Ed.*, v 21, 781-784 (1983).
30. N. C. Liu, W. E. Baker. *Adv. Polym. Tech.*, v 11(4), 249-262 (1992).
31. M. Xanthos. *Polym. Eng. Sci.*, v 28(21), 1392-1400 (1988).
32. M. Xanthos. *Reactive Extrusion*. Ed. Carl Hanser, Munich, Alemania. Cap. 3 (1992).
33. P. B. Rim, J. P. Runt. *Macromolecules.*, v 17, 1520-1526 (1984).
34. T. Nishi, T. Wang. *Macromolecules.*, v 8(6), 909-915 (1975).
35. W. R. Krigbaum, I. Uematsu., *J. Polym. Sci. Part A.*, v 3, 767-776 (1965).
36. K. Nakagawa, Y. Ishida. *J. Polym. Sci: Polym. Physics. Ed.*, v 11, 2153-2171 (1973).
37. S. Wu. *Polymer Interface and Adhesion*. Ed. Marcel Dekker. N.Y. Chap.3, 422-424 (1982).
38. S. Wu. *Polymer.*, v 26, 1855-1863 (1985).
39. R. González-Nuñez, C. F. Chan, B. D. Favis, D. De. Kee. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 62, 1627-1634 (1996).
40. P. Bardollet, M. Bousmina, R. Muller. *Polym. Adv. Tech.*, v 6, 301-308 (1995).
41. R. González-Nuñez, D. De. Kee, B. D. Favis. *Polymer.*, v 37(21) 4689-4693 (1996).
42. P. Mukhopadhyay, C. K. Das. *J. Appl. Polym. Sci.*, v 39, 49-62 (1990).
43. A. Manzur. *Revista Mexicana de Física.*, 1, S85-S92 (1991).
44. H. S. Katz, J. V. Milewski. *Handbook of Fillers for Plastics. Sec. I. Principles of Fillers Selection and Use*. Ed. Van Nostrand, N.Y. 47 (1987).
45. M. K. Cheung, D. Chan. *Polym. Inter.*, v 43, 281-287 (1997).
46. S. Guido, M. Vilove. *Journal of Rheology.*, v 42(2), 395-415 (1998).
47. F. Mighri, P. J. Carreau, A. Aji. *Journal of Rheology.*, v 42(6), 1477-1490 (1998).

APENDICE

En este apéndice se enumeran los diferentes foros en los cuales se ha presentado parcialmente este trabajo y se anexan los manuscritos de los artículos que han sido aceptados para publicarse próximamente.

FOROS

- 1) IX Congreso Nacional de Polímeros. "Efecto de la adición de hule estireno-butadieno en la resistencia al impacto de polietilen-tereftalato". Saltillo, Coahuila, México. Octubre 28-31 (1996). Mem. 461-467.
- 2) International Materials Research Congress. "Propiedades mecánicas de la mezcla polimérica polietilen tereftalato-hule estireno butadieno". Cancún, Q. Roo, México. Septiembre 1-6 (1996). Mem. 46.
- 3) International Materials Research Congress. a) "Injerto de anhídrido maleico sobre hule estireno-butadieno. Correlación con propiedades mecánicas en la mezcla con PET". b) "Incremento de la resistencia al impacto de la mezcla PET-SBR". Cancún, Q. Roo, México. Septiembre 1-4 (1997). a) Mem. 53, b) Mem. 54.
- 4) International Symposium on Polymers. 10 th. National Congress of the Mexican Polymer Society. a) "Improvement of impact strength of PET by the addition of rubber functionalized with maleic anhydride". b) "Impact resistant poly(ethylene terephthalate)". Ixtapa, México. Noviembre 18-22 (1997). a) Mem. 192-194, b) Mem. 271-273.
- 5) XI Congreso Nacional de Polímeros. "Injerto de anhídrido maleico en grupos vinilo del hule estireno-butadieno y propiedades mecánicas de la mezcla con poli(tereftalato de etileno)". Cd. Madero, Tamaulipas, México. 24-27 Noviembre (1998). Mem. 132-135.
- 6) XII Congreso Nacional de Polímeros. "Estudio de fractura y miscibilidad termodinámica de la mezcla PET y hule SBR". Mérida, Yucatán, México. Noviembre 16-19 (1999). Mem. 115-118.

ARTICULOS

- 1.- "On the Production of Compatibilized Polyethylene Terephthalate- Styrene Butadiene Rubber Blends".

A publicarse en: Advances in Polymer Technology.

- 2.- "On the Properties and Processing of Polyethylene- Terephthalate/ Styrene-Butadiene Rubber Blend".

A publicarse en: Polymer Engineering & Science

September 9, 1999

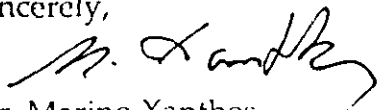
Prof. Antonio Sanchez-Solis
Instituto De Investigaciones en Materials
Depto. De Polimeros U.N.A.M.
Apartado Postal 70-360
Delegacion de Coyoacan
04510, Mexico, D.F.

Dear Prof. Sanchez-Solis:

I am pleased to inform you that the revised version of your manuscript entitled "On the Production of Compatibilized Polyethylene Terephthalate - Styrene Butadiene Rubber Blends" by A. Sanchez-Solis et al. has been accepted for publication and is expected to appear in Issue 19,1 of "Advances in Polymer Technology".

You will be receiving proofs directly from the publisher. Thank you again for your contribution to our journal.

Sincerely,



Dr. Marino Xanthos
Editor-in-Chief
/rb

**On the Production of Compatibilized Polyethylene Terephthalate - Styrene Butadiene
Rubber Blends.**

A. Sánchez-Solís*, M. R. Estrada, M. J. Cruz[†] and O. Manero

Instituto de Investigaciones en Materiales
Departamento de Polímeros
Universidad Nacional Autónoma de México
Delegación de Coyoacán. 04510, México, D.F.
Apartado Postal 70-360

[†]Facultad de Química. UNAM

*.- To whom all correspondence should be addressed

Tel: (52) (5) 522 45 84

Fax: (52) (5) 616 12 01

e-mail: sancheza@servidor.unam.mx

Professional affiliation: Chemical Engineering

ABSTRACT

Styrene-butadiene rubber (SBR) is chemically modified with maleic anhydride in a continuous process (reactive extrusion) at three different extrusion speeds with and without reaction initiator (benzoyl peroxide). The resulting modified rubber is used to produce compatibilized blends with polyethylene terephthalate (PET). The amount of grafted MAH groups on the rubber is determined by chemical titration and the degree of grafting is measured by infrared analysis. The degree of compatibilization between SBR and PET is determined indirectly through measurements of mechanical properties and average molecular weight of the blends. The anhydride and peroxide concentration influences the grafting reaction strongly and hence the mechanical properties and impact resistance of the blends. Compatibilization of the elastomeric and plastic phases at specific processing conditions gives rise to large improvements in the impact resistance of the blend over that of PET alone.

INTRODUCTION

The blending of polymers is a topic broadly investigated because the low cost, excellent properties and benefits that may be obtained in blends possessing chemical or physical compatibility. Unfortunately, most polymers are thermodynamically incompatible. When they are mixed, the free energy ΔG_m of the system is positive, which leads to phase separation manifested as a reduction of the blend properties as compared to those of the polymers alone. In the particular case of the blends analyzed in this work, styrene butadiene rubber (SBR) is incompatible with polyethylene terephthalate (PET), and consequently the blend of these polymers possesses low mechanical properties. The improvement of mechanical and impact properties requires higher miscibility among the different phases. The method followed here involves the grafting of the rubber with maleic anhydride (MAH) to build chemical links between rubber and polyester. The grafting process is carried out by a free radical reaction between the anhydride and the rubber, with the addition of benzoyl peroxide (BPO) as initiator.¹ BPO and other peroxides have been used extensively as reaction initiators and/or crosslinking agents and several works have dealt with the use of peroxides in grafting reactions^{1,2,3}. Comparisons on the efficiency of two peroxides¹ (AIBN and BPO) reveal that in the grafting reaction of MAH with SBR, BPO renders better results. Furthermore, BPO is more efficient than dicumyl peroxide (DCP) in the reaction of MAH with EPDM³. In several works, an extruder is used to provide the thermomechanical stresses necessary to induce the reaction.^{4,5} To systematically evaluate the extent of the reaction in this work, the reactive extrusion is performed using three extrusion speeds (30,70 and 100 rpm) to obtain an entire grafting profile of the anhydride on the rubber. The concentration of maleic anhydride and peroxide affects the average molecular weight and the grafting of MAH on the vinyl groups of the rubber. Thereafter, the reaction of the modified rubber with PET is carried out in a twin screw extruder to obtain the resulting blend.

EXPERIMENTAL PART

Materials

PET from Celanese (Mexico) possesses a density of 1.425 g/cm³ according to the ASTM D792 norm, melting point of 240°C (determined by DSC), crystallinity of 37% (also determined by DSC^{6,7}) intrinsic viscosity⁸ of 0.850 dl/g and average molecular weight (\overline{M}_w) of 26000 g/mol as measured by high temperature GPC using m-cresol. SBR from Negromex (Solprene 416) has a density of 0.919 g/cm³ (ASTM D792), styrenic block⁹ of 30% wt., \overline{M}_w of 105,400 (as determined by high temperature GPC using 1,2,4 trichlorobenzene) and a glass transition temperature of -89°C (measured by DSC). The additives used to prevent oxidation are Irganox 1076 for the rubber and Irganox 1010 for PET, from Ciba-Geigy. BPO was obtained from Promoters and Organic Catalysts Co., and the maleic anhydride (MAH) was obtained from Baker.

Equipment

A Haake Rheocord 90 twin-screw conical counter-rotating extruder with 331 mm length, model TW100, was used in the reactive extrusion process. A dehumidifier (Pagani DHF) with molecular meshes was employed to dry the materials. Specimens for impact and tensile tests were made in an injection-molding machine Demag Ergotech 50. An Instron machine model 1125 was employed for tensile tests following ASTM D638. Impact tests (Izod notched) were carried out following ASTM D256-92. Molecular weights were measured in a high temperature GPC Waters model 150-C ALC/ GPC. The infrared spectrometric analysis was performed in a FTIR Nicolet model 510-P.

Grafting Reaction.

SBR was dried at 80°C for 6 hours. Mixtures of BPO and MAH with SBR were fed to the extruder at 160°C. Extruder rotational speeds used were 30, 70 and 100 rpm. The amount of MAH used in the grafting reaction ranged from 0 to 3.5 phr (g MAH/100g SBR). BPO concentrations considered were 0,3,7 and 10 % with respect to the MAH weight.

The extent of the MAH-SBR reaction is determined by measuring the acid number.¹⁰ This is obtained by dissolving a gram of grafted rubber in 100 ml of toluene with reflux at 65°C for three hours. Subsequently, 50 ml of water are added and three different phases form: organic, gel and aqueous phases. The organic phase contains the rubber grafted with MAH, the gel phase contains the crosslinked rubber and the aqueous phase contains the MAH which did not react and remains dissolved in water. From the organic phase, an aliquot is titrated with a KOH solution in ethanol using 0.1 N thymol blue indicator. An excess of 0.5 ml of KOH is added to the solution (we observe a change of color to blue) and then it is re-titrated with HCl up to 0.05 N (until the color changes to yellow). The acid number and the percentage of MAH that reacted are calculated according to the following relations:

$$\text{Acid number (mg KOH/g rubber)} = \text{ml KOH} * \text{N KOH} * 56.1 / 1 \text{ g SBR} \quad (1)$$

$$\% \text{ MAH that reacts} = (\text{Acid number}) * (98) / ((2) * (561)) * (\text{g SBR/g MAH}) . \quad (2)$$

Taking into consideration that the styrene weight percentage in SBR is 30%, calculation of the number of butadiene and MAH moles taking part in the reaction is given by:

$$\eta \text{ BUTADIENE} = (\text{Weight of SBR} - \text{Weight of styrene}) / 57760 \text{ g /mol} \quad (3)$$

$$\eta \text{ MAH} = \text{Weight of anhydride added} / 98 \text{ g/mol.} \quad (4)$$

The number of MAH moles that have reacted is defined as:

$$\text{MAH reacted} = \eta \text{ MAH added} * \% \text{ of MAH reacted} \quad (5)$$

and the graft efficiency can be expressed as:

$$\% \text{ graft MAH} = (\eta \text{ MAH reacted} / \eta \text{ butadiene rubber}) * 100/1069. \quad (6)$$

Finally, the number of grafted moles of MAH per mole of BPO are calculated as follows:

$$\eta \text{ BPO added} = (\text{weight of MAH added} * \% \text{ BPO})/242 \text{ g/mol} \quad (7)$$

$$\text{MAH /BPO} = \eta \text{ MAH reacted} / \eta \text{ BPO added}. \quad (8)$$

It is necessary to point out that measurements of the MAH grafting-reaction efficiency through titration are well known^{1,2,10}. Same methods which require careful manipulations were followed in this work.

Blending procedure

PET is dried for 12 hours at 120°C. The mixture of PET with 10 phr of SBRg is processed in a twin screw extruder with a speed of 50 rpm at 270°C. The grafting reaction on the rubber and the extrusion speed allowed an adequate dispersion of the rubber particles in the PET matrix. These have an average particle size of 6.7 E-06 m.

RESULTS AND DISCUSSION

As is well known, the anionic polymerization of butadiene can be carried out via 1,4 or 1,2 addition routes (see Fig.1). Through 1,4 addition, linear polybutadiene is obtained (cis or trans) and through 1,2 addition, branched polybutadiene with mostly vinyl groups is

obtained.¹¹ Since SBR presents a mixture of linear and branched molecules, the grafting of MAH can take place on either linear chains or chains with vinyl groups.

Results of the percentage of MAH-grafted groups on SBR are shown in Table 1. Column A indicates the screw speed and amount of benzoyl peroxide used in the reactive extrusion, column B indicates the amount (mg) of KOH used for titration of one gram of SBRg, column C indicates the amount of MAH that reacts in the organic phase as a percentage of total MAH added, column D represents the percentage of MAH which has reacted with SBR and column E shows the amount of reacted MAH per mole of added peroxide. The largest amount of reacted MAH per mole of BPO is obtained with 3% of the BPO/MAH ratio for the three extrusion speeds. This indicates that peroxide concentration affects the efficiency of the grafting reaction. Table 1 also shows that the reaction can be accomplished without BPO, since free radicals can also be produced by the energy provided by the thermomechanical work in the extruder. In Column D, the grafted butadiene percentage (main chain and branched vinyl groups) is shown, assuming that a single molecule of MAH reacts with a double bond. As observed, when the peroxide amount is increased, the number of grafted molecules varies for the three extrusion speeds. The grafting degree of MAH lies approximately between 0.6 and 0.8, implying similar reaction kinetics. The average residence time in the extruder for SBR, MAH and BPO mixture is 1, 2, and 3 minutes, respectively, for the three extrusion speeds of 30, 70 and 100 RPM. Although the half-life time of the benzoyl peroxide¹² is about six seconds at 160°C, this period is sufficient to induce the grafting reaction of the anhydride. Otherwise, the degree of grafting of MAH on SBR would not increase as the MAH content is increased in the reaction.

Infrared analysis and average molecular weight

FTIR has been used with excellent results in mixtures of maleic anhydride, peroxides and elastomers^{1,3}. Results of the SBR infrared spectra show a strong peak at 968 cm^{-1} due to the presence of vinyl groups. A decrease in the magnitude of this peak may be related to the consumption of these groups due to their reaction with MAH. In figure 2, an increase in the relative transmittance is observed. The relative transmittance is a comparison of transmittance intensities of one peak at 2930 cm^{-1} (which corresponds to the non-reacted C-H groups) and another peak at 968 cm^{-1} (corresponding to vinyl groups). The maximum in the curve at 1% MAH concentration signals the highest consumption of vinyl groups due to the grafting reaction with MAH. These data further indicate that the initial preferential site for the grafting reaction occurs on the vinyl groups. Notice that from 1.5 to 2% MAH concentration the consumption of vinyl groups go through a minimum, which indicates that the grafting reaction now takes place on the main chain double bonds and not on the vinyl branches. For higher MAH concentrations, the depletion of the vinyl groups increases once more, which implies that the reaction is no longer occurring on the main chain unsaturations, since the percentage of grafting on SBR as a function of MAH concentration is a steady increasing function over the whole range of MAH concentrations.

In Table 2, the variation of \overline{M}_w of SBR-g and also of the resulting PET-SBRg blend with 10 phr SBRg content are shown as a function of MAH concentration. These results are obtained with a 3% BPO/MAH ratio and a extrusion speed of 70 rpm. As observed, the amount of MAH affects the molecular weight of the rubber and that of the blend considerably. When the concentration of 2 phr of MAH is exceeded, the molecular weight of the PET-SBRg blend decreases strongly. It is noteworthy that the pronounced decrease in molecular weight takes place over the concentration range past the minimum in figure 2, which indicates that the reaction on the vinyl groups affects strongly the molecular weight of the resulting blend.

This implies that as the concentration of reacted vinyl groups with MAH increases, interactions with PET are modified and hence the properties of the material are changed. Apparently, an excess of grafted vinyl groups affects the average molecular weights of both SBR and the SBR-PET blend reducing the magnitude of the mechanical and impact properties. On the other hand, as observed in Table 2, the largest molecular weight of the PET-SBRg blend shows up at 2 phr of MAH, when the impact properties achieve the optimum value.

As mentioned, the percentage of grafting of MAH groups on SBR increases in accordance with a larger amount of MAH in the mixture. The biggest grafting percentage does not provide the best impact properties of the blend.

The decrease of mechanical properties of blends due to an excessive amount of functional groups has been reported in experiments in which other mechanical properties such as adhesion strength were determined. For example, in PVC-maleic acid/aluminum systems, PMMA-acrylamide/steel-epoxy, as well as in adhesive joints of irradiated PP¹³.

Figure 3 shows results of infrared analysis by plotting the percentage of relative transmittance of vinyl groups as a function of BPO concentration, for various extrusion speeds, using 2 phr of MAH. As observed, given a fixed amount of MAH, BPO concentration is the main factor that influences the grafting reaction on the vinyl groups. The grafting reaction may be activated without peroxide, and in this case, the reaction of MAH on vinyl groups is preferred. The concentration of grafted groups produces important effects on the inherent properties of the material (bulk properties). Apparently, from the results obtained at some BPO concentrations, the peroxide behaves more as an inhibitor than a promoter of the grafting reaction and there is a specific BPO concentration at which a maximum grafting is obtained. Notice that at 70 RPM with a 3% BPO concentration the relative transmittance goes through a minimum, which implies the presence of a large concentration of non-reacted vinyl groups (low consumption of vinyl groups) and therefore the reaction takes place on the

main chain. At these conditions, the small amount of grafted vinyl groups in SBR and the dominating grafting on the main chain induces the highest degree of compatibility with PET. In this case, the blend molecular weight is also the highest (~ 190 000).

Table 3 presents molecular weight results of grafted SBR and PET-SBRg blends as a function of BPO amount keeping the MAH concentration fixed (2 phr). As expected, the molecular weight of SBR does not present large changes, because the percentage of MAH graft is small (less than 1%). On the other hand, the maleated SBR-PET blend in presence of BPO (3%) and processed with a extrusion speed of 70 RPM renders a blend with high molecular weight. This property influences positively the mechanical behavior and the impact resistance of the blend with PET (104 J/m with a rubber content of 10 phr and 123 J/m for 15 phr) which presents an outstanding increase in the impact resistance as compared with that of PET alone (52 J/m).

CONCLUSIONS

The grafting reaction of MAH on SBR affects the average molecular weight of SBR and that of the PET-SBRg blends. The SBRg with the highest molecular weight does not necessary produce the best results in blends with PET. However, the blend with the largest molecular weight obtains the best impact resistance results. Molecular weights obtained as a function of BPO concentration indicate that with a 3% BPO/MAH ratio and with 2phr MAH content, the optimum processing conditions for the grafting reaction with SBR are obtained at 70 RPM. The vinyl groups concentration of SBR is affected directly by the MAH and BPO contents. The compatibility achieved in the PET-SBRg blends increases the impact resistance from 52 J/m to 123 J/m. The largest increase in molecular weight of the PET-SBRg blend was not obtained with the SBR possessing the largest amount of grafted groups. When BPO is not used in the grafting reaction, MAH is grafted on the vinyl groups preferentially.

Acknowledgements

We acknowledge the collaboration from Mr. Jaime Guerra for the analysis by chemical titration and also in the IR and GPC sample preparation. We also thank Mr. Miguel Canseco for the infrared spectra analysis and Juan Garcia for the molecular weight determinations by GPC.

REFERENCES

1. – J. Sheng, X. L. Lu, K. Yao, *J. Macromol. Sci. Chem. A27* (2), 167 (1990).
2. – Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba. *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1625 (1969).
3. – F. Coutinho, M. Ferreira. *Eur. Polym. J.* 30(8), 911 (1994).
4. – S. W. Jr. Caywood, US 3,884,882., Du Pont, 1975.
5. – D. F. Lawson, W. L. Hergenrother, M. G. Matlock, *J. Appl. Polym. Sci.* 39, 2331 (1990).
6. – L. Quintanilla, M. Alonso, J. Rodríguez, M. J. Shepherd, *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 769 (1996).
7. – T. Toda, H. Yoshida, K. Fukunishi, *Polymer.* 36 (4), 669 (1995).
8. – Tercel resin, T-97M., Technical Report., Celanese Mexicana S.A.
9. – Solprene 416., Certificate of quality A-01065., Negromex Industries S.A.
10. – N. G. Gaylor, R. Mehta, V. Kumar, M. Tazi, *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 359 (1989).
11. – K. J. Saunders, in *Organic Polymer Chemistry.*, 2 Ed. Chapman & Hall., 1988, pp. 472 - 482.
- 12.- R. Gächter and H. Müller. *Plastics Additives Handbook.* Ed. Hanser., 1994, pp 841.
13. - S. Wu, in *Polymer Interface and Adhesion.*, Ed. Marcel Dekker, N.Y., 1982, pp. 422 - 424.

Table 1.-Results of the reaction of MAH with SBR
 MAH concentration is 2g MAH/100g SBR (2phr).

PROCESSING CONDITIONS		ACID NUMBER	% OF REACTED MAH	% GRAFTING	MOLE OF MAH REACTED/ MOLE OF BPO
A		B	C	D	E
		mg KOH/g rubber	%	%	
RPM	%BPO/MAH				
30	0	9.82	42.90	0.675	-----
30	3	9.61	41.98	0.661	34.55
30	7	10.80	47.16	0.742	16.64
30	10	8.63	37.69	0.593	9.308
70	0	8.70	37.99	0.598	-----
70	3	8.84	38.61	0.608	31.78
70	7	10.80	47.16	0.742	16.64
70	10	10.10	44.12	0.695	10.89
100	0	9.96	43.51	0.685	-----
100	3	11.86	51.78	0.815	42.62
100	7	9.54	41.65	0.656	14.70
100	10	10.60	46.27	0.728	11.42

Table 2. Properties of the SBRg - PET blend

Conditions of the grafting reaction: rpm = 70, BPO/MAH = 3%, T = 160°C.

Conditions of blending: rpm = 50, SBRg/PET = 10 phr, T = 270°C.

MAH phr	YOUNG'S MODULUS MPa	TENSION STRENGTH MPa	IZOD IMPACT NOTCHED J/m	\bar{M}_w SBRg g/mol	\bar{M}_w PET-SBRg g/mol
0	*	*	38	105400	*
0.5	911	42	77	133900	77600
1.0	931	42	69	107100	65000
1.5	933	42	64	127900	64400
2.0	700	39	104	109300	192300
2.5	520	35	68	186100	46600
3.0	420	28	75	180100	36100
3.5	200	25	45	155100	80900

Table 3. Average molecular weight of the PET-SBRg blends and SBRg obtained at different extrusion speeds as a function of the BPO concentration for a fixed MAH content (2phr).

% BPO/ MAH	PET-SBRg blend 30 RPM	PET-SBRg blend 70 RPM	PET-SBRg blend 100 RPM	SBRg 30 RPM	SBRg 70 RPM	SBRg 100 RPM
	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_w g/mol
0	123500	80200	112000	114200	114400	106700
3	101000	192300	85000	103000	109300	117000
7	96400	159000	110800	111900	106600	148200
10	131500	99700	129800	93700	134700	142800

Figure captions

Figure 1.- Schematic representation of SBR polymerization

Figure 2. Effect of the MAH - SBR reaction on the vinyl groups concentration from the infrared spectra at 968 cm^{-1} . % Relative transmittance (consumption of vinyl groups) as a function of MAH content.

Figure 3. Effect of BPO concentration on the amount of vinyl groups (% relative transmittance) in SBRg for various extrusion speeds.

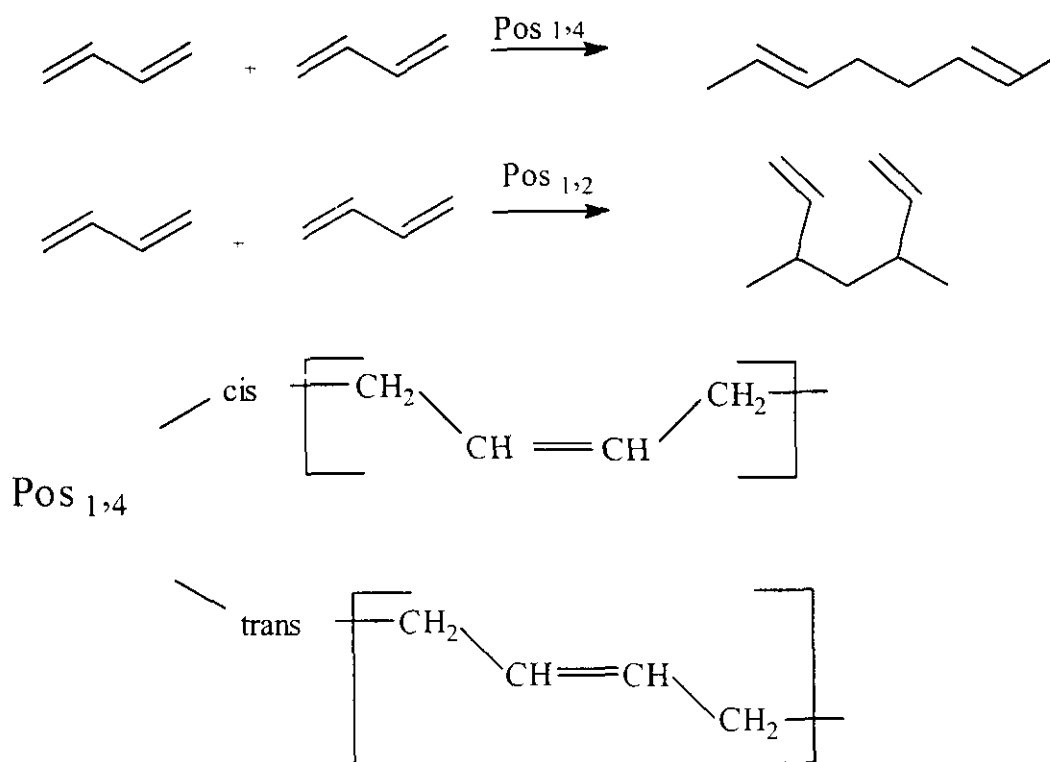


Fig. 1

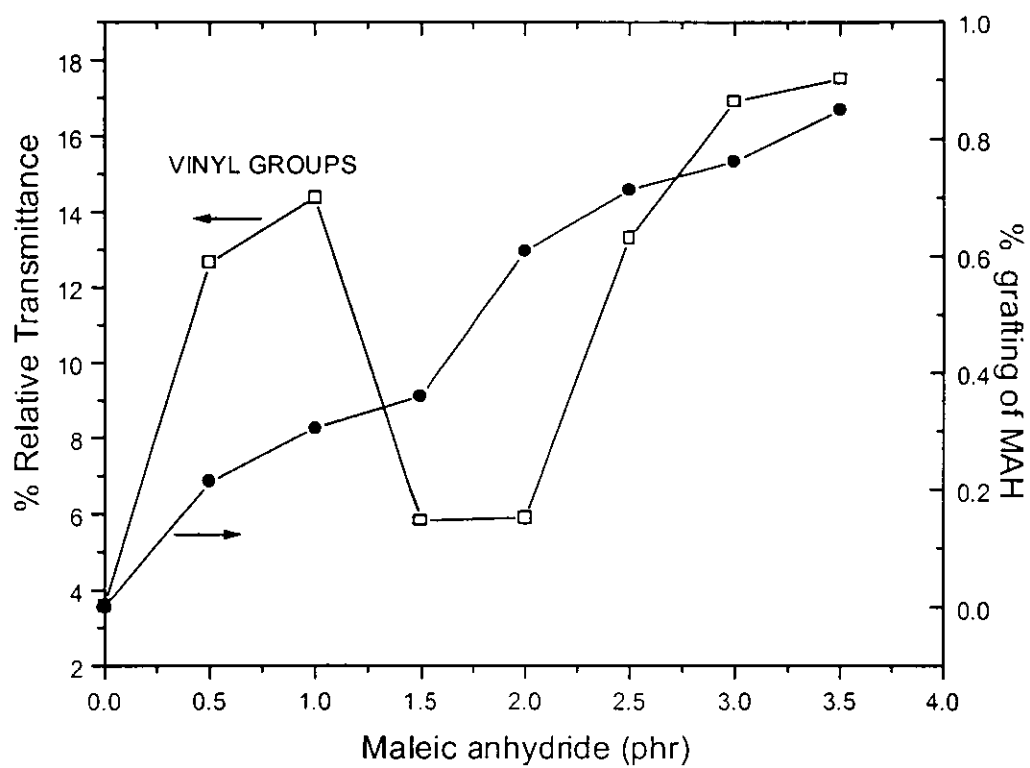


Fig. 2

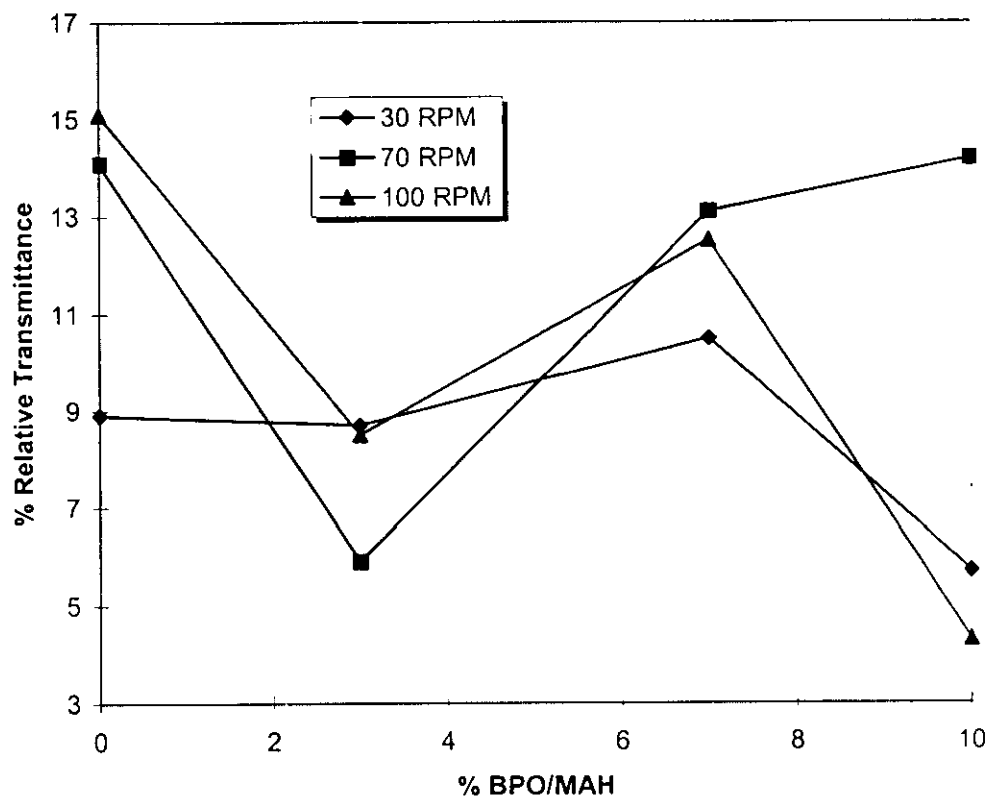


Fig. 3

Polymer Engineering & Science

Professor Robert A. Weiss, Editor in Chief
Institute of Materials Science
University of Connecticut
97 N Eagleville Rd.
Storrs, CT 06269-3136

Tel.: 860-486-4698/6047
Fax: 860-486-6048
email: rweiss@mail.ims.uconn.edu

Professor Alan J. Lesser, Associate Editor
Polymer Research Center
University of Massachusetts
Amherst, MA 01003

Tel.: 413-577-1316
Fax: 413-545-0082
email: ajl@polysci.umass.edu

September 12, 1999


Prof. A. Sanchez-Solis
Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM
A.P. 70-360, Mexico, D.F. 04510
Mexico

RE: "On the Properties and Processing of Polyethylene-Terephthalate/Styrene-Butadiene Rubber Blend" by A. Sanchez-Solis, M.R. Estrada, J. Cruz, and O. Manero

Dear Prof. Sanchez-Solis,

We are pleased to accept for publication your paper, referenced above. It will appear in the earliest possible issue. Correspondence regarding galley proofs and reprints should be directed to: Editorial Department, Society of Plastics Engineers, 14 Fairfield Dr., Brookfield, CT 06804. Authors are invited to arrange for the \$50/printed page charge. Payment is voluntary and does not influence manuscript processing.

Sincerely yours,



Robert A. Weiss
Editor

PES #98W304



**ON THE PROPERTIES AND PROCESSING OF POLYETHYLENE- TEREPHTHALATE/
STYRENE-BUTADIENE RUBBER BLEND**

A. Sánchez-Solis *, M.R. Estrada, J. Cruz and O.Manero**

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

A. P. 70-360, México, D.F. 04510

** Facultad de Química, UNAM.

Time the paper was prepared: 1997-1998

* .- *To whom all correspondence should be addressed*

Tel: (525) 622 45 84

Fax: (525) 616 12 01

e-mail: sancheza@servidor.unam.mx

ABSTRACT

The mixing of incompatible polymers such as polyethylene terephthalate (PET) and styrene-butadiene rubber (SBR) produces a blend with poor mechanical and impact properties, because polymeric phases interact weakly with each other and segregate. The use of SBR grafted with maleic anhydride (MAH) increases the compatibility of the SBR-PET system by generating higher interactions and chemical links between the ingredients of the blend. The induced compatibility is reflected in the 2.5-fold increase in the impact resistance of the blend as compared to that of pure PET. The grafting reaction to produce SBR-g-MAH is carried out by reactive extrusion using a reaction initiator, benzoyl peroxide (BPO), and the extent of the reaction depends on the concentration of MAH and BPO. Results indicate the close relationship between processing conditions and microstructural parameters, such as particle diameter and interparticle distances of the dispersed rubber phase, necessary to achieve the optimum impact resistance.

INTRODUCTION

Engineering plastics have become a massive market for specific applications in many industries. Some of the most popular are polyethylene terephthalate (PET), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polycarbonate (PC), polysulfone (PSf), polyimides (PI), among others(1). Blends of these polymers have been elaborated to obtain materials with required physical and chemical properties. Ample commercial and scientific interests exist to combine the different characteristics of various polymers to improve faulty properties of a particular material. Examples of these systems are : ABS-PVC(2), Nylon-rubber(3), Nylon-EPDM-MAH(4), natural rubber-polyolefines-MAH(5), thermoplastics elastomers (TPE)-LLDPE(6), polystyrene-EPDM(7), PBT-EPM(8), PPO-PS-EPDM(9), PP-EPDM(10) and PBT-maleated EPDM(11). For the specific case of PET we can also mention blends of PET-Nylon 6,6(12-17), PET-PP(18-19), PET-polyolefines(20-21), PET-cellulose(22), PET-EMMA(23), PET – methylpolyacrilate(24), PET - Bisfenol A(25), PET- ethylene methacrylic acid(26) and PET-PBT(27). It is well known that most of these blends are immiscible and present inferior physical properties than their components by lack of interaction among the polymer phases, which causes premature flaws of the material. It is also well known that the addition of reactive groups on the polymer chain through grafting induces reactions at the interface of the polymer phases generating chemical links and increasing the compatibility of the blend.

In this study in particular, SBR grafted with maleic anhydride (SBRg) is used to improve the compatibility of the PET-SBR blend. The grafting reaction is carried out by reactive extrusion via free radicals, using benzoyl peroxide as reaction initiator.

EXPERIMENTAL PART

Materials

PET from Celanese (Mexico) had a density of 1.425 g/cm^3 according to ASTM D792. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the melting point at 249°C (with a heating speed of 10°C/min under nitrogen atmosphere), a crystallinity of 37%(28-29) and also a glass transition at 74°C . An average molecular weight of 26,000 g/mol was determined by high temperature GPC using m-cresol. An intrinsic viscosity of 0.850 dl/g(30) was measured with an Ubbelohde viscometer. Styrene-butadiene rubber (SBR) from Negromex (Solprene 416) had a density of 0.919 g/cm^3 (according to ASTM D792). The styrene block content was 30%(31). An average molecular weight of 105,500 was determined by high temperature GPC using 1,2,4 trichlorobenzene. The glass transition temperature (-89°C) was determined by DSC with a heating speed of 10°C/min under nitrogen atmosphere. The maleic anhydride (MAH) was recrystallized twice and benzoyl peroxide (BPO) was used as received. The maleic anhydride was recrystallized using chloroform at $53\text{-}54^\circ\text{C}$ (which was previously dried with P_2O_5) under stirring with reflux. The resulting solution was vacuum-filtered and the soluble portion was cooled up to precipitation. The precipitated material was dried under vacuum obtaining crystals of maleic anhydride. The additives to prevent oxidation were Irganox 1076 for the rubber and Irganox 1010 for PET, from Ciba - Geigy.

Equipment

A Haake Rheocord 90 TW100 twin-screw conical counter-rotating extruder with length of 331 mm, was used in the reactive extrusion work. Samples were dried in a Pagani dehumidifier provided with molecular meshes. The specimens for impact and traction tests were produced in a Demag Ergotech 50 injection-molding machine. An Instron tester model

1125 was used for traction tests following ASTM D638. Impact tests were carried out under ASTM D256 -92-type Izod-notched. Micrographs for particle diameter and interparticular distances were taken in a Jeol JSM-70 transmission electron microscope equipped with a Leica Quantimet 500 image analyzer.

PROCEDURE

Grafting of SBR

SBR previously dried at 80°C is mixed with benzoyl peroxide (BPO) and maleic anhydride (MAH). The grafting reaction is carried out by reactive extrusion at 160°C using three screw speeds: 30, 70 and 100 rpm. The reacted amount of MAH is determined by measuring the acid number by the following procedure: One gram of grafted rubber is dissolved into 100 ml toluene with a reflux at 65°C for three hours. 50 ml of water are added and the solution separates into three phases: organic, gel and aqueous phases. An aliquot of the organic phase is taken and titrated with a KOH-ethanol solution (0.1 N) using thymol blue as indicator. A KOH excess of 0.5 ml is added to the solution (we observe a color change to blue) and subsequently, this solution is retitrated with HCl up to 0.05 N (color changes to yellow). The acid number and the MAH reacted percentage are calculated according to:

$$N^{\circ} \text{ acid (mg KOH/g rubber)} = \text{ml KOH} * N \text{ KOH} * 56.1 / 1 \text{ g rubber} \quad (1)$$

$$\% \text{ MAH that reacts} = (N^{\circ} \text{ acid} * 98 / 2 * 561) (\text{g of rubber} / \text{g of MAH}) \quad (2)$$

Reaction starts by free radicals as BPO is added(32-33). Without BPO, the reaction still proceeds due to the thermomechanical stresses produced in the extrusion process(34). According to the literature, small quantities of peroxide are normally used (approximately 0.06% of the rubber weight)(33,35,36).

Preparations of the PET-SBRg blends

PET and SBRg are dried during 6 hours at 110°C and 80°C, respectively. The blends are processed by extrusion at 50 rpm with a temperature profile of 245-260°C. Specimens for impact and tension tests are injection-molded with a mold temperature of 7°C, injection speed of 85 mm/s, screw speed of 200 rpm and with a feed-stage temperature of 260°C. The mold temperature was kept low to approach a quenching operation where the mold is sufficiently cold and the cooling time in the mold is short. Under these conditions is possible to obtain a mostly amorphous material. Similar conditions have been considered elsewhere(37-38). Tension tests are carried out at a strain rate of 50 mm/min according to ASTM D638. Impact Izod specimens are notched (2 mm in depth) with an angle of 45°. Samples of 1.5 mm in thickness are cut from the fracture surfaces and gold-coated for the scanning electron microscopy studies.

RESULTS AND DISCUSSION

Primarily, it is necessary to evaluate the extent of the grafting reaction MAH-SBR as a function of the amount of MAH added initially to the rubber. The amount of peroxide used is fixed initially to 3 wt% with respect to the amount of MAH added. Upon dissolving the resulting SBR in toluene following the procedure outlined previously, three phases are produced: the gel phase contains the crosslinked material, the organic phase contains the MAH-grafted material and the aqueous phase contains the non-reacted anhydride. As observed in figure (1), the percentage of MAH which remains in each phase is shown as a function of the MAH amount added initially. The MAH concentration in the organic phase presents a maximum at 0.5 phr, which actually corresponds to the minimum of MAH content in the gel phase. However, increasing the MAH content in the reactive mixture to 1.5 phr,

most of the resulting MAH now lies in the gel phase and the grafting percentage goes through a minimum. At higher MAH concentrations, the MAH content in the gel phase diminishes and the non-reacted MAH content (in the aqueous phase) increases. At the highest MAH content, the percentage of MAH in the organic and gel phases is similar, but the rubber obtained in the extrusion process presents degradation.

One of the objectives of this work is to find the optimum amount of MAH in the grafting reaction to achieve the required mechanical and impact properties of the resulting SBRg-PET blends. Figure 2 presents results of the mechanical and impact strength evaluations when the SBRg concentration in the blend is 10 phr. Mechanical properties present a continuous decrease for MAH concentrations in the grafting reaction higher than 1.5 phr. On the other hand, the resulting blend presents a remarkable maximum in the impact strength when 2 phr of MAH is used in the grafting reaction. It is noteworthy that the maximum in the impact strength of the blend is obtained with the SBR which does not possess the largest concentration of grafted groups. As shown in figure 1, the largest grafting degree is obtained with 0.5 phr of MAH. This result is in agreement with data from similar blends obtained elsewhere(39). Mechanical properties, however, have larger values with higher grafted MAH content in the rubber phase.

Similarly, the optimum BPO concentration is estimated by measuring the percentage of MAH present in each phase, but considering now different BPO concentrations in the reacting mixture. As mentioned, the reaction can be carried out without peroxide, since the free radicals may be generated by the thermomechanical work in the extrusion process. BPO concentrations range from zero to ten percent with respect to the MAH amount. To evaluate the effect of the thermomechanical work on the grafting reaction, three extrusion speeds are used (30, 70 and 100 rpm). The resulting grafted double bonds percentage is calculated from the number of moles of MAH reacted with respect to the total MAH added. Considering 30

wt% of styrene groups in SBR, the MAH reacted percentage is calculated per mole of butadiene, and also per mole of BPO. Table 1 shows the MAH amounts that are present in each phase. Last column presents the MAH-reacted moles per mole of BPO as a function of initial BPO concentration. Observation of a given BPO/MAH ratio, the amount of reacted MAH is similar for two extrusion speeds (30 and 70 rpm), which indicates that at these rotational speeds, the ratio of MAH reacted moles per BPO mole is not a function of the extrusion speed. In the 6th column, the double bond percentage of butadiene grafted with MAH is shown, assuming that one molecule of MAH reacts with a single double bond. The grafting percentage lies approximately between 0.6 and 0.8%. According to these data, the effect of BPO concentration and screw speed on the efficiency of the grafting reaction is small. However, results from mechanical tests may offer another perspective.

Table 2 presents mechanical and impact tests results of PET-SBRg blends, using SBRg (10 phr) produced with various BPO concentrations at different screw speeds. The elastic modulus and tension strength remain practically invariant with respect to screw speed and peroxide content in the mixture. Izod impact results show a maximum at a screw speed of 70 rpm with a 3% of BPO content with respect to the weight of MAH added. The highest screw speed (100 rpm) is likely to cause significant shear degradation of the PET matrix, and this partly explains the drop in impact properties observed in the blend with 10% BPO/MAH content. According to these data, BPO content is important with regard to the magnitude of the impact strength, and thus the combined effect of shear degradation due to high speed and BPO content may offer an explanation of these results.

Impact strength in PET-SBR blends is related to the adhesion between the rubber particle and the PET matrix(40). Different degrees of adhesion between particles and matrix were determined by contact angle measurements on samples prepared following different processing conditions. According to these measurements, for example, the grafted

rubber particle with MAH and 3% BPO, processed at 70 RPM, presents better adhesion than that processed at 30 RPM with 7% BPO.

SBR concentration in the blend.

Once the processing conditions and optimum reactants concentration (MAH, BPO) for the grafting reaction are determined, mechanical and impact properties of PET-SBRg blends prepared with various grafted rubber concentrations (from 3 to 50 phr) are measured, to find the required rubber concentration in the blend for specific applications.

Figure 3 shows the mechanical and impact properties (elastic modulus, tension strength and Izod impact strength) of the PET-SBRg blends as functions of grafted rubber concentration. The grafting reaction was carried out with 2 phr MAH, 3% of BPO/MAH at 70 rpm. Both the modulus and tension strength decrease as the rubber content increases. This result is expected, since the dispersed phase (rubber) creates stress concentrations and force the material to yield at small strain values. Moreover, as the decrement in the elastic modulus and tension strength is monotonic, it is likely that a good dispersion of rubber particles in the matrix is obtained. Observe that the Izod impact resistance presents a maximum at 15 phr of rubber.

Comparing these results with those obtained using SBR with no grafting, presented in figure 4, the blends properties show an initial decrease all rubber concentrations, not only in the mechanical but also in the impact properties, due to lack of compatibility(27).

Particle diameter and interparticle distances of the dispersed phase.

Impact properties of the PET-SBRg blends prepared at different extruder speeds (10 to 200 rpm) depend strongly on the microstructure of the blend, i.e., particle sizes and interparticle distances of the dispersed rubber phase(41). Processing conditions are

important factors to control microstructure, as shown in figure 5, where the variation of particle size and interparticle distance are plotted with the screw rotational speed. In the low speed range, as the rotational speed increases, a pronounced decrease in the interparticle distance is observed. The particle diameter remains practically constant up to 40-50 rpm, where a substantial drop in particle size occurs. Thereafter, for larger speeds, particle size remains approximately constant. Simultaneously, the interparticle distance curve changes slope at 40-50 rpm to a more gradual decrease for larger speeds. A small change in the curves is observed between 150 to 175 rpm.

In figure 6, the impact resistance, particle diameters and distances among particles are plotted as functions of the extrusion speed. Notice that between 40 rpm (corresponding to an average particle diameter of $19.6 \times 10^{-6}\text{m}$) and 50 rpm (corresponding to a particle diameter of $6.72 \times 10^{-6}\text{m}$) a remarkable increase in the impact resistance is observed. A second diameter change, although less significant, is observed between 150 rpm (average particle diameter of $5.87 \times 10^{-6}\text{m}$) and 175 rpm (particle diameter of $4.1 \times 10^{-6}\text{m}$). The interparticle distance does not present abrupt changes, but a gradual slope change around 50 rpm, which coincides with the maximum in the impact strength of the blend. Hence, interparticle distances as well as the particle diameter govern the performance of the impact strength for a given rubber content.

The experimental results presented above are in qualitative accord with predictions of the model by Wu(41), which points out that in systems with dispersed rubber particles, the impact strength increases substantially when the interparticle distance among particles is smaller than a critical value, even when chemical bonding is present. The critical interparticle distance is thus a material property of the matrix. Wu has shown experimental data of Nylon-rubber blends illustrating a sharp tough-brittle transition occurring at a specific interparticle distance, independent of the rubber volume fraction.

This model proposes that a maximum in the impact strength is determined by a critical particle diameter which itself is a function of the interparticle distance, according to:

$$d_c = T_c \left(\frac{\pi}{6 \phi_r} \right)^{1/3} - 1 \quad (3)$$

By definition, the surface to surface interparticle distance T_c is a material property of the matrix, independent on the critical diameter d_c and also independent on ϕ_r (rubber volume fraction). For a given rubber volume fraction, predicted values of the critical diameter are obtained from equation (3) using experimental values of T_c . Results of the PET-SBRg blends are plotted in figure 7, which illustrates substantial discrepancies between the experiment and the model predictions.

Wu's model considers a cubic unitary cell with inclusions of spherical rubber particles placed at the cell corners. Since the rubber volume fraction is given by the sphere volume divided by the cell total volume, equation (3) may be obtained straightforwardly. Clearly, in figure 7, discrepancies between predictions and data are observed in the vertical direction. In fact, in a cubic lattice the particles are located in such a way to ensure the symmetry of the primitive cell. To preserve the symmetry of a given cell formed by a number of primitive cells, it is necessary to keep a geometric progression of the number of primitive cells. This is, a given symmetric cell would be formed by 1, 8, 27, ... primitive cells, each one containing one particle. However, if asymmetric arrangements of particles are allowed, it is possible that a primitive cell would contain more than one rubber particle and the ensemble would be asymmetric in this case. The asymmetry does not change the basic qualitative predictions of the model. Instead, only shifts the curve vertically. A given number of 15 particles, for instance, is only a representative degree of asymmetry. Performing simple calculations, equation (3) is modified to:

$$dc = Tc ((N\pi / (6 \phi_r))^{1/3} - 1)^{-1} \quad (4)$$

where N is the number of particles in the arrangement. Besides, Wu(41) has proposed an alternative model (particle concentration model) in which the tough-brittle transition is assumed to occur when the number of particles per unit volume in the blend reaches a critical value. Equation (4) therefore, combines both models, the particle concentration model and the interparticle distance model.

In figure 8 calculations applying equation (4) are shown with a number of particles N equal to 15. Notice that the theoretical values agree now with the experimental data within a specific range, reflecting the behavior of the diameter and interparticle distance with extrusion speed quite well for speeds higher than 50 rpm.

Finally, figure 9 shows results of the impact strength and mechanical properties of the blend processed at different screw speeds. The Young's modulus and tension strength do not present significant variations with screw speed. Therefore, although these properties depend on the rubber volume fraction of the blend, they are not direct functions of the particle diameter neither of interparticle distances. This is in contrast to the impact tests results, which present an outstanding increase in the impact strength for extrusion speeds larger than 40 rpm, related directly to particle size and interparticle distances.

CONCLUDING REMARKS

Remarkable increases in the impact strength of SBRg-PET blends are obtained at critical values of rubber particle size and interparticle distance. Optimum impact resistance of the blends may be obtained when the MAH concentration in the grafting reaction is 2 phr with a 3 wt% BPO/MAH ratio at 70 rpm. The resulting percentage of grafting in the modified SBR

lies between 0.6-0.8%. A maximum in the impact strength of the PET-SBRg blends is observed when the modified rubber concentration in the blend is 15 phr. At this concentration, the impact resistance increases approximately 2.5 times with respect to that of pure PET. This increase is governed by a given particle diameter and interparticle distance of the dispersed rubber phase.

Young's modulus and tension strength of the PET-SBRg blend are not functions of the particle diameter neither of the interparticle distance. They depend solely on the rubber concentration in the blend. The model by Wu, which states that the condition for the improvement of the impact strength in a system with dispersed rubber particles is that the surface to surface interparticle distance must be smaller than a critical value, which is a material property of the matrix independent of particle size and rubber volume fraction, does not predict adequately the experimental data. Modifications made on the model to increase the concentration of rubber particles contained in the base cell (rubber volume fraction) allowing an asymmetric layout of particles, yield better predictions of the experimental results.

Acknowledgements

The authors acknowledge the collaboration of J.Guzmán, A.Maciel, E.Sánchez, F.Martínez, J.Guerra and A.Caballero for the microphotographs, mechanical tests, extruder work, injection molding work, chemical titrations and photographic work, respectively.

References

1. F. O. Eduard, B. S. Olga, N. R. Serge, V. S. Serge, *Polym. Adv. Tech.*, **6**, 1 (1993).
2. H. Munstedt, *Polym. Eng. Sci.*, **21** (5), 259 (1981).
3. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 699 (1983).
4. S. Cimmino, L. D'Oracio, R. Greco, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1), 48 (1984).
5. R. Namita, K. B. Anil. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1091 (1989).
6. W. E. Baker, A. M. Catani, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (17), 1348 (1984).
7. J. Crevecoeur, L. Nelissen, M. van der Sanden, *Polymer.*, **36** (4), 753 (1995).
8. J. K. Kallitsis, N. K. Kalfoglou, *Eur. Polym. J.*, **23** (2), 117 (1987).
9. J. C. Golba, T. George, *Plastics Engineering.*, March, p. 57 (1987).
10. B. Puransky, I. Fortelny, J. Kovar, *Plastics, rubber and composites. Processing and Applications.*, **15** (1), 31 (1991).
11. D. J. Hourston, S. Lane, H. Zhang, *Polymer.*, **32** (6), 1140 (1991).
12. L. A. Utraki, A. M. Catani, G. L. Bata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1913 (1982).
13. J. W. Song, A. S. Abhiraman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2369 (1982).
14. M. R. Kamal., M. A. Sahto, L. A. Utraki, *Polym. Eng. Sci.*, **23** (11), 637 (1983).
15. M. R. Kamal, M. A. Sahto, L. A. Utraki, *Polym. Eng. Sci.*, **22** (17), 1127 (1982).
16. L. Z. Pillon, L. A. Utraki, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (17), 1300 (1984).
17. L. Z. Pillon, L. A. Utraki, *Polym. Eng. Sci.*, **27** (8), 562 (1987).
18. A. Rudin, D. A. Loucks, J. M. Gulpucasser, *Polym. Eng. Sci.*, **20** (11), 741 (1980).
19. P. Bataille, S. Boisse, H. Schreiber, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(9), 622 (1987).
20. L. Mascia, F. Bellahdeb, *Adv. Polym. Tech.*, **13** (2), 99 (1994).
21. K. K. Nikos, S. S. Dimitrios, D. S. Dionissia, *Polymer.*, **35** (17), 3624 (1994).
22. D. F. Nathan, C. J. Ming – Cheng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2105 (1985).
23. P. M. Subramanian, *Polym. Eng. Sci.*, **27** (20), 1574 (1987).
24. M. E. Calahorra, J. I. Eguizabal, M. Cotazar, M. Guzman, *Polym. Communications.*, **28**, 39 (1987).

25. M. Cotazar, J. Eguiazabal, J. Iruin, *Eur. Polym. J.*, **30** (8), 901 (1994).
26. N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas, *Eur. Polym. J.*, **30** (8), 933 (1994).
27. N. Adramova, *Polymer.*, **36** (4), 801 (1995).
28. L. Quintanilla, M. Alonso, J. Rodríguez, M. Pastor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 769 (1996).
29. T. Toda, H. Yoshida, K. Fukunishi, *Polymer.*, **36** (4), 669 (1995).
30. Tercel resin T-97M, *Technical bulletin*. Celanese Mexicana S.A.
31. Solprene 416, *Certificate of quality*. A-01065. Industrias Negromex. S.A.
32. J. Sheng, X. Log Lu, K. De Yao, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **27** (2), 167 (1990).
33. N. G. Gaylord, R. Metha, V. Kumar, M. Tazi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 359 (1989).
34. D. F. Lawson., et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2331 (1990).
35. Y. Minoura, M. Veda, S. Misunuina, M. Oba, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1625 (1969).
36. N. Gaylord, M. Metha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 481 (1982).
37. A. J. Muller, J. L. Feijoo, M. E. Alvarez, A. C. Febles, *Polym. Eng. Sci.*, **27** (2), 796 (1987).
38. D. M. Fann, S. K. Huang, J. Y. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **38** (2), 265 (1998).
39. S. Wu., *Polymer Interface and Adhesion*. Ed. Marcel Dekker. N.Y., 422-424 (1982).
40. C. Cimmino, L. D'Orazio, R. Greco, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1), 48 (1984).
41. S. Wu, *Polymer.*, **26**, 1855 (1985).

Figure Captions

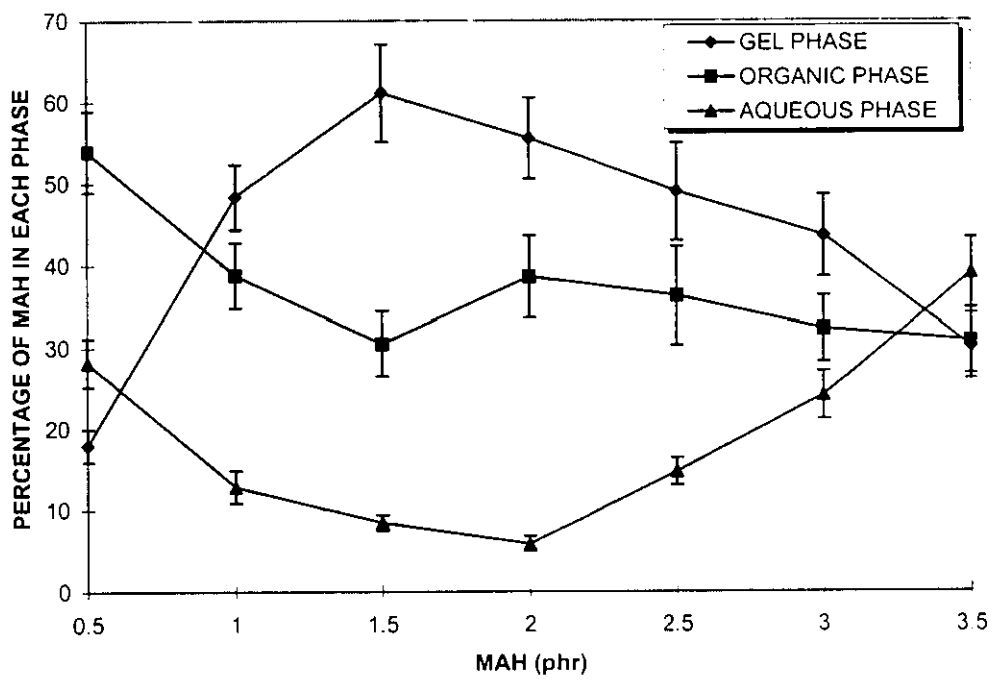
- 1.- *Reacted MAH percentage present in each phase as a function of initial MAH concentration. $T=160^{\circ}\text{C}$, grafting speed = 70 rpm, BPO/MAH = 3%.*
- 2.- *Mechanical and impact properties of the PET-SBRg blend as a function of initial MAH concentration in the grafting reaction. The SBRg content is 10 phr.*
- 3.- *Impact resistance and mechanical properties of the PET-SBRg blend as functions of SBRg content. Blending speed = 50 rpm, injection speed = 85 mm/s, grafting speed = 70 rpm.*
- 4.- *Impact resistance and mechanical properties of the PET-SBR blend as functions of the SBR content.*
- 5.- *Particle diameter and interparticle distances in the PET-SBRg blend with 15 phr rubber content as functions of the extrusion speed.*
- 6.- *Impact resistance, particle diameter and interparticle distances in the PET-SBRg blend with 15 phr rubber content as functions of the extrusion speed.*
- 7.- *Experimental data and theoretical predictions from eq. (3) of the particle diameter and interparticle distances in the PET-SBRg blend, with 15 phr rubber content, as functions of the extrusion speed.*
- 8.- *Experimental data and theoretical predictions from eq. (4) of the particle diameter and interparticle distances in the PET-SBRg blend, with 15 phr rubber content, as functions of the extrusion speed.*
- 9.- *Mechanical properties and Izod-notched impact results of the PET-SBRg blend with 15 phr rubber content as functions of the extrusion speed.*

Table1. Results of the grafting reaction.

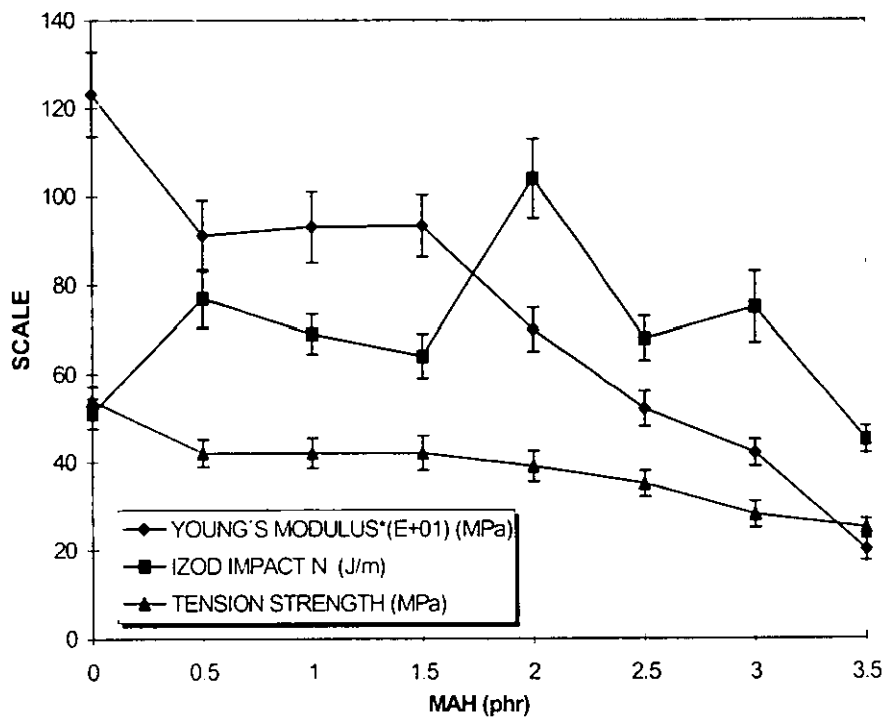
SAMPLE	SCREW SPEED	MAH IN ORGANIC PHASE	MAH IN AQUEOUS PHASE	MAH IN GEL PHASE	GRAFTING DEGREE	MAH REACTED/ BPO ADDED
%BPO/MAH	RPM	%	%	%	%	MOLE
0	30	42,90	7,96	49,13	0.6754	-----
3	30	41,98	8,58	49,43	0.6609	34.55
7	30	47,16	10,28	42,54	0.7424	16.64
10	30	37,69	7,04	55,26	0.5934	9.308
0	70	37,99	8,58	53,42	0.5980	-----
3	70	38,61	5,81	55,57	0.6078	31.78
7	70	47,16	5,54	47,29	0.7424	16.64
10	70	44,12	4,59	51,27	0.6946	10.89
0	100	43,51	7,66	48,82	0.6849	-----
3	100	51,78	8,26	39,94	0.8152	42.62
7	100	41,65	6,15	52,19	0.6557	14.70
10	100	46,27	6,12	47,6	0.7284	11.42

Table 2. Impact and mechanical properties of the PET-SBRg blend for several extrusion speeds for grafting and BPO/MAH ratios. SBRg content in the blend is 10 phr.

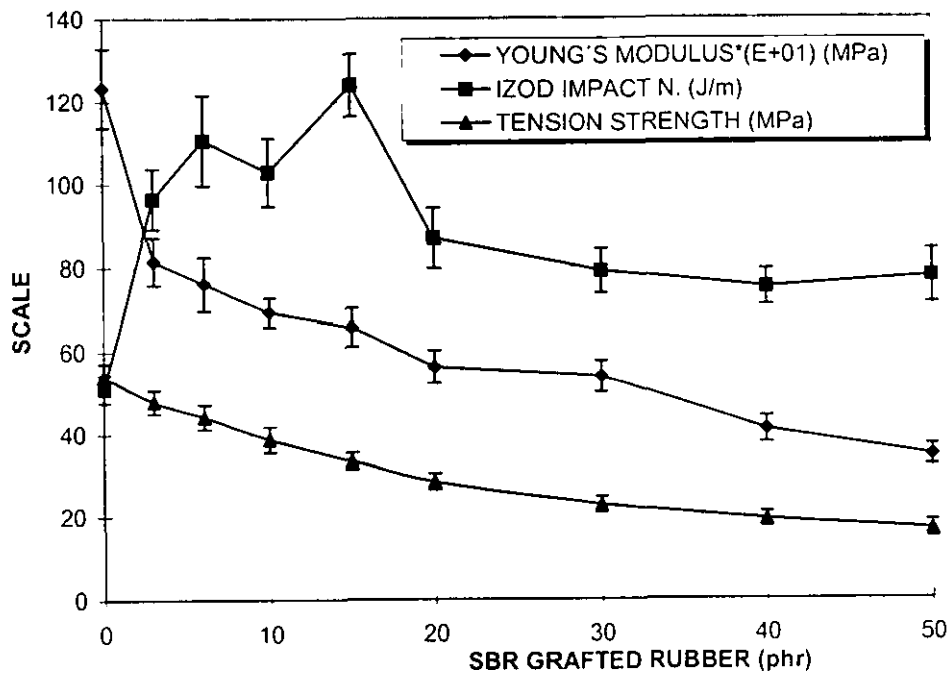
SAMPLE	SCREW SPEED	YOUNG'S MODULUS	TENSION STRENGTH	IZOD IMPACT NOTCHED
%BPO/MAH	rpm	MPa	MPa	J/m
0	30	651	39,27	82
3	30	676	38,28	64
7	30	658	37,24	80
10	30	639	39,52	69
0	70	650	40,00	41
3	70	683	40,77	103
7	70	659	38,55	67
10	70	630	39,16	77
0	100	651	38,82	64
3	100	647	39,08	71
7	100	641	38,53	80
10	100	530	40,36	54



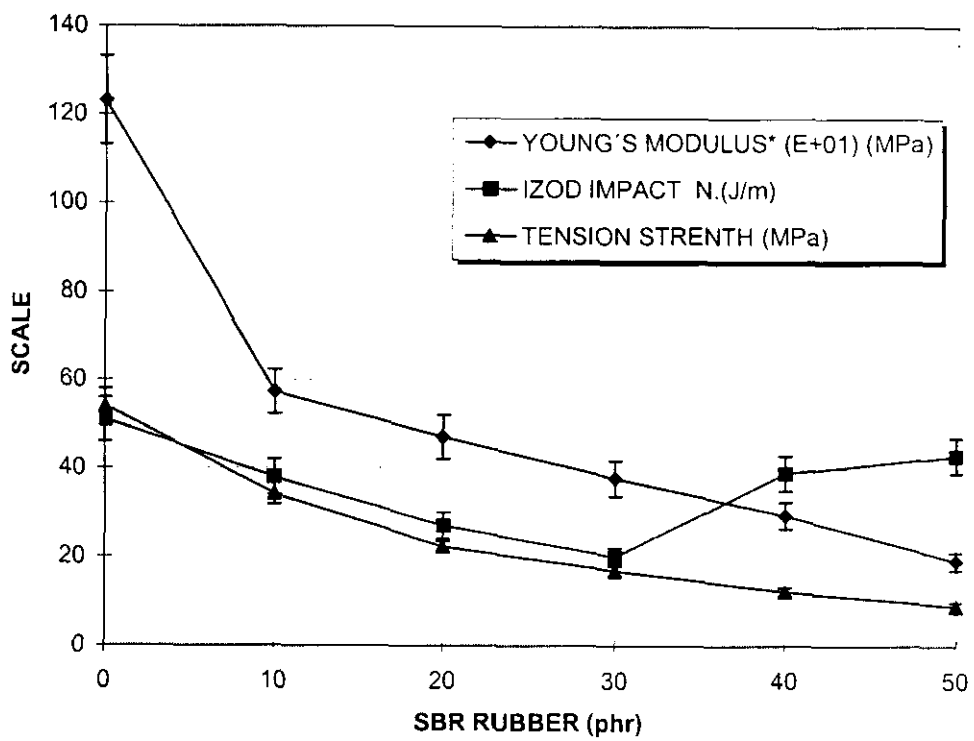
Sánchez-Solís, Fig.1



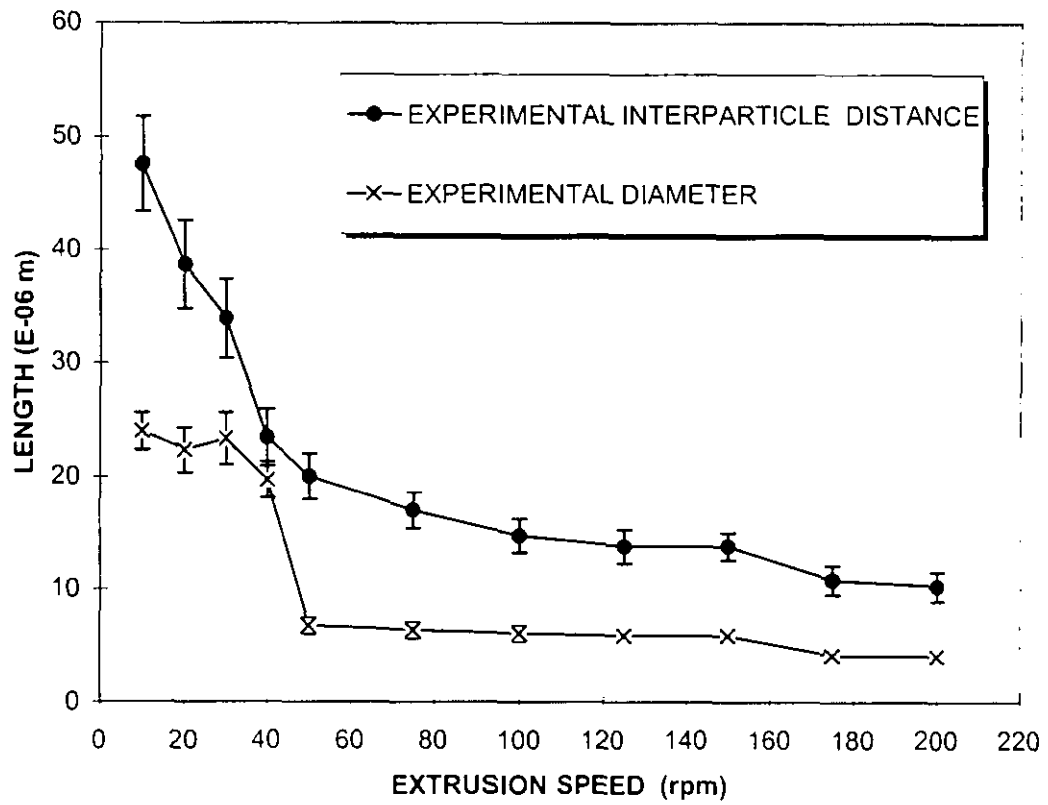
Sánchez-Solís, Fig.2



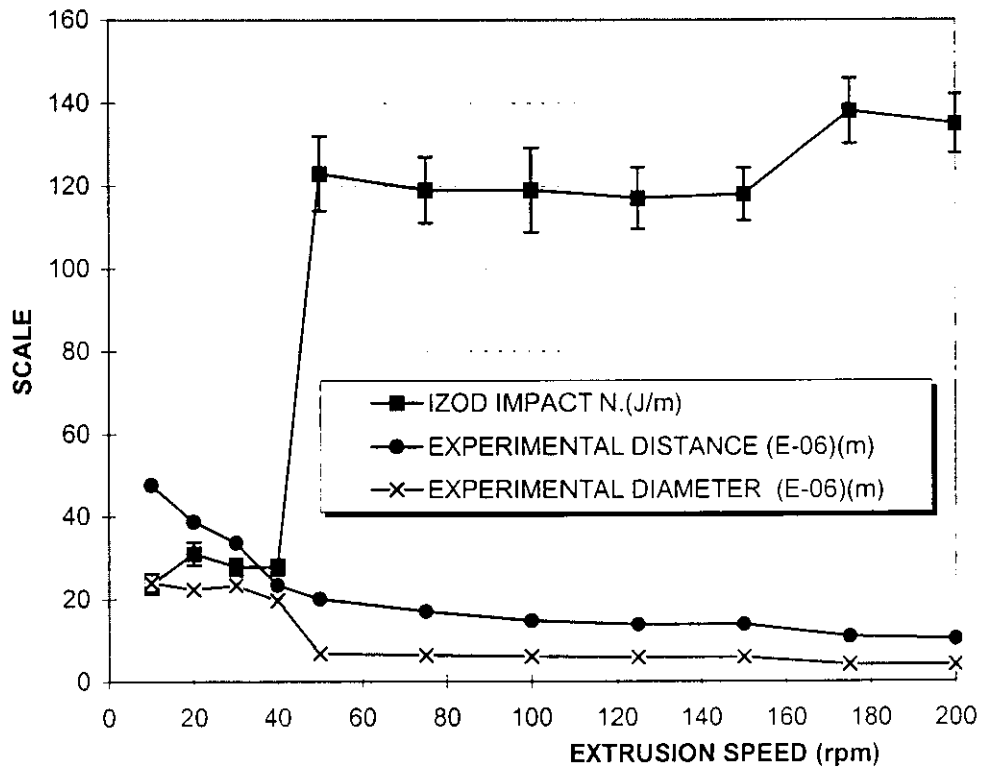
Sánchez-Solís, Fig. 3



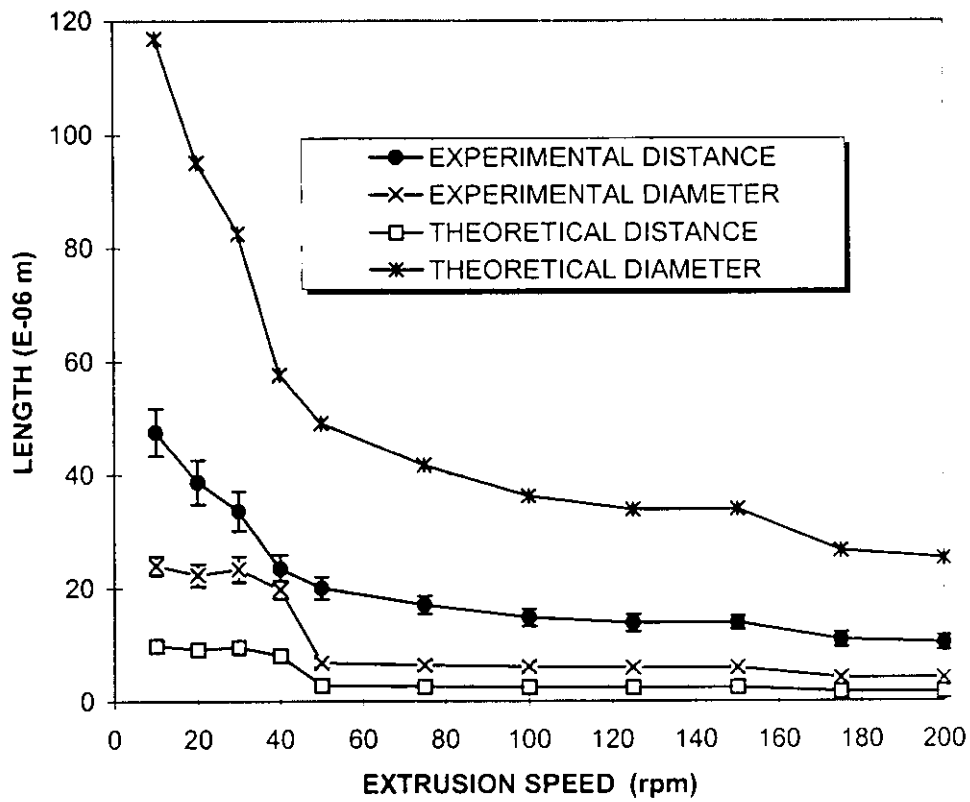
Sánchez-Solís, Fig. 4



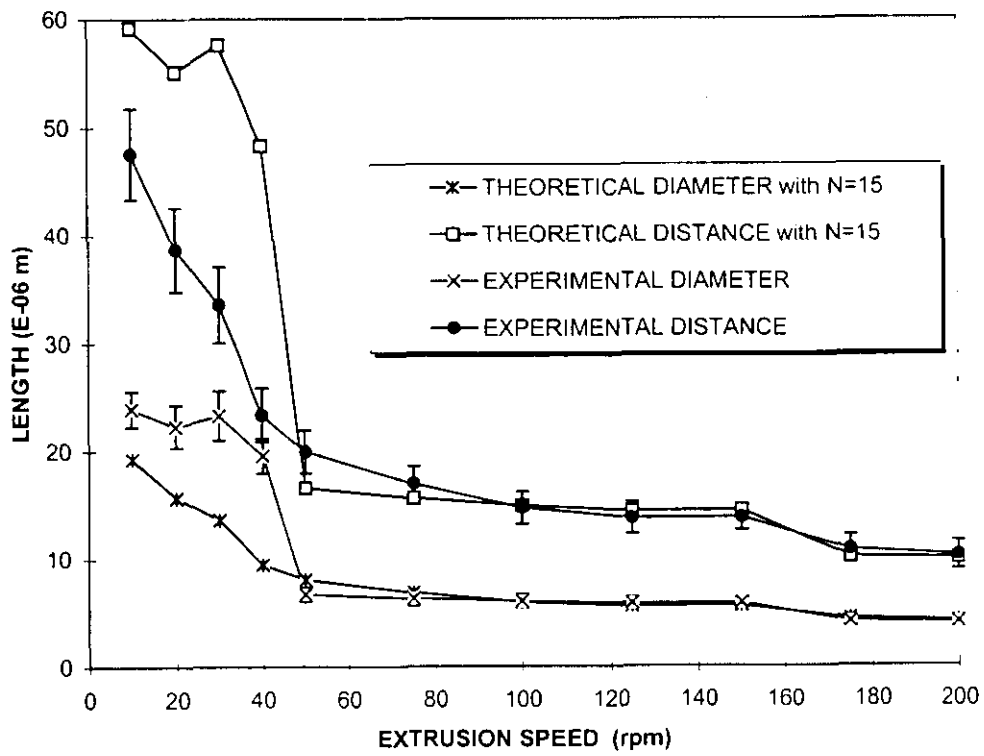
Sánchez-Solís, Fig. 5



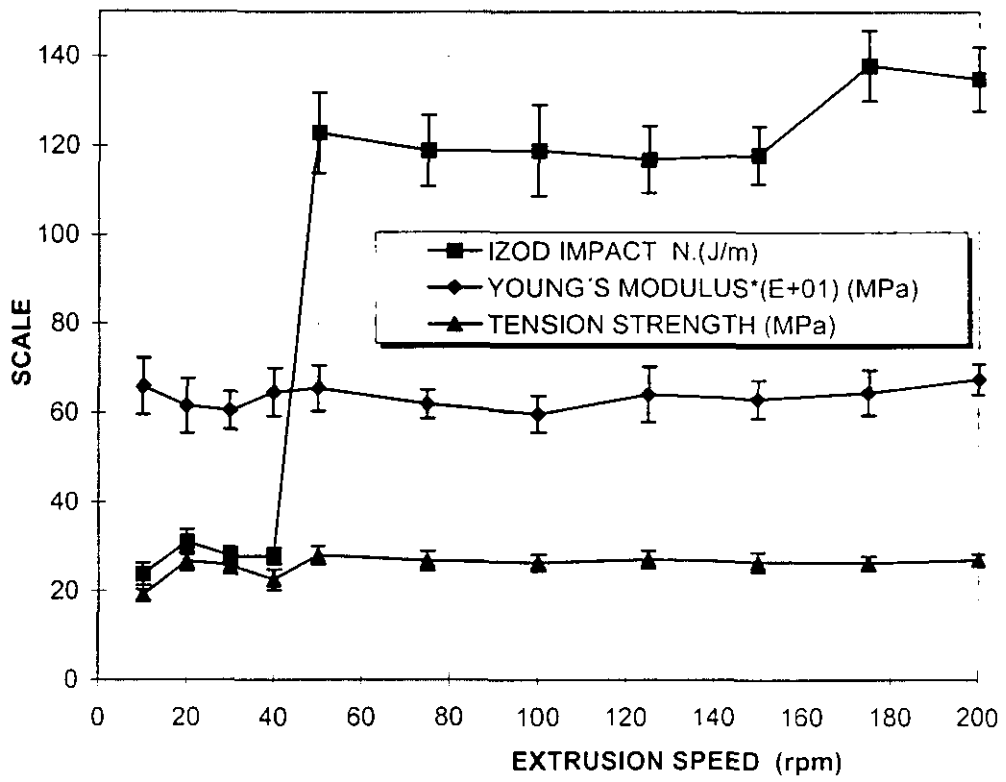
Sánchez-Solís, Fig. 6



Sánchez-So's, Fig. 7



Sánchez-Solís, Fig. 8



Sánchez-Solís, Fig. 9