



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*Preparación de mezclas
policarbonato – elastómero termoplástico con
alta resistencia a la degradación por hidrólisis*

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

PRESENTA:

José Luis Casillas Hernández



México D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Consuelo García Manrique**

VOCAL: **Profesor: Francisco López- Serrano Ramos**

SECRETARIO: **Profesor: Alfredo Maciel Cerda**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Luis Miguel Trejo Candelas**

2° SUPLENTE: **Profesor: Daniel Méndez Iturbide**

Sitio donde se desarrollo el tema:

DEPARTAMENTO DE REOLOGÍA Y MECÁNICA DE MATERIALES

CUBÍCULO C-111

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

ASESOR

Alfredo Maciel Cerda

Sustentante

José Luis Casillas Hernández

Agradecimientos

A la UNAM que me abrió las puertas a conocer más del mundo, de la ciencia, de mi vida y de lo que de verdad quería en ella.

A la Facultad de Química por orientarme, por arroparme, por darme grandes consejeros, compañeros, amigos, hermanos y los mejores años de mi vida.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por darme el lugar, las herramientas y las ganas de titularme.

Al Dr. Alfredo Maciel Cerda por ser algunas veces mi amigo, muchas más mi asesor y otras tantas mi compañero, sin él, nunca podría haber llegado hasta aquí.

A Esteban Fregoso por su gran ayuda en el análisis térmico de los resultados, a Antonio Sánchez por su ayuda en el procesamiento de mis muestras, a la Mtra.

Magdalena Trujillo Barragán por su apoyo incondicional, a Ernesto Sánchez por su colaboración en las pruebas mecánicas, a Miguel Pineda por su apoyo en el taller y al ingeniero José de Jesús Camacho por sus consejos y gran apoyo.

A Cristóbal, Eder, Francisco y Araceli por ser mis amigos en toda la carrera, mis profesores en mis momentos de pánico y mis hermanos para toda la vida.

A mis amigos en la facultad, en especial a Xinastle, Capi, Flaco, Pollote, Mary, Gris, Deivid, Alfredo, Tigre, Paris y Josafat, por estar conmigo, reírse conmigo, hablarme y escucharme en este largo camino cuando más lo necesitaba.

A Claus, Miriam, Berna, a mis tíos Jorge, Gustavo, Gabriel, Daniel y Carlos, a mi abuela Cecilia y a mi abuela Maruca, por ser fuente de inspiración, de lagrimas, de abrazos y de risas.

A Carlos, Pablo y Rafael, por ser los mejores amigos que alguien podría querer para siempre.

Y muy en especial y los mas importantes, mis padres, quienes me aguantan y viven conmigo, y aún así me quieren. Gracias por darme todo lo que necesito para ser yo, y ser feliz, Son increíbles.

Esto es para ustedes y es el principio de lo que les voy a ofrecer.

INDICE DE CONTENIDO

INDICE DE CONTENIDO	I
INDICE DE TABLAS	III
INDICE DE FIGURAS	IV
1. Introducción	1
Objetivos	3
2. Antecedentes	4
Marco Teórico	4
Polímeros	5
Policarbonato	8
Elastómeros Termoplásticos	12
Mezcla de polímeros	15
Hidrólisis de polímeros	18
Extrusión	20
Inyección	22
Propiedades Mecánicas	23
Módulo de Young	24
Resistencia a la Tracción	25
Difracción de Rayos X	26
Calorimetría Diferencial de Barrido	28
3. Desarrollo Experimental	31
Materias Primas	31
Procesamiento	32
Hidrólisis	34
Difracción de Rayos X	34
Propiedades Térmicas	35
Propiedades Mecánicas	35
4. Resultados y Análisis	36
Aspecto Físico	36
Pruebas Mecánicas	41

Difracción de Rayos X	48
Propiedades Térmicas	57
5. Conclusiones	65
6. Bibliografía	66
Apéndice	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características del policarbonato utilizado.....	31
Tabla 2. Características del Hytrel utilizado.....	32
Tabla 3. Propiedades mecánicas medidas previo al tratamiento hidrolítico.....	41
Tabla 4. Propiedades mecánicas medidas después del tratamiento hidrolítico.....	43
Tabla 5. Módulo Elástico antes y después del tratamiento hidrolítico.....	44
Tabla 6. Tensión en la carga máxima antes y después del tratamiento hidrolítico.....	46
Tabla 7. Anchos de los picos de las muestras extrudidas a 275°C.....	55
Tabla 8. Anchos de los picos de las muestras extrudidas a 295°C.....	56
Tabla 9. Resultados de propiedades térmicas de las mezclas extrudidas a 275°C.....	59
Tabla 10. Resultados de entalpías de fusión y de cristalización para las mezclas extrudidas a 275°C.....	60
Tabla 11. Resultados de propiedades térmicas de las mezclas extrudidas a 275°C.....	62
Tabla 12. Resultados de entalpías de fusión y de cristalización para las mezclas extrudidas a 295°C.....	63

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la celulosa.....	6
Figura 2. Diagrama de un polímero semicristalino.....	7
Figura 3. Estructura de policarbonatos.....	8
Figura 4. Estructura del Bisfenol A y del Fosgeno.....	9
Figura 5. Estructura del policarbonato de Bisfenol A.....	9
Figura 6. Reacciones de hidrólisis sobre el policarbonato.....	11
Figura 7. Representación Esquemática de un copolímero de bloque cristalino.....	15
Figura 8. Esquema de un extrusor.....	22
Figura 9. Esquema de inyectora.....	23
Figura 10. Ensayo de resistencia a la tracción.....	24
Figura 11. Esquema representativo del Módulo de Young.....	25
Figura 12. Esquema del tubo emisor de Rayos X.....	26
Figura 13. Esquema de celda de DSC.....	29
Figura 14. Difractómetro Bruker AXS D8 Advance.....	35
Figura 15. Maquina Instron.....	36
Figura 16. Mezcla PC100 extrudida a 275°C.....	37
Figura 17. Mezcla PC80 extrudida a 295°C.....	38
Figura 18. Muestra de PC70 extrudida a 295°C previo tratamiento hidrolítico.....	39
Figura 19. Muestra de PC70 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico.....	39
Figura 20. Variación en el módulo elástico.....	45
Figura 21. Variación en la carga máxima.....	47
Figura 22. Difractograma del policarbonato puro extrudido a 275°C.....	49

Figura 23. Difractograma del Hytrel.....	49
Figura 24. Difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 275°C.....	50
Figura 25. Comparación de PC100 y PC80.....	51
Figura 26. Comparación de las mezclas extrudidas a 275°C y Hytrel.....	52
Figura 27. Comparación de las mezclas extrudidas a 295°C y Hytrel.....	53
Figura 28 Comparación de las mezclas PC100 antes y después del tratamiento hidrolítico.....	54
Figura 29. Termograma de DSC de Hytrel.....	57
Figura 30. Termograma de DSC de PC100 extrudida a 275°C.....	58
Figura 31. Termograma de DSC de PC80 extrudida a 275°C.....	59
Figura 32. Termograma de DSC de PC100 extrudida a 295°C.....	61
Figura 33. Termograma de DSC de PC80 extrudida a 295°C.....	62
Figura 34. Difractograma de la mezcla PC75 extrudida a 275°C.....	68
Figura 35. Difractograma de la mezcla PC70 extrudida a 275°C.....	68
Figura 36. Difractograma de la mezcla PC100 extrudida a 295°C.....	69
Figura 37. Difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 295°C.....	69
Figura 38. Difractograma de la mezcla PC75 extrudida a 295°C.....	70
Figura 39. Difractograma de la mezcla PC70 extrudida a 295°C.....	70
Figura 40. Difractograma de la mezcla PC100 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico.....	71
Figura 41. Difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico.....	71
Figura 42. Difractograma de la mezcla PC75 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico.....	72
Figura 43. Difractograma de la mezcla PC70 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico.....	72
Figura 44. Difractograma de la mezcla PC100 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico.....	73

Figura 45. Difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico.....	73
Figura 46. Difractograma de la mezcla PC75 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico.....	74
Figura 47. Difractograma de la mezcla PC70 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico.....	74
Figura 48. Termograma de DSC de PC75 extrudida a 275°C.....	75
Figura 49. Termograma de DSC de PC70 extrudida a 275°C.....	75
Figura 50. Termograma de DSC de PC75 extrudida a 295°C.....	76
Figura 51. Termograma de DSC de PC70 extrudida a 295°C.....	76

1. Introducción

Se sabe que las propiedades mecánicas de algunos polímeros decaen después de una exposición prolongada a ambientes calientes y húmedos [1]. En los policarbonatos, esta degradación se comienza a dar cuando son expuestos al contacto con agua y se acelera con agua a temperaturas de alrededor de 80- 90°C [2].

La degradación se debe principalmente a reducciones de peso molecular causadas por la hidrólisis de los enlaces carbonato. Aunque también hay que recalcar que cambios en la cristalinidad y en la morfología pueden llegar a suceder [2].

Para estudiar a fondo las consecuencias que trae consigo la hidrólisis del policarbonato se han hecho distintos trabajos. Se ha apreciado un decaimiento en la fuerza tensil, así como un comportamiento quebradizo [1]. Debido a estos resultados, se conoce que el policarbonato es un polímero con alta susceptibilidad a la hidrólisis, la cual provoca una caída en sus propiedades mecánicas. Se han tratado de encontrar soluciones a este problema, como proponer mezclas policarbonato/ABS y policarbonato/PET de baja densidad. Estas mezclas muestran una mayor resistencia a la hidrólisis, pero los resultados no fueron completamente satisfactorios [3].

Algunos polímeros disminuyen la probabilidad de ser hidrolizados por ser semicristalinos, uno de estos polímeros semicristalinos son los conocidos como copoliésteres o copoliésteres.

Se ha investigado la miscibilidad del policarbonato con copoliésteres mediante estudios con DSC donde se concluyó que se podía dar una alta miscibilidad [4]. Se llegó a esta conclusión gracias a que su termograma solo

exhibía una temperatura de transición vítrea. Uno de estos copoliésteres fue utilizado para reducir la hidrólisis del policarbonato. La mezcla que se obtuvo se mantuvo dúctil por 15 días de hidrólisis, pero se encontró que después de ese tiempo se volvía quebradiza, lo cual se pudo evitar con el uso de un copolieterester de alto peso molecular [5].

Con base en ésto, se propuso al Hytrel (un copolieterester) como una opción viable para retrasar o evitar la hidrólisis y que no ha sido estudiada como tal a plenitud. Ha habido otros estudios que han buscado una mezcla policarbonato-Hytrel [6, 7], pero no se ha ahondado en el tema de resistencia a la hidrólisis. Además el Hytrel que se propone en el proyecto tiene una mayor dureza, menor absorción de agua y un flujo laminar cercano al del policarbonato que se utilizará.

Este trabajo busca encontrar un material para la fabricación de depósitos de agua para calentadores solares y llegar a sustituir al acero con el cual actualmente se fabrican dichos depósitos. Este material debe ser resistente a la hidrólisis en agua con temperatura alrededor de 80°C y, en la medida de lo posible, mantener sus propiedades mecánicas.

Se propone hacer una mezcla con policarbonato y Hytrel. Se plantea que el copolieterester aportará a la mezcla una parte cristalina que podría retrasar o evitar la hidrólisis de la formulación y el policarbonato aportará sus buenas propiedades mecánicas.

2. Antecedentes

Marco Teórico

Las propiedades mecánicas de algunos polímeros se degradan después de una exposición prolongada a ambientes calientes y húmedos [1], uno de estos plásticos es el que se utilizó en este proyecto, el policarbonato. La degradación por hidrólisis en el policarbonato ha sido estudiada, y se han apreciado microfracturas en el interior de probetas inyectadas después del tratamiento hidrolítico, pero después de un tiempo de reposo fuera del agua, las fracturas en las muestras comenzaban a desaparecer, ya que el agua absorbida se difundía al ambiente y la fractura comenzaba a sanar por recuperación elástica [8]. Mas recientemente, se han realizado pruebas muestras industriales de policarbonato, donde se observó que la temperatura de transición vítrea decaía hasta 5°C debido a factores físicos, y se propuso la partición del policarbonato en ácidos carboxílicos, los cuales fácilmente pueden sufrir una descarboxilación [9].

Debido a este problema, se han hecho experimentos para tratar de retrasar o eliminar la hidrólisis del policarbonato, como es el caso de la modificación del policarbonato comercial mediante la adición de metacrilatos. Esta mezcla mitiga considerablemente la presencia de microfracturas, pero el policarbonato con el paso del tiempo igualmente se vuelve quebradizo, debido a la acción misma de los modificadores y a que se degradan y forman radicales libres. Este tipo de especies químicas pueden llegar a ser responsables de una pérdida de peso del policarbonato [10].

Dentro de los polímeros llamados semicristalinos que no son muy susceptibles a la hidrólisis se encuentra el PET [11], ya que sus fracciones cristalinas no son reactivas a la hidrólisis debido a su impermeabilidad al agua.

Dentro del grupo de polímeros semicristalinos y de los llamados copoliésteres se encuentra el Hytrel, el cual cuenta con una parte cristalina y otra amorfa. Con este material se han hecho mezclas con el policarbonato. Y se ha logrado hacer un estudio exhaustivo de las propiedades morfológicas y mecánicas de la mezcla. De este estudio se obtuvieron como conclusiones que las mezclas son miscibles usando un 20% de Hytrel como máximo (no se estudio la mezcla de 25%), en cuanto a propiedades mecánicas, éstas bajan debido a la adición de Hytrel, pero no de forma significativa [6]. De igual modo han reañizado otros experimentos similares con un tipo diferente de Hytrel, pero con resultados parecidos [7].

Polímeros

Un polímero es una sustancia cuyas moléculas forman cadenas largas, por lo común de varios millares de átomos de longitud. Éstos tienen ciertas características y difieren uno de otro, por la naturaleza química y física de sus unidades repetitivas en las cadenas. Una división muy importante se da entre polímeros sintéticos, como son el polietileno, el policarbonato o el nylon, y polímeros naturales, entre los que destacan la celulosa o los cauchos naturales. En la figura número 1 se observa la estructura de la celulosa, uno de los polímeros más comunes en la naturaleza..

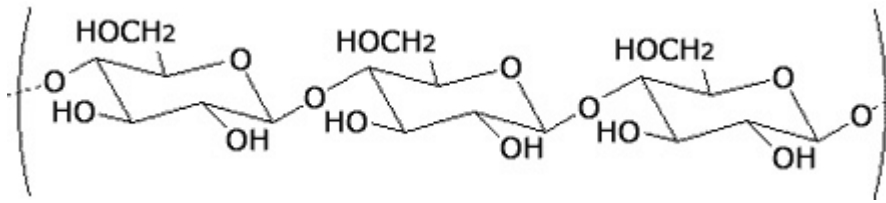


Figura 1. Estructura de la celulosa

Para obtener y conocer el peso molecular de un polímero, éste se da en valores promedio. Existe una distribución de tamaños moleculares y se usan métodos estadísticos para encontrar una masa molar promedio. Esta masa molar es un factor importante en la transformación, en el comportamiento durante su uso y en las propiedades que despliega el polímero.

Una de estas propiedades es la respuesta mecánica que no depende de la resistencia de los enlaces químicos individuales, sino sólo de las fuerzas de Van der Waals que hay entre las cadenas y de la resistencia de las cadenas.

Además, se sabe que la resistencia no solo se debe a lo ya mencionado anteriormente, y esto se puede observar en algunos polímeros a los que se les da el adjetivo de vítreos. En estos materiales, la estructura de cadenas enmarañadas se congela de tal manera que se restringe mucho el movimiento molecular. Como todos los vidrios, estos polímeros son amorfos y al calentarse se reblandecen y se vuelven bastante gomosos, lo cual sucede en un intervalo de temperatura bien definido. La temperatura media de este intervalo se llama temperatura de transición vítrea (T_g), donde a cualquier temperatura mayor a ésta, el movimiento molecular es posible y las propiedades de la estructura dependen únicamente de las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas. El calentamiento a una temperatura mayor a la de transición vítrea conduce a que el polímero se reblandezca y se funda.

Algunos polímeros como el polietileno, polipropileno o polímeros de ingeniería parecieran mantener su resistencia a temperaturas mayores a su T_g . La razón de ésto es que tienen regiones ordenadas cristalinas y de magnitud apreciable, las cuales proporcionan rigidez a la estructura.

Estos polímeros no son cristalinos del todo, ya que las regiones cristalinas están rodeadas por una matriz de material amorfo menos ordenado.

A temperatura ambiente se encuentran a mayor temperatura que la T_g del material amorfo, por lo tanto su dureza se debe a las regiones cristalinas.

Como sería de esperarse en estos polímeros (semicristalinos) la dureza se incrementa con el grado de cristalinidad. Su capacidad para cristalizar depende, en gran medida, de la regularidad de las cadenas moleculares básicas, en las que también contribuyen los efectos polares. En la figura número 2 se muestra el diagrama de un polímero semicristalino y sus regiones cristalinas y amorfas.

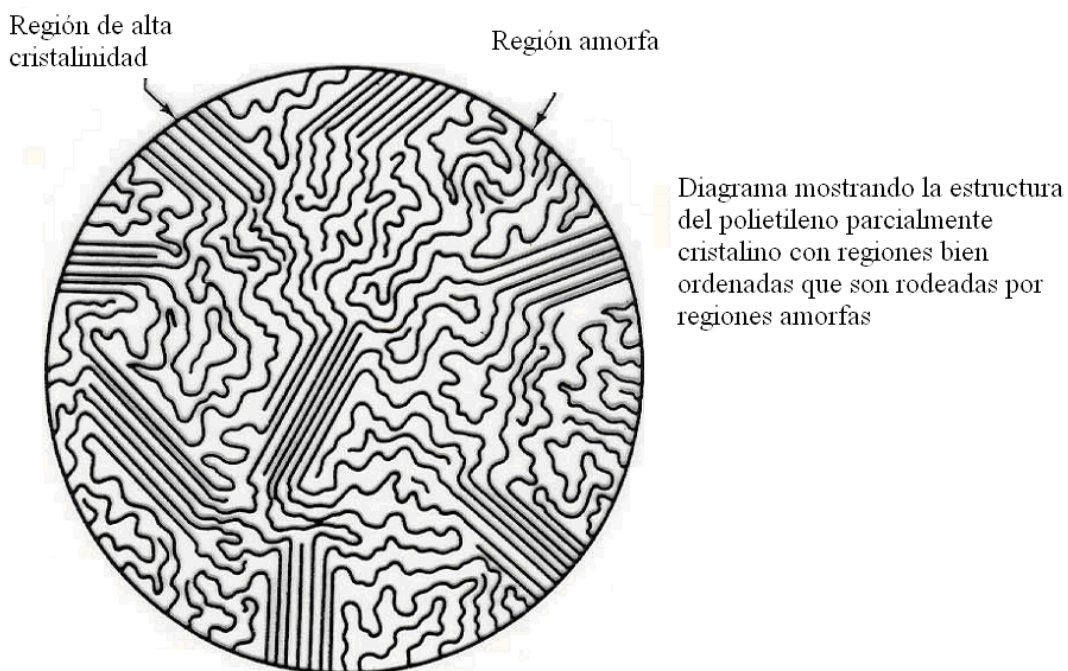


Figura 2. Diagrama de un polímero semicristalino

Cierto número de propiedades físicas cambian conforme pasan por la transición vítrea, ya que se puede decir que la transición es el resultado del cambio en la cantidad de movimiento molecular.

De acuerdo a lo escrito anteriormente, se puede observar que la característica dominante en el comportamiento del polímero es la morfología y no la estructura molecular fundamental; la morfología a su vez depende de las propiedades químicas, pero las propiedades observadas son las producidas por las cadenas enrolladas y enmarañadas y por las maneras en las que responden a las fuerzas de deformación.

Como ya se ha explicado, las fuerzas de cohesión que actúan entre las cadenas son las fuerzas relativamente débiles de Van der Waals y por esto, bajo condiciones apropiadas, las fuerzas de tracción aplicadas desde el exterior pueden orientar las cadenas y enderezarlas, hasta que, con el tiempo, entren en juego las resistencias de los enlaces químicos. Tal orientación en las cadenas de los polímeros incrementa considerablemente la resistencia, pero desde luego, solo en la dirección de la orientación [12].

Policarbonato

Los policarbonatos se definen como poliésteres lineales termoplásticos de ácido carbónico y dioles alifáticos o aromáticos, con la siguiente estructura:

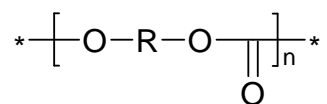


Figura 3. Estructura de policarbonatos

Dependiendo de la naturaleza del grupo R, los policarbonatos pueden ser subdivididos en alifáticos, alifáticos- aromáticos o aromáticos. Dentro de estas

divisiones, el policarbonato mas importante industrial y económicamente es el 2,2- bis- (4- hidroxifenil) propano policarbonato, también llamado policarbonato a partir del Bisfenol A, el cual es que el que usaremos en este estudio.

Los policarbonatos aromáticos son preparados por la reacción de bisfenoles con derivados del ácido carbónico, donde usualmente el Bisfenol A es el principal componente que se hace reaccionar con fosgeno y sus derivados o con difenil carbonato, derivado del ácido carbónico.

La figura 4 muestra los reactivos para la formación del policarbonato a partir del bisfenol A.

La figura 5 muestra el producto de dicha reacción.

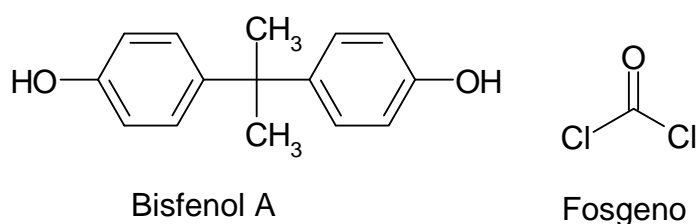


Figura 4. Estructura del Bisfenol A y del Fosgeno

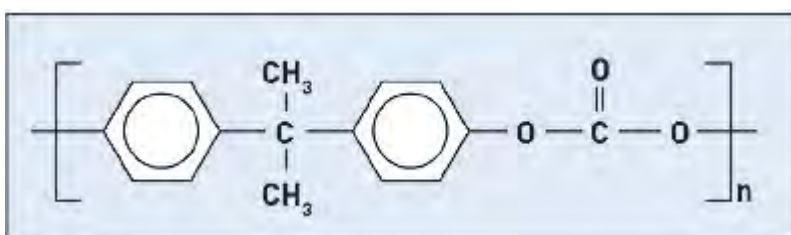


Figura 5. Estructura del policarbonato de Bisfenol A

El policarbonato aromático a partir del Bisfenol A es un polímero amorfo que a temperatura ambiente muestra propiedades de módulo y fuerza comparables a otros termoplásticos amorfos. Sin embargo, su dureza es considerablemente mayor. Esto es inusual debido a que los elastómeros termoplásticos normalmente son rígidos y muestra un comportamiento parecido al vidrio,

debajo de su temperatura de transición vítrea. La relación entre su conducta mecánica macroscópica y la estructura molecular polimérica todavía no es bien comprendida.

En cuanto a las propiedades mecánicas que presenta el policarbonato, éstas son el reflejo de un material plástico duro y resistente por lo cual ha llegado a utilizarse en productos tan diversos como garrafones, calaveras de coches, lámparas, parabrisas, instrumentos médicos, etc.

En cuanto a sus propiedades térmicas, el policarbonato cambia a un material elástico al ser calentado a una temperatura de aproximadamente 148°C. A 220°C el policarbonato reblandecido fluye por su propio peso. Esta temperatura se conoce como la temperatura de fusión por el método de Kofler [13], el cual no puede ser comparado con los puntos de fusión normales. Además, el policarbonato llega a mantener muy buenos valores en cuanto a las propiedades mecánicas a altas temperaturas hasta antes de llegar a temperaturas que sobrepasan los 100°C.

Por el lado contrario, a temperatura ambiente y con un 60% de humedad relativa, la absorción de agua es de un máximo de 0.15%, y llega a ser de hasta 0.36% si se da un envejecimiento a esa misma temperatura, dicha absorción es despreciable, así que se clasifica su resistencia como buena a temperaturas inferiores de 60°C. Pero a mayores temperaturas del agua y con un tiempo prolongado de contacto, la saponificación se presenta con una subsecuente degradación del peso molecular, como función del tiempo y la temperatura.

Ésto es debido a que el policarbonato es un éster de bisfenol A y ácido carbónico, por lo tanto se degradará a dichos componentes cuando es

expuesto al agua en temperaturas altas. Esta degradación hidroliza los grupos éster carbonatos a dióxido de carbono y a un fenol. También la degradación puede producir agua *in situ* y compuestos hidroxí que promueven la hidrólisis y alcoholísis de los grupos éster carbonatos. En la figura 6 se pueden ver los pasos de la reacción de hidrólisis sobre el policarbonato.

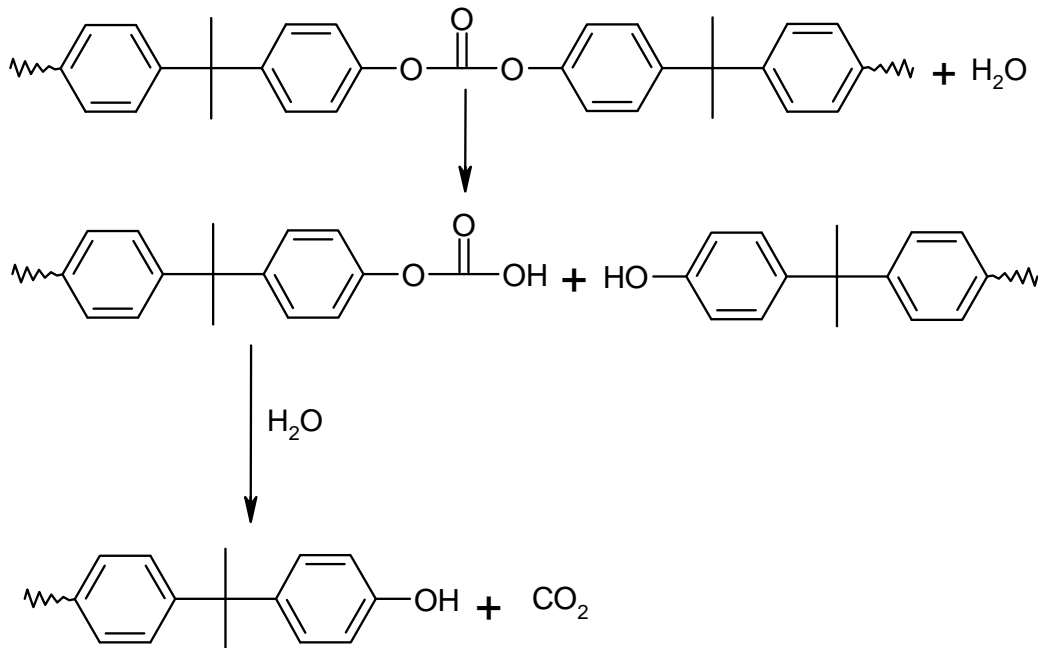


Figura 6. Reacciones de hidrólisis sobre el policarbonato

La causa de que a mayor temperatura sea más fácil la hidrólisis es debido a que dicho proceso requiere una energía de activación alta, lo que se facilita al aumentar la temperatura del medio.

En el caso del procesamiento de policarbonato, éste se puede dar por inyección o extrusión con temperaturas de trabajo que van de los 270°C a los 310°C dependiendo de los aparatos de procesamiento y el policarbonato usado.

Entre las propiedades más importantes que encontramos en este tipo de policarbonato son:

- Estructura amorfa (por eso su transparencia)
- Mayor dureza en comparación con otros plásticos.
- Buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas.
- Buenas propiedades eléctricas.

Esta combinación de características es la que hace que el policarbonato sea un material comercialmente importante [2, 14]

Elastómeros Termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos son una nueva clase de materiales en los cuales las propiedades del hule vulcanizado están mezcladas con la facilidad de procesamiento de los termoplásticos. Éstos tienen, sin embargo, un número de ventajas prácticas sobre los hules convencionales:

- a) No se requiere la vulcanización.
- b) Pueden ser sujetos a métodos de procesamiento de plásticos que no pueden ser utilizados para los hules convencionales.
- c) Poco tiempo de mezclado y de procesamiento con bajo consumo de energía.
- d) Los desechos pueden ser reciclados
- e) Las propiedades pueden ser manipuladas fácilmente cambiando las proporciones de los componentes.

Las desventajas asociadas con estos elastómeros son que se reblandecen o se funden a altas temperaturas, y llegan a mostrar una tendencia a deformarse con un uso prolongado.

Cinco clases principales de elastómeros termoplásticos son comercialmente importantes. Estas son: Elastómeros copolímeros de bloque de poliestireno, de

poliuretano, de poliéster, de poliamida y mezclas de elastómeros termoplásticos duros. Todos estos tipos de elastómeros son sistemas separados en fases en donde una fase es dura y sólida mientras que la otra fase es elástica a temperatura ambiente. La dureza del elastómero termoplástico es provista por la fase dura, ya que sin esta fase, la fase elastomérica fluiría al serle aplicado un esfuerzo. Las propiedades dependen de la naturaleza y de la cantidad de fase dura presentes. Los elastómeros son procesados a una alta temperatura cuando las fases duras se funden y fluyen. También puede procesarse disolviendo el elastómero termoplástico en un disolvente. Al ser enfriado o al ser evaporado el disolvente, la fase dura se solidifica, por lo que dicha fase actúa como entrecruzamiento físico.

Ya que los elastómeros termoplásticos son sistemas de fases separadas, cada fase influencia las características propias del elastómero terminado y muchas de las propiedades de los polímeros individuales son retenidas en dicho material. La temperatura de transición vítrea y el punto de fusión cristalino de tanto la fase dura como la blanda determinan el intervalo de temperaturas en las cuales se puede aplicar el elastómero. A muy bajas temperaturas por debajo de la T_g del hule, las dos fases son duras por lo que el elastómero es rígido y quebradizo. Cuando la temperatura aumenta, las fases comienzan a reblandecerse y el material se comporta como un hule vulcanizado convencional. Sin embargo, a una mayor temperatura, el elastómero termoplástico comienza a fluir.

La elección de polímeros para la fase dura es la que determina el uso de los elastómeros. Por ejemplo, las fases duras cristalinas en elastómeros de poliuretano, poliéster y poliamida al juntarse con la fase del elastómero

relativamente polar, hacen a estos elastómeros altamente resistentes a aceites y solventes.

La fase elastomérica controla la estabilidad y rigidez de los productos. En este caso, a mayor cantidad de fase elastomérica, mas blandos serán los elastómeros.

El elastómero termoplástico que se usara en esta investigación se conoce comercialmente como Hytrel y es un elastómero termoplástico de poliéster.

Este tipo de elastómero termoplástico está conformado por copolímeros de multi bloques que pueden ser representados por la formula $(-A-B-)_n$. Contienen bloques con alto punto de fusión, los cuales pueden llegar a ser cristalinos (segmentos duros) y bloques amorfos, los cuales tienen una temperatura de transición vítrea relativamente baja (segmentos blandos). Típicamente, los segmentos duros están compuestos por múltiples unidades de éster de cadena corta, como son las unidades de tereftalato de tetrametileno, y los segmentos blandos son derivados de un poliéter alifático o glicoles de poliéster. A temperaturas de uso común en la industria, estos elastómeros resisten la deformación debido a la presencia de una red de microcristales formados por la cristalización parcial de los segmentos duros. Estos microcristales funcionan como entrecruzamientos físicos. A la temperatura de procesamiento, los cristales se funden y después de un moldeado, por inyección por ejemplo, retiene su forma después del enfriamiento debido a la recristalización de los segmentos duros [15, 16]. En la figura 7 se muestra un esquema de un copolímero de bloque cristalino donde las líneas delgadas representan la parte amorfa del polímero, mientras que las líneas gruesas representan la parte cristalina.

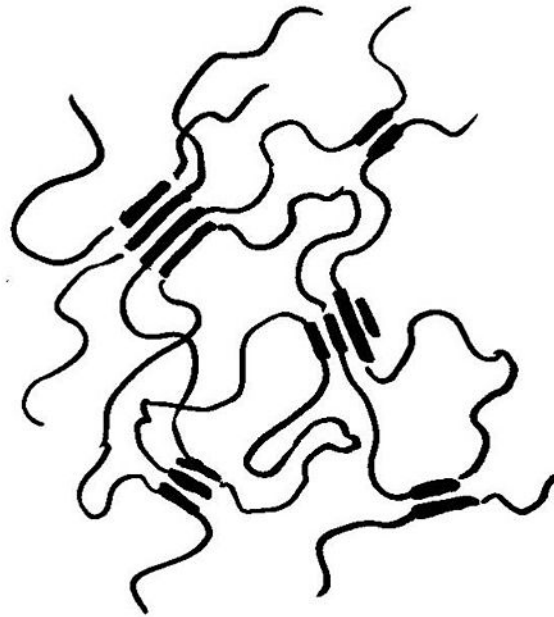


Figura 7. Representación Esquemática de un copolímero de bloque cristalino

Mezcla de polímeros

Una mezcla de polímeros es una mezcla de al menos dos sustancias macromoleculares, donde el contenido de ingrediente es mayor al dos por ciento en peso.

La primer mezcla de polímeros se formuló en 1846 introducida por Parkes. Usó poliisopropeno (hule natural) y politerpeno en diferentes proporciones, la mezcla se usó para producir artículos flexibles o rígidos. Después de este acontecimiento, las mezclas evolucionaron al mismo tiempo que los polímeros nuevos y se diseñaron dependiendo de las propiedades deseadas.

En el presente, las mezclas de polímeros, compositos y aleaciones consumen hasta 80% de los polímeros producidos. Además la industria de las mezclas de polímeros crece 3 veces más rápido que la industria misma de los polímeros. El

mezclado ha sido reconocido como el método más versátil y económico para producir materiales capaces de satisfacer las demandas siempre cambiantes de la industria.

Hay que recalcar que estas mezclas pueden ser tanto miscibles como inmiscibles, donde las propiedades del polímero inicial son modificadas, y pueden ser mejoradas, no importando la miscibilidad.

A grandes rasgos, la diferencia entre una mezcla miscible y una inmisible es que la mezcla miscible es aquella donde a nivel molecular la mezcla es homogénea, lo cual está asociado al valor negativo de la energía libre de mezclado: $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$. La mezcla inmisible tiene una energía libre de mezclado mayor a cero. Como consecuencia, la morfología no es homogénea, para lo que se puede agregar un compatibilizante.

La morfología puede tener una forma dispersa o una forma co-continua donde no hay un polímero predominante, lo que hace un sinergismo de las propiedades, como por ejemplo, valores de módulo y resistencia al impacto altos. El desempeño de estas mezclas de polímeros depende de las propiedades de sus componentes, su contenido y su morfología.

Por lo general, el objetivo de la formulación de una mezcla de polímeros es obtener un producto con las características que requerimos para una aplicación dada. Los pasos a seguir para esta formulación se empiezan con la selección de los componentes, donde cada uno debe de tener al menos una de las propiedades que queremos en nuestro producto final. Como hay varios candidatos para cada propiedad, la selección es guiada por el principio de compensación de propiedades (ventajas de un componentes deben compensar las desventajas del otro componente). Después se selecciona el método de

compatibilización y procesamiento, tomando en cuenta la morfología que se requiere. Existen varios métodos de mezclado, como por ejemplo mecánicos (el dominante), en solución, en latex, o en polvos finos [17].

En conclusión, las ventajas que ofrecen estos nuevos materiales pueden catalogarse en dos grandes grupos.

- a) Mezclar puede mejorar el desempeño de la resina o producto mediante:
- La producción de materiales que tengan todas las propiedades requeridas con un menor costo.
 - Extender el rendimiento de las resinas de ingeniería mediante la incorporación de polímeros más baratos.
 - Mejora de propiedades específicas.
 - Endurecimiento de un polímero frágil y así eliminar el uso de aditivos de bajo peso molecular.
 - Mezclado con resinas más rígidas o con mayor resistencia al calor para aumentar la estabilidad dimensional.
 - Incorporación de un polímero semicristalino a una resina amorfa para mejorar la resistencia química y a los solventes.
 - Incorporación de una resina no flamable a una flamable para mejorar la resistencia a la flama.
 - Producción de materiales biodegradables por la obtención de resinas biodegradables.
 - El mezclado hace posible la producción de estructuras de multicapas.
 - Dar una opción para el reciclaje de desechos plásticos.

- La tecnología de mezclado hace posible aumentar el peso molecular a polímeros parcialmente degradados y así producir artículos de alto rendimiento a partir de desechos.

b) El mezclar puede provocar que el procesamiento sea mejor

- La incorporación de una resina miscible con una de menor temperatura de transición vítrea hace posible el procesamiento la resina con una alta temperatura de transición vítrea a temperaturas menores a la de degradación.
- La incorporación de una resina inmisible de baja viscosidad hace posible reducir la presión en el dado, y así incrementar la productividad.
- El mezclar con una resina que posea un alto endurecimiento de tensión resulta en mezclas con un endurecimiento controlado. Estos materiales muestran un mejor procesamiento en métodos como las distintas formas de moldeo.
- La incorporación de partículas elastoméricas mejoran la nucleación de burbujas de gas, lo cual estabiliza el proceso de espumado, reduce el tamaño de las burbujas y la densidad final de la espuma.
- Mezclar diferentes grados de la misma resina amplía la distribución del peso molecular, lo cual resulta en un procesamiento más estable y sencillo.

Hidrólisis de polímeros

La hidrólisis de los polímeros es un tipo de degradación química. Ésta puede ocurrir cuando los polímeros son expuestos a ambientes acuosos como pueden

ser agua hirviendo, vapor, ciclos de condensación o soluciones cáusticas o ácidas.

Los polímeros como los poliésteres, policarbonatos, poliarilatos y polieterimidias, contienen grupos enlazantes en sus unidades repetitivas, los cuales son hidrolizables. Consecuentemente, puede llevarse a cabo una reducción severa en peso molecular, además de pérdidas en las propiedades, cuando son expuestos tanto a la humedad como a las altas temperaturas.

Cuando se analizan los componentes de un polímero el cual se degradó mediante la acción hidrolítica, es importante conocer:

- El tipo de polímero utilizado
- La historia hidrotérmica (condiciones de manufactura, almacenaje y funcionamiento)
- Presencia de antagonistas (especies alcalinas o ácidas, temperaturas elevadas, aditivos)
- Contenido de humedad de la muestra cuando está se recibe.

En los casos donde el polímero no sea fácilmente hidrolizado, el ataque es muy lento. En esta situación, la ocurrencia de la reacción está restringida a la superficie del espécimen y de la habilidad del polímero de absorber agua. Además, la cristalinidad y la conformación de la cadena juegan un papel muy importante en evitar dicha degradación [18]. La cristalinidad del polímero hace al material impermeable a agentes agresivos. En el caso del agua, una fase cristalina, al ser una estructura bien ordenada con poco volumen libre, no permite la entrada de moléculas de agua, por lo que la capacidad de absorción de agua decrece con el aumento de cristalinidad del polímero. Además, los grupos sensibles a degradación hidrolítica en la fase cristalina son menos

susceptibles que sus contrapartes en la fase amorfa, porque los cristales son esencialmente impermeables a las moléculas de agua. Por lo que, en polímeros semicristalinos, la hidrólisis comienza en las fases amorfas, y como consecuencia la cristalinidad en el sistema resultante aumenta durante la degradación [19].

Extrusión

La operación o procedimiento de extrusión es la acción de forzar, por medio de presión, a pasar a través de un “dado” un plástico o material fundido. Este procedimiento ha sido utilizado durante muchos años para metales como el aluminio.

En el proceso moderno de extrusión se usan tornillos o husillos para hacer fluir el polímero en el estado fundido a lo largo de la camisa o tolva de la maquina. El tipo de maquina que se utiliza más es la de tornillo simple, pero también se utilizan los extrusores de tornillos gemelos cuando se necesita formular una mezcla o lograr un mejor transporte del material.

El aparato de extrusión está constituido principalmente por un tornillo de Arquímedes que se ajusta con precisión dentro de la camisa cilíndrica, apenas con el espacio suficiente para rotar. El polímero sólido se alimenta en un extremo y en el otro sale el material sometido a extrusión ya perfilado. Dentro de la máquina, el polímero se funde y homogeneiza.

El tornillo ya mencionado tiene uno o dos “hilos” en espiral a lo largo de su eje. El diámetro medido hasta la parte externa del hilo es el mismo en toda la longitud para permitir el ajuste preciso en la camisa cilíndrica. En cuanto a la profundidad del canal, ésta disminuye desde el extremo de alimentación hasta

el extremo del dado, su consecuencia es el incremento de la presión a lo largo del extrusor y ésta es la que impulsa el material fundido a pasar a través del dado.

Dentro del extrusor existen 3 zonas:

a) Zona de alimentación

Es la primera parte donde se precalienta y transporta el polímero a las partes siguientes.

b) Zona de compresión

Esta zona tiene una profundidad del canal decreciente, aquí primeramente se expulsa el aire atrapado entre los gránulos originales, se mejora la transferencia de calor desde las paredes del barril calentando conforme el material se vuelve menos espeso y también se da el cambio de densidad que ocurre durante la fusión.

c) Zona de dosificación

Su función es homogeneizar el material fundido y con ello suministrar a la región de dado material de calidad homogénea.

La zona final del extrusor es la *zona de dado*, que termina con el propio dado. Situado en esta región se encuentra el portamallas, la cual evita el paso de cualquier material extraño.

Una vez que el material fundido atraviesa el portamallas, el producto de extrusión se llega a obtener toda vez que éste pase a través de un dado con una cierta forma, lo cual genera una pieza extrudida perfilada y continua [11].

En la figura número 8 se aprecia un esquema de un extrusor.

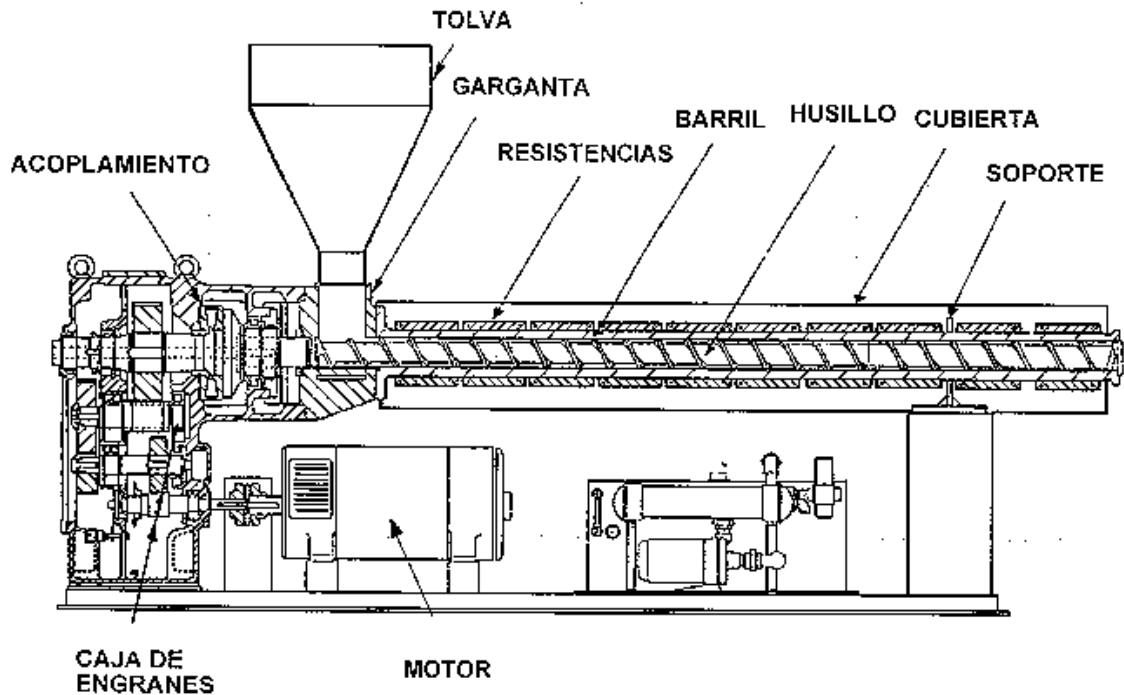


Figura 8. Esquema de un extrusor

Inyección

En ingeniería, el moldeo por inyección es un proceso continuo que consiste en inyectar un polímero en estado fundido en un molde cerrado a presión y frío, a través de un orificio pequeño llamado compuerta. En el molde el material se solidifica. La pieza final se obtiene al abrir el molde y sacar de la cavidad la pieza moldeada [20].

La inyección consta principalmente de dos partes, en la primera el material es fundido, mientras que en la segunda es moldeado con la forma que se requiera. Para este proceso, se usa una máquina como la que se muestra en la figura 9. El polímero es puesto en la tolva de alimentación y transportado a una cámara de calefacción, donde se calienta el material hasta fundirse y se empuja hacia el molde, mediante un émbolo o un husillo. Éste empuja al material hacia el molde hasta rellenarlo en su totalidad y se enfría para después sacar la pieza inyectada [21].

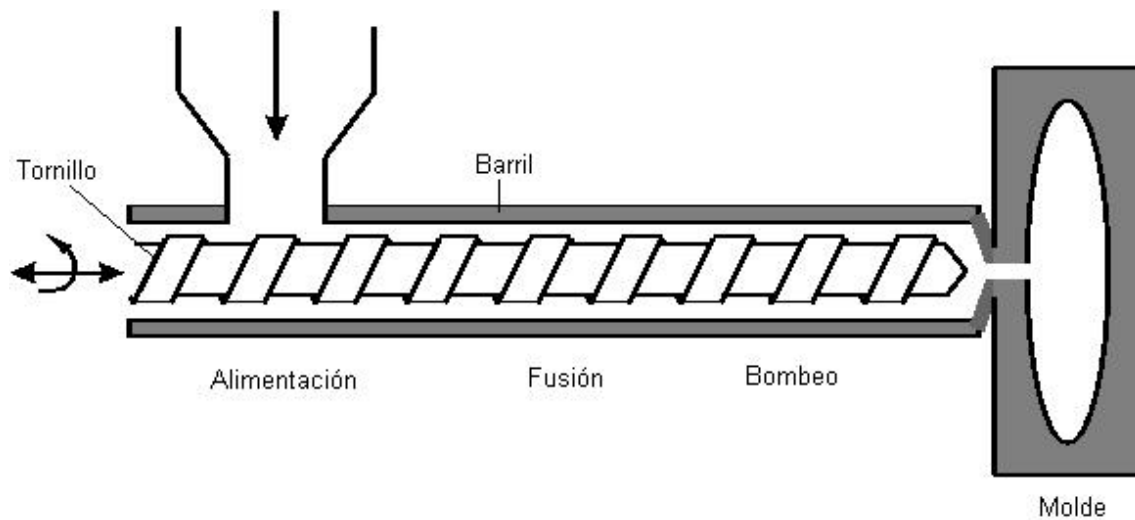


Figura 9. Esquema de inyectora

Propiedades Mecánicas

La mayoría de los materiales plásticos son usados porque tienen buenas propiedades mecánicas a un bajo costo. Por esta razón, las propiedades mecánicas pueden ser consideradas las más importantes de las propiedades de los polímeros para sus aplicaciones.

Hay una gran variedad de pruebas mecánicas e instrumentos de medición usados para cuantificar dichas propiedades. Dentro de las distintas pruebas que llegan a ser usadas para la caracterización de los materiales poliméricos, las que nos interesan en este caso son las pruebas de tensión o tracción, donde se mide la fuerza generada en el espécimen mientras éste es deformado a una velocidad constante. En el ensayo el espécimen se sujeta de sus extremos con las mordazas de la máquina de ensayos, la probeta se deforma

hasta romperla, con una deformación que aumenta gradualmente y que se aplica de forma uniaxial, a lo largo del eje longitudinal de la probeta.

El resultado de la prueba se muestra en una gráfica de esfuerzo- deformación, donde el esfuerzo se define como el cociente de la fuerza aplicada entre el área transversal de la muestra, y la deformación como el cambio de longitud al final del ensayo entre la longitud inicial. La figura 10 muestra un ensayo de la prueba.



Figura 10. Ensayo de resistencia a la tracción

De esta prueba se obtienen dos propiedades mecánicas muy importantes:

- Módulo de Young.

Durante la primera parte del ensayo, la deformación del material es elástica, lo que significa que si en este punto se dejara de aplicar una fuerza, el espécimen regresaría a su longitud inicial. En esta región, la relación entre la tensión y la deformación es lineal y sigue la ley de Hooke

$$\sigma = E \epsilon$$

donde σ es el esfuerzo, ϵ es la deformación y E es el módulo de Young. Como se puede ver en el esquema representativo del módulo de Young en la figura 11, el módulo elástico es la pendiente en la curva esfuerzo-deformación. Un módulo grande es característico de un material rígido que no se llega a deformar fácilmente, en cambio, un módulo chico corresponde a materiales que se deforman con relativa facilidad.

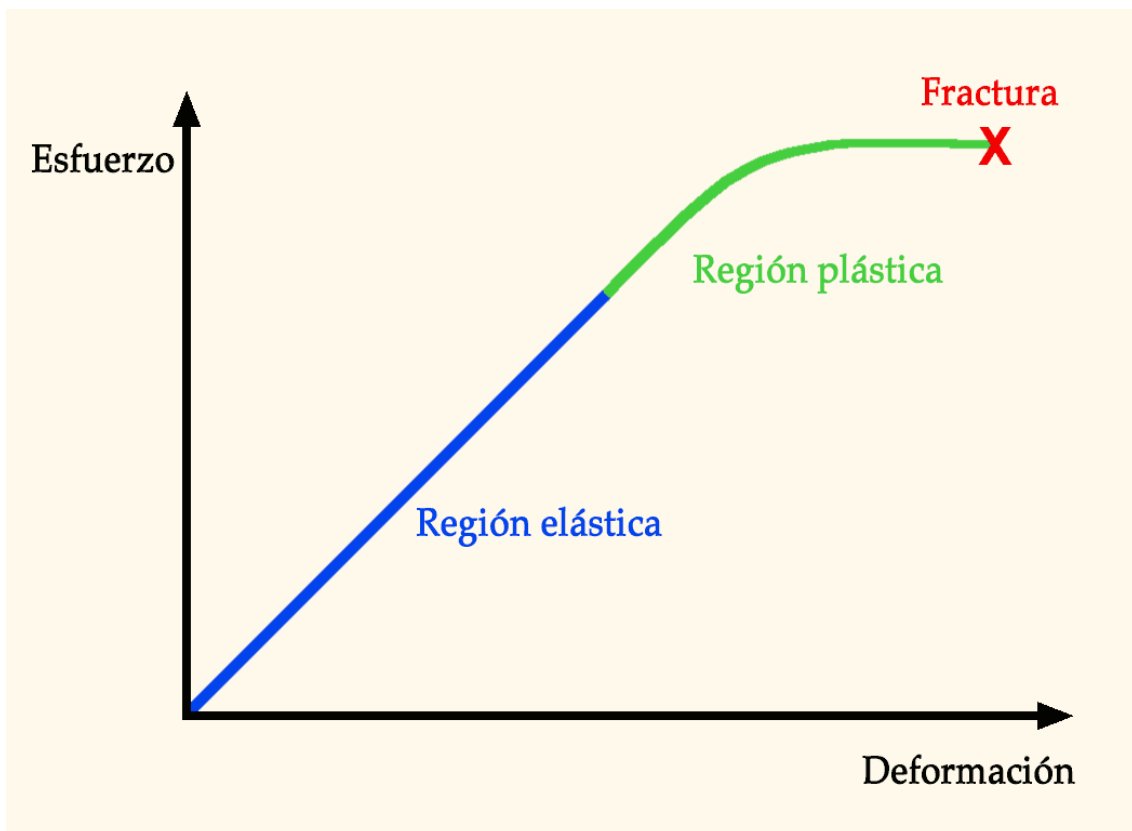


Figura 11. Esquema representativo del Módulo de Young

- Resistencia a la tracción

Esta es la tensión máxima alcanzada en la curva de esfuerzo- deformación.

Para poder determinarla se traza una línea horizontal sobre el punto máximo de

la curva. También es llamada tensión a la carga máxima. En su caso también puede llamarse tensión de fractura o esfuerzo de ruptura [22, 23].

Difracción de Rayos X

Este método es de gran importancia para el estudio de muestras cristalinas, ya que proporciona información, tanto en el contenido de cristales como de detalles acerca del tamaño y forma de los mismos.

Un tubo emisor de rayos X es básicamente un tubo largo en vacío, el cual contiene un cátodo calentado (emisor de electrones) y un ánodo o blanco. Dicho tubo es una unidad sellada de alto vacío, que usualmente tiene un blanco de cobre o de molibdeno, aunque pueden ser usados blancos de cromo, hierro, plata y tungsteno para objetivos específicos.

Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados por un campo de alto voltaje entre el blanco y el cátodo. Al impacto con la muestra, los electrones transfieren su energía cinética a los átomos del material del que está hecho el blanco o ánodo. Parte de esa energía cinética es emitida en un espectro continuo de rayos X que cubren un amplio intervalo de longitudes de onda.

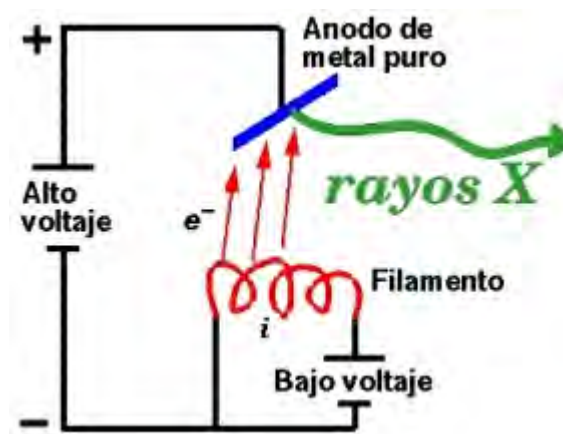


Figura 12. Esquema del tubo emisor de Rayos X

El fundamento de esta técnica se basa en que, cuando una muestra de material cristalino es irradiada con un haz de rayos X, el arreglo tridimensional cristalino dispersa la radiación electromagnética, de tal manera que las ondas dispersadas se refuerzan en ciertas direcciones mientras que en otras ocurren interferencias destructivas. Las direcciones en las que se refuerzan las ondas son características de la orientación del cristal y de las distancias interatómicas dentro de los cristales.

El fenómeno de dispersión se rige por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Donde:

n= entero que denota el orden de difracción

λ = longitud de onda de la radiación

θ = ángulo de incidencia y reflexión

d= espaciamiento entre planos de átomos que provocan la reflexión [24].

Si sólo se desea la identificación de la muestra, su patrón de difracción es comparado con diagramas de sustancias conocidas hasta que se encuentre su igual. Así, para conocer si un material presenta cristalinidad, se buscan los picos de difracción que se pueden observar en el difractograma.

Al analizar cristales, la radiación monocromática de rayos X es obtenida al reflejar estos rayos en los planos del cristal. La relación entre la longitud de onda, el ángulo de difracción y la distancia entre cada plano atómico de la red cristalina está dada por la ley de Bragg, mencionada anteriormente.

La difracción de rayos X provee un método rápido y preciso para identificar las fases cristalinas en un material [25].

Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, cae dentro de la amplia gama de técnicas dentro del análisis térmico, donde se evalúa un parámetro físico determinado en función de la temperatura.

En el caso de DSC, la técnica consiste en suministrar calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia (material térmicamente inerte). En este caso se monitorea la cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura. Esta técnica se desarrolló a partir de 1963 y se ha convertido en una herramienta muy útil para el análisis cuantitativo de los polímeros.

Hay que recalcar que, en el DSC, la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es proporcional a las características intrínsecas de la misma, como puede ser la capacidad calorífica, y a los cambios que ocurran en ellas durante la variación de la temperatura. La diferencia entre este consumo de energía y el de la referencia es lo que se monitorea [24].

Una celda típica de DSC usa un disco de una aleación cobre- níquel (constantán) como el medio principal para transmitir calor a la muestra y al bloque de referencia y además como un elemento de la conexión termoeléctrica que mide la temperatura. La muestra y la referencia son colocadas en platos separados que se posicionan en las platinas de calentamiento. El calor es transferido a la muestra y a la referencia por este

disco. El flujo de calor diferencial a la muestra y a la referencia es monitoreado por los termopares de chromel (aleación 90% níquel, 10% cromo) y de constantán (aleación 55% cobre, 45% níquel).

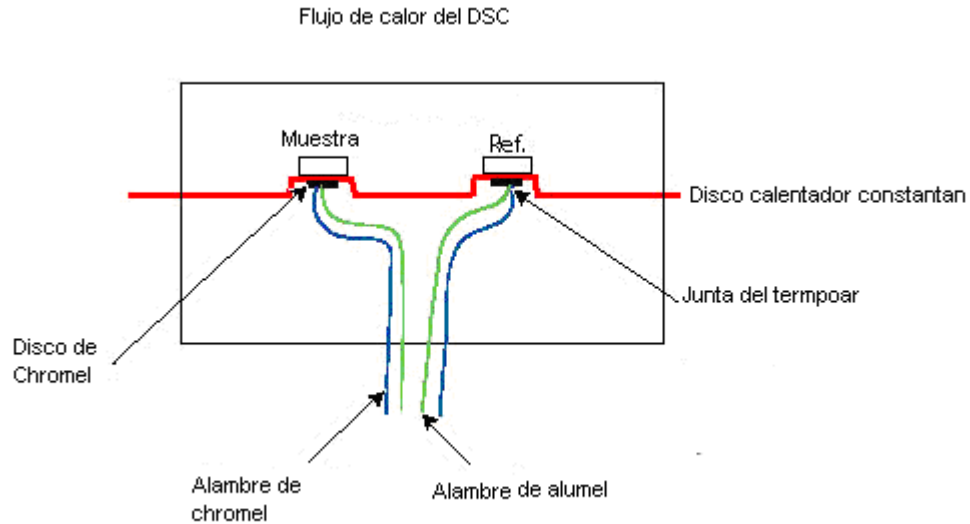


Figura 13. Esquema de celda de DSC

Debido a la forma en que se suministra y mide la cantidad de calor a la muestra y a la referencia se pueden obtener resultados cuantitativos.

En general, cada sustancia da una curva en el termograma del DSC, donde el número, forma y posición de los varios cambios endo y exotérmicos sirven para la identificación de la sustancia. Cuando un cambio endotérmico ocurre, la temperatura de la muestra es menor que la temperatura de la referencia por el calor en la muestra. El punto inicial para un cambio de fase o reacción química es el punto en el que la curva se desvía de la línea base. Cuando la transición se ha completado, la difusión térmica regresa la muestra al estado de equilibrio rápidamente.

Algunos ejemplos de las aplicaciones típicas en polímeros se muestra tanto en:

- Transiciones físicas: como transición vítrea, la cual es la temperatura donde un polímero cambia de un estado tipo vidrio a un estado de

material duro y resistente, cristalización, fusión, oxidación, descomposición, etc.

- Reacciones Químicas: Existen cambios químicos que se pueden monitorear con el DSC; entre ellos el proceso de termooxidación y reacciones de entrecruzamiento o polimerización, iniciados por diferentes agentes.

En el caso de un polímero semicristalino termoplástico hay dos mediciones muy importantes que se pueden obtener por el DSC, éstas son el punto de fusión y el porcentaje de cristalinidad en la muestra. Tanto el punto de fusión como el porcentaje de cristalinidad pueden ser obtenidos de un solo termograma de DSC. Suponiendo que encontramos en el termograma el punto donde se ha alcanzado por completo la fusión, y ya que sabemos que la calorimetría diferencial de barrido es directamente cuantitativa, el área del pico (del punto de fusión) es igual al calor de fusión (ΔH). El porcentaje de cristalinidad se determina asumiendo que el calor de fusión es proporcional al porcentaje de cristalinidad de la muestra. Por lo que si se tiene el porcentaje teórico del calor de fusión del polímero se puede obtener el porcentaje de cristalinidad [25].

Objetivos

- Estudiar la hidrólisis del policarbonato y su efecto en las propiedades mecánicas.
- Formular una mezcla policarbonato- elastómero termoplástico con propiedades mecánicas similares a las del policarbonato puro.
- Encontrar la formulación que permita evitar o retrasar la hidrólisis del policarbonato.

3. Desarrollo Experimental

Materias Primas

Las materias primas que se utilizaron en el estudio fueron policarbonato, el cual fue obtenido de la compañía Sam Yang con nombre de identificación Trirex 3022IR, y en el caso del elastómero, se usó Hytrel 8238 de la compañía DuPont. El policarbonato usado era de color transparente en forma de granulos y el elastómero era de un color crema, también en forma de granulos.

A continuación se presentan algunas de las más importantes características de los materiales utilizados.

Policarbonato

Dureza	120
Resistencia Tensil	66.7MPa
Módulo Flexural	2.06GPa
Volumen de resistividad	4E16 ohm-cm
Fuerza Dielectrica	30 kV/mm
Temperatura de Deflexión a 1.8MPa	134°C
Temperatura de Fusión	300°C
Temperatura de Transición vítrea	-----
Melt Flow	14

Tabla 1. Características del policarbonato utilizado

Elastómero Hytrel

Dureza	82D
Resistencia Tensil	36 MPa
Módulo Flexural	1116 MPa
Volumen de resistividad	1e16 ohm-cm
Fuerza Dielectrica	21 kV/mm
Temperatura de Deflexión a 1.8MPa	45°C
Temperatura de Fusión	221°C
Temperatura de Transición vítrea	50°C
Melt Flow index	12.5

Tabla 2. Características del Hytrel utilizado

Procesamiento

El policarbonato y el Hytrel se mezclaron en cuatro proporciones para su estudio; éstas fueron:

1. 100% Policarbonato 0% Elastómero
2. 80% Policarbonato 20% Elastómero
3. 75% Policarbonato 25% Elastómero
4. 70% Policarbonato 30% Elastómero

Las mezclas se extrudieron a dos temperaturas diferentes para hacer una comparación entre ellas; las temperaturas seleccionadas fueron 275°C y 295°C. Se prepararon 2 kg de cada mezcla para tener suficientes probetas para el envejecimiento en agua caliente. El policarbonato y el Hytrel se secaron en un horno por 3 horas a 120°C para eliminar la humedad y, posteriormente, los polímeros se mezclaron en gránulos y se extrudieron a 275°C. Las mezclas fueron extrudidas en un extrusor Haake Fisons Rheocord 90 doble husillo, con el siguiente perfil de temperatura: zona de alimentación a 255°C, zona de compresión a 265°C y zona de bombeo y dado: 275°C. Para la segunda temperatura de extrusión, éstas fueron las condiciones: zona de alimentación a 275°C, zona de compresión a 285°C y zona de bombeo y dado: 295°C. La velocidad de tornillo fue de 127 rpm. Acabado este proceso se procedió a volver a secar por 3 horas cada mezcla a 120°C para volver a eliminar la humedad para el paso posterior de inyección.

La inyección de los dos lotes se realizó en una inyectora DEMAC NC4 a temperaturas de 268°C, 278°C, 288°C y 288°C correspondientes a las resistencias asociadas a las cuatro zonas de calentamiento de la inyectora, con un tiempo de enfriamiento del molde de 20 segundos.

Se obtuvieron especímenes para pruebas de resistencia a la tracción por inyección acorde a la norma ASTM D-638 y especímenes para determinación de la temperatura de deflexión de 125mm de largo por 14 mm de ancho y 3.5mm de espesor.

Las muestras obtenidas por inyección se separaron en dos grupos (igual número de probetas en cada grupo): las muestras testigo y las muestras que serían sometidas a hidrólisis.

Hidrólisis

El envejecimiento por hidrólisis se llevó a cabo en un recipiente cerrado a una presión de 1.05 Kg/cm². Se efectuaron 18 ciclos de envejecimiento hidrolítico. Cada ciclo consistía de 12 horas sumergidas en agua a una temperatura de 80°C, seguida de 12 horas sumergidas en agua a una temperatura de 25°C.

Difracción de rayos X

Esta técnica de caracterización se llevó a cabo en un difractómetro de la marca Bruker AXS modelo D8 Advance con filamento de cobre, como el que se muestra en la figura 14. Las muestras para difracción fueron tomadas de los especímenes para pruebas térmicas. De estos especímenes se tomaron pedazos lisos por las dos caras de 1.5 cm por 1.2 cm. Las muestras seleccionadas para la difracción de rayos X fueron puestas en un portamuestras, justo al centro de éste y colocadas dentro del difractómetro. En el difractómetro incidió sobre las muestras un haz de rayos X monocromático para así obtener los patrones de difracción de cada una de las formulaciones.



Figura 14. Difractómetro Bruker AXS D8 Advance

Propiedades Térmicas

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizó en un analizador térmico marca TA Instruments modelo STD Q600 con una resolución de 0.001°C y una precisión de +/- 2%. Se calentó desde 25°C hasta 250°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Propiedades Mecánicas

Para esta prueba se utilizó una maquina de pruebas mecánicas universal marca Instron modelo 5500R. Las probetas fueron sujetadas por las dos mordazas de la maquina por sus extremos en forma vertical. La velocidad de

prueba fue 50m/min. Por cada mezcla se usaron 5 probetas para su caracterización.

Del ensayo se tomaron los valores de módulo elástico y tensión en la carga máxima, los cuales fueron calculados automáticamente con el software Serie IX de Instron.

En la figura 15 se presenta una maquina para pruebas mecánicas.



Figura 15. Maquina Instron

4. Resultados y Análisis

Aspecto Físico

Las probetas que se inyectaron bajo la norma ASTM-D638 tienen un aspecto transparente salvo las que solo contienen policarbonato. Estas probetas tienen un color blanco y son opacas, lo cual ha sido visto como característico del policarbonato cristalizado [26].

En la figura número 16 se puede apreciar una foto de una probeta de la mezcla que solo contenía policarbonato, extrudida a 275°C.



Figura 16. Mezcla PC100 extrudida a 275°C

En la figura número 17 se aprecia la formulación PC80 extrudida a 295°C. Como se aprecia en la figura, en las formulaciones que contenían Hytrel, las muestras presentaban un aspecto translucido de color amarillo.



Figura 17. Mezcla PC80 extrudida a 295°C

Previo al tratamiento hidrolítico, las probetas no presentaban defectos inusuales o señales particulares en su superficie o dentro de ellas, pero una vez tratadas con el agua a 80°C, se pudieron observar pequeñas manchas en forma de disco en el interior de las probetas.

En la figura 18 se presenta un acercamiento a una probeta de la mezcla PC70 extrudida a 295°C sin envejecimiento por hidrólisis. En la imagen se puede observar la transparencia de la muestra

En contra parte, en la figura 19 se presenta un acercamiento a una muestra de la mezcla PC70 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico. En este caso se pueden observar pequeñas manchas brillosas en forma de disco en la muestra. Dichas manchas frente a la luz se observan como puntos negros.



Figura 18. Muestra de PC70 extrudida a 295°C previo tratamiento hidrolítico



Figura 19. Muestra de PC70 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico

Estas manchas en las muestras han sido previamente reportadas y fueron consideradas microfisuras. Estas microfisuras se presentan una vez que las muestras han sido sacadas del tratamiento con agua [8].

Una vez que sucede esto, la muestra está sobresaturada de agua y empieza una difusión de ésta hacia fuera de las probetas de las mezclas.

El agua atrapada ocasiona que se acumule una presión interna, y se comienzan a formar pequeños discos que contienen agua, la cual se esparcirá por la matriz y se expulsará al ambiente circundante [8].

Las microfisuras presentan variación de tamaño desde un diámetro de 0.1mm hasta 1.2 mm. Además, la cantidad de microfisuras es mayor en las mezclas con más porcentaje de Hytrel en la formulación. Cabe decir que estas microfisuras en forma de disco no se presentan en la superficie.

Pruebas mecánicas

- Pruebas mecánicas realizadas previo tratamiento hidrolítico

Los valores obtenidos tanto para el módulo elástico como para la resistencia a la tensión de las mezclas a diferentes temperaturas de extrusión previa hidrólisis se muestran en la tabla número 3.

	275 °C		295 °C	
Porcentaje Polycarbonato	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
100	1242.9	66.8	1230.4	66.1
80	1334.6	74.1	1341	74.3
75	1328.9	74.9	1342.9	75.2
70	1316.7	74.7	1324.9	74.1

Tabla 3. Propiedades mecánicas medidas previo al tratamiento hidrolítico

En la tabla se puede ver que los valores más bajos para el módulo elástico se dan en la formulación que no contiene Hytrel, mientras que las mezclas de PC80 y PC75 son las que alcanzan el valor más alto en módulo elástico.

Se puede apreciar que las mezclas extrudidas a 295°C presentan valores de módulo elástico mayores que las mezclas extrudidas a 275°C. Así, en el caso de las mezclas PC70, la diferencia es de 8 MPa en el caso de las muestras extrudidas a 275°C, mientras que para las mezclas PC70 extrudidas a 295°C llega a ser de 18MPa, esto puede ser debido a una mejor inyección a la temperatura de 275°C.

En el caso de los valores obtenidos para la extrusión a 275°C, hay un incremento máximo del 7.37% en el módulo (en la mezcla PC80) con respecto

al módulo del policarbonato puro. En las muestras extrudidas a 295°C el incremento máximo en el módulo se da en la mezcla PC75 y es de 9.14% con respecto a las muestras de policarbonato puro extrudido. Esto indica que las mezclas del policarbonato y el Hytrel tienen mejores valores de módulo elástico que aquellos que se presentan en el policarbonato puro, lo que es una característica deseable cuando se formulan mezclas.

Tanto para las mezclas extrudidas a 275°C, como para las extrudidas a 295°C, los incrementos más bajos se dan en la mezcla PC70 siendo éstos de 5.93% en el caso de la extrusión a 275°C y de 7.67% en la extrusión a 295°C, en comparación con la mezcla PC100 para cada temperatura de extrusión.

En el caso de la resistencia a la tensión, de igual forma que con el módulo, se puede observar que la formulación con policarbonato puro es la que obtiene valores más bajos. Para las dos temperaturas de extrusión el punto máximo de la resistencia a la tensión en el punto de ruptura se obtiene en la mezcla PC75. Para la temperatura de extrusión de 275°C, el porcentaje de aumento es de 12.27%, mientras que para la temperatura de 295°C es de 13.73%, en comparación con los valores del policarbonato puro.

En este caso, los incrementos más bajos en la resistencia a la tensión para las mezclas que contienen elastómero, a la temperatura de extrusión de 275°C se dan en la mezcla PC80. El porcentaje de incremento es de 10.97%. En el caso de la temperatura de extrusión de 295°C, el porcentaje más bajo se da en la mezcla PC70 con 12.09%.

Se puede observar que las mezclas de policarbonato con el elastómero tienen mejores propiedades mecánicas que aquellas donde el policarbonato está puro, ya que en este caso los dos componentes aportan sus buenas

propiedades mecánicas, y debido a los resultados, suponemos existe una buena miscibilidad.

Además, puede observarse que, en las dos propiedades a considerar (módulo elástico y tensión en la carga máxima), las dos temperaturas muestran resultados con tendencias muy parecidas, observándose así que en este punto las diferencias no son significativas.

- Pruebas mecánicas después del tratamiento hidrolítico

Los valores obtenidos para el módulo elástico y la resistencia a la tensión después de los 18 ciclos de tratamiento hidrolítico, se presentan en la tabla número 4.

	275 °C		295 °C	
Porcentaje Polycarbonato	Módulo Elástico (MPa)	Tensión en la carga máxima (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Tensión en la carga máxima (MPa)
100	1274.2	65.7	1295.5	71.4
80	1426.5	68.7	1435	33.9
75	1396.6	28.7	1396.6	14.5
70	1384.9	41.7	1373.6	26.8

Tabla 4. Propiedades mecánicas medidas después del tratamiento hidrolítico

En el caso del módulo elástico, existe una tendencia marcada en las dos temperaturas de extrusión, la cual muestra que las mezclas presentan un mayor valor del módulo de Young que el polycarbonato puro, y alcanzan su punto máximo en la mezcla PC80.

En el caso de tensión en la carga máxima, las tendencias de las dos temperaturas discrepan, ya que en el caso de la temperatura de extrusión de

275°C, el máximo se da en la mezcla PC80 y el mínimo en la formulación PC75. En este caso, las mezclas PC75 y PC 70 muestran valores menores al del policarbonato solo.

Para la temperatura de extrusión de 295°C, el máximo se da en el policarbonato puro, y el mínimo se vuelve a dar en la mezcla PC70. Ninguna de las tres mezclas tiene valores superiores al policarbonato puro. Se propone que estos comportamientos son debidos a una cristalización durante el proceso hidrolítico, el cual se aborda de mejor manera en el apartado de resultados de difracción de rayos X.

- Comparación entre resultados antes y después del tratamiento hidrolítico

Con los resultados de las pruebas mecánicas antes y después del tratamiento hidrolítico, podemos observar el comportamiento del policarbonato puro y de las mezclas.

En cuanto al módulo elástico, los valores antes y después del tratamiento se presentan en la tabla número 5.

	275 °C		295 °C	
Porcentaje Polycarbonato	Modulo Elástico antes (MPa)	Módulo Elástico después (MPa)	Modulo Elástico antes (MPa)	Módulo Elástico después (MPa)
100	1242.9	1274.2	1230.4	1295.5
80	1334.6	1426.5	1341	1435
75	1328.9	1396.6	1342.9	1396.6
70	1316.7	1384.9	1324.9	1373.6

Tabla 5. Módulo Elástico antes y después del tratamiento hidrolítico

Se puede apreciar que, para todos los casos, llámense policarbonato puro, o formulaciones a diferentes porcentajes, el módulo elástico sufre un ligero incremento después del tratamiento hidrolítico. Esto puede ser debido a que haya ocurrido una cristalización mientras la degradación hidrolítica ocurría, lo que provocaría que las mezclas se volvieran más rígidas, de ahí que el módulo de Young se incrementara en todos los casos.

Los incrementos en el módulo en porcentaje se presentan en la figura número 20, los cuales oscilan entre 2% y 7%.

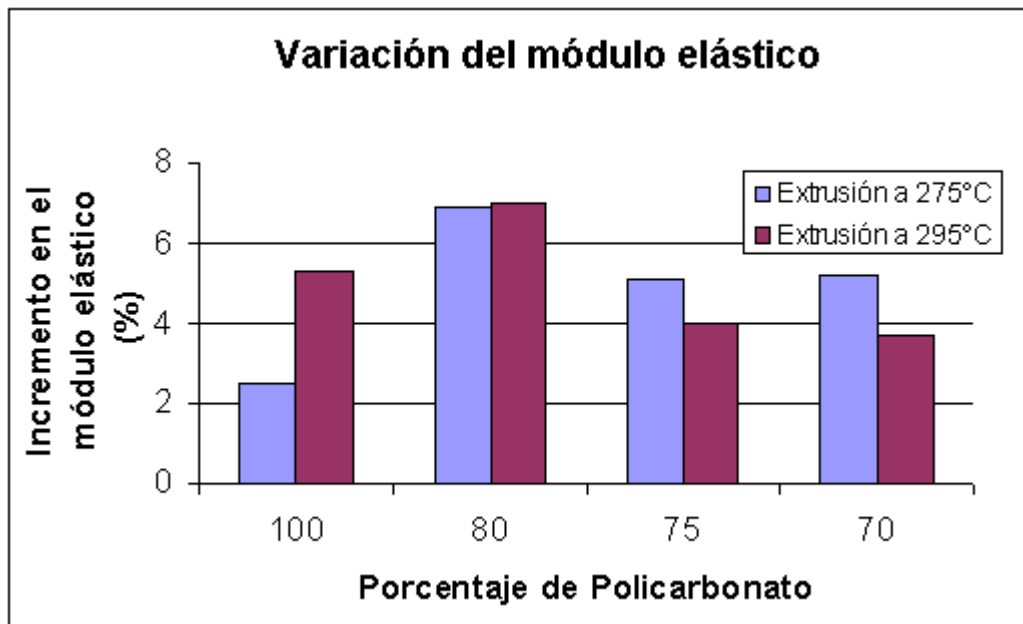


Figura 20. Variación en el módulo elástico

De acuerdo a estos valores, la formulación con un mayor incremento en el módulo de Young para las dos temperaturas es la mezcla con 80% de policarbonato. De igual forma, el menor incremento en el módulo de Young se da en la temperatura de extrusión de 275°C en el policarbonato puro, mientras que para la temperatura de 295°C es la mezcla con 70% de policarbonato y 30% de Hytrel la que tiene un menor incremento. Estos incrementos, suponemos, son debidos a la cristalización durante el tratamiento hidrolítico.

En el caso de la tensión en la carga máxima, ésta sufre un decremento casi en todos los casos. Los valores para esta propiedad antes y después del tratamiento hidrolítico se muestran en la tabla número 6.

	275 °C		295 °C	
Porcentaje de policarbonato	Resistencia a la tensión (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
100	66.8	65.7	66.1	71.4
80	74	68.7	74.3	33.9
75	74.9	28.7	75.2	14.5
70	74.7	41.7	74.1	26.8

Tabla 6. Resistencia a la tensión antes y después del tratamiento hidrolítico

En este caso hubo un decremento de la resistencia a la tensión después de los ciclos de hidrólisis para todas las muestras, salvo para el policarbonato puro extrudido a 295°C.

En cuanto a las demás mezclas, éstas sufrieron diferentes decrementos en la tensión a la carga máxima, lo cual puede ser atribuido a una degradación que puede ser observada a simple vista en las muestras como pequeñas microfracturas en forma de disco, que se presentan en las fotografías en el apartado de aspecto físico en la página 39. Aunado a esta degradación, está la continua cristalización durante el tratamiento hidrolítico, que causaría una mayor rigidez y su consecuente fragilidad al aplicársele una fuerza.

Los porcentajes de variación de la resistencia a la tensión se presentan en la figura número 21.

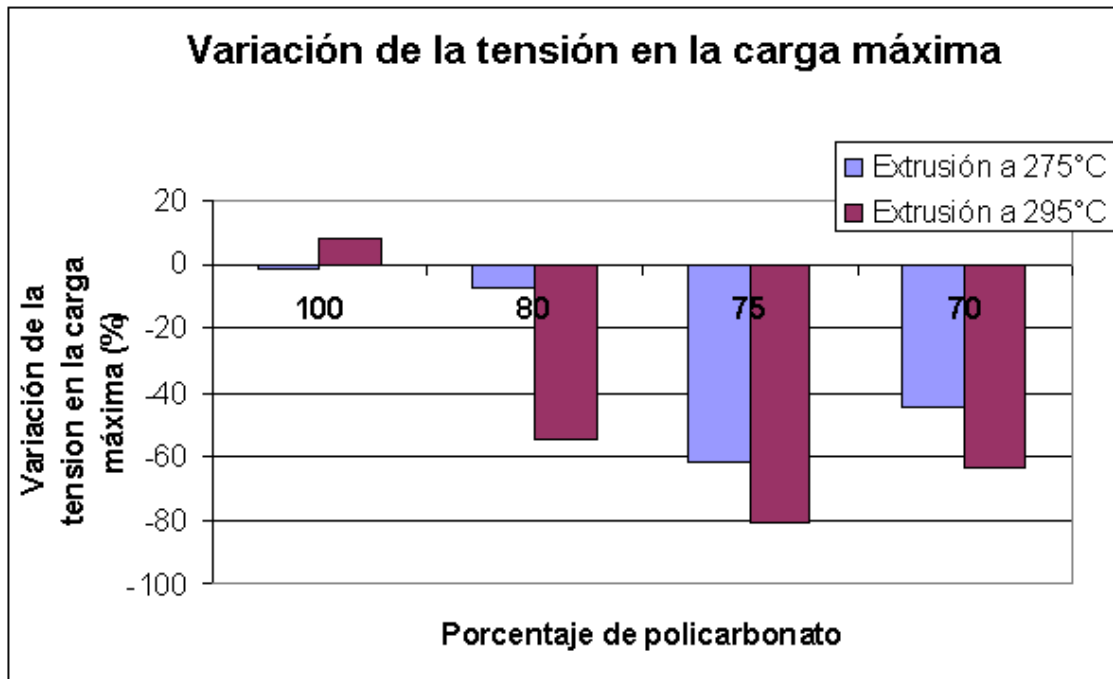


Figura 21. Variación de la resistencia a la tensión

En el gráfico se observa que para la temperatura de 295°C las 3 mezclas presentan un decremento mayor al 40% con respecto a las muestras examinadas antes del tratamiento.

En el caso de las mezclas extrudidas a 275°C, las mezclas con 75% y 70% de policarbonato muestran un decremento mayor al 40% en la tensión en la carga máxima, mientras que para la mezcla con 80% de policarbonato y la muestra con 100% de policarbonato el decremento es menor al 8%.

De igual forma estos decrementos, creemos, son debidos a la cristalización de las mezclas durante el proceso de hidrólisis, el cual se aborda en el siguiente apartado.

Difracción de Rayos X

En las figuras 22 y 23 se observan los difractogramas del policarbonato puro y del elastómero termoplástico Hytrel, respectivamente.

En el difractograma hecho a la muestra de policarbonato puro, se observan 2 picos característicos del policarbonato cristalino. Estos se encuentran en 18° y 43° de 2θ [2]. Es decir, que el policarbonato puro sufrió una cristalización. Esto pudo deberse a que, durante la inyección de las muestras, el enfriamiento del polímero en el molde haya sido tan lento, que haya dado el tiempo suficiente para un arreglo de las moléculas del plástico, y así llegar a lograr un arreglo semi cristalino en el policarbonato, que normalmente presenta una estructura amorfa.

En el caso del Hytrel, en el difractograma se llegan a observar picos en 17.28° , 21.22° y 24.06° lo cual concuerda con los reportado en la literatura [27].

Era de esperarse encontrar una estructura parcialmente cristalina en el material, ya que éste, como se ha explicado anteriormente, es un copolímero de bloque que tiene una parte cristalina y otra parte amorfa.

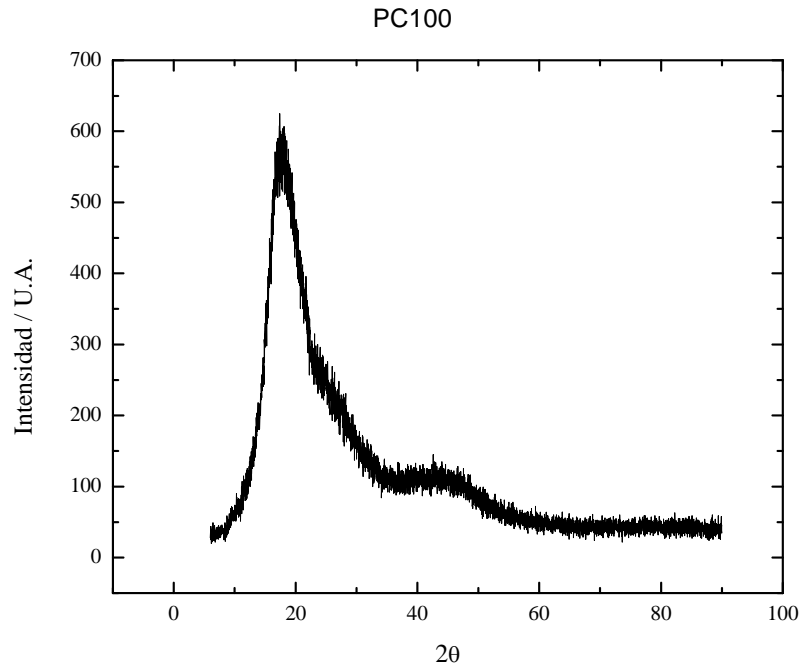


Figura 22. Difractograma del policarbonato puro extrudido a 275°C

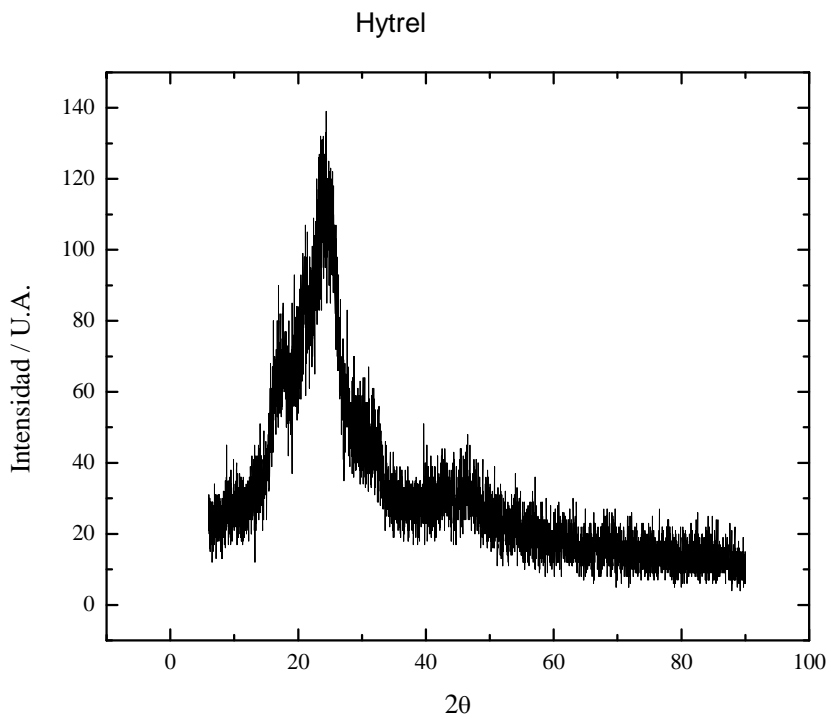


Figura 23. Difractograma del Hytrel

En la figura 24 se presenta el difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 275°C. Se observa un patrón muy similar al obtenido en el difractograma del policarbonato puro.

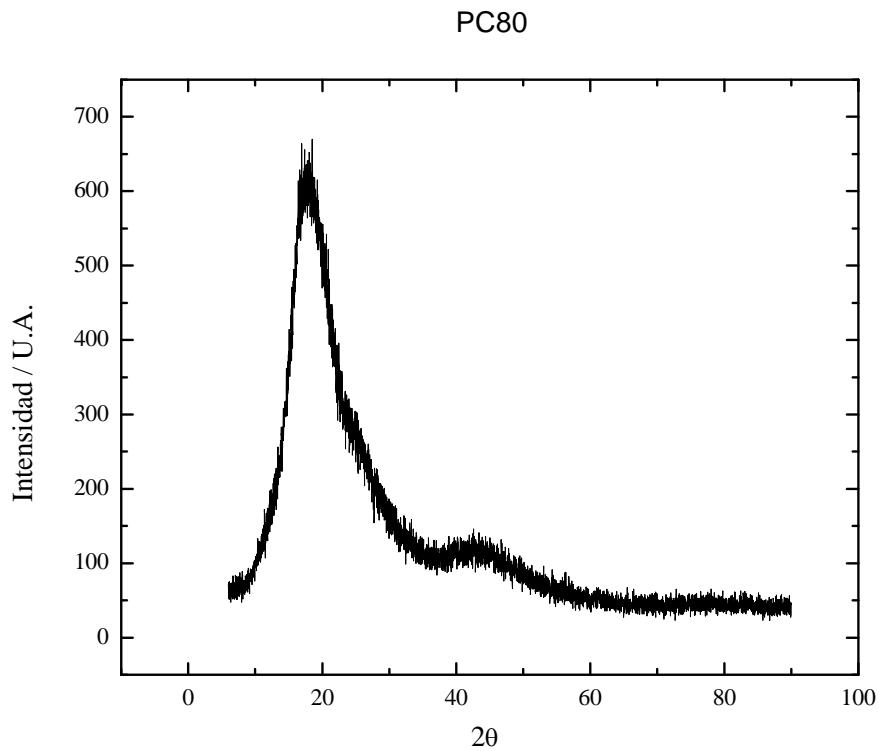


Figura 24. Difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 275°C

La figura 25 muestra una comparación de los dos difractogramas obtenidos (el policarbonato puro y la formulación PC80 extrudidos a 275°C). En éste se alcanza a observar que casi en la totalidad del patrón se sobreponen, pero en el difractograma de la mezcla, entre los 20 y 30 grados, hay un pequeño aumento en la intensidad de la gráfica, que creemos puede ser aportación de la parte cristalina del Hytrel.

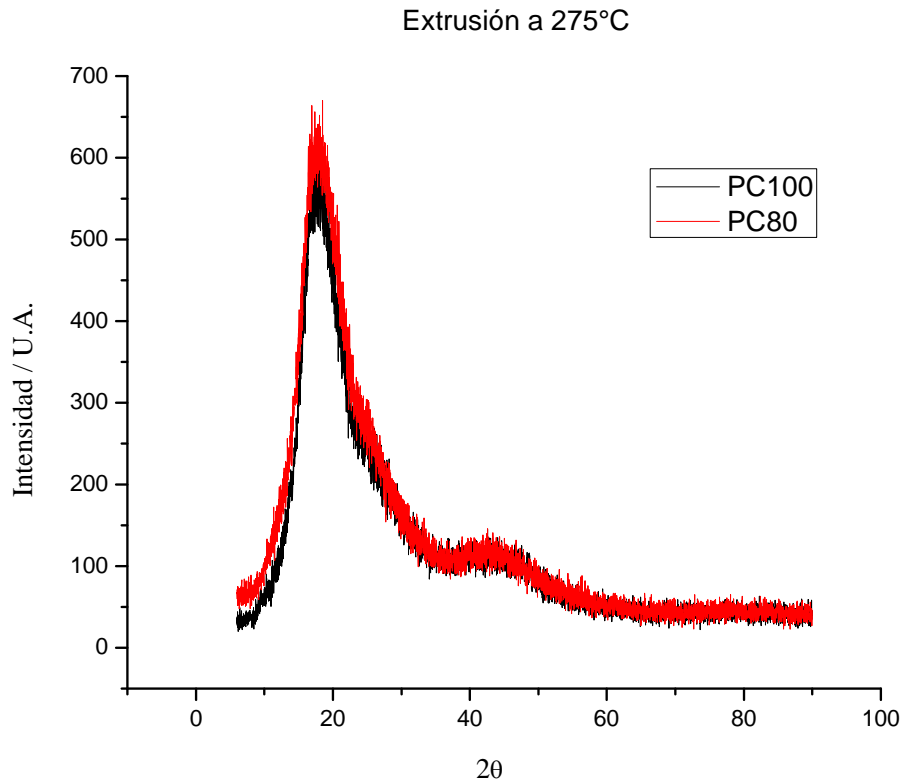


Figura 25. Comparación de PC100 y PC80

Para hacer una comparación de los difractogramas de las mezclas con el policarbonato puro y el Hytrel se decidió hacer un aumento de los difractogramas en las señales que aparecen dentro de los 8 y 32 grados..

La figura 26 muestra los difractogramas de las formulaciones y el policarbonato puro extrudido a 275°C, junto con el difractograma obtenido del Hytrel.

En la figura se puede observar que entre los 20 y 24 grados las señales de las formulaciones se separan de la señal de difracción del policarbonato solo. Se observa además que la muestra con más porcentaje de Hytrel es la que mas se aleja de aquella que solo contiene policarbonato.

Esta separación se propone que puede ser provocada por la adición del Hytrel a las mezclas, ya que esta sustancia presenta su pico máximo alrededor de los 24 grados. De igual forma se propone que las demás señales obtenidas de la

difracción del Hytrel no se alcanzan a percibir en los difractogramas de las mezclas, porque la señal del policarbonato puro es la predominante ya que éste es el componente mayoritario de las formulaciones.

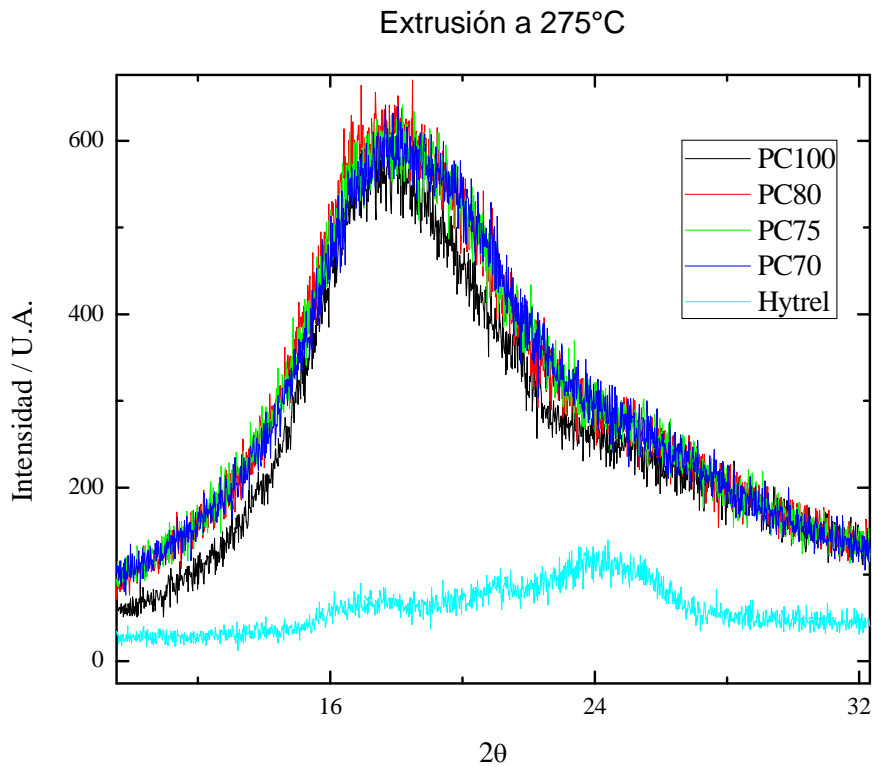


Figura 26. Comparación de las mezclas extrudidas a 275°C y Hytrel

De igual forma, en la figura número 27 se presenta la comparación de las distintas formulaciones y el policarbonato puro, además del Hytrel, pero ahora las mezclas extrudidas a 295°C.

En esta figura es más marcada la separación entre las señales del policarbonato puro y de cada una de las mezclas. Además, se observa que el centro de la señal más intensa (es decir aquella identificada alrededor de los 18 grados) se desplaza hacia la derecha al ser agregado más porcentaje de Hytrel

(se desplaza 0.3 grados por cada aumento en porcentaje de Hytrel, salvo PC75 y PC70 que tienen el mismo valor de 2θ). Esto indica, por la Ley de Bragg, que los espacios interplanares de las mezclas se van haciendo más compactos, es decir que los planos paralelos y adyacentes de átomos se están acercando unos a otros [24].

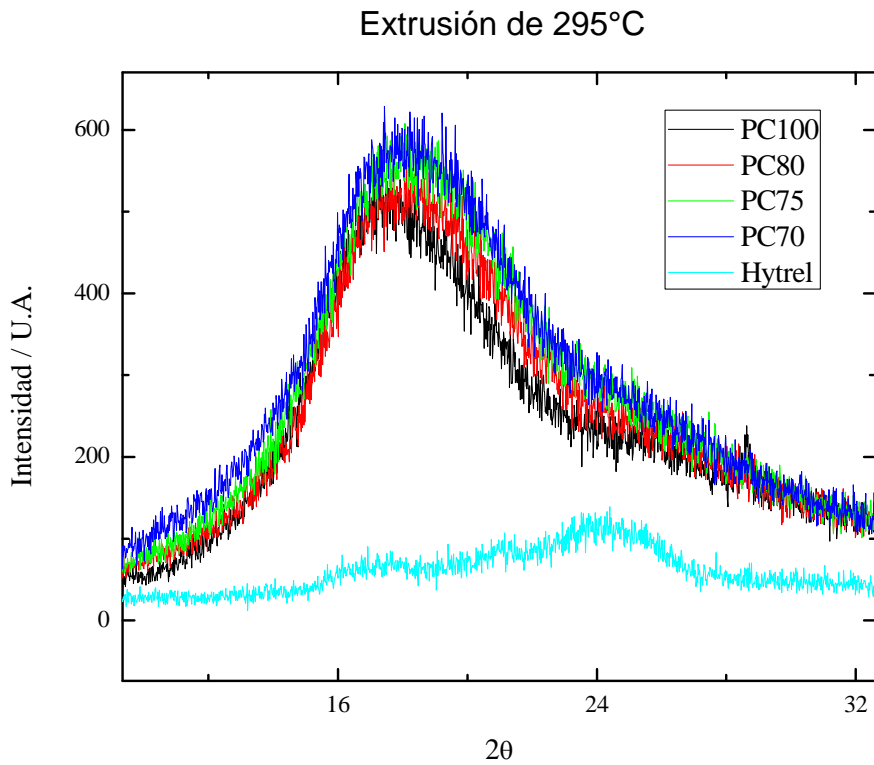


Figura 27. Comparación de las mezclas extrudidas a 295°C y Hytrel

Los difractogramas del resto de las muestras se pueden encontrar en el apéndice anexo.

Se pudo comprobar que existe cristalinidad en las mezclas del policarbonato y el Hytrel mediante el uso de la difracción de rayos X. También se observó que la muestra de policarbonato puro inyectada, también cristalizó en el molde, debido al tiempo de enfriamiento.

Una vez terminado el tratamiento hidrolítico de las muestras se hizo difracción de rayos X.

La figura 28 muestra la comparación de los difractogramas del policarbonato puro extrudido a 275°C antes y después del tratamiento hidrolítico. Se puede ver que los difratogramas son muy similares, aunque tienen una diferencia en la anchura de sus picos. La anchura de los picos está relacionada por la Ley de Bragg con la cristalinidad. Así pues, un pico más delgado indica mayor cristalinidad que un pico mas ancho [28, 29].

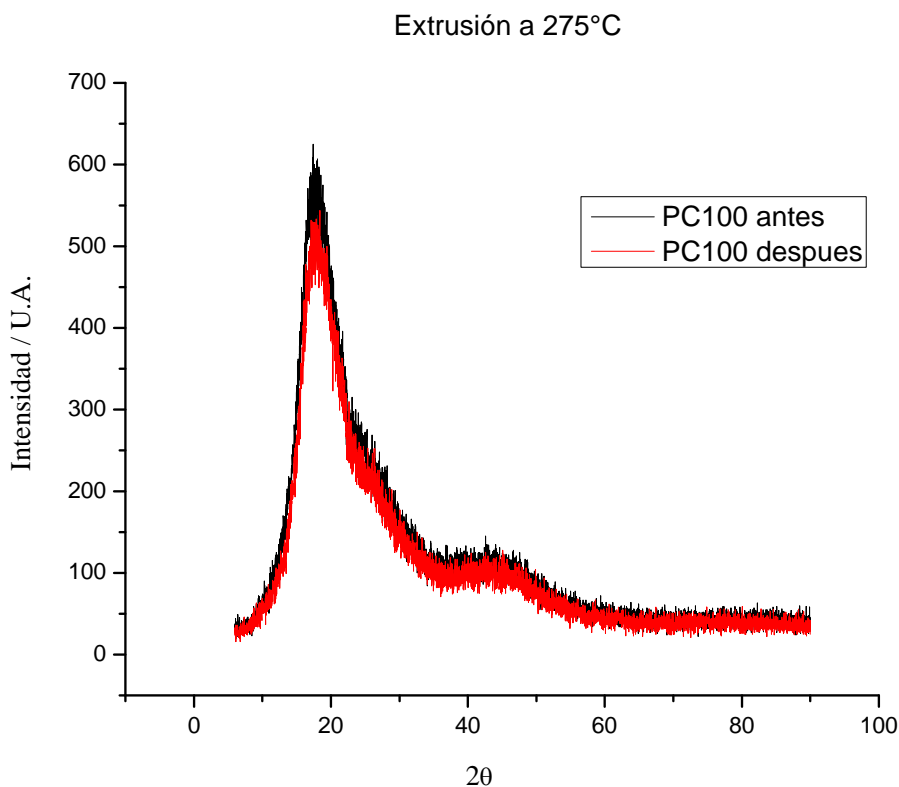


Figura 28. Comparación de las mezclas PC100 antes y después del tratamiento hidrolítico

En la tabla número 7 se presentan los anchos del pico para las mezclas extrudidas a 275°C, que está aproximadamente en los 18 grados,

Los resultados muestran que, para la mezcla de policarbonato puro, no hay un cambio considerable en la cristalinidad, mientras que en las mezclas aumenta. Esto se ve reflejado en la disminución en anchura de los picos de las muestras que conllevaron el tratamiento hidrolítico con respecto a las que no fueron expuestas al tratamiento.

La tendencia que se observa es que, al ir aumentando la cantidad de Hytrel en la muestra, la cristalinidad aumenta, lo que puede ser provocado por la mayor cantidad de cristales en el Hytrel que actúan como centros de nucleación.

Mezcla	Ancho antes del tratamiento hidrolítico	Ancho después del tratamiento hidrolítico	Diferencia
PC100	4.578	4.595	-0.017
PC80	4.629	4.543	0.086
PC75	4.72	4.575	0.145
PC70	4.673	4.073	0.6

Tabla 7. Anchos de los picos de las muestras extrudidas a 275°C

En la tabla 8 se muestran los anchos del pico localizado en lo 18 grados para las formulaciones extrudidas a 295°C.

En este caso, el policarbonato puro sí presenta una disminución de anchura, mientras que la mezcla PC80 no muestra cambio considerable.

Mezcla	Ancho antes del tratamiento hidrolítico	Ancho después del tratamiento hidrolítico	Diferencia
PC100	4.612	4.43	0.182
PC80	4.596	4.6	-0.004
PC75	4.654	4.545	0.109
PC70	4.702	4.217	0.485

Tabla 8. Anchos de los picos de las muestras extrudidas a 295°C

Los difractogramas correspondientes a las mezclas después del tratamiento hidrolítico se encuentran en el apéndice de este trabajo.

Con estos resultados podemos decir que las mezclas antes del tratamiento hidrolítico presentan cierta cristalinidad que puede ser vista en los difractogramas correspondientes. Después del tratamiento hidrolítico y, al percatarnos del aumento en el módulo elástico, se supuso un aumento de cristalinidad de las muestras durante el tratamiento con agua caliente, lo cual pudo haber provocado el aumento del módulo elástico y la caída de la tensión al punto máximo en las muestras.

Propiedades Térmicas

En la figura 29 se muestra el termograma de calorimetría diferencial de barrido del Hytrel puro directo del proveedor.

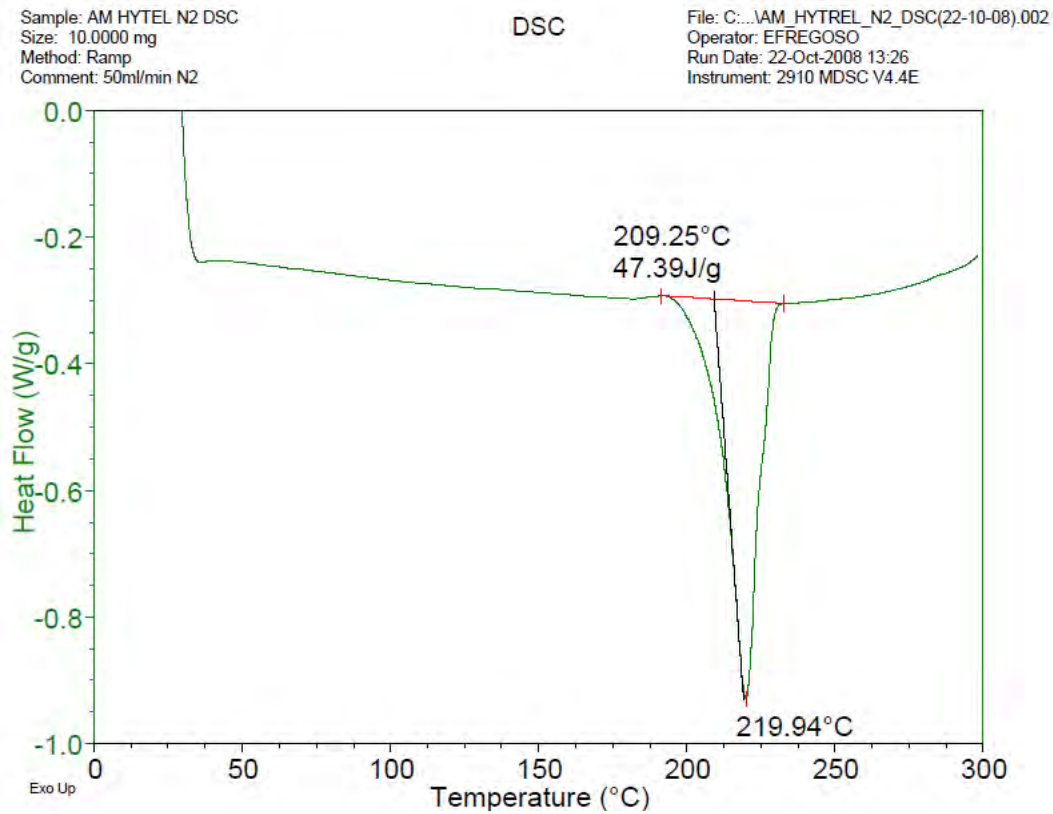


Figura 29. Termograma de DSC de Hytrel

Se aprecia una temperatura de fusión de 219.94°C. No se llega a observar la temperatura de transición vítrea, pero eso es un comportamiento normal en muchos elastómeros termoplásticos [5, 30, 31].

En la figura 30 se presenta el termograma de calorimetría diferencial de barrido de la muestra de policarbonato puro extrudida a 275°C y que no fue sujeta a envejecimiento hidrolítico.

Sample: AMJLC A1 N2 DSC
Size: 7.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\275.txt
Operator: EFREGOSO
Run Date: 24-Nov-2009 18:25
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

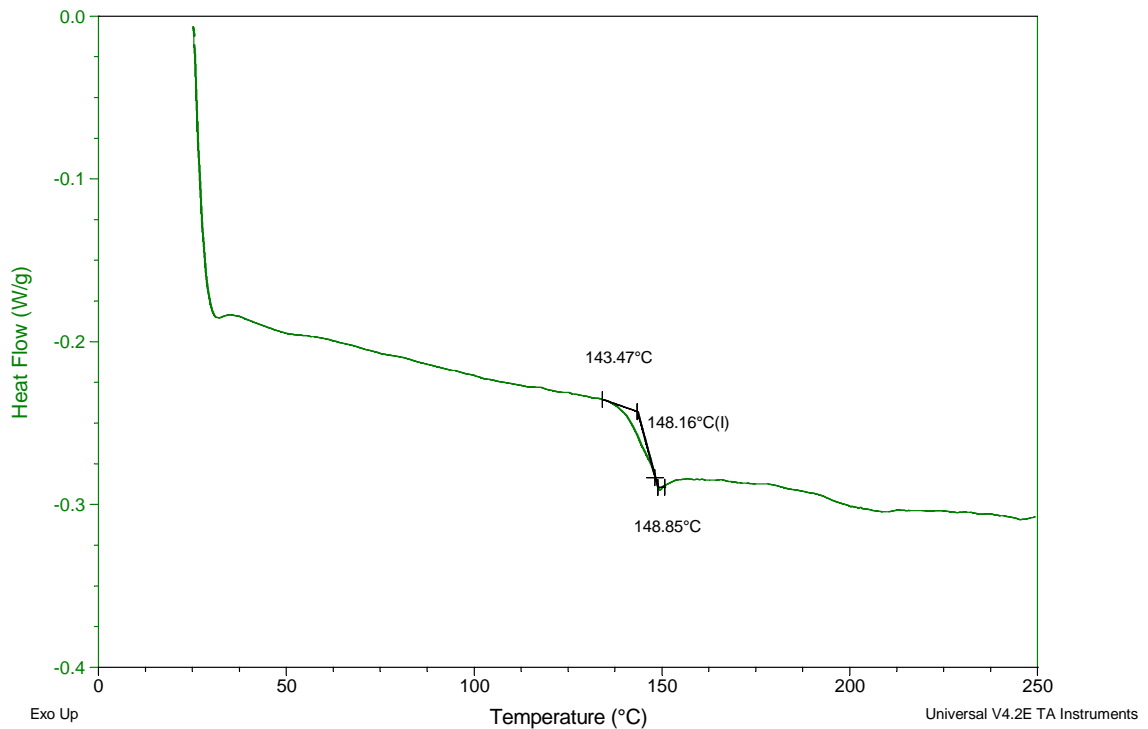


Figura 30. Termograma de DSC de PC100 extrudida a 275°C

En este termograma se aprecia únicamente la temperatura de transición vítrea del policarbonato, la cual tiene un valor de 148.16°C. Esto concuerda con el valor reportado en la literatura que es de 150°C [9,14].

En las figura 31 se muestra el termograma para las muestra PC80,extrudida a 275°C. Donde se advierten las temperaturas de cristalización (T_c), fusión (T_f) y de transición vítrea (T_g). Los termogramas para las muestras PC75 y PC70 se encuentran en el apéndice.

Sample: AMJLC A3 N2 DSC
 Size: 10.6000 mg
 Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\AMJLC_A3_N2_DSC(20-11-09).001
 Operator: E. FREGOSO
 Run Date: 20-Nov-2009 11:43
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E

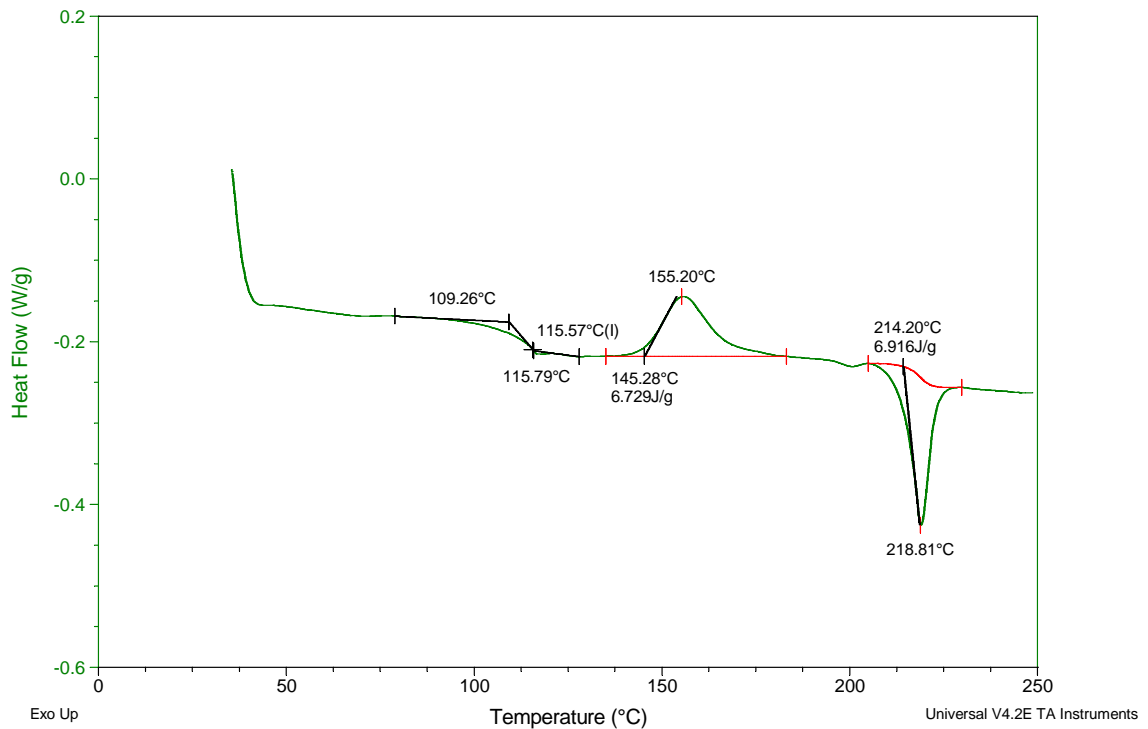


Figura 31. Termograma de DSC de PC80 extrudida a 275°C

En la tabla 9 se muestran los valores de temperatura de fusión, cristalización y transición vítrea de las formulaciones PC80, PC75 y PC70 extrudidas a 275°C.

Mezcla extrudida a 275°C	T _c (°C)	T _f (°C)	T _g (°C)
PC80	155.2	218.81	115.57
PC75	144.24	219.3	101.27
PC70	134.23	219.23	95.05

Tabla 9. Resultados de propiedades térmicas de las mezclas extrudidas a 275°C

En la tabla se puede apreciar que la temperatura de cristalización sufre un disminución de aproximadamente 10°C cada vez que hay un aumento de 5% en peso de Hytrel en la mezcla.

En cuanto a la temperatura de fusión, ésta es prácticamente la misma en todas las mezclas, todas son cercanas a los 219°C.

Por lo que respecta a la T_g , en el termograma de todas las mezclas se aprecia solo una temperatura de transición vítrea, que, como se mencionó en los antecedentes, muestra que existe una alta miscibilidad entre los dos componentes de las formulaciones. De igual forma se observa que la temperatura de transición vítrea de la mezcla decae al ser añadido más porcentaje en peso de Hytrel, lo cual era de esperarse por la baja temperatura de transición vítrea (T_g) del Hytrel.

Si se revisan los valores de T_c y de T_g , se encuentra que sus decrementos son casi paralelos, lo que indica que la temperatura de cristalización está directamente relacionada con la temperatura de transición vítrea. Entre más baja sea la T_g , mayor la movilidad de las moléculas de la mezcla [32] y su capacidad de reorganizarse.

En la tabla 10 se muestran los valores de entalpía de fusión (ΔH_f), entalpía de cristalización (ΔH_c) y su diferencia ($\Delta H_f - \Delta H_c$).

Mezcla extrudida a 275°C	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_f - \Delta H_c$ (J/g)
PC80	6.916	6.729	0.187
PC75	10.18	9.2	0.98
PC70	13.1	10.14	2.96

Tabla 10. Resultados de entalpías de fusión y de cristalización

Se aprecia en la tabla una mayor diferencia entre las entalpías de fusión y cristalización a medida en que se aumenta la cantidad de Hytrel en las mezclas.

Aunque se tienen estos datos no se puede obtener el porcentaje de cristalinidad en las muestras debido a que no se cuenta con el valor de la entalpía de fusión para la mezcla 100% cristalina en cada formulación.

En la figura número 32 se tiene el termograma del policarbonato puro extrudido a 295°C.

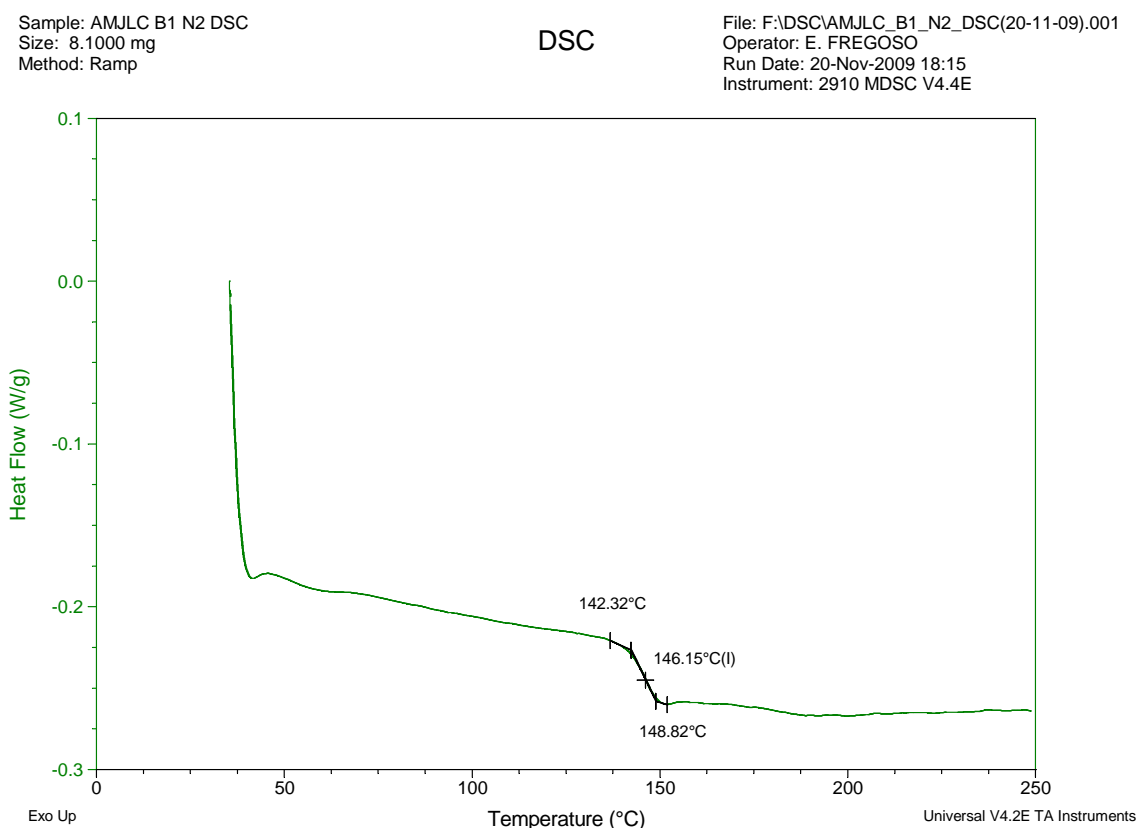


Figura 32. Termograma de DSC de PC100 extrudida a 295°C

En este termograma solo se aprecia la temperatura de transición vítrea del policarbonato, la cual tiene un valor de 146.15°C. Además, la temperatura de transición vítrea es menor que la mostrada por el policarbonato puro extrudido a 295°C.

En las figura 33 se observa el termograma de DSC para las muestra PC80, extrudida a 295°C. Como las formulaciones extrudidas a 275°C, éstas también presentan valores de temperatura de cristalización, fusión y de transición vítrea. Los termogramas para las muestras PC75 y PC70 se encuentran en el apéndice.

Sample: AMJLC B3 N2 DSC
 Size: 10.8000 mg
 Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\AMJLC_B3_N2_DSC(23-11-09).001
 Operator: E. FREGOSO
 Run Date: 23-Nov-2009 15:58
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E

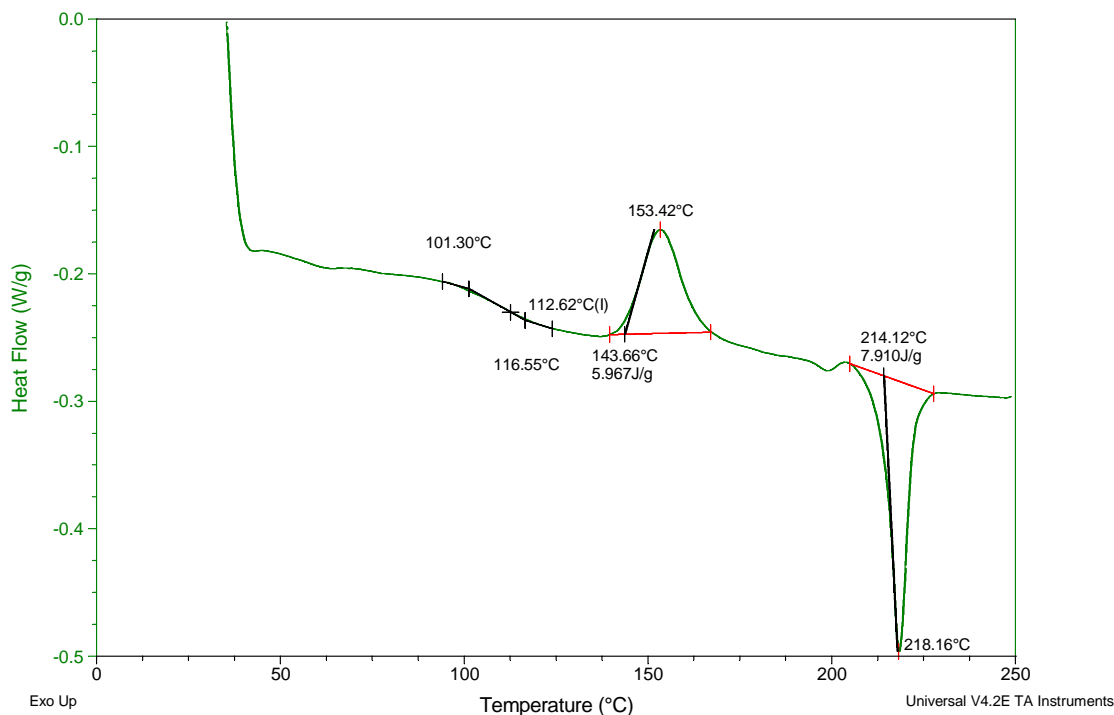


Figura 33. Termograma de DSC de PC80 extrudida a 295°C

En la tabla número 11 se presentan los valores para la T_c , T_f y T_g para las muestras extrudidas a 295°C.

Mezcla extrudida a 295°C	T_c (°C)	T_f (°C)	T_g (°C)
PC80	153.42	214.12	112.62
PC75	140.58	211.35	95.15
PC70	135.24	213.53	93.65

Tabla 11. Resultados de propiedades térmicas de las mezclas extrudidas a 275°C

De acuerdo a los valores obtenidos, se observa que hay un decremento en la temperatura de cristalización y en la temperatura de transición vítrea, a medida de que el porcentaje en peso de Hytrel aumenta. Además de que solo hay una temperatura de transición vítrea en los termogramas, lo que indica una alta miscibilidad [3].

Los valores de temperatura de transición vítrea de estas mezclas son menores que aquellos obtenidos en las mezclas extrudidas a 275°C.

En la tabla 12 se muestran los valores para ΔH_f , ΔH_c y la diferencia entre ellas.

Mezcla extrudida a 295°C	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_f - \Delta H_c$ (J/g)
PC80	7.91	5.967	1.943
PC75	12.57	10.15	2.42
PC70	12.46	9.347	3.113

Tabla 12. Resultados de entalpías de fusión y de cristalización para las mezclas extrudidas a 295°C

De igual forma que para las mezclas extrudidas a 275°C, la diferencia entre las entalpías de fusión y cristalización aumentan a medida que la cantidad de Hytrel aumenta en la formulación.

Así, a lo largo de los resultados obtenidos, la formulación con Hytrel que tuvo un mejor desempeño en pruebas mecánicas fue la muestra PC80 extrudida a 275°C, además de que muestra una única temperatura de transición vítrea por arriba de la temperatura de ebullición del agua.

Todas las demás muestras con contenido de Hytrel presentan un pobre desempeño después de ser expuestas al tratamiento hidrolítico. Esto puede ser debido a una continua cristalización mientras se desarrollaba al envejecimiento hidrolítico. Se propone que haya ocurrido una quimicristalización [10], la cual consiste en que las moléculas de agua difunden en las regiones amorfas del polímero y rompen las cadenas en esos puntos. Esto da las condiciones para que las cadenas pequeñas se movilizan y realineen en la fase cristalina. Así pues, hay un decremento en la masa molar y un aumento de cristalinidad, lo que puede provocar un decremento en la tensión en la carga máxima como la que se observó en las pruebas mecánicas [33].

En cuanto al policarbonato puro expuesto a la hidrólisis, éste no sufrió cambios considerables en sus propiedades, una vez expuesto al envejecimiento. Esto pudo haber sido debido a una baja cristalización que se dio en el tiempo de enfriamiento del molde en la inyección. Además de que no hay evidencias que señalen que durante el envejecimiento hidrolítico, el policarbonato haya sufrido quimicristalización.

El policarbonato parcialmente cristalizado mantiene sus propiedades aún después del tratamiento hidrolítico, en cambio en las mezclas éstas van en decremento, por lo que se propondría para un siguiente estudio, una cristalización controlada del policarbonato en diferentes porcentajes. Esto se puede lograr de varias maneras, como, por ejemplo, templar las muestras a 190°C, lo cual es tardado, otro método es exponer el policarbonato a solventes como acetona o tetracloruro de carbono o usar plastificantes como ayuda para cristalizar [34].

De igual forma, se debe de tener cuidado con las condiciones de inyección, para evitar una cristalización no deseada.

Se propone también extender el número de ciclos de exposición a la hidrólisis para asegurar el buen desempeño del policarbonato parcialmente cristalizado.

Es necesario para estudios posteriores, y una vez que se tenga el equipo, determinar la temperatura de deflexión de las mezclas o del policarbonato puro parcialmente cristalizado para constatar que se logró obtener un polímero más resistente a las cargas por encima de los 100°C.

Conclusiones

Todas las mezclas presentan mejores propiedades mecánicas con respecto al policarbonato cuando son probadas antes de hidrolizar.

Una vez expuestas a la hidrólisis, la mezcla que contenía 20% de Hytrel y que fue extrudida a 275°C aumenta su módulo elástico y mantiene su valor de tensión en la carga máxima.

Los mejores resultados en cuanto a tensión en la carga máxima una vez terminado el envejecimiento hidrolítico se dieron en las muestras de policarbonato puro, que suponemos estaba parcialmente cristalizado por acción del tiempo de enfriamiento.

Hubo un aumento de cristalinidad en todas las muestras durante el tratamiento hidrolítico, excepto en aquellas que no contenían Hytrel. Esto provocó el aumento en el módulo elástico en las muestras.

Todas las mezclas presentaron miscibilidad, al presentar únicamente una temperatura de transición vítrea.

Las mezclas con mejores propiedades tanto mecánicas como térmicas fueron las extrudidas a 275°C.

Bibliografía

- [1] Gardner J. Martin, J. Appl. Polym. Sci., 24 (1979)
- [2] Legarnd D., Bendler J. "Handbook of Polycarbonate Science and Technology". Ed. Marcel Dekker. Nueva York, EUA. 2000
- [3] Chaoquin, Yong, Yinxi, J. Appl. Polym. Sci., 89 (2003)
- [4] Avakian R., Allen R. Polymer Engineering and Science, 25, No. 8 (1985)
- [5] Joseph E., Paul D., Barlow J. J. Appl. Poly. Sci., 27 (1982)
- [6] Sivaraman, Manoj, Barman, Chandrasekhar, Mishra, Kushwala, Samui, Chakraborty, Polymer Testing, 23, Jan 2004
- [7] Gaztelumendi M., Nazabal J. Polymer Engineering and science, 40, No. 2 (2000)
- [8] Narkis M., Bell J. J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982)
- [9] Ghorbel I., ThomINETTE F., Spiteri P., Verdu J. J. Appl. Polym. Sci., 55 (1995)
- [10] Cheng T., Kesskkula H., Paul D. J. Appl. Polym. Sci., 45 (1992)
- [11] Hosseini S., Taheri S., Zadhoush A., Mehrabani A. J. Appl. Polym. Sci., 103 (2007)
- [12] Morton- Jones D.H. "Procesamiento de plásticos". Editorial Limusa. México D.F. 1993
- [13] ANSI/ASTM D 345176
- [14] Bottenbruch L. "Polycarbonates polyacetals polyesters cellulose esters". Editorial Hanser. Munich, Alemania 1994
- [15] Legge N., Holden G., Schroeder H. "Thermoplastics Elastomers: A comprehensive review". Hanser Publishers, New York, USA 1987
- [16] De S., Bhowmick A. "Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends". Horwood, New York, USA 1990
- [17] Utraki L., "Polymer Blends Handbook", Kluwer Academic Publishers, 2002 Netherlands
- [18] Schnabel W. "Polymer degradation: Principles and practical applications" Ed Hanser. 1981
- [19] Yui N., Mrnsy R., Park K. "Reflexive Polymers and Hydrogels: Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems" Ed. CRC Press. EUA 2004 pp 403
- [20] Bryce, D. "Plastic Injection Holding: Manufacturing Process Fundamentals" Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 1996
- [21] Anguita D. "Moldeo por inyección. 1º parte: Teoría y equipo" Editorial Blume, España 1975.
- [22] Nielsen L. "Mechanical Properties of Polymers and Composites" Ed. Marcel Mercker. Nueva York 1994 pp 1-9
- [23] ASTM D638-72 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
- [24] Sánchez A. "Caracterización Físicoquímica de Polímeros" Ed Limusa México D.F. 1994
- [25] Willard H., Merritt L., Dean J., Settle F. "Instrumental Methods of Analysis" Ed. Wadsworth Publishing Company. EUA, 1988
- [26] Legarnd, D., Bendler J. "Handbook of Polycarbonate Science and Technology". Ed. Marcel Dekker. Nueva York, EUA. 2000 pp 294
- [27] Mani R., Singh P. Polymer Journal 25 (1993)
- [28] Zhokhavets U., Erb T., Gobsch G., Al-Ibrahim M., Ambacher O. Chemical Physical Letters, Vol 18, Issues 4-6. 2006
- [29] Jakob H., Fengel D., Tschegg S., Fratzl P. Macromolecules Vol. 28 1995

- [30] Holden G., Legge N., Quirk R., Schroeder H. "Thermoplastic Elastomers", Hanser publication, New York, 1996.
- [31] Brydson J. *Rapra Rev.* 7 (1995) Report 81.
- [32] Society of Plastics Engineers. SPE/ANTEC 2001 Proceedings, Vol 1. Connecticut EUA 2001
- [33] Pegoretti A., Penati A. *Polymer* 45 (2004)
- [34] Legarnd, D., Bendler J. "Handbook of Polycarbonate Science and Technology". Ed. Marcel Dekker. Nueva York, EUA. 2000 pp 296-299

APENDICE

PC75

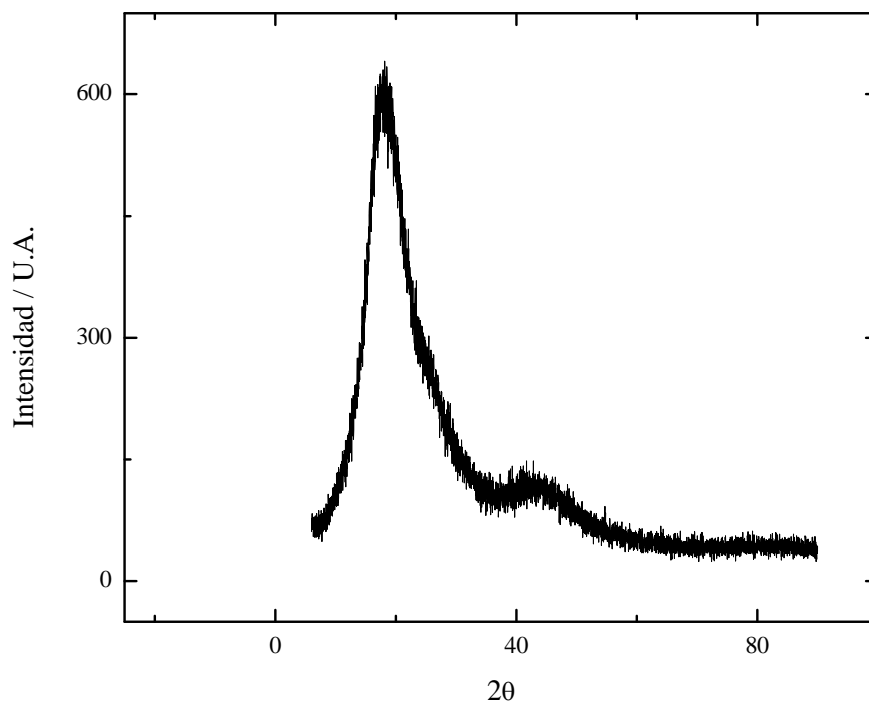


Figura 34. Difractograma de la mezcla PC75 extrudida a 275°C

PC70

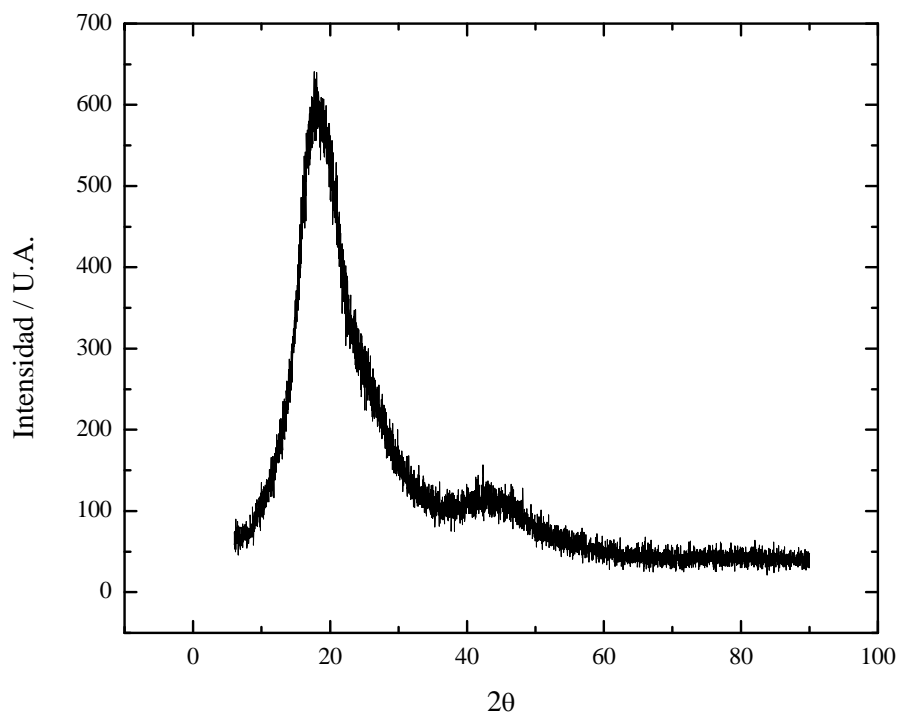


Figura 35. Difractograma de la mezcla PC70 extrudida a 275°C

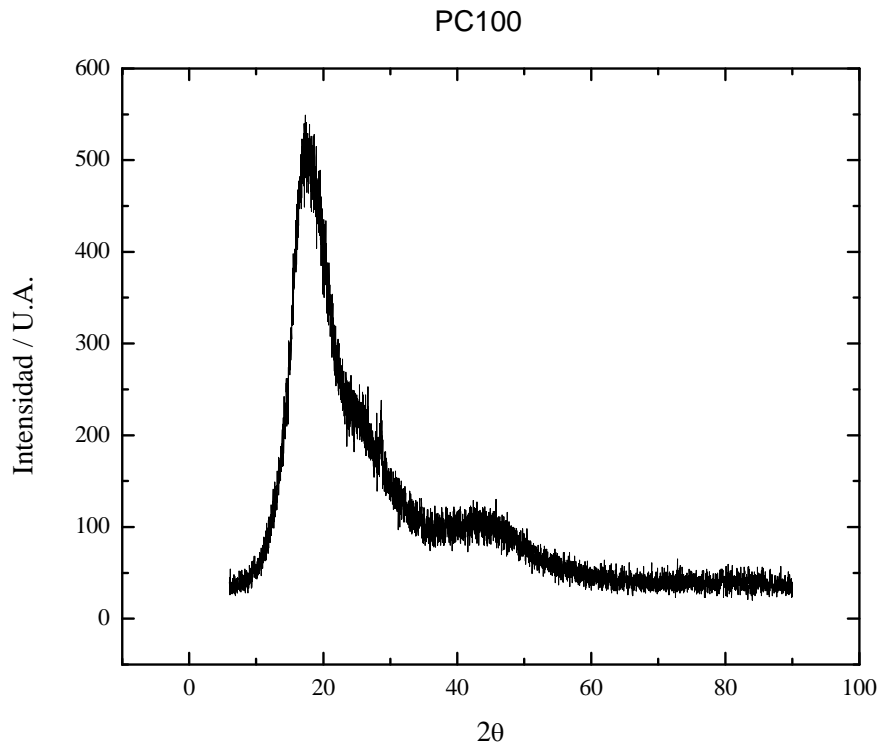


Figura 36. Difractograma de la mezcla PC100 extrudida a 295°C

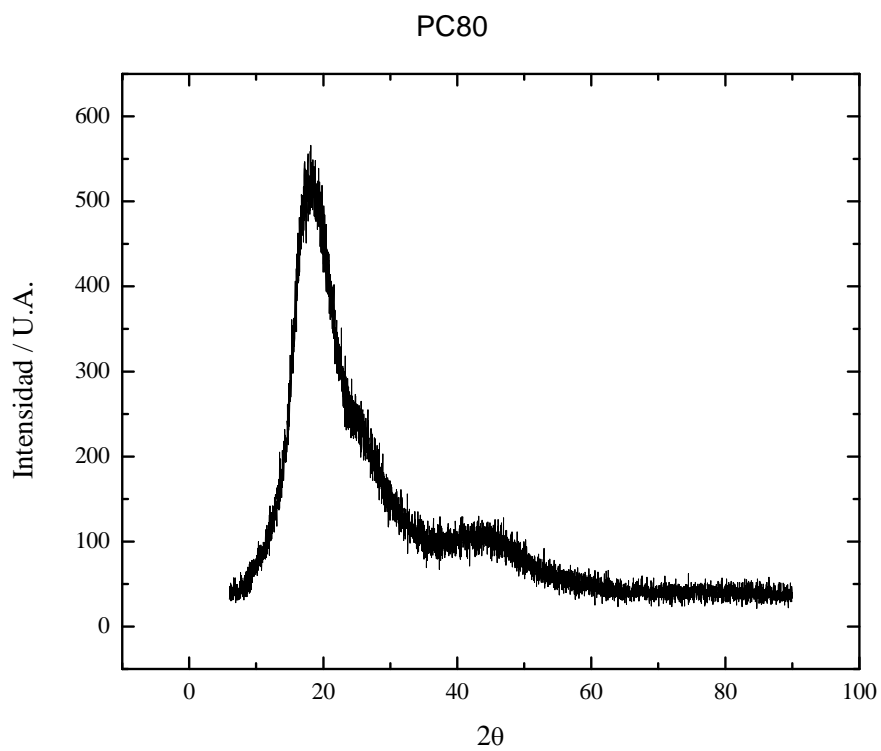


Figura 37. Difractograma de la mezcla PC80 extrudida a 295°C

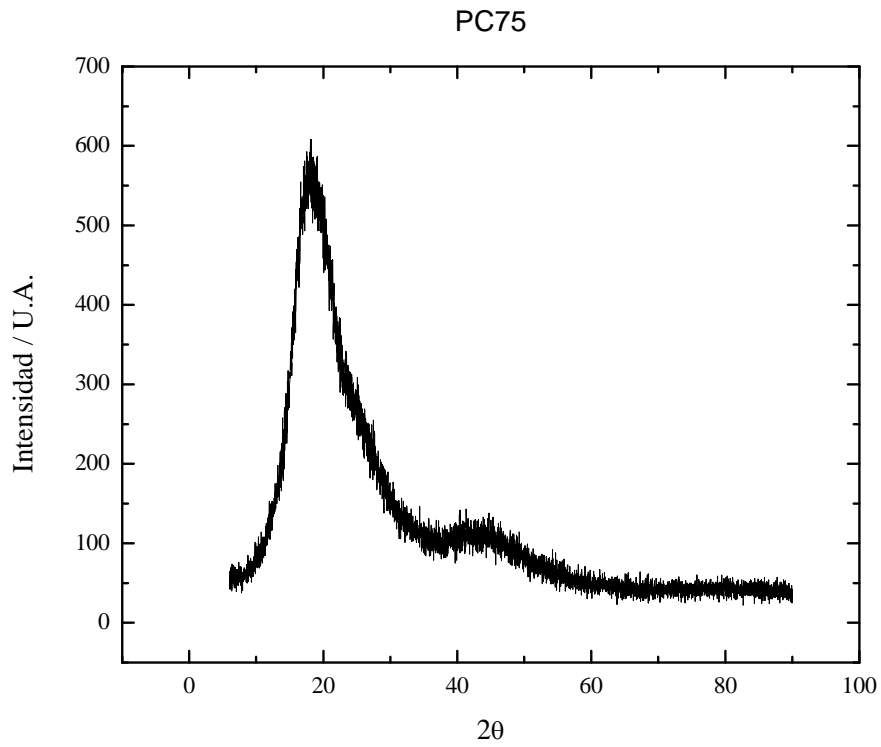


Figura 38. Difractograma de la mezcla PC75 extrudida a 295°C

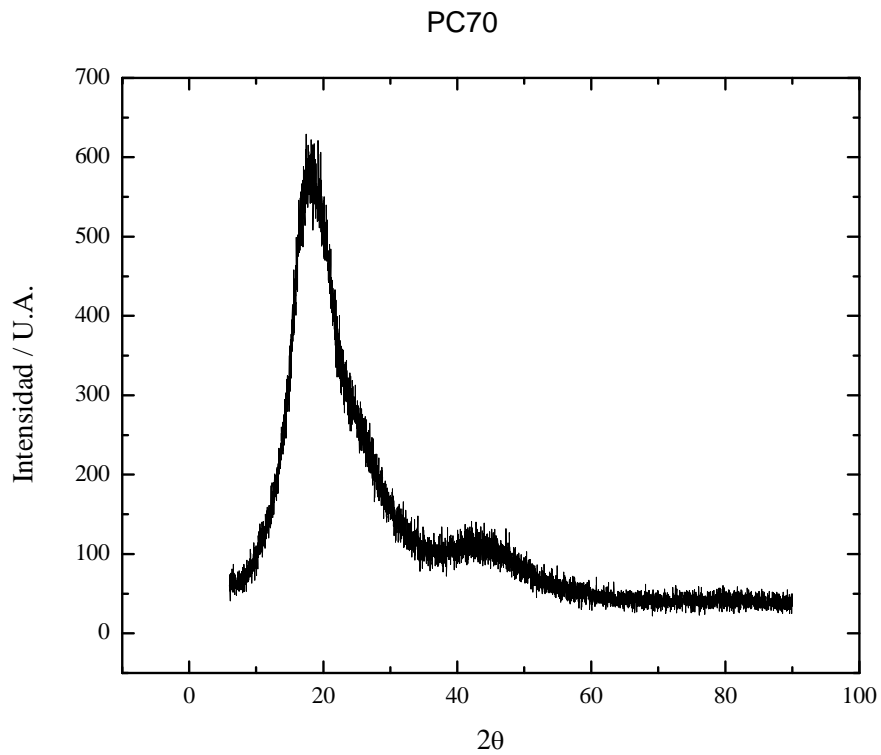


Figura 39. Difractograma de la mezcla PC70 extrudida a 295°C

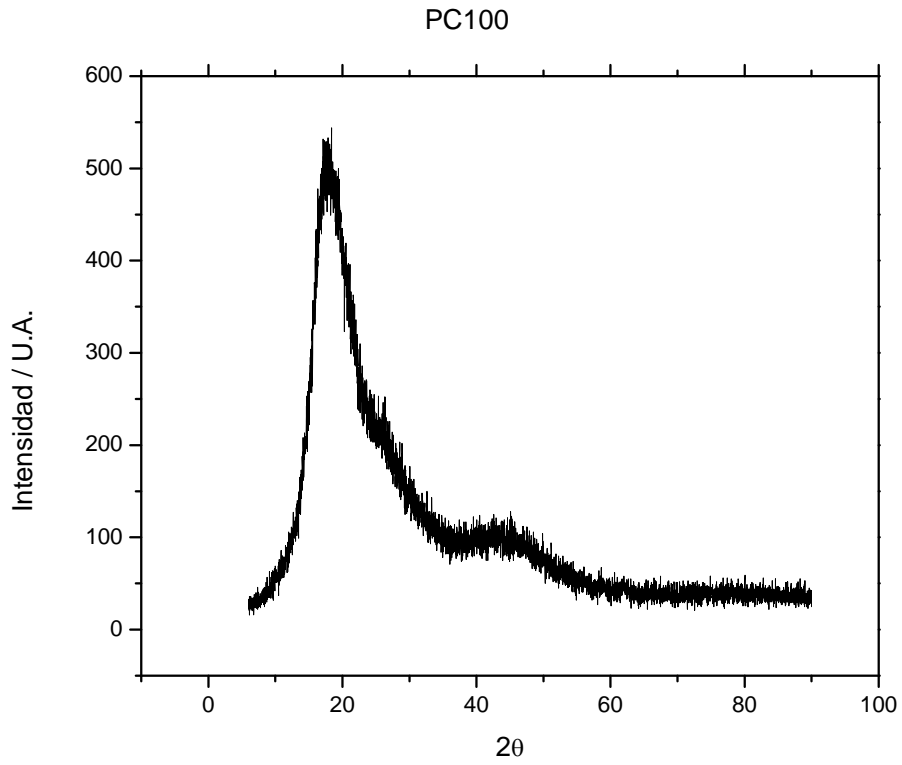


Figura 40. Diffractograma de la mezcla PC100 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico

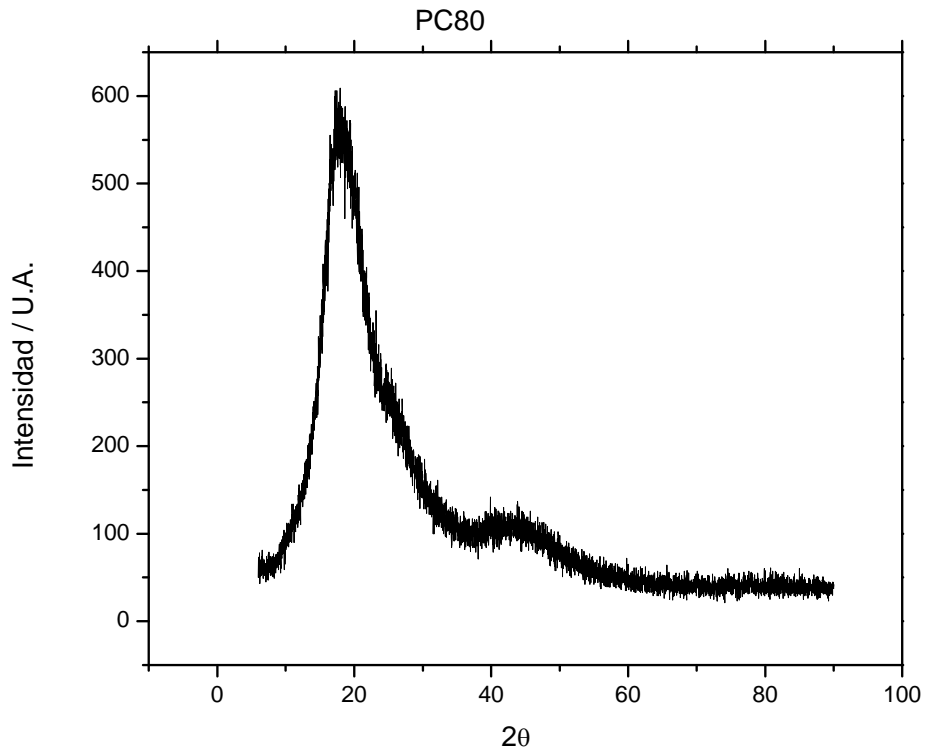


Figura 41. Diffractograma de la mezcla PC80 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico

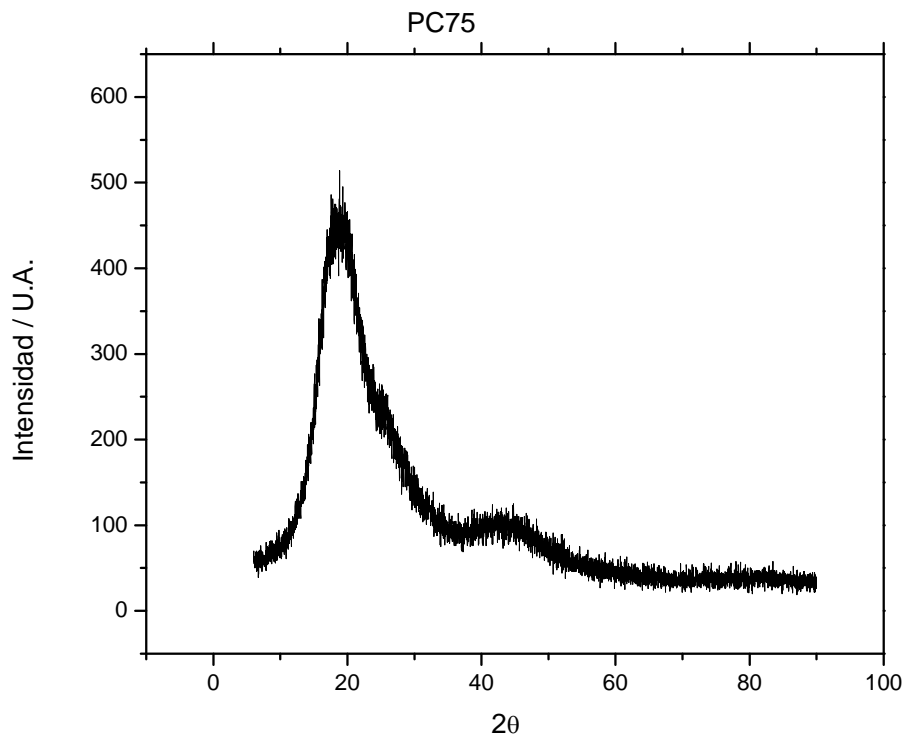


Figura 42. Diffractograma de la mezcla PC75 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico

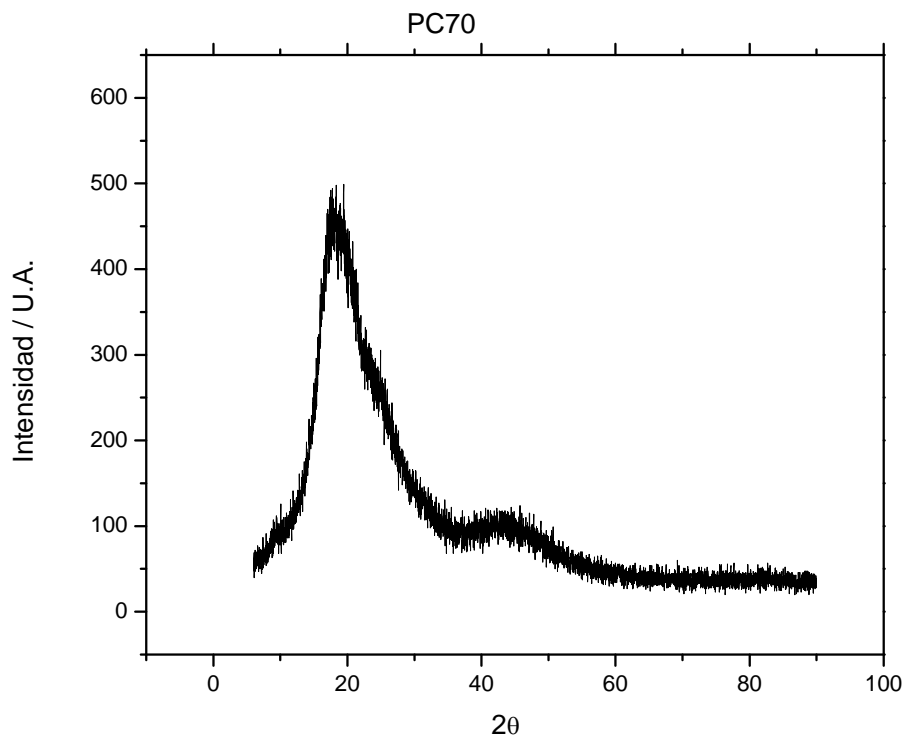


Figura 43. Diffractograma de la mezcla PC70 extrudida a 275°C después del tratamiento hidrolítico

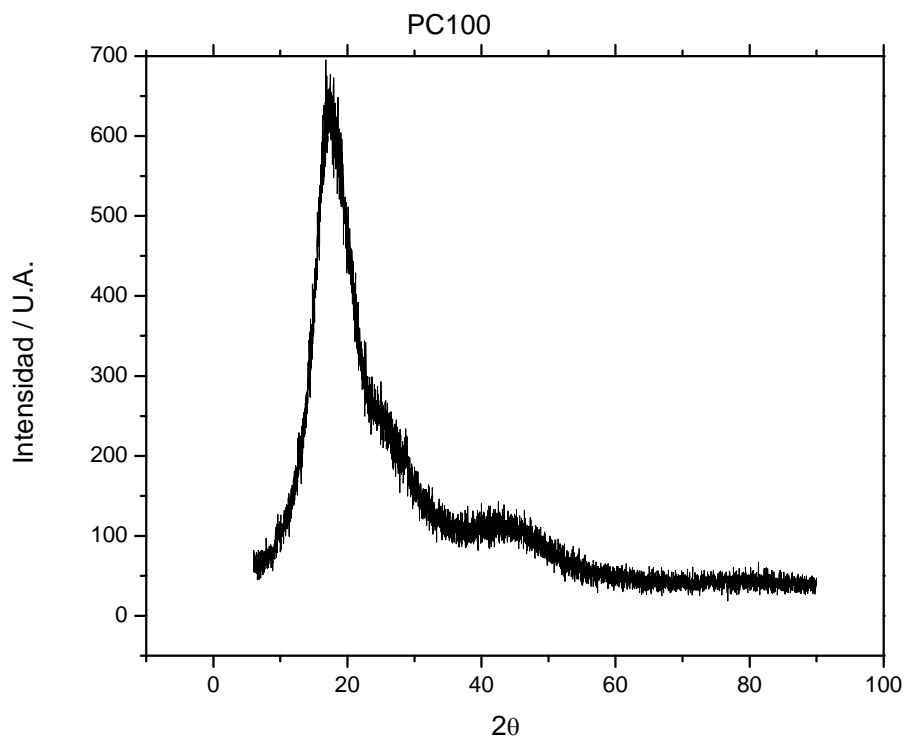


Figura 44. Diffractograma de la mezcla PC100 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico

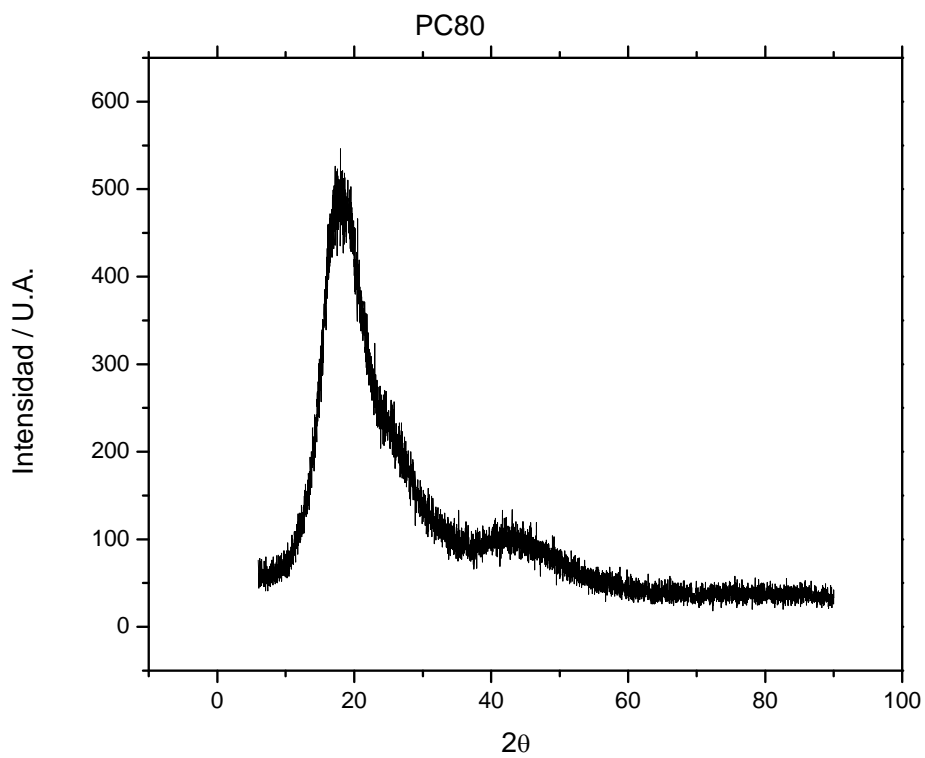


Figura 45. Diffractograma de la mezcla PC80 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico

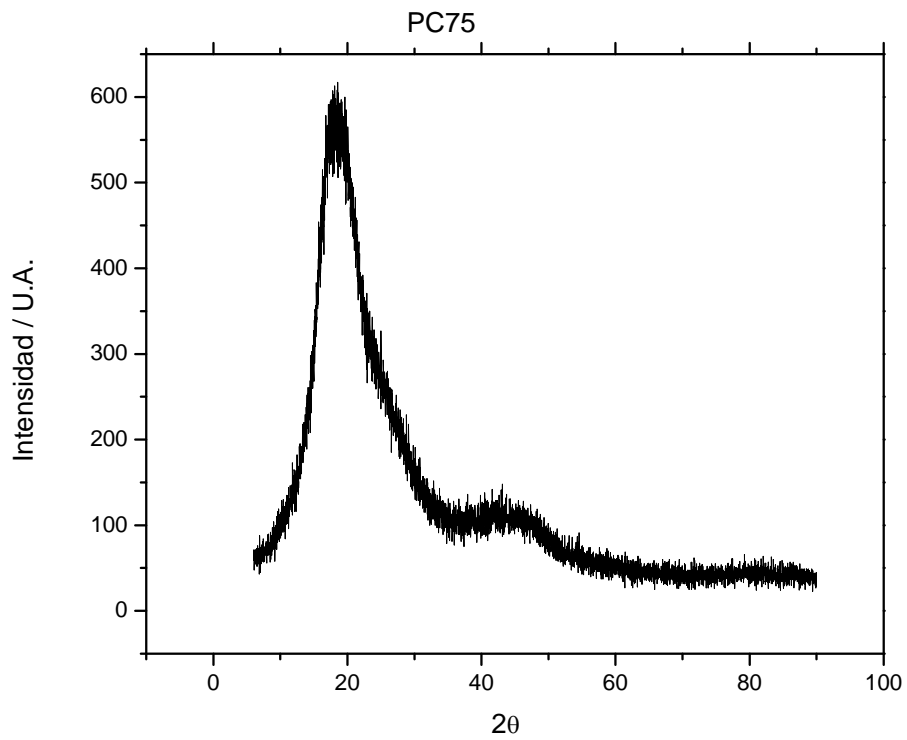


Figura 46. Diffractograma de la mezcla PC75 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico

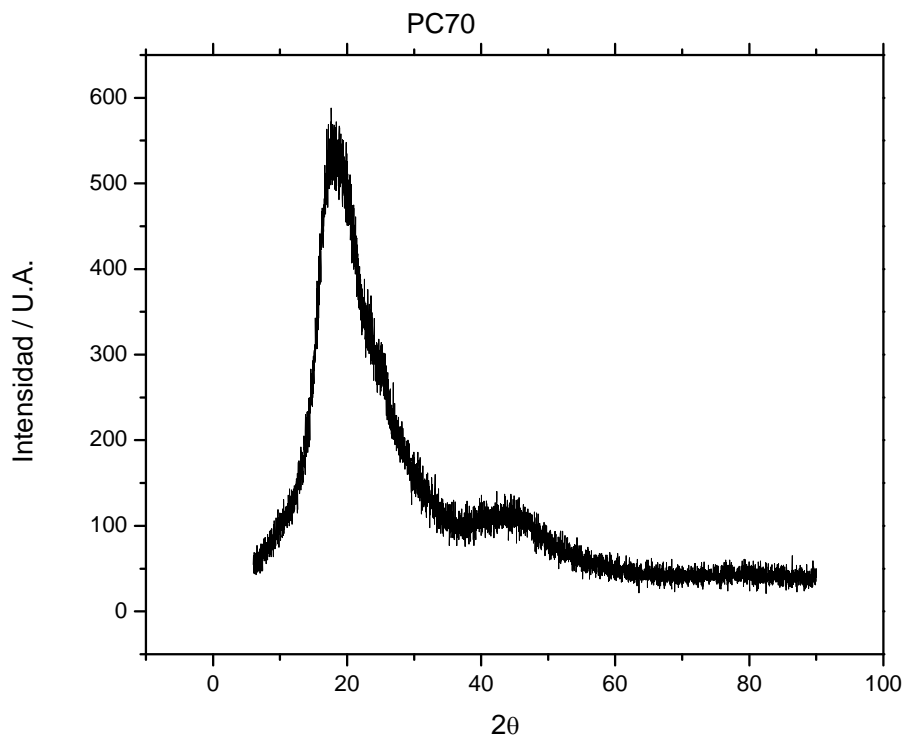


Figura 47. Diffractograma de la mezcla PC70 extrudida a 295°C después del tratamiento hidrolítico

Sample: AMJLC A4 N2 DSC
Size: 13.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\AMJLC_A4_N2_DSC(19-11-09).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 19-Nov-2009 15:50
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

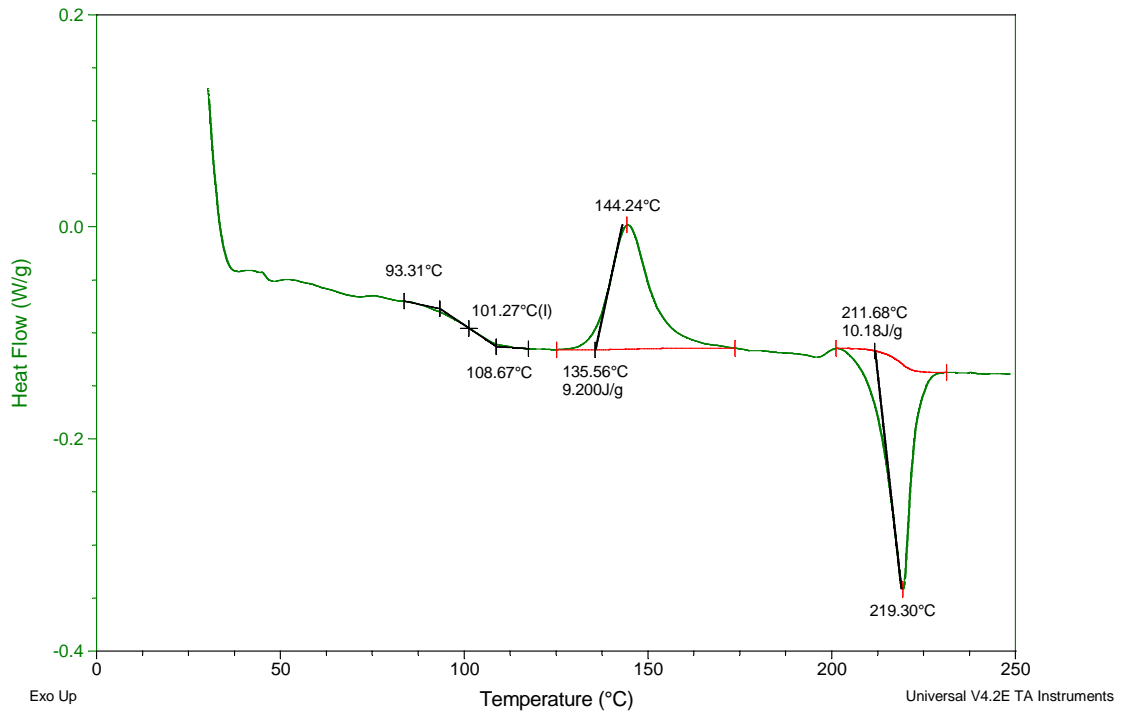


Figura 48. Termograma de DSC de PC75 extrudada a 275°C

Sample: AMJLC A5 N2 DSC
Size: 8.9000 mg
Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\AMJLC_A5_N2_DSC(20-11-09).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 20-Nov-2009 10:20
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

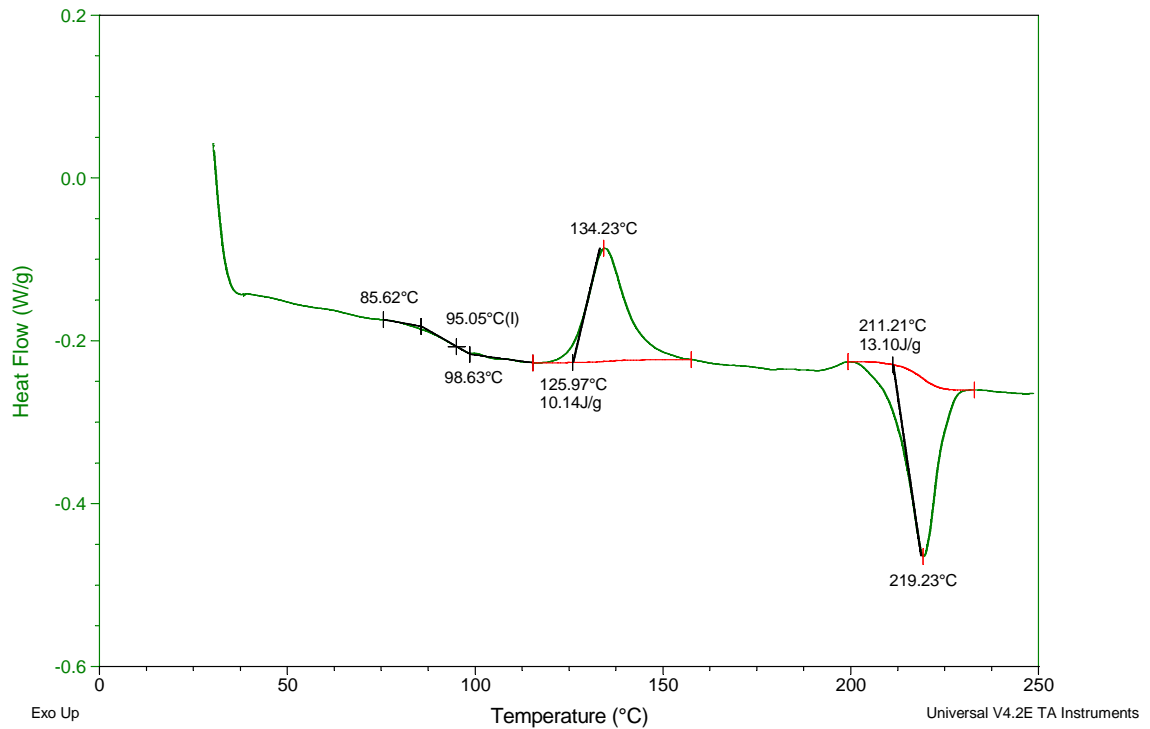


Figura 49. Termograma de DSC de PC70 extrudada a 275°C

Sample: AMJLC B4 N2 DSC
Size: 8.4000 mg
Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\AMJLC_B4_N2_DSC(23-11-09).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 23-Nov-2009 18:45
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

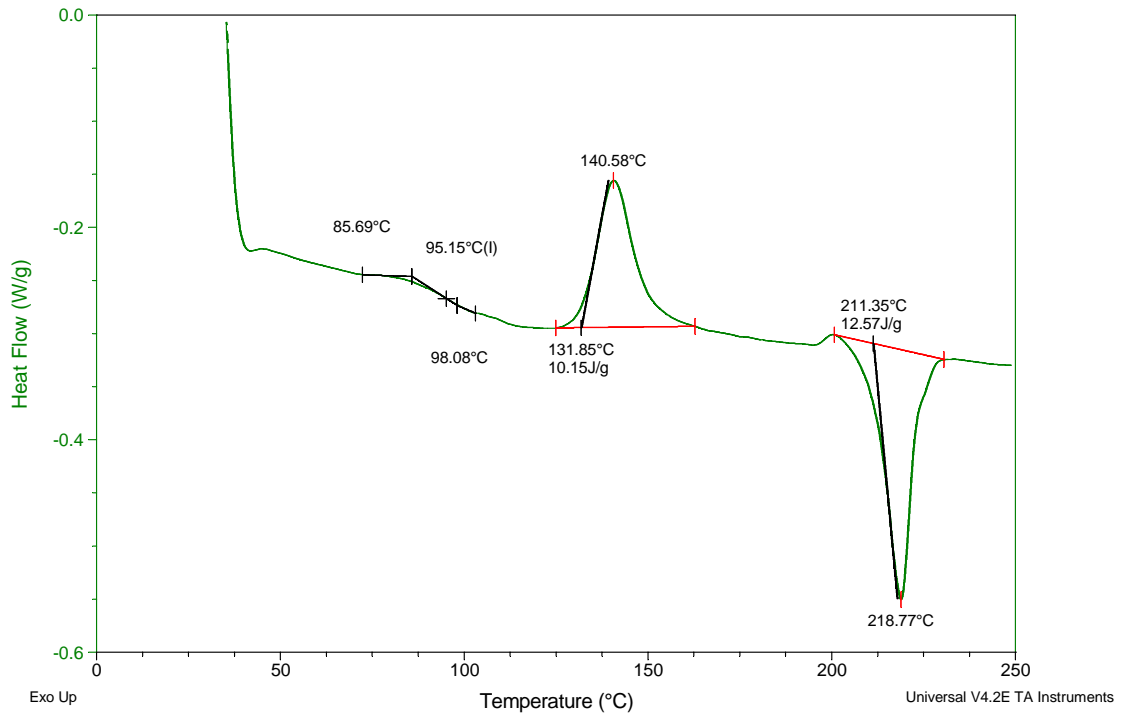


Figura 50. Termograma de DSC de PC75 extrudada a 295°C

Sample: AMJLC B5 N2 DSC
Size: 8.1000 mg
Method: Ramp

DSC

File: F:\DSC\AMJLC_B5_N2_DSC(20-11-09).001
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 20-Nov-2009 16:43
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

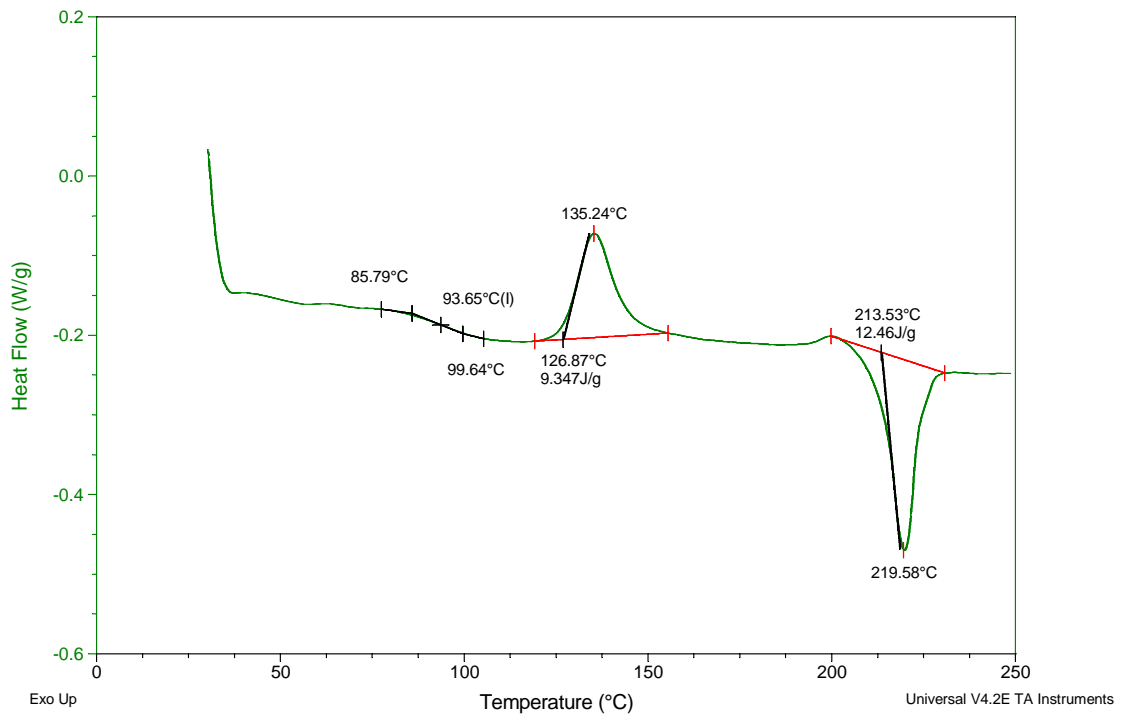


Figura 51. Termograma de DSC de PC70 extrudada a 295°C