



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“PROCESAMIENTO Y FORMULACIÓN DE MEZCLAS Y NANOCOMPUESTOS DE POLIETILENTEREFTALATO Y POLIPROPILENO RECICLADO”

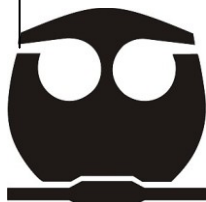
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

LUIS DAVID ARIAS JAIME



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: Dr. Carlos Guzmán de las Casas

VOCAL: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

SECRETARIO: Dr. Antonio Sánchez Solís

1er. SUPLENTE: M. en C. Minerva Estela Téllez Ortiz

2° SUPLENTE: M. en C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas

**Sitio donde se desarrolló el tema:
Departamento de Reología y Mecánica de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Antonio Sánchez Solís

SUSTENTANTE:

Luis David Arias Jaime

INTRODUCCIÓN

Resumen e introducción2
Objetivo.....4
Hipótesis5

CAPÍTULO I.-GENERALIDADES.....6

1.1 Polipropileno (PP)6

 1.1.1 Características generales del PP6
 1.1.2 Fabricación del polipropileno7
 1.1.3 Propiedades del polipropileno isotáctico8
 1.1.4 Aditivos9
 1.1.5 Tipos de polipropileno comercial, grados y aplicaciones 11

1.2 Polietilentereftalato (PET) 14

 1.2.1 Características generales del PET 14
 1.2.2 Descripción general de los plásticos poliéster 15
 1.2.3 Fabricación del PET 15
 1.2.4 Propiedades del PET16
 1.2.5 Aplicaciones del PET..... 17

1.3 Negro de Humo..... 20

1.4 Mezclas de polímeros 22

 1.4.1 Mezclas inmiscibles de polímeros 23
 1.4.2 Compatibilización de polímeros24

1.5 Termodinámica de las mezclas de polímeros 26

1.5.1 Teoría de Flory-Huggins	27
1.6 Procesamiento de polímeros	28
1.6.1 Características Reológicas de los polímeros	29
1.6.2 Extrusión	32
1.6.2.1 Extrusor monohusillo	33
1.6.3 Inyección	35
1.7 Caracterización de polímeros	37
1.7.1 Caracterización Térmica.....	37
1.7.1.1 DSC	38
1.7.1.2 TGA.....	39
1.8 Pruebas Mecánicas	40
1.9 Caracterización microestructural de polímeros	44
1.10 Nanocompuestos poliméricos	45
1.10.1 Arcillas	47
CAPÍTULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
2.1 Materia prima y reactivos químicos	50
2.2 Equipo	52
2.3 Formulación, procesamiento y caracterización de la mezcla PET-PP-r	53
2.4 Formulación, procesamiento y caracterización de la mezcla PET-PP-r funcionalizado con MAH.....	56
2.5 Formulación y procesamiento de mezcla PET-PP-r laminado y mezcla PET _(seco) -PP-r funcionalizada con MAH laminado.	59
2.6 Formulación, procesamiento y caracterización de nanocompuestos de mezcla PET-PP-r funcionalizado con MAH.	61
CAPÍTULO III.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
3.1 Resultados Mecánicos	63

3.2 Resultado térmicos	69
3.3 Resultados microestructurales	71
CAPÍTULO IV.-CONCLUSIONES	75
GLOSARIO	77
ANEXOS	79
ANEXO I: Termogramas DSC-TGA	79
ANEXO II: Micrografías SEM.....	91
BIBLIOGRAFÍA	95

ABREVIATURAS.

BPO.- Peróxido de benzoilo

MAH.- Anhídrido Maleico

PET.- Polietilentereftalato

PP-r.- Polipropileno reciclado

Ben.- Bentonita

Ben-Lis.- Bentonita intercalada con L-Lisina

RESUMEN.

Una de las principales formas de aumentar la vida útil de diferentes materiales e insumos plásticos que se usan de forma masiva en todo el planeta, es reciclar.

En el proyecto se buscó formular un nanocompuesto de polietilentereftalato virgen (PET) y polipropileno reciclado (PP-r), el cual se pretende tenga características viables para poder ser procesado y así poder obtener un perfil que tenga características físicas suficiente para un uso posterior.

En primera instancia, se buscó encontrar la composición óptima de mezcla PET-PP-r, por lo que se extrudieron diferentes composiciones de la mezcla en condiciones específicas de procesamiento. Después de esto, las muestras fueron inyectadas para poder obtener dos tipos de probeta que cumplen con la norma ASTM-D638 y con la norma ASTM 256-97, respectivamente.

A las probetas obtenidas se les realizaron dos tipos de pruebas mecánicas, según tipo de probeta obtenida. En el caso de las probetas que cumplían con la norma ASTM-D638, se evaluaron en un equipo de pruebas universales Instron a tensión, mientras las que cumplían con la norma ASTM 256-97, fueron evaluadas con el método de impacto Izod ranurado usando una máquina tipo péndulo.

De los resultados obtenidos, se seleccionaron las muestras que tuvieron las mejores características mecánicas.

Para poder aumentar la compatibilización de la mezcla polimérica, se funcionalizó el PP-r por medio del injerto de Anhídrido Maleico (MAH), esta formulación se procesó y evaluó mecánicamente.

Por último, hechas las pruebas pertinentes, se seleccionó la composición con mejores resultados para poder formular un nanocompuesto con la mezcla polimérica. El nanocompuesto fue formulado con dos tipos diferentes de arcillas: Bentonita y Bentonita-Lisina.

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, se ha vuelto algo fundamental el aprovechamiento sustentable de todos los insumos y productos de consumo masivo. El Polietilentereftalato (PET) y el Polipropileno (PP) son productos ampliamente utilizados en muchos productos de consumo.

El PET es un producto sumamente utilizado en la vida cotidiana, con un consumo anual en México de 740,000 toneladas, usado principalmente, en la fabricación de botellas para bebidas carbonatadas, agua, jugo y leche.

La producción anual de PET, a partir del año 2000, ha tenido un crecimiento promedio constante del 6%, y a su vez, México se encuentra como uno de los principales abastecedores de dicho polímero en el mercado latino americano, teniendo una capacidad instalada al año 2005 de 990,000 toneladas anuales.⁽¹⁾

Dentro de las características físicas de este material destaca que es un material duro, con baja elasticidad y con tendencia a cristalizar.

El PP es un producto utilizado, principalmente, en la industria automotriz para hacer piezas que son sometidas a alto impacto, o bien, que den resistencia estructural a un material como: tubos, parachoques, carcasas de baterías, entre otros. En el caso de México, su consumo anual asciende a 700,000 toneladas, con un ritmo de crecimiento en el consumo de aproximadamente 8% anual.

La principal característica física que puede destacarse del polipropileno, comparado con otros polímeros, es su elasticidad, además soporta altas temperaturas sin sufrir deformación y tiene poca reactividad química.⁽²⁾

El reutilizar PP y mezclarlo con PET, para mejorar sus propiedades y obtener un producto económico, aumentaría la vida útil de los dos materiales de alto consumo.

Como ambos polímeros son incompatibles entre sí, el procesamiento de esta mezcla es complejo, para hacer económicamente viable esta mezcla se tiene que realizar en un sólo paso de procesamiento y con la menor cantidad posible de equipo y energía.

Investigaciones anteriores han demostrado que la mezcla PET/PP puede ser compatibilizada con la ayuda de copolímeros compatibilizadores comerciales.⁽³⁾ Otras investigaciones han demostrado que la arcilla montmorillonita (MMT) al ser usada en combinación con anhídrido maleico (MAH), permite compatibilizar la mezcla en una composición predominante de PP.⁽⁴⁾ Otro hecho relevante que señalar en las investigaciones existentes, respecto a la mezcla de estos polímeros es, la funcionalización del PP ó el PET, la cual se hace en un paso independiente al mezclado de los dos polímeros^(3, 4, 5).

Considerando, las premisas anteriores, se busco formular y procesar un material nanocompuesto de mezcla PET/PP, el cual tenga como componente mayoritario del polímero PET y utilizando PP reciclado.

OBJETIVO.

Extrudir un perfil con la mezcla PET-PP-r

OBJETIVOS PARTICULARES.

Formular una mezcla de PET-PP-r donde la matriz sea de PET.

Evaluar el efecto del uso de diferentes equipos y métodos de extrusión sobre las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

Evaluar el efecto del uso de arcilla Bentonita y Bentonita-Lisina en las propiedades mecánicas y térmicas del material.

HIPÓTESIS.

El PP-r tratado con anhídrido maleico hará posible la compatibilización con PET debido a que los grupos anhídrido serán susceptibles a reacciones de esterificación con los grupos hidroxilo y carboxilo terminales de las cadenas de este último.

Se espera que por el bajo porcentaje de negro de humo presente en el PP-r no se interfiera en la compatibilización de los polímeros.

El uso de arcillas, en conjunto con PP-r tratado con MAH, aumentará la compatibilización de la mezcla ya que las arcillas y el MAH actuarán como agentes de acoplamiento entre las cadenas poliméricas. La compatibilización de la mezcla mejorará las propiedades mecánicas.

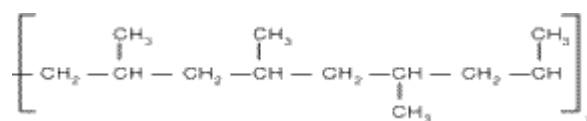
CAPÍTULO I.- GENERALIDADES.

1.1 Polipropileno (PP).

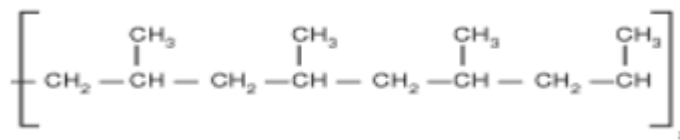
1.1.1 Características generales del PP.

El polipropileno es un polímero termoplástico hecho de unidades repetitivas provenientes del propileno, como se muestra en la Figura 1. El eslabón del polipropileno puede tener diferentes configuraciones estereoquímicas, existen tres tipos de polipropileno: Atáctico, Isotáctico, Sindiotáctico.

Polipropileno Atáctico.



Polipropileno Isotáctico.



Polipropileno Sindiotáctico.

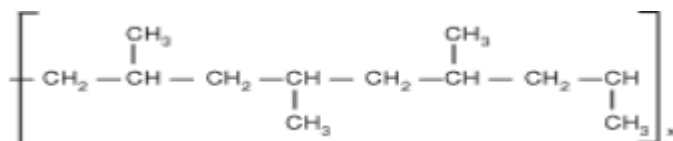


Figura 1. Configuraciones estereoquímicas del polipropileno.

En el caso del atáctico, los grupos metilo tienen un orden aleatorio en la cadena polimérica. En el isotáctico, los grupos metilo se encuentran en un sólo lado de la cadena polimérica, mientras que, en el caso sindiotáctico, los grupos metilo se encuentran de forma alternada a lo largo de la cadena polimérica.

Al tener los grupos metilo de diferente configuración, cambian las propiedades mecánicas y reactivas del polímero. Por ejemplo: el polipropileno isotáctico tiene una buena resistencia a los solventes, es fácil de orientar, presenta una mayor rigidez, un mayor punto de fusión y una mayor temperatura de transición vítrea (comparado con otras poliolefinas comunes).

Las configuraciones estereoregulares del polipropileno son semicristalinas; mientras que el atáctico no lo es.

El polipropileno más común, comercialmente, es el polipropileno isotáctico, esto es por su alta cristalinidad y su baja dureza. ⁽⁶⁾

1.1.2 Fabricación del polipropileno.

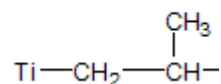
El monómero del polipropileno (propileno) es obtenido del rompimiento del petróleo por medio de una destilación fraccionada, separándolo del gas natural y las olefinas ligeras, obteniendo una mezcla de propano y propileno.

El nombre aceptado por la IUPAC del monómero propileno es PROPENO, pero no es muy común usar ese nombre, por lo que comercialmente se utiliza el nombre *polipropileno*.

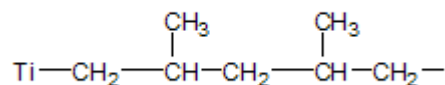
El propileno es polimerizado por medio del proceso de polimerización catalítica conocido como Ziegler-Natta.

Este proceso consiste en:

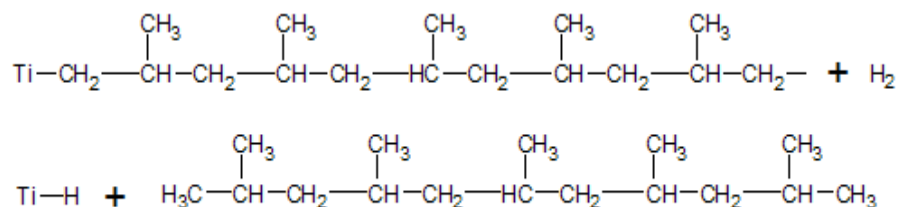
1.- Formación de los sitios activos, formados por la adición de un sistema catalítico, el más común es el TiCl_3 / $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$.



2.- Adición del monómero .El monómero se adiciona al sitio activo formado un complejo de coordinación.



3.- Transferencia. Las cadenas moleculares dejan de crecer gracias a la transferencia de la carga un Agente (normalmente el H_2).



A nivel industrial, el polipropileno es fabricado utilizando diferentes procesos uno de los más usados es, el proceso en suspensión, siguiendo de forma general el diagrama de flujo de la Figura 2. ⁽⁶⁾

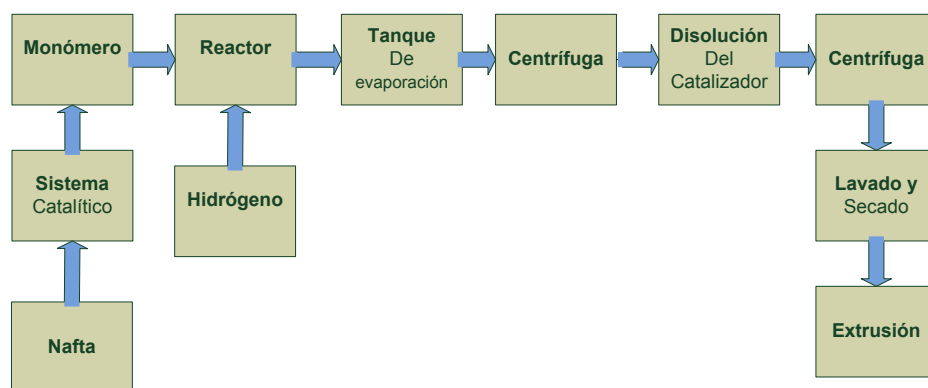


Figura 2: Diagrama de flujo de la fabricación del Polipropileno por proceso Ziegler-Natta.

El monómero del polipropileno es introducido en un reactor agitado con condiciones controladas junto con el sistema catalítico $\text{TiCl}_3 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ y algún compuesto clorado de Mg. La mezcla catalizador-monómero es dispersada en un solvente orgánico, por lo general una nafta en el cual el propileno y el polipropileno isotáctico son insolubles. En este medio se empiezan a dar las reacciones que dan origen al polipropileno, una vez que se alcanza el peso molecular deseado del polipropileno, se introduce el H_2 para detener el crecimiento de la cadena polimérica.

Ya formado el polímero y con las características deseadas, la suspensión obtenida es transportada a un tanque para evaporar la mayor cantidad de nafta posible. El polímero es centrifugado para poder separar el polipropileno atáctico y los residuos de nafta.

El catalizador que queda adherido al polímero es disuelto con metanol, nuevamente se centrifuga para separar el polímero. El polímero es lavado con agua y después es secado, una vez secado y con los aditivos necesarios el polipropileno es extrudido, durante el proceso de extrudido se le agregan los aditivos necesarios al polímero. ⁽⁶⁾

1.1.3 Propiedades del polipropileno isotáctico.

Propiedades físicas y químicas.

Al ser poco polar tiene gran resistencia a agentes químicos, presenta excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes o débiles; sólo puede ser atacado por ácido nítrico concentrado por arriba de los 80°C , pocos solventes orgánicos como el xileno y algunos solventes clorados pueden disolverlo a temperatura ambiente.

Propiedad	Polipropileno	
Densidad	0.90-0.91	g/cm ³
Cristalinidad	60-80	%
Resistencia a la tensión	300-400	kg/cm ²
Elongación	500-700	%
Módulo elástico	11-18	1 x 10 ³ kg/cm ²
Dureza	85-95 R	1 x 10 ³ kg/cm ²
Conductividad térmica	3.3	1 x 10 ⁴ Cal cm/s cm ²
Temp. reblandecimiento Vicat	140-160	°C
Temp. Fusión	170-175	°C
Temp. de transición vítrea	-10	°C
Temp. Cristalización	116	°C
Entalpía de cristalización	96	J/mol
Porcentaje de isotacticidad	95	%
Contracción por moldeo	1.8	%

Tabla I: Características fisicoquímicas y valores típicos del polipropileno isotáctico. ⁽⁶⁾

1.1.4 Aditivos.

Se usan aditivos para mejorar propiedades físicas, mecánicas y para incrementar la facilidad de procesamiento.

Los aditivos usados comúnmente para el propileno son los siguientes:

- Antioxidantes.
- Estabilizantes de luz UV.
- Cargas y Refuerzos.
- Lubricantes.

-Modificadores de impacto.

-Agentes nucleantes.

-Clarificantes

- *Antioxidantes.*

El uso de antioxidantes tiene como finalidad minimizar la formación de radicales libres e hidroperóxidos durante el procesamiento del polímero, además de proteger y preservar el plástico en las condiciones ambientales que tenga el producto final; en el caso de usar el plástico para un producto alimenticio, se debe de evitar la degradación oxidativa del plástico durante el tiempo de vida en el anaquel del producto.

Los antioxidantes más usados son, IRGANOX 1076 y 1010.

- *Estabilizantes a la radiación UV.*

La degradación de la mayoría de los plásticos, incluido el polipropileno es causada en gran medida por la acción reactiva de la radiación solar (específicamente la radiación ultravioleta) en combinación con el oxígeno molecular presente en el ambiente. Esto es debido a que la energía que proporcionan los fotones al oxígeno contribuyen en la formación de radicales libres y a su vez la energía con la que los fotones impactan al polímero es superior a su energía de enlace.

La longitud de onda, donde el PP suele ser más reactivo a la radiación ultravioleta (UV), es entre los 300 nm y 350 nm.

Los compuestos comúnmente utilizados para evitar la absorción de este tipo de radiación son: los Benzotriazoles, Benzofenonas y los compuestos HALS (Hindered Amine Light Stabilizer). ⁽⁷⁾

- *Cargas y refuerzos.*

El uso de cargas y refuerzos aumentan las propiedades químicas, mecánicas y térmicas del polipropileno. Las principales cargas que se usan son: Talco, Carbonato de Calcio (CaCO_3), Fibra de vidrio.

El uso de carbonato de calcio proporciona mayor resistencia al impacto del polímero, rigidez y estabilidad dimensional, esta carga no afecta el índice de fluidez del material por lo que puede ser inyectado. Químicamente, el uso de esta carga proporciona al polipropileno resistencia a la degradación oxidativa y a la luz ultravioleta.

El uso de talco proporciona al PP un aumento significativo en su rigidez, temperatura de deformación bajo carga y estabilidad dimensional. La rigidez proporcionada por el talco le permite al PP fabricar alguna aplicación con paredes delgadas, sin embargo esto hace que se reduzca la resistencia al impacto a altas temperaturas y le da opacidad al producto. Otra característica, que le proporciona el uso de talco como carga en el PP, es la reducción de la contracción en el moldeo y un incremento de la densidad.

El uso de fibra de vidrio le proporciona al PP un incremento en la resistencia a la tensión, mejora el comportamiento del material en altas temperaturas y ofrece una amplia resistencia a la fatiga y rigidez. Pero una desventaja que tiene el uso de esta carga es que presenta un efecto de orientación sobre el material y reduce la resistencia al impacto. ⁽⁸⁾

- *Lubricantes.*

El uso de lubricantes tiene como función disminuir la fricción que hay entre el polímero fundido y las paredes del equipo de procesamiento y a su vez tiene como función el ayudar a transportar y comprimir los gránulos en el husillo del equipo.

Existen dos tipos de lubricantes utilizados en los plásticos: de tipo externo e interno. El tipo externo tiene como finalidad crear una capa de lubricante que interactúa entre las paredes del equipo de proceso y el polímero fundido, disminuyendo así la fricción entre éstos. El tipo interno disminuye la viscosidad del polímero, haciendo que fluya fácilmente sobre todo a bajas temperaturas.

El lubricante comúnmente utilizado para la formulación del PP, es el estearato de zinc ya que es de los dos tipos: interno y externo. ⁽⁷⁾

- *Modificadores de impacto.*

Por lo general, se utiliza una mezcla de hule EPDM (Hule etileno-propileno-dieno monómero) y PP no superando una composición peso/peso de entre 5 % y 15 %. El uso del EPDM proporciona al PP una mejora significativa en las características elásticas, absorbiendo ésta parte los impactos sobre la aplicación de PP. ⁽⁸⁾

- *Agentes de nucleación y clarificantes.*

La finalidad de utilizar agentes de nucleación es disminuir la velocidad de formación de cristales, repercutiendo esto sobre las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas del polipropileno por lo general el efecto físico notable del uso de los agentes de nucleación es el aumento en la transparencia del polímero, aunque el polímero sigue siendo cristalino los cristales son suficientemente pequeños para permitir el paso de la luz, por ese motivo se dice que “clarifican” el polímero. Los clarificantes más usados comercialmente son:

Sorbitol, DBS (1,3,2,4-dibencilsorbitol), DOS y MDBS estos últimos también son compuestos derivados del sorbitol.

1.1.5 Tipos de polipropileno comercial, grados y aplicaciones

Dependiendo de la aplicación o el uso que se le vaya a dar al producto final de PP, se utilizan diferentes tipos de formulación para obtener un desempeño óptimo.

- *Polipropileno homopolímero.*

Este tipo de polipropileno es sintetizado a partir de monómero propileno, presenta buena resistencia a la temperatura y muy buena resistencia química a los ácidos y bases, es prácticamente insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos.

Desde el punto de vista mecánico este, tipo de PP posee una excelente resistencia a la tensión y a la elongación y muy buena resistencia al impacto, a temperatura ambiente, tiene una apariencia translúcida y un bajo costo de producción.

-Grados.

Los grados que se manejan comercialmente de este tipo de PP son los siguientes:

Uso general.

Alto y bajo flujo.

Cargados y reforzados:

10-40 % Talco.

10-40 % CaCO₃.

10-30 % fibra de vidrio.

40 % fibra de vidrio.

20-30 % fibra de vidrio.

40 % fibra de vidrio.

-Aplicaciones.

Película.

Con el PP homopolímero se pueden fabricar dos tipos de película: película para moldeo y película biorientada.

La película moldeada es utilizada para envolver o empaquetar prendas de vestir como: camisas y medias, también es ampliamente utilizada en el desarrollo de productos para las artes gráficas y publicidad, debido a sus ventajas en impresión y sello.

La película biorientada posee propiedades mecánicas de barrera a la humedad y transparencia, por lo que es utilizada ampliamente en el envasado de productos secos como: botanas, papas fritas, galletas, pasteles, y golosinas.

Productos médicos.

Debido a la excelente resistencia a las altas temperaturas, el PP homopolímero es utilizado en productos médicos como: jeringas e instrumentos de laboratorio que requieren ser esterilizados sin perder sus propiedades.

Productos domésticos.

Es utilizado en productos domésticos que requieren rigidez y resistencia mecánica, ya que presenta menor deformación dimensional y resiste mayores temperaturas. Los utensilios más comunes son: vasos, platos, recipientes, entre otros. ⁽⁹⁾

- *Polipropileno copolímero impacto.*

Éste es elaborado por medio de la adición de monómero derivado del polipropileno junto con elastómero EPDM (etileno propileno dieno monómero) que es el que brinda mayor elasticidad al plástico.

Como su nombre lo indica, la característica más importante de este tipo de PP es la resistencia al impacto, es un poco más flexible que el tipo homopolímero y tiene una capacidad de elongación superior.

Una desventaja de esta formulación de PP, es que ésta tiene una resistencia química inferior comparada con el homopolímero y a altas temperaturas esta debilidad se acentúa más.

-Grados.

Los grados que se manejan comercialmente de este tipo de PP son los siguientes:

Uso general.

Alto y bajo flujo.

Cargados y reforzados:

10-40 % Talco.

10-20 % Fibra de vidrio.

-Aplicaciones.

Empaque y envase.

Las aplicaciones son similares al tipo homopolímero, pero con la característica que tienen mayor resistencia a la rotura, por lo que es usado en empaques que tendrán mayor contenido de producto.

Productos de consumo.

En este sector se utiliza por su excelente resistencia al impacto, menor rigidez y su soporte a las bajas temperaturas, se usa en productos como: tubería, perfiles, juguetes, recipientes para guardar alimentos, cajas de uso industrial e hieleras.

Sector automotriz.

Por su característica de alto impacto este plástico es utilizado principalmente para fabricar: tableros, componentes de las puertas laterales y molduras interiores de los autos.

Electrodomésticos.

Se utiliza principalmente en: Cafeteras, carcasas de productos electrodomésticos y manijas. ⁽⁶⁾

- *Copolímero aleatorio*

En este polipropileno las moléculas de etileno se encuentran de forma aleatoria en la cadena polimérica, al proceso de producción del polipropileno se le adiciona de 1.5 a un 3.5% de etileno.

Las diferencias, más importantes, que tiene este tipo de PP, respecto a sus homólogos, es el incremento en la transparencia, flexibilidad y resistencia al impacto, soporta productos químicos como: ácidos, alcoholes y solventes hidrocarbonados.

Térmicamente tiene una baja temperatura de deformación y su resistencia mecánica disminuye a bajas temperaturas.

-Grados.

Uso general.

Alto y bajo flujo.

Modificado con aditivos.

-Aplicaciones.

Botellas.

Es la versión de PP que presenta mayor transparencia y gracias a su buena resistencia química, es ampliamente utilizado en el mercado de envasado de alimentos, como: vinagres y salsas, agua purificada, mayonesa y jarabes.

Película.

En este caso, puede ser utilizado para las mismas aplicaciones que el PP homopolímero, pero la ventaja es que tiene una temperatura de sellado menor a la del PP homopolímero.

Productos de consumo.

Su amplia flexibilidad contribuye a que pueda ser utilizado en productos de consumo donde se requiere transparencia y facilidad de procesamiento, por ejemplo: popotes, charolas, recipientes para comida y juguetes. ⁽⁶⁾

1.2 Polietilentereftalato (PET).

1.2.1 Características generales del PET.

El PET es una de los poliésteres más utilizados a nivel mundial, principalmente, por su uso en la fabricación de botellas para líquidos de cualquier industria.

El PET es nombrado de distintas maneras, dependiendo el idioma o traducción que se utilice, de forma convencional se pueden encontrar los siguientes nombres en español: *tereftalato de polietileno*, *politereftalato de etileno*, *polietilentereftalato* y *polietileno tereftalato*; la forma más común de nombrarlo es la forma contraída de su nombre en inglés Polyethylene Terephthalate (PET).

La unidad repetitiva que constituye al PET es el etilentereftalato.

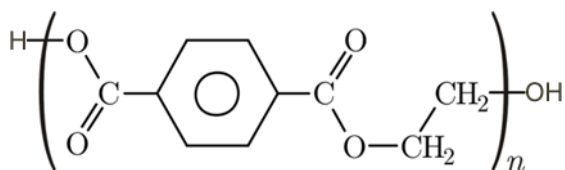


Figura 3.- Estructura del monómero etilentereftalato.

Como se puede observar en la Figura 3, en la unidad repetitiva que constituye al PET, ésta tiene grupos terminales $-COOH$ (grupos éster) por lo que el PET es denominado un poliéster.

El grupo éster de su molécula provoca que, a elevadas temperaturas y en presencia de agua estas uniones comiencen a hidrolizarse, provocando que el polímero se degrade de forma significativa, esta característica es importante de considerar al momento de ser procesado, lo que hace que a nivel industrial tenga que ser secado y procesado preferentemente en atmósferas de N_2 o bien libres de humedad.

El oxígeno presente, en los grupos carbonilo de la molécula del monómero del PET (ver Figura 3), proporcionan polaridad a la molécula, haciendo así que se pueda unir más fácilmente a otras moléculas de etilentereftalato. ⁽⁶⁾

1.2.2 Descripción general de los plásticos poliéster.

Dentro de los polímeros poliésteres comerciales se encuentran los siguientes:

PET: Polietilentereftalato.

PETE: Polietilentereftalato (Estados Unidos).

PETP: Polietilentereftalato (Alemania).

PEN: Polietileno Naftalato.

APET: Polietilentereftalato Amorfo.

CPET: Polietilentereftalato Cristalino.

RPET: Polietilentereftalato Reciclado.

PBT: Polibutilentereftalato.

El PEN, tiene características similares a las del PET con dos diferencias notables, éste ofrece una mejor barrera a la permeabilidad de los gases, específicamente el oxígeno; y un modulo de Young superior al que presenta el PET.

El PET, tiene diferentes grados y propiedades específicas para la fabricación de: Fibras, películas, láminas, envases y piezas de ingeniería.

Los distintos grados que tienen estos polímeros se deben a que se pueden obtener varios niveles de peso molecular y cristalinidad, a mayor peso molecular mejores propiedades mecánicas y resistencia en estado fundido. Si se incrementa la cristalinidad, el material aumenta la resistencia a altas temperaturas. ⁽⁹⁾

1.2.3 Fabricación del PET.

Los poliésteres termoplásticos son resultado de una reacción de policondesación entre un ácido dicarboxílico y glicoles, en el caso particular del PET se utilizan ácidos tereftálico o dimetil tereftalato más etilen glicol este proceso se realiza en dos etapas: la primera, consiste en calentar dimetil tereftalato junto con el etilen glicol a una temperatura de entre 180°C y 210°C en presencia de un catalizador de antimonio, bario calcio o zinc, para así lograr la formación del monómero dihidroxietil tereftalato y oligómeros.

La segunda etapa es la policondesación del monómero generado en el paso 1. El monómero es elevado a una temperatura de entre 270°C y 280°C con presiones menores a 0.1 mm Hg, estas condiciones provocan la transesterificación tanto del grupo éster como del grupo alcohol, formando así el poliéster de cadena larga. Para llevar a cabo la transesterificación es necesaria la presencia de un catalizador normalmente trióxido de antimonio y dióxido de germanio.

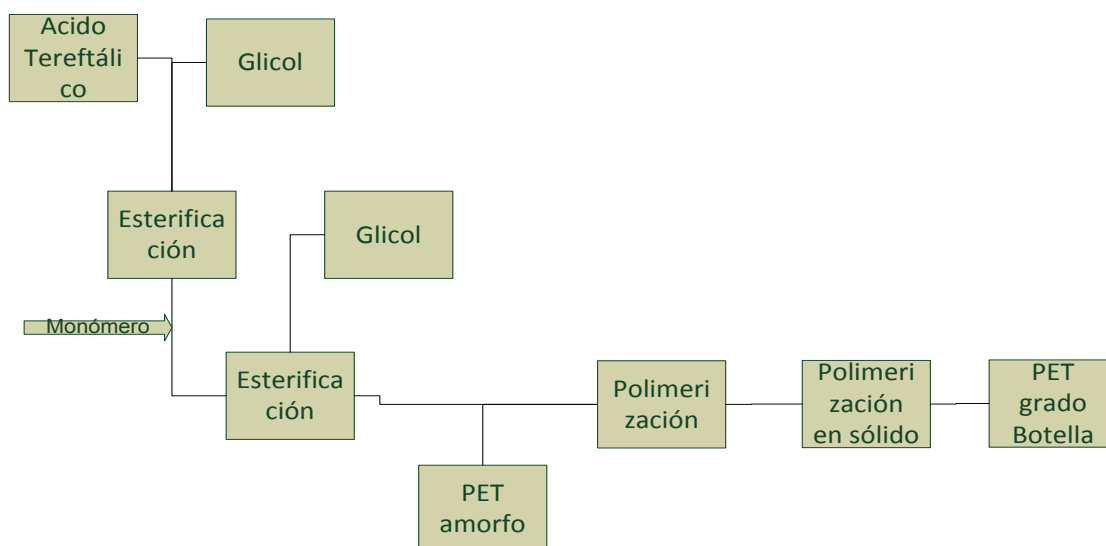


Figura 4.- Diagrama de flujo para la fabricación del PET en diferentes grados. ⁽⁹⁾

1.2.4 Propiedades del PET.

El PET, de manera general, se caracteriza por su elevada pureza, alta resistencia y tenacidad, cuando se orienta presenta excelentes propiedades de transparencia y claridad, buena estabilidad dimensional, buena barrera a gases y buena resistencia química.

Propiedad	Polietilentereftalato	
Densidad	1.34	g/cm ³
Resistencia a la tensión	55	N/mm ²
Elongación	300	%
Resistencia al impacto ranurado @ 20°C / -20°C	No rompió	KJ/m ² / KJ/m ²
Absorción de H ₂ O @ 23°C, 50 % de humedad relativa por 24 h.	0.16	%

Tabla II: Propiedades físicas del APET.

Propiedad	Polietilentereftalato	
Densidad	1.38	g/cm ³
Resistencia a la tensión	81	N/mm ²
Elongación	70	%
Resistencia al impacto ranurado @ 20°C / -20°C	No rompió	KJ/m ² / KJ/m ²
Absorción de H ₂ O @ 23°C, 50 % de humedad relativa por 24 h.	0.1	%

Tabla III: Propiedades físicas del CPET. ⁽⁶⁾

1.2.5 Aplicaciones del PET.

El uso del PET abarca cuatro grandes campos: botellas y envases, películas, fibras y láminas, siendo el área de las botellas y envases la más extensa para este plástico.

-Botellas y envases.

Dentro de este campo se pueden distinguir muchas categorías, por lo que se señalan las más comunes, dependiendo del producto a contener serán las características particulares.

Bebidas carbonatadas.

En este ámbito, el PET es ampliamente utilizado debido a su baja permeabilidad a los gases, permitiendo así que la bebida contenida no pierda propiedades antes de llegar al consumidor final. Este es el uso más común del PET en nuestro país y esto se debe a que México es el segundo consumidor mundial de “refrescos”. Las presentaciones más comunes que hay para estas bebidas son para volúmenes de 0.5, 1, 1.5 y 2 L.

Agua.

En este caso, el PET es utilizado por su transparencia y también por ser inocuo, puesto que no transfiere olor ni sabor al agua que contiene. En este rubro, las presentaciones que podemos encontrar tienen presentaciones desde 200 mL hasta 20 L.

Aceite.

El uso del PET, en este segmento de mercado, es por el aumento de la vida de anaquel de este producto. La baja permeabilidad de gases del PET disminuye la permeabilidad al oxígeno ambiental, aumentando el tiempo en que se hace rancio el aceite.

Conservas.

Es utilizado debido a su inocuidad y por la reducción de costos, pues se cambió el vidrio por plástico: más ligero y prácticamente “irrompible” en un uso cotidiano. Otra ventaja que respecto al vidrio es que se pueden hacer botellas colapsables, las cuales facilitan el servicio de condimentos como: cátsup, mayonesa, mostaza, miel, entre otros.

Detergentes y productos químicos.

El PET es muy poco reactivo con la mayoría de los productos químicos, con excepción de algunos hidrocarburos aromáticos como son las cetonas, su baja permeabilidad al oxígeno disminuye la oxidación del producto químico contenido.

Productos Farmacéuticos.

Este tipo de envase está aprobado por las instituciones de salud para contener medicamentos, este material es inocuo a la mayoría de los ingredientes activos y componentes de las medicinas, otra razón en el uso farmacéutico es que puede ser pigmentado en color ámbar, color verde para evitar foto reactividad del medicamento.

-Película.

EL PET, en forma de película biorientada, es utilizado en aplicaciones específicas las cuales demandan espesores pequeños, pero con propiedades mecánicas, térmicas y químicas adecuadas para la manipulación cotidiana. ^(6,9)

Dentro de las aplicaciones de PET película se distinguen 3 campos específicos:

Empaque.

En este caso, las láminas de PET utilizadas son de aproximadamente 12 micrómetros, las cuales pueden ser “metalizadas”, es decir, tienen adherida una capa de aluminio evaporado u óxido de aluminio, o bien, las láminas pueden ser coextrudidas para formar dos capas según la aplicación que se requiera.

Por lo general, esta forma de PET es utilizada para empacar productos los cuales son muy sensibles a la humedad u oxígeno, por ejemplo: galletas, café, polvos para preparar bebidas y fármacos.

Cintas Magnéticas.

Se usan películas de un espesor de entre 8 y 16 micrómetros, como en el uso en “cassettes” o películas de video, ya que el plástico es sometido a esfuerzos tanto longitudinales como transversales y no deben de sufrir deformación alguna.

Sector Eléctrico.

Para este sector se utilizan diferentes espesores según el uso final del artículo, por ejemplo, en la fabricación de capacitores se utiliza en espesores de hasta 1 micrómetro o menos, mientras que en la fabricación de aislamiento para motores se utilizan espesores de 0.5mm. Estas películas también pueden ser utilizadas como aislantes dentro de un transformador eléctrico para tarjetas de circuito impreso y membranas para conectores, cables planos.

-Fibra.

El PET es utilizado por su alta resistencia, baja elongación, alta tenacidad y resistencia química. En la industria textil para confeccionar telas tejidas ó hilos, en otras industrias es utilizado para poder hacer cerdas de cepillos y de brochas para pintura. También puede ser utilizado como refuerzo de llantas y refuerzo de mangueras.

-Lámina.

El uso del PET, como lámina, varía dependiendo del grado que tenga el PET a utilizar y el tipo de procesamiento que tenga el plástico.

Se tienen clasificados tres tipos de PET utilizados como láminas.

Lámina de PET Amorfo (A-PET).

Estas láminas son utilizadas como empaques de cualquier tipo de producto y son utilizadas por su alta transparencia y resistencia para así proteger el producto que contienen.

Pueden ser utilizadas también con alimentos, porque pueden ser esterilizadas con óxido de etileno o con rayos gama, sin perder propiedades. Por lo general, estas láminas son transformadas mediante procesos de termoformado. ^(6,9)

Lámina de PET Cristalino (C-PET).

Las aplicaciones son similares a las láminas de A-PET pero con la distinción, que, en estos casos el empaque no requiere de transparencia, por lo general, estas láminas son de color blanco.

Lámina espumada.

Las láminas espumadas de PET son utilizadas, principalmente, en la industria alimenticia debido a que estas son termoformadas y así se puede hacer recipientes desechables. Los cuales resisten temperaturas extremas desde 1 °C hasta 200 °C sin sufrir cambios físicos o químicos, lo que significa que se puede congelar y calentar el alimento sin necesidad de cambiar de recipiente. ^(6,9)

1.3 Negro de Humo.

El negro de humo es un aditivo que es producido por medio de la combustión de compuestos orgánicos, esta conformados por dos "tipos de carbón", el carbón pirolisado u hollín el cual tiene un tamaño de partícula de entre 100 a 1000 nm y una serie impurezas de compuestos orgánicos e inorgánicos, el otro carbón compone al negro de humo es el carbón de la fase gaseosa que tiende a ser más puro y de menor tamaño de partícula.

El negro de humo se utiliza como agente reforzante y colorante de compuestos de hule así como en la formulación de tintas, pinturas, plásticos, papel, recubrimientos protectores, tinta en polvo de fotocopiadoras, y productos conductores eléctricos.

Se usa comúnmente en la industria llantera, como carga reforzante y agente de entrecruzamiento para dar mayor estabilidad al hule.

Características Físicas y Químicas.

El negro de humo está compuesto en un 90 a un 99% de carbón elemental sus otros principales constituyentes son el oxígeno (3 a 8%) y el hidrogeno (1%), la cantidad de cada uno varía de acuerdo al compuesto que le dio origen, en algunas ocasiones también se puede encontrar azufre en una cantidad máxima de 1%.

El negro de humo forma redes hexagonales de átomos de carbón tipo panal, similar a las del grafito, pero de diferente tamaño con ordenamiento tridimensional, formando cristales paracristalinos. El negro de carbón alcanza contenidos de humedad de entre 14 y 15 % en peso, la humedad puede ser eliminada sometándolo a temperaturas de 105°C, también pueden estar presentes hasta un 10 % en peso de compuestos volátiles de carbón e hidrógeno en la superficie del carbón.

Los grados de negro de humo puede ser función de su tamaño de partícula, el cual puede ser de: 10 a 300 μm . Otra variante importante es el grado de aglomeración de las láminas y la tendencia a formar cadenas.

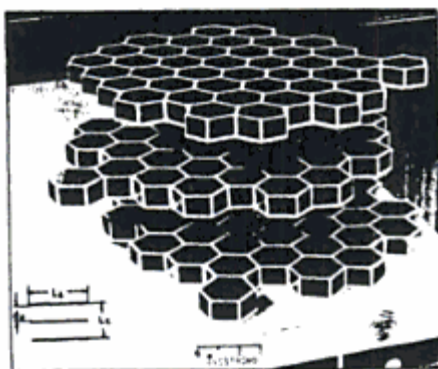


Figura 5.- Estructura tridimensional típica del negro de humo.

El negro de humo, dispersado en agua, tiene valores de pH desde 2 hasta 9. ⁽¹⁰⁾

Ventajas del uso de negro humo.

Los negros de carbón se utilizan ampliamente en termoplásticos como en termofijos. Para el seleccionar el grado a utilizar se tiene que considerar las condiciones de uso y proceso del plástico.

Las partículas de negro de humo tienen muchos atributos y cuando son dispersadas adecuadamente en los plásticos funcionan para mejorar el desempeño del sistema; sin embargo, el uso de este aditivo puede resultar contraproducente si no se selecciona el grado y cantidad adecuados.

Dentro de las mejoras que aporta el uso de negro de humo a los plásticos se listan las siguientes:

- Estabilización contra la radiación UV.
- Refuerzo de las propiedades mecánicas.
- Coloración negra y opacidad.
- Reducción de costos como carga.
- Aumenta la conductividad térmica.
- Aumenta la conductividad eléctrica.
- Antiestática en los plásticos.⁽¹¹⁾

Fabricación y grados del negro de humo.

El negro de humo es fabricado mediante la pirólisis de hidrocarburos y aceites. Según el proceso de producción que tenga el negro de humo, éste presentará propiedades diferentes y de acuerdo al procesamiento que tuvo se le asigna la clasificación o grado.

Dentro de los grados más comunes de negro de humo se encuentran los siguientes:

- Horno.
- Termal.
- Acetileno.
- Lámpara.
- Canal.

Los negros de acetileno son altamente conductores de electricidad.

Los negros de canal son los más caros de producir, pero presentan excelentes características reforzantes para el hule natural, impartiendo máxima y permanente pigmentación con mínimas cantidades.

Generalmente, los negros de humo de cualquier grado son formulados como concentrados (*master batch*) en niveles del 20 al 60 %, haciéndolos así más fáciles de manejar en procesos convencionales de inyección extrusión y soplado. ⁽¹⁰⁾

Dependencia de las propiedades con el tamaño de partícula.

El tamaño de partícula o diámetro de partícula que pudiera tener el negro de humo determina en gran medida las mejoras que pueda aportar al plástico, entre más pequeño sea el tamaño de partícula las propiedades mejorarán más.

La Tabla IV muestra una comparativa con las mejoras o dificultades del uso de un menor tamaño de partícula menor.

Propiedad	Mejora
Área superficial	Mayor
pH	Mas bajo
Protección UV	Mayor
Conductividad eléctrica	Mayor
Porosidad	Mayor
Refuerzo	Mayor
Dispersabilidad	Mas difícil

Tabla IV: Comparativo, mejoras respecto al uso de un menor o mayor tamaño de partícula de negro de humo. ⁽¹²⁾

1.4 Mezclas de Polímeros.

El uso de mezclas poliméricas tiende a ser algo muy generalizado debido a varios factores:

- Mejora de propiedades.
- Reducir costos.
- Reciclaje.

El uso de mezclas poliméricas para mejorar las propiedades de un polímero se usa para cambiar propiedades como: rigidez, cristalinidad, resistencia al impacto, tenacidad, e incluso para dar color a un plástico, sin que éste pierda propiedades.

Se usan mezclas poliméricas para reducir costos, porque se produce un plástico más económico pero que tiene propiedades iguales o muy parecidas a la de un plástico de un costo más elevado.

En el reciclaje es muy común este tipo de mezclas, al hacer la separación de plásticos es muy frecuente omitir pequeñas cantidades de un material, y al momento de ser reprocesados, se tiene que considerar su existencia para poder controlar de forma más adecuada las condiciones de procesamiento.

Las mezclas poliméricas son, esencialmente, una matriz polimérica A, en la cual se va a distribuir, dispersar y compatibilizar un polímero B. El principal problema al hacer mezclas poliméricas es la compatibilización entre los polímeros, por lo que se puede utilizar algún copolímero que sea compatible con ambas fases (polímero A y polímero B), el cual unirá las cadenas poliméricas para así compatibilizarlos.⁽¹³⁾

Otra manera de poder hacer la compatibilización de la mezcla polimérica es el poder funcionalizar químicamente una de las fases para que sea más reactiva con la otra fase.

Las mezclas poliméricas se pueden hacer de dos formas, una de ellas, es mezclar los polvos o gránulos de los polímeros en seco y fundirlos en un extrusor, el otro método es mientras se polimeriza el polímero A, agregar pequeñas cantidades del polímero B, para que así se adhieran las cadenas moleculares del polímero A.

El método más común a nivel industrial es hacerlo en fundido en un extrusor, debido a que esto abarata costos.

Factores que influyen en la miscibilidad de los polímeros.

- Polaridad.

Los polímeros que son similares en polaridad, tienden a no repeler a los que les son semejantes y así pueden formar mezclas.

- Peso molecular.⁽¹⁴⁾

Los pesos moleculares bajos permiten un acomodo aleatorio en el mezclado, lo cual implica que aumentan la entropía de mezclado favoreciendo la mezcla de los

polímeros. Los polímeros con pesos moleculares muy similares tienden a ser inmiscibles mientras los que tienen pesos moleculares muy diferentes tienden a ser miscibles.

-Cristalinidad.

Cuando un polímero cristaliza forma un sistema de dos fases (fase cristalina y fase amorfa), al momento de ser mezclado con otro polímero que también cristaliza, estos forman 4 fases independientes. Dado que no es común encontrar cocrystalizaciones en las mezclas poliméricas, la presencia de las fases amorfas y cristalinas disminuye la miscibilidad entre los polímeros. ⁽¹⁴⁾

-Formación de puentes de hidrogeno.

Otra factor que influye en la miscibilidad de los polímeros es la formación de puentes de hidrogeno entre las cadenas moleculares de los componentes de la mezcla, por lo general la mayoría de los polímeros no forman estos puentes por si mismo por lo que se agregan algunos grupos funcionales que interactúan con los componentes de la mezcla para así tener la posibilidad de formar puentes de hidrogeno con el otro polimero o bien interacción ion-ion, según sea el grupo agregado.

1.4.1 Mezclas inmiscibles de polímeros.

Las fases poliméricas a mezclar son muy inmiscibles entre sí, esto se debe a que su entropía de mezclado es muy baja, por lo que en la mayoría de los casos las mezclas poliméricas AB presentan las dos fases de forma homogénea.

El arreglo y forma en que se presentan las fases se llama morfología y ésta está determinada principalmente por la cantidad relativa de cada uno de los componentes de la mezcla.

Cuando se hace una mezcla polimérica AB donde la fase de polímero A predomina sobre la fase de polímero B, la fase B tiende a dispersarse por toda la matriz en forma de pequeñas esferas, la fase adopta esta forma debido a que termodinámicamente es la forma de menor energía y más estable. Al ir aumentando la cantidad de polímero B disperso en la matriz de polímero A, las esferas comienzan a unirse entre sí formando una fase continua B, la cual interactúa con la fase continua de la matriz de polimero A dando así dos fases co-continuas.

Evidentemente, si se continua adicionando el polimero B, éste se convertirá en la matriz polimérica predominante, mientras que el polimero A será la fase dispersa.



Cantidad relativa del polimero B dentro de la mezcla inmisible



□ Polimero A
■ Polimero B

Figura 6.- Diferencias entre fase dispersa y las fases co-continuas. ⁽¹³⁾

Como se explicó en la sección anterior, a nivel industrial, las mezclas de polímeros se hacen directamente en el extrusor, esto origina que las mezclas resultantes tengan una morfología altamente dependiente de su procesamiento y de su historia térmica. ⁽¹⁴⁾

Las propiedades, que presenta la mezcla son, aquellas que predominan de la matriz polimérica, es decir, si la matriz presenta alta flexibilidad, la mezcla tiende a presentar esa propiedad aunque esto no sucede siempre, se puede presentar que, la fase dispersa reduzca de forma significativa las propiedades de la matriz. ⁽¹⁴⁾

1.4.2 Compatibilización de polímeros.

En muchos casos se utiliza los términos miscibilidad y compatibilidad indiferentemente, lo cual no es correcto, porque son términos conceptualmente diferentes. Miscibilidad se refiere a que termodinámicamente los polímeros tienen una energía libre de mezclado, tal que permite hacer una mezcla de forma espontánea.

Mientras que, compatible: se refiere a una mezcla de polímeros en la cual, termodinámicamente, su energía libre de mezclado no es la suficiente para que se dé la mezcla, por lo que se tiene que hacer “algo” a los polímeros, ya sea físicamente o químicamente, para que se pueda lograr la mezcla.

Las formas de compatibilizar polímeros son varias a continuación se citan algunas:

- Reduciendo la tensión interfacial para facilitar la dispersión.
- Estabilización de la morfología: manipular la morfología de la mezcla de tal forma que al ser sometida a procesamiento, esto no cause la separación de las fases.
- Uso de un compatibilizador, esto es: agregar un agente compatibilizador mientras se está haciendo el mezclado en el extrusor o equipo de mezclado, para así formar una unión química entre los componentes inmiscibles de la mezcla.

- *Compatibilización por la adición de un compatibilizador.*

Dentro de esta forma de compatibilizar los polímeros se pueden distinguir dos estrategias:

1) Agregar una pequeña parte de un tercer componente que sea miscible con las dos fases, generalmente se usa un copolímero, el cual tiene una parte del polímero A y otra parte de su cadena es el polímero B.

2) Compatibilización reactiva, ésta es utilizada para poder mejorar las interacciones entre las cadenas poliméricas y así tener una morfología más estable por medio de la creación de enlaces entre los dos polímeros, todo esto es hecho a la par que se mezclan los componentes.

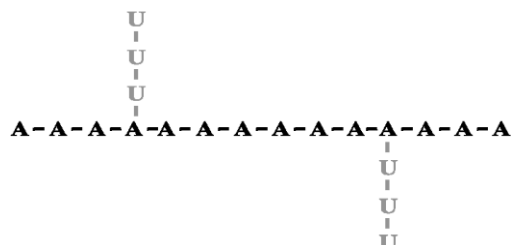
Tipos de compatibilización.

-Redistribución.



En esta compatibilización los grupos terminales del polímero A atacan toda la cadena polimérica del polímero B para formar un copolímero aleatorio. ⁽¹⁴⁾

-Unión por formación de copolímero



En este tipo de compatibilización se distinguen varias formas de reacción para llevar a cabo la unión de los polímeros, esta unión puede ser por reacción directa de una de los grupos funcionales en los extremos de la cadena polimérica A con uno de los grupos funcionales extremos de la cadena polimérica B, para que se de este tipo de unión los grupos extremos de A y B tienen que ser reactivos.

Cuando los grupos funcionales en los extremos de las cadenas no son reactivos entre si se agrega un agente condensador el cual activa la reactividad de los grupos de las cadenas poliméricas, por ejemplo la adición de un ácido, un alcohol, entre otros. Una vez activados los extremos de las cadenas poliméricas estas hacen la unión como si fuera una reacción directa.

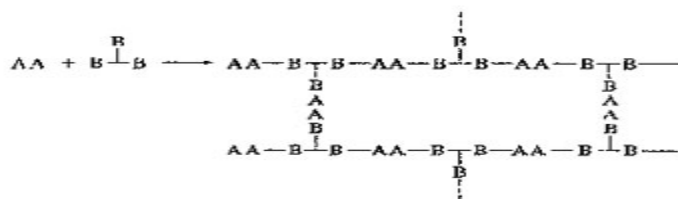
-Formación de copolímero por bloque.



En este caso, sólo uno de los polímeros es reactivo en su o sus extremos y se puede formar el copolímero por reacción directa o bien por reacción condensada.

A esta compatibilización también se le puede agregar un agente de acoplamiento (C), el cual tiene una función similar a la que tienen los ácidos y bases en las reacciones de condensación, con la diferencia que éste activa los extremos de las cadenas poliméricas y se acopla a ellas formando un “puente” que une ambos polímeros.

-Formación de un copolímero entrecruzado.



En este caso, los grupos funcionales que están en la cadena polimérica A ya sea de forma intermedia o en los extremos de la misma, forman enlaces covalentes con los grupos funcionales de las otra cadena polimérica B. Estos pueden ser formas por reacción directa, condensación o bien por la ayuda de un agente de acoplamiento.⁽¹⁴⁾

1.5 Métodos para la determinación de mezclado de polímeros.

Debido a que los polímeros son materiales que dependen de muchos factores para poder lograr un mezclado, se han desarrollado diferentes métodos para poder predecir la miscibilidad de los polímeros.

1.5.1 Parámetros de solubilidad.

Una de los métodos existentes para poder predecir la miscibilidad de los polímeros es el parámetro de solubilidad, este método es muy útil para predecir la solubilidad de polímeros amorfos y en algunas ocasiones resulta de utilidad para polímeros cristalinos. El parámetro de solubilidad es una medida de la polaridad que tienen las moléculas del polímero.

La polaridad de los polímeros es determinada de forma indirecta, esto es debido a que los polímeros no se evaporan, por esa misma razón lo que se hace es medir la energía de vaporización de un líquido en el que el polímero se disuelva, esto es basado en el principio que lo semejante disuelve a los semejante, eso implica que la polaridad del líquido es similar a la del polímero, la ecuación utilizada para la determinación del parámetro de solubilidad es la siguiente:

$$\delta = \sqrt{E^{vap} / V}$$

Donde:

δ : Es el parámetro de solubilidad.

E^{vap} / V : Es la energía de vaporización por unidad de volumen, requerida para separar las moléculas de un líquido puro.

Polímero	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Polietileno(PE)	7.9 a 8.1
Polipropileno(PP)	7.9
Polibutadieno(PBD)	8.4
Poliestireno(PS)	8.5 a 9.7
Policloruro de vinilo (PVC)	9.4-9.7
Polietilentereftalato(PET)	10.7
Nylon 66	13.6

Tabla V: Valores del parámetro de solubilidad para diferentes polímeros.

Para que pueda existir mezclado, entre dos diferentes polímeros, la diferencia entre los dos parámetros de solubilidad debe de ser de una a dos unidades.

Como se indico anteriormente el parámetro de solubilidad es una medida de la polaridad de las moléculas, esto implica que entre mayor sea el parámetro de solubilidad mayor será la polaridad de la moléculas y por ende sus interacciones moleculares serán más fuertes. ⁽¹⁵⁾

1.5.2 Termodinámica de las mezclas de polímeros.

Como se ha citado anteriormente, el comportamiento de las mezclas poliméricas depende de las propiedades de sus componentes, aunque este no es el único factor que

influye en dicho compartimiento. La posición espacial de las moléculas de la mezcla es otro aspecto fundamental.

La herramienta que nos permite conocer, predecir e incluso controlar la posición espacial que tengan las moléculas dentro de la mezcla polimérica es la termodinámica.

Evidentemente, conocer la posición espacial de las moléculas nos permitirá predecir la miscibilidad de los componentes en una mezcla polimérica.

Termodinámicamente para que la mezcla pueda ser estable y viable, debe tender al equilibrio energético, que puede verse afectado por una serie de factores inherentes a los componentes de la mezcla o bien a las condiciones de procesamiento.

Dentro de los factores que dificultan que la mezcla polimérica alcance el equilibrio están: la alta viscosidad de los polímeros, la generación de energía calorífica por el mezclado dando lugar a una posible degradación térmica, altas velocidades de flujo, y los diferentes esfuerzos a los que está sometida en el equipo de procesamiento.

La presencia de aditivos en alguno de los polímeros afecta drásticamente la termodinámica del mezclado, ya que éstos son modificadores químicos de sus propiedades, o bien, en algunos casos, reaccionan con otros componentes propios de la mezcla, neutralizando la compatibilización química.

-Principio termodinámico de las mezclas.

El comportamiento del equilibrio de fases de las mezclas está regido por la energía libre de mezclado la cual sigue la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mez.} = \Delta H_{mez.} - T\Delta S_{mez.}$$

Esta ecuación cuantifica la energía libre de mezclado utilizando la energía de mezclado (entalpía de mezclado) y la entropía de mezclado, la cuál es afectada por la composición y la temperatura. Para que una mezcla sea miscible su energía libre de mezclado ($\Delta G_{mez.}$) tiene que ser negativa y tiene que cumplir con la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mez.}}{\partial \phi^2 i} \right)_{T,P} > 0$$

Es decir, el cambio de la energía libre de mezclado respecto al cambio de la composición de la mezcla a una temperatura y presión constantes, tiene que ser mayor que 0 esto implica que para una composición dada en la energía libre de mezclado es mínima. En este ejemplo se utilizó ϕ_i que es la fracción volumen del componente i , sin embargo puede ser utilizada cualquier medida de composición. ⁽¹⁶⁾

1.5.1 Teoría de Flory-Huggins.

El tratamiento termodinámico del comportamiento de las fases de las mezclas es más sencillo cuando se desarrollan modelos específicos para la entalpía de mezclado y para la entropía de mezclado.

Flory y Huggins desarrollaron este tratamiento para las soluciones poliméricas, asumiendo para la entropía lo siguiente:

$$\Delta S_{mez.} = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \phi_B \right]$$

Esta ecuación es para el mezclado de un volumen V_A de polímero A con volumen V_B de polímero B, donde ϕ_i se refiere a la fracción volumen del componente i en la mezcla, y \tilde{V}_i es el volumen molar de i el cual tiene la relación M_i/ρ_i ; para llegar a esta ecuación Flory y Huggins consideraron al polímero monodisperso, ya que al considerar la polidispersidad esta vuelve la ecuación muy compleja.

Para el caso de la parte térmica Flory y Huggins siguieron un modelo similar al de Van Laar, teniendo como resultado la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{mez.} = (V_A + V_B)B\phi_A\phi_B$$

Donde B es la energía de interacción para los segmentos de mezclado de dos de los componentes y puede ser expresada de forma alterna como el parámetro χ .

Para poder obtener la energía libre de mezclado, de una mezcla polimérica simplemente se tiene que sustituir los términos térmico y entrópico en la ecuación general de energía libre de mezclado obteniendo la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mez.} = (V_A + V_B)B\phi_A\phi_B - T(-R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \phi_B \right])$$

Del modelo de Flory–Huggins se pueden concluir que:

La entalpía de mezclado no depende de los pesos moleculares de los polímeros, mientras que la entropía de mezclado si es dependiente, por el volumen molar. La relación entre entropía y peso molecular conlleva a que, conforme aumente el peso molecular de los componentes de la mezcla, el término entrópico se reduce tendiendo a 0.

Esto quiere decir que para que el mezclado sea favorecido y el término de energía libre de mezclado sea más negativo la contribución entrópica es fundamental, pero al aumentar el peso molecular de los componentes de la mezcla este término tiende a volverse 0, lo cual hace que éste no tenga contribución a la energía libre provocando la inmiscibilidad en altos pesos moleculares.

Si el mezclado es endotérmico necesitará energía para poder llevarse a cabo, el término B de la contribución energética es positivo desfavoreciendo la miscibilidad de los polímeros, mientras que para el caso exotérmico, el término B es negativo favoreciendo así el mezclado.

La teoría de Flory–Huggins considera todas las condiciones para la miscibilidad de los polímeros no importando el tamaño y peso molecular.

En resumen, la teoría Flory–Huggins plantea una regla simple: para que dos polímeros de alto peso molecular sean miscibles su mezclado debe ser exotérmico. ⁽¹⁶⁾

1.6 Procesamiento de Polímeros.

El procesamiento de los polímeros es, tal vez, uno de los aspectos más importantes dentro de la vida de los productos finales, en el desarrollo de nuevos materiales y en la búsqueda de nuevas aplicaciones.

Para poder llegar a un producto, o aplicación final de un polímero, se tienen que considerar tres aspectos fundamentales: tipo de polímero, características reológicas y equipo o método de procesamiento a utilizar.

Tipos de polímeros.

De acuerdo al tipo de procesamiento, los polímeros se pueden clasificar en dos grandes campos: Polímeros Termoplásticos y Polímeros Termofijos.

Los polímeros termoplásticos son aquellos que, al ser calentados, comienzan a reblandecerse hasta fundirse, mientras que los polímeros termofijos, al ser calentados, no se reblandecen, sino que, al llegar a cierta temperatura se degradan y queman.

La diferencia, entre estos polímeros, es el tipo de transformación química que tienen en sus procesos de conformado.

Ambos, al principio, son fundidos para conformar el producto deseado. La diferencia radica que, en el caso de los polímeros termofijos, se agrega un agente químico entrecruzante o “endurecedor” el cual hace que las cadenas moleculares del polímero se entrecrucen entre sí para formar un polímero estable química y térmicamente, mientras que en el caso de los termoplásticos, las transformaciones son físicas, es decir son fundidos conformados y enfriados.

Termoplásticos	Termofijos
Se usan polímeros fundidos de alto peso molecular en la conformación del producto	Se usan polímeros líquidos de bajo peso molecular
Endurecen al enfriarse el material fundido	Enduren por reacción química
Estado sólido-liquido reversible	El líquido se convierte irreversiblemente en sólido
Es posible reprocesar los desperdicios	En general no pueden reprocesarse los desperdicios
El material fundido puede ser orientado	No pueden ser orientados o presentan orientación muy baja
Tienen una temperatura máxima de uso	La mayoría soportan temperaturas muy altas

Tabla VI.- Diferencias entre polímeros termoplásticos y polímeros termofijos. ⁽¹⁷⁾

1.6.1 Características reológicas de los polímeros.

La reología es el estudio del flujo y deformación de un material, dentro de este estudio se observan varios aspectos, los cuales pueden predecir y controlar el comportamiento de un fluido. Para el procesamiento de los polímeros este aspecto es fundamental para poder diseñar o seleccionar algún tipo ó equipo de procesamiento, ya que las características reológicas de los polímeros son sumamente dependientes del procesamiento.

Para una mejor comprensión de la reología de los polímeros y su dependencia con el procesamiento se explicarán conceptos fundamentales de la reología que se aplican para cualquier fluido y también aspectos particulares que se aplican para los polímeros.

Viscosidad.

En términos muy llanos, la viscosidad es qué tan “espeso” es un líquido, entre más “espeso” es un líquido, más viscoso es, y viceversa.

En términos científicos, la viscosidad es: la constante de proporcionalidad entre los esfuerzos de corte y la rapidez de corte representado en la siguiente ecuación:

$$\tau = \eta \cdot \gamma$$

Donde:

τ : Es el esfuerzo cortante ejercido sobre un área del fluido siendo entonces dimensionalmente Fuerza/Área y teniendo unidades del S.I. de N/m^2

η : Viscosidad, que tiene unidades en el S.I. de Pa.s (Pascal por segundo)

γ : Es la variación de la velocidad del fluido cortante a través del espesor del fluido (r) de forma diferencial se puede expresar como: $\gamma = dU/dr$. Dimensionalmente es: velocidad/longitud lo que en unidades del S.I. es $m/m*s$, quedando $1/s$.

Desde el punto de vista del procesamiento de polímeros, la viscosidad tiene repercusiones muy grandes, ya que, entre más grande sea ésta, mayor será el esfuerzo necesario para lograr una velocidad de corte óptima para el proceso, lo cual puede implicar equipos más grandes y mayores gastos energéticos.

La viscosidad de los polímeros fundidos oscila entre 10^2 - 10^6 MPa y depende de factores como la temperatura y peso molecular del polímero.

Al procesar los polímeros, éstos no sólo presentan esfuerzos cortantes, por lo que se tienen que considerar a los esfuerzos de elongación, para esto se define otro tipo de viscosidad: viscosidad de elongación, la cual tiene la siguiente relación:

Viscosidad de elongación (λ)=Esfuerzo de elongación (σ)/Rapidez de deformación a la elongación

La relación, entre la viscosidad cortante y la viscosidad de elongación de los polímeros es: $3\eta = \lambda$. Evidentemente, en un proceso donde se requiera elongación del

polímero se necesitará un mayor esfuerzo para poder hacer fluir al polímero, ésta característica es de suma importancia en los procesos de moldeo o de inyección.

Flujo no newtoniano.

Con todo lo que se ha expuesto anteriormente respecto a la viscosidad, se podría llegar a asumir que la viscosidad es una propiedad constante de los fluidos, lo cual no aplica para todos los fluidos. Los fluidos que cumplen esta cualidad se llaman fluidos newtonianos y al comportamiento de flujo se le llama flujo newtoniano. A continuación se muestra un diagrama donde se pueden observar los diferentes tipos de flujo independientes del tiempo.

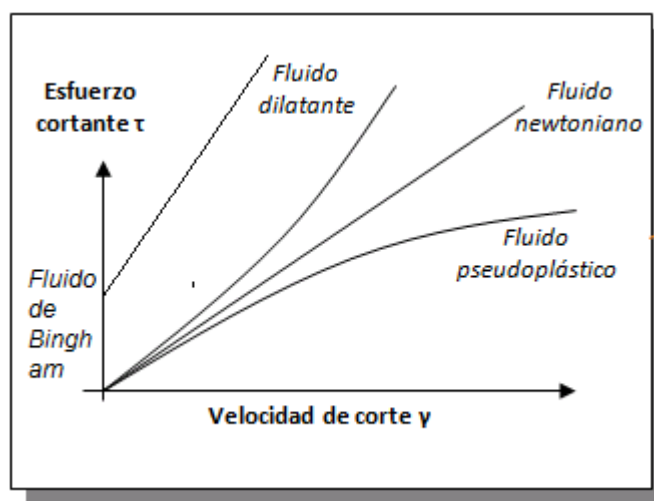


Figura 7.- Diagrama Esfuerzo cortante vs rapidez de corte.

En la figura 7, la línea recta representa el flujo newtoniano, los demás patrones representan flujos no newtonianos, en los cuales las viscosidades cambian con el esfuerzo y la velocidad de corte.

El flujo dilatante implica que, al aplicar un esfuerzo, la viscosidad del fluido comienza a incrementarse, mientras que en el flujo pseudoplástico (el que presentan la mayoría de los polímeros) la viscosidad del polímero comienza a disminuir conforme se le aplica un esfuerzo. Un caso particular son los fluidos de Bingham, los cuales requieren de un esfuerzo mínimo para que el fluido comience a fluir y después tienen un comportamiento newtoniano.

Debido a que la viscosidad varía, según la velocidad de flujo, ésta es renombrada como viscosidad aparente (η_{ap}) ya que su valor depende del esfuerzo y la velocidad ejercidos sobre el material.

La variación que tienen los polímeros con el esfuerzo y la velocidad de corte se debe a que sus cadenas moleculares son largas por lo tanto tienden a enredarse, pero al someterlas al esfuerzo de corte ó tracción éstas comienzan a desenredarse (aumento de la viscosidad) por lo que empiezan a fluir mejor hasta que se desenredan, o bien empiezan a fluir una sobre de otra (disminución de la viscosidad).⁽¹⁷⁾

Para poder hacer más sencillo el estudio-tratamiento de la viscosidad de los polímeros se han planteado modelos para poder predecir la viscosidad de los polímeros, para saber cuál será la viscosidad máxima y mínima que tendrá el polímero para poder considerarlas en el diseño de los equipos.

Uno de los modelos más utilizados y simples es la ley de potencias de Ostwald, la cual tiene la siguiente ecuación:

$$\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$$

Donde:

k: es el coeficiente de viscosidad para fluidos newtonianos $k = \eta$

n: índice de comportamiento de flujo que para fluidos newtonianos $n = 1$

Otro factor influyente en la viscosidad aparente es la temperatura, ya que, conforme la temperatura aumenta, las interacciones entre las moléculas aumentan y también éstas comienzan a desdoblarse, la dependencia que tiene la temperatura con la viscosidad tiene un comportamiento similar a la de la ecuación de Arrhenius; la ecuación que siguen los polímeros por lo general es la siguiente:

$$k_T = k_0 \exp(-\alpha \Delta T)$$

Índice de fluidez.

El índice de fluidez del polímero fundido, es un parámetro muy utilizado para determinar viscosidades comparativas entre diferentes polímeros y diferentes grados de un mismo polímero.

Para poder determinar este parámetro, un cilindro de dimensiones conocidas se llena con polímero fundido, para después ser vaciado por un pistón de masa y dimensiones conocidas. El polímero sale por un dado capilar, todo esto, a temperatura constante. En la Figura 8, se muestra un diagrama del proceso de determinación del índice de fluidez:

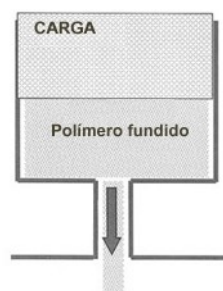


Figura 8: Esquema ilustrativo del equipo para la determinación del índice de fluidez.

Para que esta medición puede ser estandarizada, las mediciones pueden ser determinadas por la norma BS 2782 y el índice de fluidez es el peso expelido por el sistema antes descrito durante 10 minutos. Evidentemente entre más grande sea este número, la viscosidad será menor y viceversa. ⁽¹⁷⁾

1.6.2 Extrusión.

El proceso de extrusión es una de las principales formas a nivel industrial de hacer mezclas y dispersiones para agregar aditivos a un polímero como pueden ser: pigmentos, cargas, reforzantes, lubricantes, antioxidantes, entre otros.

El proceso de extrusión también puede ser utilizado para poder obtener perfiles de una forma y longitud específica.

El proceso de extrusión consiste en fundir gránulos de polímero, para después forzar al fluido por medio de presión, a pasar a través de un “dado” o boquilla. Para poder hacer fluir el material fundido, se usa un tornillo o “husillo” a lo largo de un tubo o “cañón”. Dependiendo de la necesidad que se tenga de transporte, o mezclado, se pueden utilizar extrusores de un solo husillo o de doble husillo.

En la Figura 9 , se pueden observar, de forma detallada, todas las partes de un extrusor de un solo husillo.

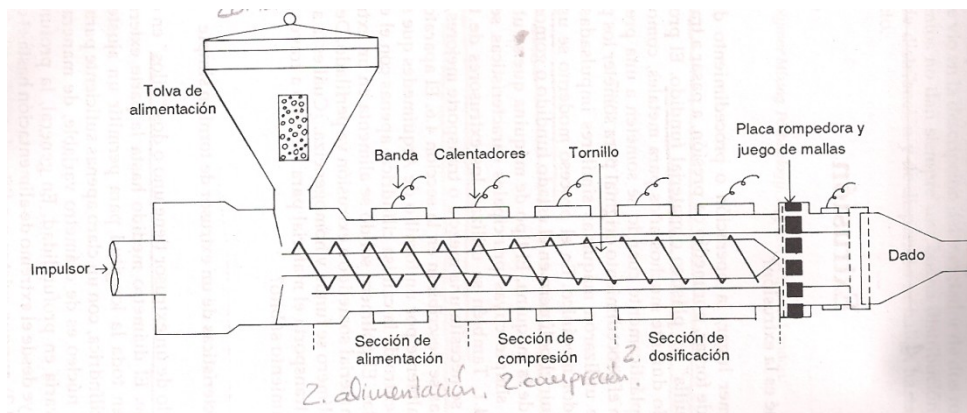


Figura 9: Partes que conforman un extrusor de un husillo. ⁽¹⁷⁾

1.6.2.1 Extrusor monohusillo.

Características del husillo.

El tornillo de un extrusor 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 un ajuste preciso en una camisa cilíndrica, con un espacio apenas suficiente para dejarlo rotar.

La “raíz” o núcleo es de diámetro variable, de manera que el canal en espiral varía en profundidad. En general, la profundidad de dicho canal disminuye desde el extremo de alimentación hasta el extremo del dado, aunque dependiendo de la utilización que tendrá será el diseño de este elemento. Una de las consecuencias de la disminución del canal es el aumento de la presión a lo largo del extrusor y esta presión es la que impulsa al material fundido a pasar a través del dado. ⁽¹⁸⁾

Zonas del extrusor.

Dado que la mayoría de los husillos varían la profundidad del canal conforme se acerca al dado, se distinguen tres zonas en el extrusor donde sucede una transformación en particular.

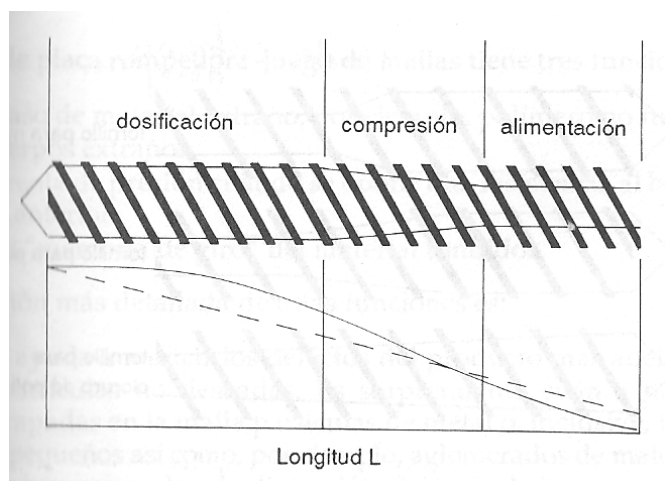


Figura 10.- Zonas del husillo.

-Zona de alimentación.

En esta zona, se precalientan y se transportan los polímeros a las zonas siguientes; en esta zona la profundidad del canal es constante y la longitud de ésta es tal, que permite una alimentación correcta hacia adelante, por esta razón la zona de alimentación varía dependiendo del polímero alimentado al extrusor.

-Zona de compresión.

Esta zona es fundamental para poder lograr un buen mezclado y fundido del polímero, sus funciones son principalmente tres: expulsar el aire contenido en los granulos, mejorar la transferencia de calor para facilitar el fundido a través de paredes calentadas (por lo general en esta zona se usa la temperatura de fundido del polímero a utilizar) y fundir el polímero provocando un cambio de densidad en el fluido.

Una característica importante, a considerar, para diseñar esta sección del husillo es la velocidad de fundición de cada polímero, ya que no todos funden al mismo tiempo. Por ejemplo el LDPE, que es un polímero que funde poco a poco y donde la longitud de esta zona es proporcional a 1/3 de la longitud total del husillo. Por otro, lado para aquellos polímeros que se funden de forma abrupta como es el Nylon esta zona tiende a ser muy pequeña. En la Figura 11, se muestra una figura ejemplificativa de las diferentes longitudes de zona alimentación. ⁽¹⁸⁾

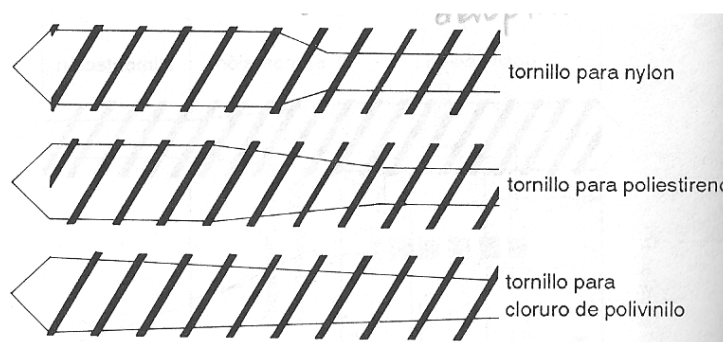


Figura 11: Diferentes configuraciones de la forma de alimentación según aplicación.

-Zona de dosificación.

En esta sección, la profundidad del canal es la mínima posible para poder homogeneizar el polímero y agregar presión al fluido, para así llegar a la siguiente zona con alta presión y temperatura homogénea.

-Zona de rompimiento

Previo a llegar al dado y donde termina el husillo se encuentra el “portamallas”, consta, comúnmente, de una placa de acero perforada también conocida como placa rompedora y un juego de mallas de alambre de acero de dos o tres capas.

Las funciones de la placa rompedora en conjunto con el juego de mallas son tres:

*Evitar el paso de material extraño, por lo general, suele ser polímero no fundido o polvo.

*Crear un diferencial de presión para que el polímero fundido pueda llegar al dado.

*Eliminar la memoria de giro. Cuando los materiales son sometidos a una deformación continua, como es en el caso del esfuerzo y deformación ejercidos por el husillo sobre el polímero fundido, tienden a alinearse con la forma del husillo; cuando el material sale del husillo y luego pasa por el dado, este tiende a recuperar la forma del husillo de tal manera que puede causar un defecto en la forma final del perfil. Por esta razón se usa la placa rompedora y el juego de mallas para poder desalinear las moléculas y no tener defecto en la forma del perfil.

Cabezal mezclador.

El extrusor, antes descrito, es un mezclador dispersivo bastante bueno, pero es un deficiente mezclador distributivo; para aumentar la distribución de los componentes de la mezcla se agregan zonas especiales con hilos de husillo modificados o invertidos, estas zonas de diferente paso de husillo se encuentran más allá de la zona de dosificación normal, su objetivo es inducir una especie de cuasi turbulencia por medios mecánicos para mejorar la distribución, enseguida se halla una segunda zona de dosificación que regulariza la presión y temperatura para llegar a la placa rompedora. A estos hilos de husillo o pasos de husillo modificados se les conoce como cabezal mezclador ó cabezal para embarrar; en la Figura 12, se presenta la imagen de un cabezal mezclador invertido.

(17,18)

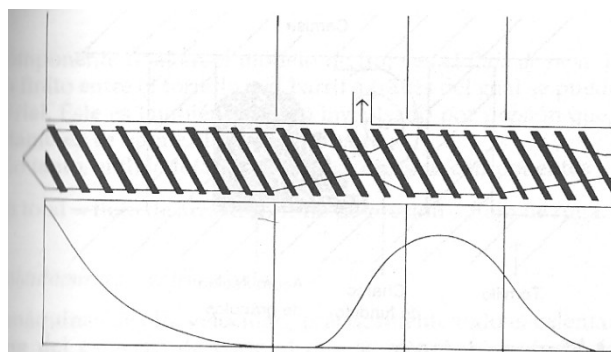


Figura 12: Cabezal mezclador invertido.

En algunos casos al usar un cabezal de mezclador, es necesario mejorar el transporte de los granulos de polímero a la zona de alimentación por medio de ranuras o aletas que están en la sección de pre-alimentación, esto hace que la presión con la que sale el fundido de la primera zona de compresión sea la suficiente para poder llegar al cabezal mezclador y hace más eficiente la distribución de los componentes de la mezcla. (17,18)

1.6.3 Inyección.

La técnica de procesamiento por inyección, también conocida como moldeo por inyección, es una de las técnicas más utilizadas de forma industrial esto es debido a que permite una gran variedad de formas y diseños que se le pueden dar a diferentes polímeros termoplásticos.

El fundamento del moldeo por inyección es inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío para que solidifique. La pieza moldeada se recupera al abrir el molde.

Una máquina de moldeo por inyección está compuesta básicamente por 3 partes: la unidad de inyección, la unidad de cierre y el molde.

La unidad de inyección tiene un diseño y funciones muy similares al husillo en un extrusor, pero con la diferencia de que, en este caso, el tornillo tiene un movimiento de vaivén. En esta sección de la inyectora es calentado y fundido el polímero, en general, la unidad inyectora tiene el siguiente funcionamiento: el tornillo comienza a girar y a retroceder al mismo tiempo para ir acumulando o "cargando" polímero, una vez cargado el cañón, el tornillo detiene el giro y el tornillo comienza a avanzar hacia adelante aplicando presión sobre el material fundido de forma similar como lo haría un pistón.

Cabe aclarar que, para que el material no salga por la boquilla mientras se realiza la carga del polímero, el cañón de la inyectora tiene una válvula que cierra mientras se carga el polímero y abre cuando se comienza a aplicar presión sobre el material fundido.

La unidad de cierre es, básicamente, una prensa que se cierra con un sistema de presión ya sea hidráulico o mecánico. La fuerza de cierre disponible tiene que ser lo suficientemente grande para contrarrestar la resistencia que genera el material fundido al ser inyectado.

El molde o herramental esta sujeta en la unidad de cierre y es intercambiable, el diseño que tenga este molde es el que determina la forma de la pieza inyectada. (17,18)

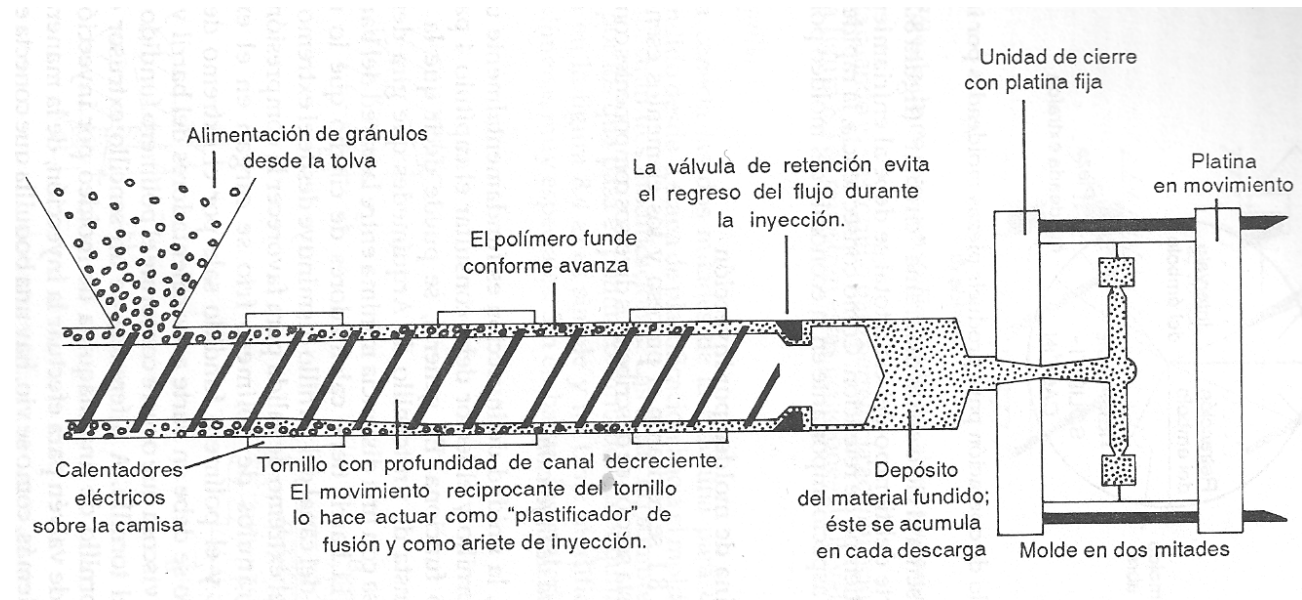


Figura 13.- Equipo de inyección de moldeo.

Ciclo de moldeo.

De forma general, se distinguen una serie de pasos que la maquina inyectora realiza de forma repetitiva, para poder producir una pieza moldeada, a continuación se describen esos pasos:

- 1.- El molde y la válvula de paso están cerrados. La unidad de inyección está llena de material fundido.
- 2.- La válvula de paso abre y el tornillo comienza a correr en sentido de la boquilla presionando al material fundido a entrar por la boquilla y a llenar el molde.
- 3.- Etapa de retención, en esta etapa se mantiene la presión sobre el material mientras éste se enfría para evitar contracciones
- 4.- La válvula cierra y se inicia la rotación del tornillo hacia atrás para comenzar a cargar el material.
- 5.- Mientras se realiza la carga del material la pieza sigue enfriándose, y, cuando está lista, la prensa y molde se abren y "botan" la pieza moldeada.
- 6.- El molde vuelve a cerrar y se repite el ciclo. (17,18)

1.7 Caracterización de polímeros.

La caracterización de polímeros consiste en medir ciertas características o parámetros del polímero en diferentes estados (sólido o fundido), los cuales sirven para poder determinar o predecir el comportamiento que tendrá el polímero ya sea térmicamente o mecánicamente durante su procesamiento, manipulación y uso final.

Otra finalidad de la caracterización de polímeros es el poder evaluar la pureza de los polímeros e identificar los polímeros que conforman algún producto de “plástico”.

La caracterización de polímeros tiene dos enfoques: el científico y el técnico. El enfoque científico se orienta principalmente, en los siguientes parámetros: estructura molecular, tamaño, distribución, forma, peso molecular y acomodo espacial de los polímeros. Estos parámetros son útiles para poder ver molecularmente como esta comportándose el polímero después la polimerización; mientras que, en el enfoque técnico, se ve en términos más prácticos, tanto para el procesamiento del polímero como para el uso final que tendrá éste, dentro de los parámetros que se evalúan en este enfoque podemos encontrar: Parámetros térmicos (T_g , T_m), parámetros mecánicos (resistencia al impacto, resistencia a la tensión, deformación a tensión, tenacidad), flamabilidad, permeabilidad y viscosidad. ⁽¹⁹⁾

A continuación se exponen diferentes técnicas de caracterización, cuya finalidad es evaluar de forma más práctica la utilidad y la funcionalidad de los polímeros.

1.7.1 Caracterización Térmica.

Cuando se requiere un conocimiento exacto del comportamiento de los plásticos por efecto de la aplicación de calor, se utiliza este tipo de caracterización, las técnicas utilizadas para esta caracterización tienen como finalidad el registrar los cambios que sufren los polímeros al variar la temperatura.

Temperatura de Transición Vítrea (T_g).

Para una fácil comprensión de las técnicas de caracterización térmicas se deben definir parámetros que se utilizan en estas técnicas para el estudio térmico de las muestras, uno de los parámetros más usados es la temperatura de transición vítrea. Cuando un polímero, en estado fundido, comienza a enfriarse, éste empieza a endurecerse, dicho endurecimiento puede ser a causa de dos fenómenos: cristalización del polímero ó transición vítrea. Para que se pueda dar la cristalización del polímero, las moléculas tendrían que ser lo suficientemente regulares a lo largo de todas sus extensiones para poder formar centros de cristalización, y tener un enfriamiento lento y gradual; mientras que la transición vítrea consiste en el enfriamiento abrupto del fluido amorfo y al darse este enfriamiento abrupto las interacciones y movimientos que tenían las moléculas en el estado fundido quedan “congelados”.

El comportamiento vítreo que presenta el material no puede ser considerado un estado, debido a que no tiene la cristalización necesaria para poder ser considerado sólido, pero su comportamiento tampoco es de un líquido, por lo que, en esas situaciones, el material está en una transición intermedia entre el estado líquido y el estado sólido. ⁽¹⁹⁾

Los polímeros de forma vítrea presentan características muy específicas, siendo, una de las más destacadas el incremento significativo en el módulo de deformación del polímero.

Al ser la forma vítrea del polímero dependiente de la rapidez de enfriamiento, la temperatura (T_g) en la que se dé este fenómeno es variable, es por esta razón que la T_g es expresada de forma general en un rango de temperaturas.

Cabe destacar que, como la T_g es sumamente dependiente de la composición, estructura molecular, distribución y otras variables, este parámetro es utilizado para distinguir un polímero de otro, ya que el valor que puede tener es único para cada polímero o formulación de un polímero o polímeros.

La T_g es dependiente de muchos factores presentes en los polímeros. La estructura química y la flexibilidad de la cadena tienen un fuerte efecto sobre el valor que pueda tener, si las cadenas poliméricas son muy flexibles la ésta tiende a ser muy baja, mientras que, para cadenas poco flexibles es alta. ⁽¹⁵⁾

1.7.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica termo-analítica que permite conocer diferentes características que hacen únicas a los polímeros, como son: Cristalinidad, C_p , T_g , T_m y T_c .

Esta técnica consiste en calentar la muestra de estudio en un platillo a una velocidad de calentamiento constante (por lo general son $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$) a la par que se calienta dicha muestra, se calienta otro platillo de referencia para poder medir la diferencia de calor.

Con los valores obtenidos, a través de la prueba térmica, se traza un gráfico de la diferencia de calor vs la temperatura obteniendo, lo que se conoce como un termograma. En la Figura 14 se muestra un ejemplo de un termograma.

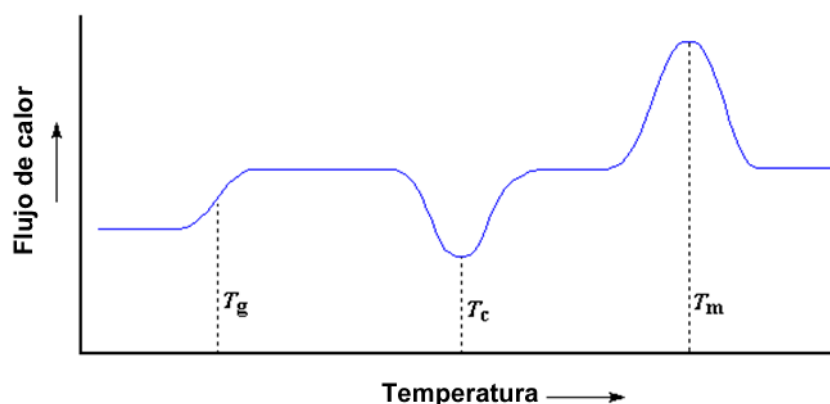


Figura 14: Termograma obtenido en una prueba DSC. ⁽¹⁹⁾

Como se puede notar en el termograma de la Figura 15, éste tiene varias zonas características las cuales se describen a continuación.

Zona de T_g : En esta zona el calor proporcionado permite al polímero superar la temperatura de transición vítrea, lo cual implica que las moléculas superando este punto comiencen a tener mucho más movimiento.

Zona de T_c : Una vez que las moléculas alcanzan la energía suficiente para tener la mayor movilidad posible, éstas pueden comenzar a ordenarse formando cristales. Debido a que los cristales son muy estables requieren poca energía, por lo que liberan energía provocando la depresión en la curva representada a la altura de T_c , la temperatura alcanzada en donde se encuentra la cresta de esta curva es conocida como temperatura de cristalización.

Zona de T_m : Al seguir calentando el material, la energía suministrada es tal que rompe la estabilidad de los cristales comenzando a destruirlos hasta llegar a la fusión completa del material, lo que implica separar al máximo posible las moléculas del polímero es, por esta razón, que en la zona T_m se nota un aumento en el calor proporcionado a la muestra, debido a que lograr esta separación implica una gran cantidad de energía, la temperatura donde se encuentra la cresta de esta curva se le llama Temperatura de Fusión, o T_m , por sus siglas en inglés. ^(19,20)

1.7.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis de termo-gravimétrico, TGA, por sus siglas en inglés, es un análisis que permite evaluar la pureza de un polímero y degradación de la muestra.

La técnica consiste en calentar la muestra en una termobalanza, a diferentes temperaturas y evaluar continuamente el cambio de la masa de la muestra. Cabe recalcar que, debido a que algunos componentes del polímero pueden ser sensibles al oxígeno, en la mayoría de las ocasiones las muestras se evalúan en atmósfera inerte de nitrógeno.

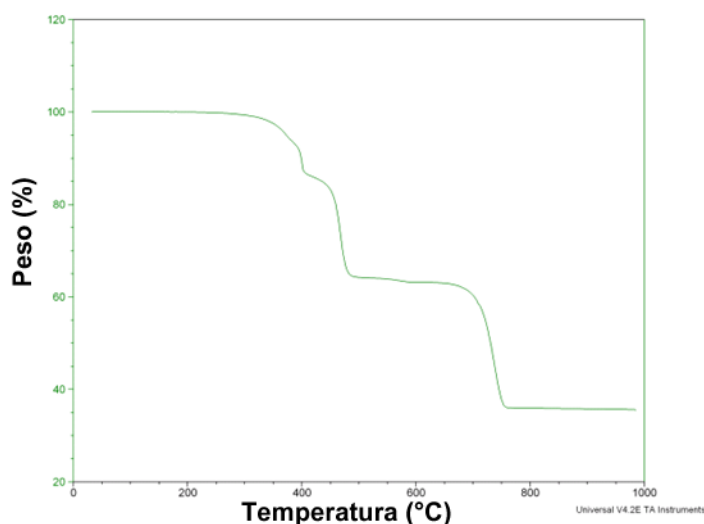


Figura 15.- Gráfico obtenido a través de una prueba de TGA.

Observando el gráfico de la Figura 15, éste presenta diferentes cambios a lo largo de la gráfica, lo cual señala que las impurezas o bien los componentes del polímero se volatilizan (en el caso de los descensos) o bien comienzan a experimentar cambios de

fase (en el caso de las líneas rectas), el ultimo descenso abrupto señala la degradación completa del material. ^(19,20)

1.8 Pruebas Mecánicas.

Los polímeros usados de forma cotidiana son usados en diferentes condiciones, mientras que un polímero puede ser usado de forma repetitiva en condiciones de alta abrasión, también se puede utilizar en condiciones de esfuerzos o cargas muy constantes o, en su defecto, muy súbitas, entre otro tipo de condiciones de uso.

Debido a que el uso final que pueden tener los polímeros es sumamente variado, es importante poder conocer y predecir su comportamiento en diferentes condiciones de uso mecánico, por esa razón se han generado diferentes pruebas que nos permiten comprender y predecir el comportamiento de un polímero en diferentes condiciones; el poder conocer y predecir el comportamiento mecánico del polímero determinará el uso final que pueda tener.

Diagrama Esfuerzo vs Deformación.

El diagrama esfuerzo vs deformación es la representación grafica del comportamiento que tiene un material al ser sometido a una deformación constante.

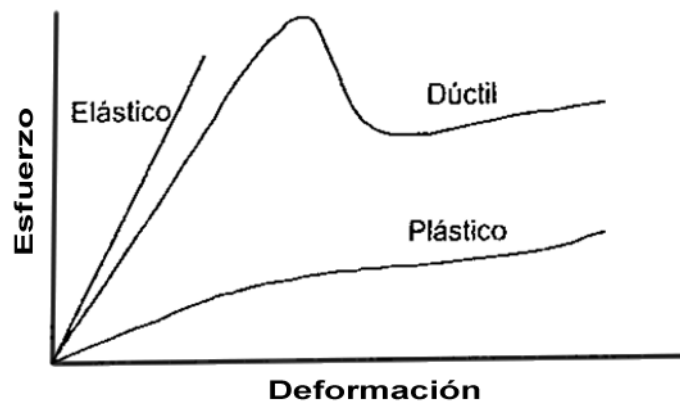


Figura 16: Diagrama esfuerzo vs Deformación. ⁽²¹⁾

Donde el esfuerzo se define como:

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

F: Es la fuerza ejercida sobre el material

A₀: Es el área transversal original previa a ser sometida a una fuerza.

La deformación se define como:

$$\text{Deformación} = \epsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$$

l₀ : Longitud inicial de la probeta.

l_f : Longitud final de la probeta.

Como se puede notar en la Figura 16 los materiales pueden tener diferentes tipos de comportamiento. El comportamiento elástico implica que al ser ejercida una fuerza sobre el material su conformación molecular comienza a cambiar, haciendo que los enlaces entre los átomos se deformen conllevando a que el material se alargue, cuando esta fuerza se retira los enlaces regresan a su longitud original y por consiguiente el material regrese a su longitud previa al ejercer el esfuerzo.

El comportamiento plástico implica que, al ser retirada la fuerza, el material no regresa a su longitud original; mientras que el comportamiento dúctil (que es el que presentan la mayoría de los polímeros), significa la combinación entre elástico y plástico.

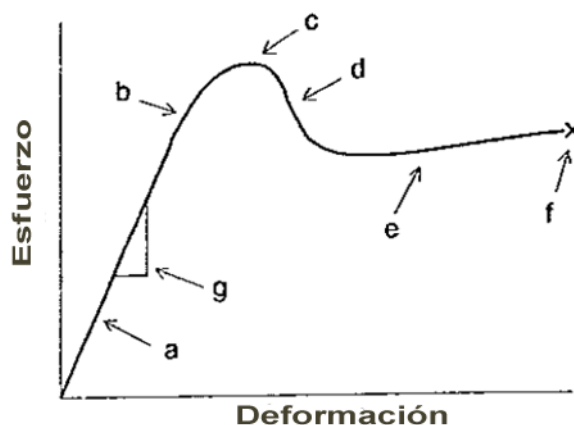


Figura 17.- Gráfico esfuerzo-deformación para materiales dúctiles. ⁽²¹⁾

En la Figura 17 se señalan varios puntos dentro de los cuales se pueden ver diferentes comportamientos que tiene un material dúctil conforme aumenta el esfuerzo que se le ejerce al material.

Punto a.- Zona de deformación elástica.

Punto b.- Punto de cedencia, en este punto, los enlaces moleculares comienzan a separarse de forma permanente de tal manera que al dejar de ejercer esfuerzo sobre el material este no regresa a su longitud original al 100 %

Punto c.- Esfuerzo máximo, a partir de este punto la deformación es completamente plástica y el material comienza a ceder.

Punto d.- Región de ablandamiento, en esta región, el material está cediendo

Punto e.- Región de endurecimiento, en este punto, el material comienza a generar microfracturas.

Punto f.- Punto de rotura o fractura, en este punto el material cede por completo y presente se fractura a nivel macroscópico.

Punto g.- Módulo de elasticidad o módulo de Young, al tener el comportamiento elástico una tendencia lineal la pendiente de dicha línea recta es llamada módulo de Young, basado en la ley de Hooke la cual es expresada por la siguiente ecuación:

$$\text{Módulo de elasticidad} = E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

El módulo de Young es un parámetro, frecuentemente, utilizado para la selección y caracterización de los materiales poliméricos^(15,21); los valores del módulo de Young solo pueden ser utilizados cuando se está trabajando en la zona elástica.

Prueba de tensión ASTM D638-08.

Para poder determinar los diferentes puntos de la curva esfuerzo -deformación para un polímero, se ha normalizado una técnica para determinar estas características de forma puntual. La técnica es descrita por la norma ASTM D638-08.

La prueba ASTM D638-08 consiste, básicamente, en someter una probeta de dimensiones estandarizadas a una deformación constante (ver Figura 18), midiendo el esfuerzo requerido para lograrlo por medio de una celda de carga en la Figura 19 se muestra un esquema del equipo de que se utiliza para esta técnica.

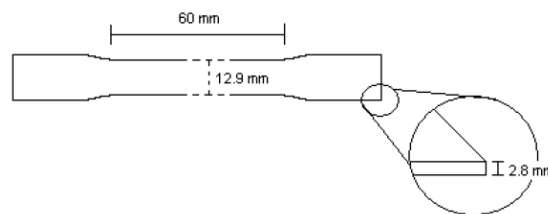


Figura 18.- Dimensiones para probeta normalizada según ASTM D638-08.

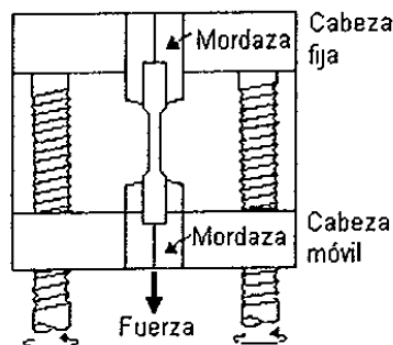


Figura 19: Equipo de pruebas universales para norma ASTM D638-08.

Cabe destacar que, dada la naturaleza semicristalina que presentan la mayoría de los polímeros, su comportamiento plástico o elástico es sumamente dependiente de la velocidad de deformación, por ejemplo, si el polímero es deformado a una baja velocidad

la cadenas moleculares del polímero, comienzan a desenredarse poco a poco, favoreciendo así, un comportamiento elástico del material, mientras que, si la deformación es a una alta velocidad las cadenas no podrán desenredarse poco a poco, por lo que abra una ruptura abrupta del material favoreciendo esto a una deformación plástica. Dada esta dependencia la norma indica que se pueden utilizar velocidades en un intervalo de 5 mm/min a 508 mm/min. ⁽²¹⁾

Prueba Izod de resistencia al impacto.

En esta prueba se determina la resistencia a la ruptura que tienen los materiales cuando es aplicada una fuerza de forma puntual.

Esta prueba es útil para poder realizar la caracterización de un polímero debido a que la resistencia al impacto está ligada a: la composición, orientación y morfología, por esa razón también es, bastante, utilizada como una prueba de control de calidad para detectar: contaminación del material, degradación del material o incompatibilización.

La prueba que normalmente se usa para determinar la resistencia al impacto es la prueba de impacto Izod ranurada y los parámetros que se utilizan para estandarizar esta prueba están indicados por la norma ASTM D256-08.

En la prueba Izod ranurada, se utiliza una probeta "ranurada" de dimensiones normalizadas (ver Figura 21), la cual es impactada por un péndulo de masa y longitudes conocidas. Al hacer la medición, primero, se mide el ángulo inicial y después se mide el ángulo al ser impactada la probeta, a continuación se muestra un esquema de una prueba Izod.

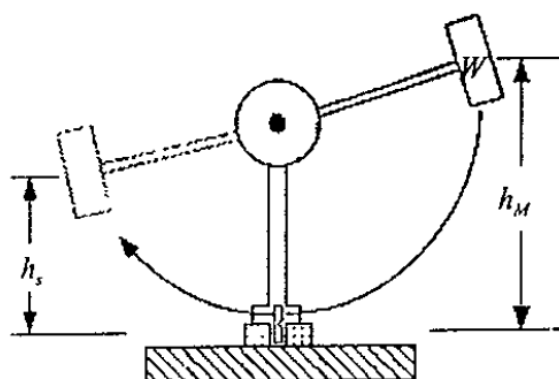


Figura 20: Impactómetro utilizado en prueba Izod ranurada.

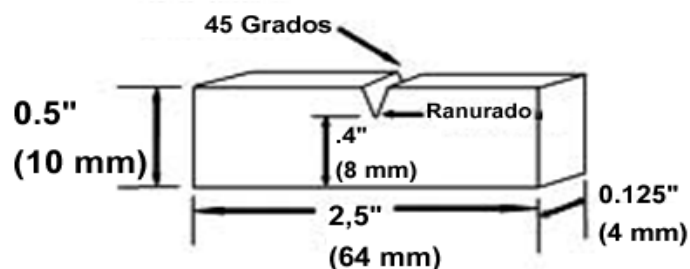


Figura 21: Dimensiones de probeta normalizada ASTM D256-08. ⁽²²⁾

La prueba Izod ranurada, básicamente, determina un cambio de la energía potencial entre el péndulo sin impactar la probeta y el péndulo al haber ejercido una fuerza sobre la ranura de la probeta.

La ecuación para determinar la energía necesaria para poder crear y propagar la fractura en la probeta es la siguiente:

$$I_s = \frac{(E_s - E_{\tau c})}{l}$$

Donde:

I_s : Es la energía necesaria para fracturar al material.

l : espesor de la muestra en metros.

E_s : Es la energía, en Joules, utilizada para fracturar el material, y se determina con el ángulo final por medio de la siguiente ecuación:

$$\beta_s = \arccos \left\{ 1 - \left[\left(\frac{h_M}{L} \right) \left(1 - \frac{E_s}{E_M} \right) \right] \right\}$$

$E_{\tau c}$: Representa la energía perdida por medios diferentes a la fractura, como son la fricción con los elementos del péndulo y entre el aire con el péndulo, la ecuación para determinar esta pérdida es la siguiente:

$$E_{\tau c} = \left(E_A - \frac{E_B}{2} \right) \left(\frac{\beta_s}{\beta_{max}} \right) + \frac{E_B}{2} \quad (22)$$

1.9 Análisis microestructural de polímeros.

En muchas ocasiones, los polímeros pueden no tener el desempeño esperado en las pruebas mecánicas o en las pruebas térmicas. Una forma, de poder corroborar los motivos por los que los polímeros no están teniendo el comportamiento adecuado, es un análisis microestructural es decir, ver, de forma microscópica, cuál es la morfología que se tiene en el material.

Para los análisis microestructurales la técnica utilizada con mayor frecuencia es la de microscopia electrónica, dentro de esta técnica se pueden encontrar dos tipos diferentes de microscopias:

TEM: por sus siglas en ingles significa: Microscopia Electrónica de Transmisión

SEM: por sus siglas en ingles significa: Microscopia Electrónica de Barrido

Los dos tipos de microscopio tienen, en principio, el mismo funcionamiento y elementos. Primero un "cañón", el cual tiene como finalidad acelerar los electrones; luego, los electrones salen del cañón y pasan por un condensador o lente, el cual es un electroimán que tiene como finalidad orientar el haz de electrones hacia la muestra a

estudiar; los electrones chocan sobre la muestra, la atraviesan, son absorbidos por ésta, o bien, pueden rebotar de la muestra. El comportamiento que tengan los electrones, después de incidir sobre la muestra, depende del tamaño que tenga la muestra, entre más delgada: los electrones tienen más posibilidad de atravesar la muestra y entre más gruesa sea los electrones tienden a rebotar sobre la muestra o bien a ser absorbidos.

Todos los diferentes comportamientos que pudieran llegar a tener los electrones son medidos a través de un detector específico.

En el caso de una TEM, las muestras son películas muy delgadas, las cuales son atravesadas por lo electrones, atrás de la muestra, se coloca una placa fluorescente, o una placa fotográfica para obtener así una imagen unidimensional del objeto del objeto de estudio.

Para la SEM, la muestra necesita ser preparada de tal manera que tenga conductividad eléctrica. En el caso de un material dieléctrico, ésta es recubierta por una capa fina de oro o bien de carbón; en esta prueba, los electrones se dispersan sobre la muestra, o bien, pueden provocar la aparición de mas electrones de la muestra llamados electrones secundarios, estos electrones son detectados por los detectores del microscopio y después son interpretados como señales eléctricas por el transductor del microscopio para así poder formar una imagen en tres dimensiones de la superficie, este proceso lo hace barriendo la muestra principio a fin.

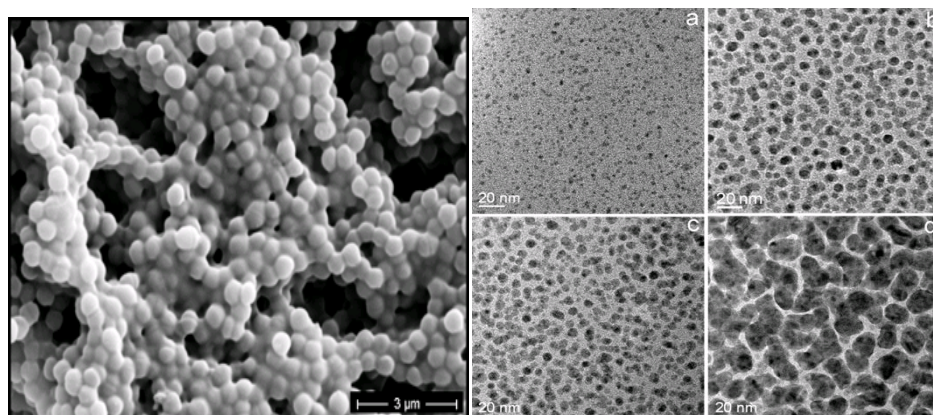


Figura 22.- Lado izquierdo imagen obtenido por medio de SEM, lado derecho imagen obtenida a través de TEM. ^(23,24)

1.10 Nanocompuestos poliméricos.

Se le da el nombre de nanocompuestos a aquellos materiales que presentan dos o más fases, donde, al menos una de las fases se encuentra en escala nanométrica. Las partículas del material para que puedan ser consideradas como nanométricas tienen que tener un diámetro menor de 100 nm.

Las nanopartículas pueden ser clasificadas según su forma en: lamelares, fibrilares, esféricas y otras.

Los nanocompuestos son clasificados en función de la naturaleza de la matriz en la cual está dispersa la nanopartícula, dentro de las matrices más comunes se tienen:

-Polímeros.

-Metales.

-Cerámicos.

Dentro de los compuestos comúnmente utilizados como nanopartículas se destacan: arcillas, nanotubos de carbón, negro de humo o negro de carbón.

La finalidad de agregar nanopartículas a un material es la de poder mejorar sus características mecánicas o térmicas.

La mejora de las propiedades del material por el uso de nanopartículas está altamente influenciada por un grado de mezclado alto, en el caso de los polímeros, el mezclado entre nanopartícula y matriz polimérica resulta ser bajo debido a que se tienen interacciones orgánica-inorgánica, las cuales tienden a ser bastante débiles. La debilidad de estas interacciones forma aglomeraciones de partículas inorgánicas, dichas aglomeraciones propician la generación de concentraciones de esfuerzos, las cuales implican puntos de fractura en el material.

En el caso de los materiales poliméricos, las nanopartículas, comúnmente, utilizadas son las arcillas y esto es debido a su bajo costo, además, permiten una buena exfoliación dentro la matriz polimérica.

Para poder formar un nanocompuesto polimérico existen dos técnicas: la intercalación polímero-arcilla, la cual se forma por la inserción de una o más capas moleculares del polímero en la galería de la arcilla, en este caso la distancia entre las capas de silicato se incrementa, pero se mantiene relativamente constante; la segunda técnica utilizada es la denominada exfoliación, esta es caracterizada por un bajo contenido de arcilla y una estructura en la cual las láminas de arcilla están altamente dispersadas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar.

De las dos técnicas mencionadas la más utilizada para mejorar las propiedades del polímero, es la de exfoliación debido a la homogénea dispersión de la arcilla y la gran área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla. ⁽²⁵⁾

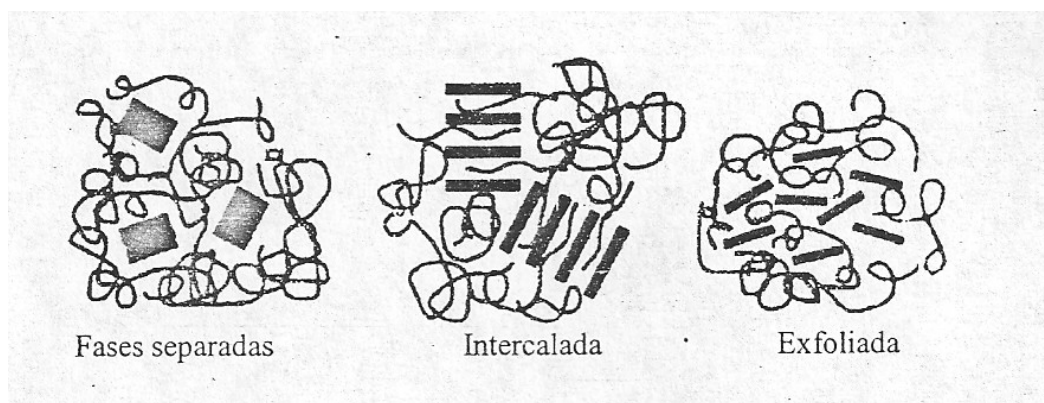


Figura 23: Diferentes configuraciones que pueden tener los nano compuestos poliméricos.
(25)

1.10.1 Arcillas.

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, son minerales naturales filosilicatos cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de partícula (inferior a 2 μm).

Las propiedades de las arcillas son sumamente dependientes de la composición y estructura que tengan. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos.

Los planos son formados por un átomo de Si, al cual se le unen cuatro átomos de O formando un tetraedro, el Si tiene una carga 4+, mientras que los oxígenos poseen una carga 2⁻; al ser 4 oxígenos los que se adicionan el tetraedro que se forma $(\text{SiO}_4)^{4-}$ hace que las esquinas del tetraedro tengan carga 1⁻; así se une con otras unidades tetraédricas para poder formar un plano continuo, por lo general, hexagonal.

Aunque son 4 las esquinas de los tetraedros disponibles, en realidad, sólo se ocupan 3 de las 4 esquinas disponibles, a los oxígenos que quedan libres se les llama oxígenos apicales.

El Si tetraédrico puede estar en parte sustituido por Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . El uso de estos metales permite la formación de compuestos octaédricos como el $(\text{Al}(\text{OH})_6)$, en el caso de este compuesto octaédrico el aluminio es interactuando con radicales OH^- en lugar de O^{2-} , pero el comportamiento para la conformación de planos continuos es el mismo que el caso del O^{2-} .

Si llegasen a interactuar dos planos continuos con estructura octaédrica (O) y tetraédrica (T), estos se unirían por el lado del metal, para uno y para el otro por el lado del O^- ó el grupo OH^- , esta unión es eléctricamente neutra, a esta unión de planos se le llama lámina, las láminas pueden tener diferentes configuraciones como son 1:1 T:O ó 2:1 T:T:O ó T:O:T. (26)

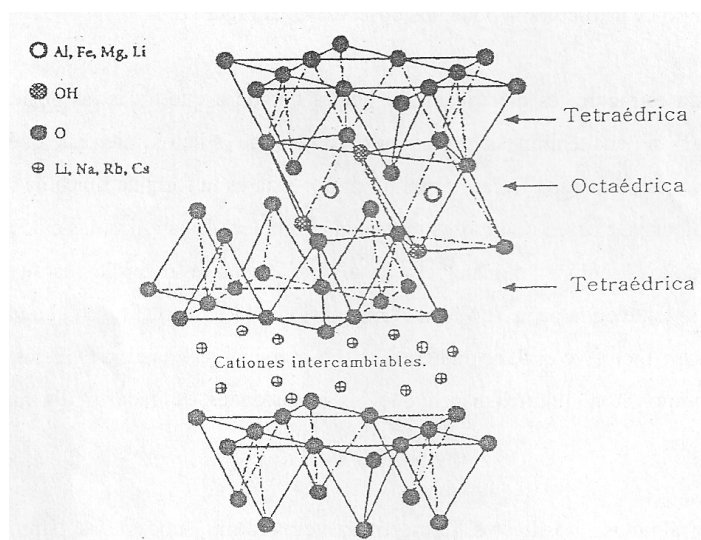


Figura 24: Estructura de un filossilicato del tipo T:O:T. ⁽²⁶⁾

En muchos casos el Al sustituye al Si, parcialmente, en la capa T, o el Mn o Fe sustituyen el Al en la capa, e inclusive el flúor puede sustituir al oxígeno en la capa O. Estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas.

Al espacio entre láminas se le llama galería o espacio interláminar, en el cual generalmente se encuentran cationes que adicionan mayor estabilidad eléctrica a la arcilla. Los cationes más comunes son Na^+ y K^+ ó bien Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Para poder intercalar una arcilla en una matriz polimerica se utilizan varios métodos como son:

- Hinchamiento natural por agua.
- Cationes orgánicos de amonio, fosfonio o sulfonio.
- Monómeros u oligómeros.
- Métodos de intercalación en fundido.
- Compuestos inorgánicos que forman apilamientos entre capas.

Para poder exfoliar una arcilla se utilizan los siguientes métodos:

- Polimerización de un monómero en presencia de una arcilla modificada.
- Formulación de compuestos poliméricos en fundido con una arcilla modificada.
- Suspensiones de arcilla hinchadas por medio de ultrasonido o de arcillas hinchadas en líquidos polares (por lo general agua), seguido de polimerización o formulación en fundido.
- Condiciones del proceso de extrusión. ⁽²⁶⁾

Como se había mencionado anteriormente, una de las dificultades al producir nanocompuestos poliméricos son las interacciones orgánico-inorgánico, por lo que para hacer más compatibles los compuestos se utiliza el siguiente método: la arcilla es “hinchada” con agua, es decir el agua propicia la expansión de los espacios interlaminares de la arcilla, después se forma un enlace iónico entre la superficie de la arcilla y un catión iónico (ion onium), logrando así la intercalación del ion y arcilla. Esta arcilla modificada es mezclada con el polímero, al ser procesados en un extrusor la arcilla modificada se puede exfoliar con mayor facilidad, en la matriz polimérica.

Cabe aclarar que no todos los polímeros siguen las mismas reglas con las arcillas, por lo que el comportamiento de intercalación y/o exfoliación cambia mucho según el polímero que se estudie.⁽²⁶⁾

CAPÍTULO II.- Desarrollo Experimental.

2.1 Materia Prima y reactivos químicos.

Polímeros componentes de la mezcla.

Propiedad	Método de prueba según ASTM	Valor típico	Unidades
Viscosidad intrínseca	D 1107	0.84	dl/g
Densidad en estado cristalino	D 1505	1.4	g/cm ³
Densidad en fundido a 285 °C	D 1238	1.2	g/cm ³
Nivel de acetaldehído	TEPO-A-AN-G-GC-67	<3	ppm
Temperatura de fusión	D 3418	245	°C
Calor de fusión	E 793	59	kJ/kg
Calor específico a 23°C a 80°C a 100°C a 200°C a 280°C	DSC	1.2 1.4 1.5 1.9 2.1	kJ/kg·K
Pérdida máxima de peso	CEPC-A-AN-G-PTM-10	0.05	%
Densidad a granel vertido sometido a vibración	D 1895	810 880	kg/m ³
Peso del gránulo		2.0 g/100 gránulos	

Tabla 2.1: Características de PET marca, Voridian grado botella. ⁽¹³⁾

Propiedad	PP	Norma
Índice de fluidez en fundido 230/2.16, g/10 min.	14	ASTM D 1238-01
Densidad a 23°C, g/cm ³ .	0.97	ISO 1183-3
Porcentaje de encogimiento en el molde, %.	0.7	ISO 294-4
Porcentaje de encogimiento, después de procesarlo, 1hr a 121°C, %	1	ISO 294-4
Resistencia a la tensión en la cedencia, Mpa	18	ISO 527-1,2
Esfuerzo de deformación a la cedencia, %	12	ISO 527-1,2
Módulo de Young, Mpa	20	ISO 178
Módulo de flexión, Mpa	1100	ISO 178
Resistencia al impacto Charpy a 23°C, kJ/m ²	48	ISO 179/1eA
Resistencia al impacto Izod a 23°C, kJ/m ²	40	ISO 180/A
Resistencia al impacto Izod a -30°C, kJ/m ²	3.7	ISO 180/A

Tabla 2.2: Características de polipropileno negro reciclado. HIFAX CA 1110 A3 1740 Blk. SA_500 Black de la marca Basell. ⁽²⁷⁾

Reactivos Químicos utilizados.

-Anhídrido maleico (MAH) con 95 % de pureza catalogo Sigma- Aldrich No. M625, con peso molecular de 98.06 g/mol.

- Nanopartículas de arcilla, de la compañía Sud Chemie de México, Tensil Actisil 220 FF, con una C.I.C. 55 meq/100 gr determinada por el método de azul de metileno. Y con 29 % de montmorilonita, determinado por difracción de Rayos X, polvo fino de color amarillo. ⁽²⁸⁾

-Peróxido de benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular de 242.23 g/mol, y punto de fusión 104-106°C

2.2 Equipo.

-Extrusor, marca Haake Rheocord Rheometer monohusillo con diámetro de tornillo de 30 mm, potencia de motor: 1.5 hp. c.d, control de velocidad variable, control de temperatura de 4 zonas, L/D 24:1 mm.

- Cabezal mezclador estático compuesto por: un cono interno y un cilindro externo que, al ser unidos, forman un sistema compuesto por zonas de compresión y elongación.

C -Generador de ultrasonido, marca TECSON, de máxima potencia de salida de 1200 W

- Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio, y longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm; barril de diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.

-Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca "Colortronic", modelo M82L.

- Máquina de moldeo por inyección de la marca "MANNESMAN DEMAG", modelo ERGOtech 50200 compact, con un diámetro e husillo de 25 mm y una relación L/D = 20.

- Deshumificador marca "Pagani Lessona latinoamericana", provisto de malla molecular, modelo DHF-25.

- Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125.

- Equipo de calorimetría diferencial de barrido marca "Dupont Instruments", modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.

- Microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo JSM-70, con un equipo analizador de imágenes Quantiment 500 de Leica.

2.3 Formulación, procesamiento y caracterización de la mezcla PET-PP-r.

Formulación de mezcla PET /PP-r con composición del 0% PET al 100% PET.

1.- Se hicieron muestras de 600 g usando mezclas de composición variable de PET y PP-r, como indica la Tabla 2.3.

Muestra	Polietilentereftalato (PET) %	Polipropileno (PP-r)%
1	0	100
2	10	90
3	20	80
4	30	70
5	40	60
6	50	50
7	60	40
8	70	30
9	80	20
10	90	10
11	100	0

TABLA 2.3: Composiciones de las mezclas PET-PP-r

Extrusión.

Las muestras formuladas fueron extrudidas en el extrusor monohusillo con las siguientes características:

*La extrusora cuenta con 5 zonas:

Zona 1: Alimentación.

Zona 2: Fundido

Zona 3: Compresión.

Zona 4: Dosificación.

Zona 5: Dado para perfil cilíndrico.

*La maquina extrusora monohusillo cuenta también con un cabezal mezclador estático, el cual se encuentra entre la zona 4 y la zona5.

* Esta máquina se alimenta por medio de una tolva fija de alimentación

Se utilizaron las siguientes condiciones de procesamiento:

Perfil de temperatura:

Zona 1: 210°C Zona 2: 230°C Zona 3: 240°C Zona 4: 240°C
Zona 5: 240°C

Se fijó la velocidad del husillo en 30 RPM.

Procedimiento:

1.- Se alimentaron las mezclas en la tolva del extrusor monohusillo, las mezclas alimentadas fueron fundidas y mezcladas dentro del extrusor.

2.- El polímero fundido saliente del dado se hizo pasar por una canaleta con agua que actuó como baño de enfriamiento, al ir pasando por el agua y ser jalado al mismo tiempo, el polímero se solidificó formando un hilo delgado.

3.- Dependiendo de la morfología que tuviera el perfil extruido se granulaban los perfiles.

Si el perfil tenía una morfología simétrica tubular se utilizaba la maquina granuladora.

Si el perfil no tenía una forma definida se utilizaba el molino de cuchillas de baja velocidad

4.- Las muestras molidas o granuladas fueron secadas durante 12 a 18 horas en el deshumidificador Pagani Lessona

Inyección.

1.- Los gránulos secos se inyectaron en forma semicontinua en la maquina inyectora DEMAG con las siguientes condiciones de procesamiento:

Parámetro de inyección	Valor utilizado
Temperatura Zona de alimentación	230°C
Temperatura Zona de Compresión	235°C
Temperatura Zona de Dosificación	240°C
Temperatura Zona final	235°C
Temperatura del molde	7°C
Tiempo de inyección	2.8 s
Presión de inyección	14993 psi
Velocidad Inyección	30 cm ³ /s
Tiempo de enfriamiento	35 s
RPM del husillo	60

2.- La maquina inyectora produjo probetas de acuerdo a las normas ASTM D638 y ASTM 256 respectivamente.

- a 3.- Las probetas que cumplían con las norma ASTM 256 fueron enfriadas con agua temperatura ambiente (aprox. 25°C)
- 4.- Las probetas obtenidas fueron cortadas.

Caracterizaciones realizadas a las muestras.

Pruebas Mecánicas.

-Prueba de Tensión.

1.- Las probetas obtenidas que cumplían con la norma ASTM D638 fueron evaluadas en el equipo de pruebas universales para poder determinar la curva esfuerzo vs deformación, y de ahí, obtener diferentes parámetros para caracterizar la mezcla.

1a.- El ensayo se realizó a una velocidad de 50 mm/min, para cada mezcla formada, fue necesario analizar cinco probetas para así obtener un valor promedio que sea representativo de la muestra estudiada.

1b.- La prueba debe llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del $50\pm 5\%$.

-Prueba de Impacto.

2.- Las probetas que cumplían con la norma ASTM 256, fabricadas por inyección, se cortaron a la mitad y, a cada parte, se les hizo una muesca en la parte central (ver Figura 22).

2a.- Ya preparadas, las probetas se llevaron a una máquina de impacto tipo péndulo para realizar el ensayo.

2b.- Se elevó el martillo 120° , con respecto a la vertical, se soltó el martillo para impactar y fracturar la probeta y se anotó el ángulo resultante, este ángulo es considerado como ángulo de inercia.

2c.- Al igual que en el ensayo de resistencia a la tensión, es necesario analizar cinco probetas por muestra.

Morfología de la fractura.

Para esta caracterización, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), el equipo utilizado fue el microscopio electrónico de barrido.

- 1.- Para estas pruebas, se seleccionaron dos muestras que presentaron el mejor comportamiento en la caracterización mecánica.

2.- Para preparar las muestras para SEM, se corta un pequeño pedazo de la zona fracturada de las probetas impactadas y se colocan en un portamuestras de plato de aluminio utilizando como adhesivo cinta conductora de carbón.

3.- La muestra adherida al portamuestras fue recubierta por una fina capa de oro para poder ser observada en el SEM.

4.- Las muestras fueron observadas a 10Kx, 5Kx, 2.5Kx y en algunos casos a 1Kx.

Pruebas Térmicas.

Para estas pruebas, se utilizó la técnica de DSC y TGA.

1.- Para estas pruebas, se seleccionaron dos muestras, que presentaron el mejor comportamiento en la caracterización mecánica.

2.- Para esta caracterización, se cortaron pequeños trozos de las probetas inyectadas, de tal manera que, estos sumaran 1 gramo.

3.- Los parámetros utilizados, para poder hacer las determinaciones, fueron un barrido de temperatura de 0°C a 800°C, y fueron evaluados en una atmósfera inerte de N₂.

2.4 Formulación, procesamiento y caracterización de las mezclas PET-PP-r funcionalizado con MAH.

Para la formulación y procesamiento de estas, muestras se utilizaron las dos composiciones que tuvieron el mejor comportamiento mecánico, dichas muestras fueron seleccionadas de las resultantes del apartado 3.3. Las composiciones seleccionadas fueron la de 70 % PET/ 30 % PP-r y 60 %PET/40 % PP-r

Formulación de mezclas 70 % PET / 30 % PP-r y 60% PET / 40 % PP-r funcionalizadas con MAH.

Se hicieron muestras de 600 g con composiciones de: 70 % PET/ 30 % PP-r y 60 %PET/40 % PP-r. El PET y PP-r tuvieron un tratamiento especial antes hacer las mezclas.

-Tratamiento realizado al PP-r.

Con el fin de mejorar la compatibilidad de la mezcla PET-PP-r, se pretendió funcionalizar el PP-r por medio de un injerto de MAH, como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo (BPO).

1.- Se disolvieron 1 gramo de MAH y 0.2 gramos de BPO por cada 100 g de PP-r en la mínima cantidad necesaria de acetona anhidra.

2.- La disolución se mezcló con el PP-r y se dejó evaporar la acetona para que el MAH quedara adherido a los gránulos del polímero.

3.- El PP-r con MAH adherido fue extrudido como se describe en la sección *Extrusión del* apartado 2.3.

-Tratamiento realizado al PET.

Debido a que el PET es un material muy sensible a la humedad, es indispensable que este se encuentre completamente seco al momento de ser procesado, ya que la presencia de humedad dentro de la muestra puede provocar la hidrolización del PET llevando así a la degradación del mismo.

1.- Se pesó la cantidad necesaria de PET para cada muestra y se introdujo en una bolsa de papel.

2.- Las bolsas de papel fueron introducidas en el deshumidificador y fueron sometidas a secado por entre 12 y 18 horas.

Extrusión.

Para este caso, se utilizaron tres técnicas diferentes de extrusión, para así poder evaluar mejoras en la compatibilización de la mezcla.

-Técnica 1: Extrusor monohusillo.

En esta técnica, la mezcla PET_(seco)-PP-r_(injetada con MAH) fue procesada en un extrusor monohusillo como se describe en la sección *Extrusión* del apartado 2.3.

-Técnica 2: Extrusor monohusillo + ultrasonido.

En la maquina extrusora monohusillo, se colocó un sistema para la aplicación de ultrasonido, el cual está compuesto por 4 transductores que contienen material piezoeléctrico, cuya potencia individual es de 50 Watts (obteniéndose así una potencia neta de 200 W), y por un generador de ultrasonido cuya máxima potencia de salida es de 1200 W, el cual fue colocado específicamente entre la Zona 4 y el cabezal mezclador. Se utilizaron las siguientes condiciones de procesamiento:

Perfil de temperatura:

Zona 1: 210°C Zona 2: 230°C Zona 3: 240°C Zona 4: 240°C
Zona 5: 230°C

Y fijando la velocidad del husillo en 30 RPM.

- 1.- La mezcla PET_(seco)-PP-r_(injetada con MAH) fue alimentada en la tolva del extrusor monohusillo
- 2.- La mezcla alimentada fue calentada, fundida y mezclada dentro del extrusor.
- 3.- El polímero fundido saliente del dado se hizo pasar por una canaleta con agua que actúa como baño de enfriamiento, al ir pasando por el agua y ser jalado al mismo tiempo, el polímero se solidificó formando un hilo delgado.
- 4.- Dependiendo de la morfología que tuviera el perfil extruido se granulaban los perfiles.

Si el perfil tenía una morfología simétrica tubular se utilizaba la maquina granuladora.

Si el perfil no era continuo o bien no adquiría la forma que se esperaba le proporcionara el dado, se utilizaba el molino de cuchillas de baja velocidad.

5.- Las muestras molidas o granuladas fueron secadas, durante 12 a 18 horas en el deshumidificador.

-Técnica 3: Extrusor doble husillo.

En esta técnica, se utilizó el extrusor de dos husillos contrarrotatorios, con los cuales, se perseguía una mayor homogeneización de la mezcla y una mejora en las propiedades de la mezcla.

La maquina extrusora de doble husillo cuenta con las siguientes características:

*La extrusora cuenta con 4 zonas:

Zona 1: Alimentación.

Zona 2: Compresión.

Zona 3: Dosificación.

Zona 4: Dado para perfiles cilíndricos.

*Esta extrusora cuenta con un equipo de alimentación controlada por lo que se fijó la velocidad de alimentación en: 65 ciclos por minuto (los ciclos indican la cantidad de vueltas que daba el tornillo alimentador en un periodo de tiempo dado, no indican la cantidad de polímero alimentado).

Se utilizaron las siguientes condiciones de procesamiento:

Perfil de temperatura:

Zona 1: 210°C

Zona 2: 235°C

Zona 3: 245°C

Zona 4: 240°C

Y fijando la velocidad del husillo en 30 RPM.

1.- La mezcla PET_(seco)-PP-r_(injetada con MAH) fue alimentada en el equipo de alimentación controlada

2.- La mezcla alimentada fue calentada, fundida y mezclada dentro del extrusor.

3.- El polímero fundido saliente del dado se hizo pasar por una canaleta con agua que actúa como baño de enfriamiento. Al ir pasando por el agua y ser jalado al mismo tiempo, el polímero se solidificó formando un hilo delgado.

4.- Dependiendo de la morfología que tuviera el perfil extrudido se granulaban los perfiles.

Si el perfil tenía una morfología simétrica tubular se utilizaba la maquina granuladora.

Si el perfil no tenía una forma definida se utilizaba el molino de cuchillas de baja velocidad

5.- Las muestras molidas o granuladas fueron secadas, durante 12 a 18 horas, en el deshumidificador.

Inyección.

Todas las muestras obtenidas por medio de las tres técnicas, antes descritas, fueron inyectadas utilizando los parámetros y procedimientos indicados en la sección *Inyección* del apartado 2.3.

Caracterizaciones realizadas a las muestras.

Para poder evaluar la mejoría respecto al uso de alguna técnica de procesamiento de la mezcla, se utilizaron pruebas: Mecánicas, Térmicas y morfología de la fractura.

Todas las preparaciones de las muestras y condiciones usadas para la realización de la pruebas fueron las mismas a las descritas en las secciones: *Pruebas Mecánicas*, *Pruebas Térmicas morfología de la fractura* del apartado 2.3.

2.5 Formulación y procesamiento de mezclas PET -PP-r laminada y mezcla PET-PP-r funcionalizada con MAH laminada.

Se realizó el proceso de laminación de las muestras, para poder diferenciar el comportamiento de la mezcla, al tener diferentes condiciones de procesamiento, se procedió extrudir y laminar la muestra para de ese modo evitar el proceso de molienda o cortado y también el proceso de inyección.

Formulación de mezclas 70 % PET / 30 % PP-r y 60% PET / 40 % PP-r funcionalizadas con MAH.

Se hicieron dos muestras de 600 g, con las siguientes composiciones 70 % PET / 30 % PP-r y 60 % PET /40 % PP-r; el PET utilizado fue secado, como describe el inciso b, de Tratamiento del PET, de la sección *Formulación* del apartado 2.4.

Para las muestras de mezcla PET-PP-r funcionalizada con MAH, se utilizaron las mismas composiciones, pesos y tratamientos de muestras descritos en la sección *Formulación* del apartado 2.4.

Extrusión y Laminado.

En este método de procesamiento, se utilizó el extrusor de doble husillo, para poder hacer la extrusión, se hizo una modificación en la Zona 4 del extrusor doble husillo. En la Zona 4 del extrusor se colocó un dado plano transversal. Se utilizaron las siguientes condiciones de procesamiento:

Perfil de temperatura:

Zona 1: 210°C Zona 2: 235°C Zona 3: 245°C Zona 4: 240°C

Velocidad de alimentación: 65 ciclos/min. Y fijando la velocidad del husillo en 30 RPM

1.- Las mezclas PET-PP-r (con MAH) se alimentaron respectivamente en el equipo de alimentación controlada.

2.- La mezcla alimentada se calentó, fundió y mezcló dentro del extrusor.

3.- El polímero fundido saliente del dado plano transversal, fue conectado a una maquina calandreadora la cual tenía tres funciones: homogeneizar el espesor de la lámina, enfriar la lámina y jalar la lámina.

4.- La lámina fue cortada, para formar en pequeñas probetas que cumplen con la norma ASTM 1708 por medio de la técnica moldeo por compresión.

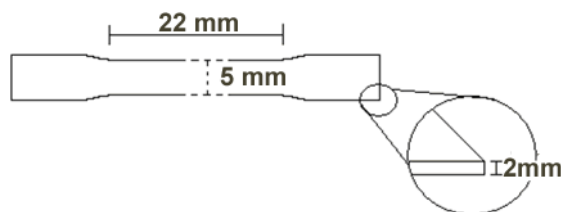


Figura 2.1: Dimensiones normalizadas de microprobetas para norma ASTM 1708

Caracterización realizada a las muestras.

Pruebas Mecánicas.

Para poder realizar las pruebas mecánicas, se utilizaron diez microprobetas, cinco para pruebas de tensión y cinco para pruebas de impacto, aunque la maquina calandreadora homogeneizaba el espesor, se midió el espesor, de cada una de las probetas, para poder tener mediciones más certeras.

-Prueba de Tensión.

1.- Las microprobetas obtenidas fueron evaluadas en el equipo de pruebas universales para poder determinar la curva esfuerzo vs deformación, y de ahí, obtener diferentes parámetros para caracterizar la mezcla.

1a.- El ensayo se realizó a una velocidad de 50 mm/min, para cada mezcla formada, fue necesario analizar cinco probetas, para así, obtener un valor promedio que sea representativo de la muestra estudiada.

1b.- La prueba debe llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del $50 \pm 5\%$.

-Prueba de Impacto.

Debido a las características físicas del laminado las probetas no requieren de muesca.

2a.- Se elevó el martillo 120° con respecto a la vertical, se soltó el martillo para impactar y fracturar la probeta y se anotó el ángulo resultante. Este ángulo es considerado como ángulo de inercia.

2b.-Al igual que en el ensayo de resistencia a la tensión, es necesario analizar cinco probetas por muestra.

Morfología de la fractura y pruebas térmicas.

Todas las preparaciones de las muestras y condiciones usadas para la realización de las pruebas fueron las mismas a las descritas en las secciones: *Pruebas Térmicas y morfología de la fractura* del apartado 2.3.

2.6 Formulación, procesamiento y caracterización de nanocompuestos de mezclas PET-PP-r funcionalizado con MAH.

Formulación de mezcla 60% PET / 40 % PP-r con arcilla bentonita, bentonita lisina y funcionalizadas con MAH.

Para la realización del nanocompuesto, se utilizó la composición que tuvo el mejor comportamiento tanto mecánico como microestructural, en las microprobetas obtenidas en el apartado 2.5. La composición seleccionada fue la de 60 % PET / 40 % PP.

Para la formulación de los nanocompuestos se utilizó Bentonita natural y modificada químicamente con Lisina (Bentonita-Lisina).

La proporción de arcilla utilizada fue de 1.5 g de arcilla por cada 100 g de mezcla.

Se hicieron 4 muestras de 600 g c/u de mezcla PET-PP-r con los siguientes tratamientos para cada polímero:

-Tratamiento del PP-r.

Dos muestras de PP-r fueron injertadas previamente, como describe el procedimiento –Tratamiento del PP-r de la sección *Formulación* del apartado 2.4.

Las otras dos muestras fueron preparados, como indican los pasos 1 y 2 solamente, del procedimiento -Tratamiento del PP-r de la sección *Formulación* del apartado 2.4.

-Tratamiento del PET.

1.- Se pesó la cantidad necesaria de PET para cada muestra y se introdujo en una bolsa de papel.

2.- Las bolsas de papel fueron introducidas en el deshumidificador y fueron sometidas a secado entre 12 y 18 horas.

Extrusión y Laminado.

Para la extrusión y laminado de los nanocompuestos, se utilizó el extrusor de doble husillo utilizando las características y condiciones de procesamiento descritas en la sección *Extrusión y Laminado* del apartado 2.5.

1.- Se alimentaron las mezclas de PP (previamente injertado) +PET (seco) + Arcilla (modificada y/o sin modificar) y PP (preparado para injertar) + PET (seco) + Arcilla (modificada y/o sin modificar) en el equipo de alimentación controlada.

2.- La mezcla alimentada fue calentada, fundida y mezclada dentro del extrusor.

3.- El polímero fundido saliente del dado plano transversal, fue conectado a una calandria la cual tenía tres funciones: homogeneizar el espesor, enfriar y jalar la lámina.

4.- La lámina fue cortada para formar en pequeñas probetas que cumplen con la norma ASTM 1708 por medio de la técnica moldeo por compresión (ver figura 2.1).

Caracterizaciones realizadas a las muestras.

Las microprobetas obtenidas se les realizaron: Pruebas mecánicas, morfología de la fractura y pruebas térmicas.

Todas las preparaciones de las muestras y condiciones usadas, para la realización de las pruebas, fueron las mismas a las descritas en las secciones: *Pruebas Mecánicas*, *Pruebas Térmicas* y *Morfología de la fractura* del apartado 2.3.

CAPÍTULO III.- Resultados y discusión.

3.1 Resultados Mecánicos.

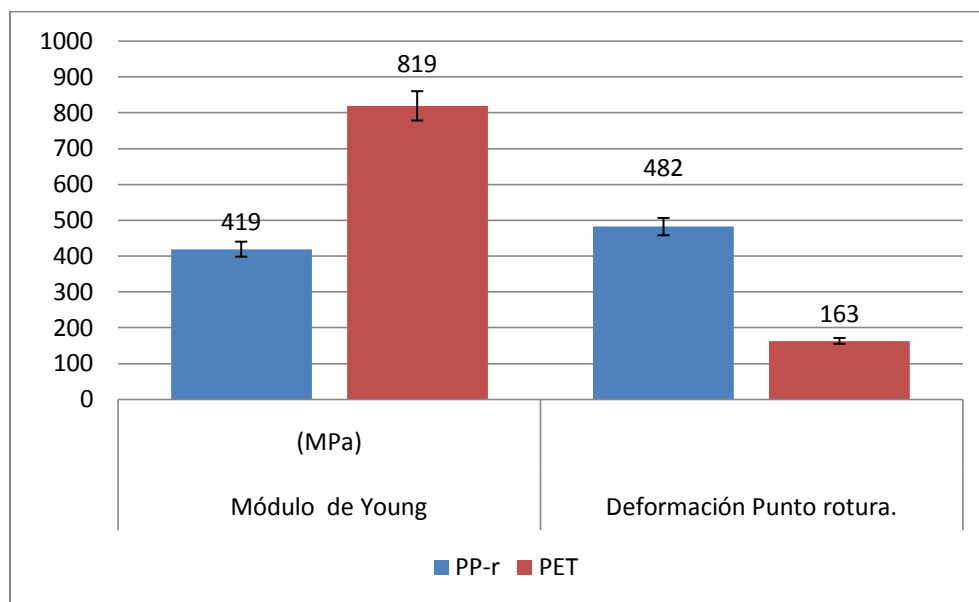


Figura 1: Comparativo propiedades mecánicas del PP-r y el PET.

En la Figura 1 se puede observar que el módulo de Young para el PET es prácticamente el doble que el obtenido para el polipropileno; mientras que al observar los valores de deformación a la rotura, el PP-r se deforma prácticamente el triple respecto al PET, esto se debe a que el PET es un material mucho más rígido dando como resultado un módulo alto y una deformación baja, mientras que el PP-r es un material dúctil el cual tiene un modulo bajo pero una deformación alta.

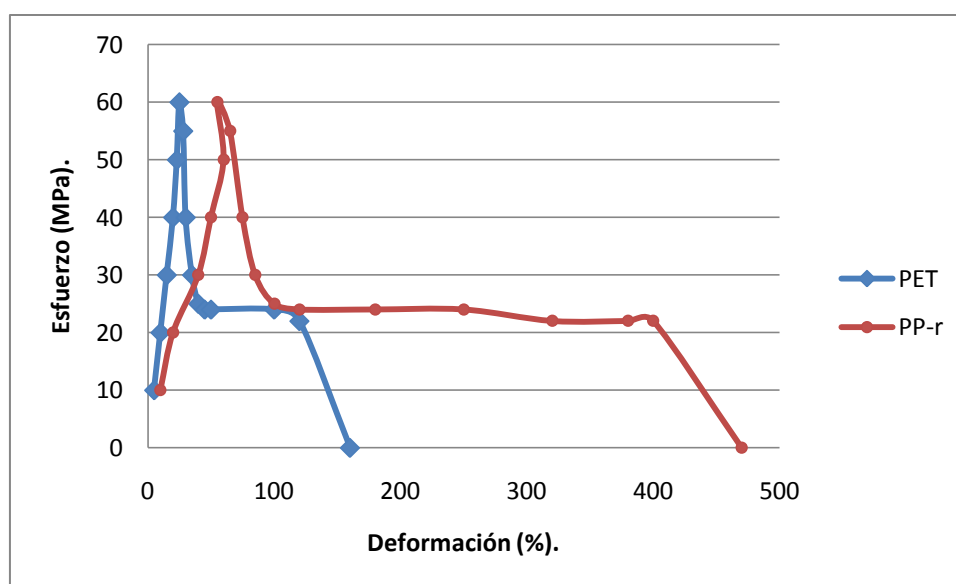


Figura 2.- Diagrama Esfuerzo deformación del PET y del PP-r.

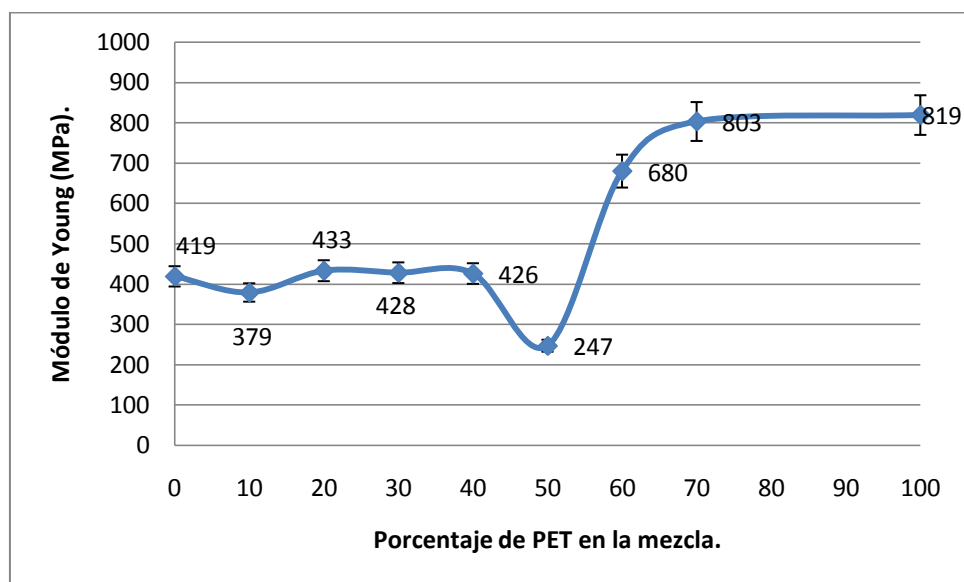


Figura 3: Comportamiento del módulo de Young respecto al porcentaje de PET en la mezcla PET/PP-r, procesada en extrusor monohusillo.

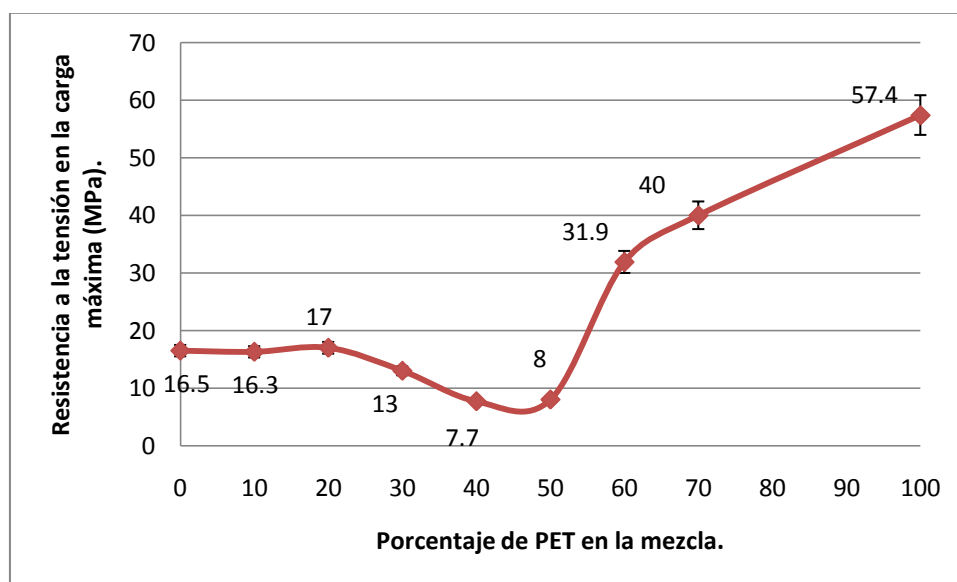


Figura 4: Comportamiento de la tensión en la carga máxima respecto al porcentaje de PET en la mezcla PET/PP-r, procesada en extrusor monohusillo.

En las Figuras 3 y 4, se puede observar el efecto que tiene el porcentaje de PET en la mezcla PET/PP-r, en los dos gráficos se distinguen tres zonas de comportamiento, en la primera zona se nota un cambio ligero en las propiedades de la mezcla, esta zona está comprendida entre un 10% a un 30% de PET presente en la mezcla, la segunda zona se encuentra entre un 40% y un 50% de PET, ésta se distingue por presentar una sensible disminución en las propiedades del PET, la tercera zona está comprendida entre el porcentaje del 60% al 100% de PET, en esta última zona se puede notar que las

propiedades de la mezcla comienzan a aumentar siendo en todos los casos superiores a las que se tenían en la zona 1.

El comportamiento obtenido en la zona 1 es debido a que las propiedades se ven influenciadas predominantemente por la matriz de PP-r. En la zona 2 no hay una predominancia tanto del PP-r como del PET, dando como resultado una mezcla sumamente heterogénea lo que explica la disminución en el comportamiento mecánico de la mezcla. En la zona 3, el PET comienza a ser la fase predominante, dando como resultado las propiedades de éste.

Para poder tener una perspectiva más práctica del procesamiento de la mezcla PET/PP-r, se definió un parámetro empírico de manejabilidad o parámetro de procesamiento, el cual tiene como finalidad poder distinguir que formulaciones de la mezcla pudieron tener mejores resultados desde, el punto de vista de facilidad de procesamiento.

Valor de parámetro de manejabilidad.	Características.
5	La mezcla pudo ser extrudida con un perfil definido y continuo el cual pudo ser “jalado” en todo momento, la muestras extrudidas pudieron ser inyectadas (si aplica) sin ningún problema.
4	La mezcla pudo ser extrudida con un perfil definido y continuo el cual pudo ser “jalado”, en algunas ocasiones el perfil se rompía, todas las muestras extrudidas pudieron ser inyectadas (si aplica).
3	La mezcla pudo ser extrudida con un perfil definido y discontinuo o con tramos muy cortos para poder ser “jalados”, la mayoría de las muestras pudieron ser inyectadas.
2	La mezcla fue extrudida con un perfil indefinido y discontinuo, las muestras tuvieron que ser molidas, algunas de las muestras pudieron ser inyectadas.
1	La mezcla fue extrudida con un perfil indefinido y discontinuo, las muestras tuvieron que ser molidas, ninguna muestra pudo ser inyectada.

Tabla 1: Definiciones de parámetro de manejabilidad para la mezcla PET/PP-r.

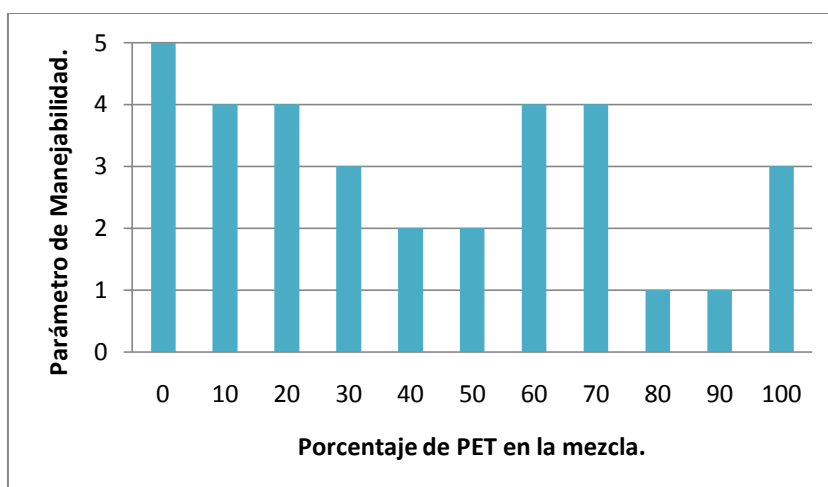


Figura 5: Comparativo de manejabilidad de la mezcla PET/PP-r con diferentes composiciones de PET, procesada en extrusor monohusillo.

De la Figura 5, se puede observar que la manejabilidad del PET es inferior a la del PP-r, esto es debido a que el PET que se utilizó para la experimentación es el denominado “PET grado botella”, el cual está formulado para ser procesado por inyección, es por este motivo que al intentar extrudir este tipo de PET, no resulta ser tan sencillo como el PP-r. Se puede notar que los resultados del parámetro de manejabilidad coinciden con las zonas de comportamiento mecánico de la mezcla, es decir las zonas de mejor desempeño mecánico coinciden con altos valores del parámetro de manejabilidad para la mezcla PET/PP-r; mientras que las composiciones correspondientes a la zona 2 tuvieron menores parámetros de procesamiento. Para el caso de la mezcla con 80 % y 90 % de PET, no pudo ser inyectada por esa razón no fue posible hacer un análisis mecánico de la mezcla. Debido a que las composiciones de 70 % PET/30 % PP-r y 60 %PET/40 %PP-r, presentaron un parámetro de procesamiento de 4, y un buen comportamiento mecánico, éstas fueron seleccionadas para seguir con el estudio.

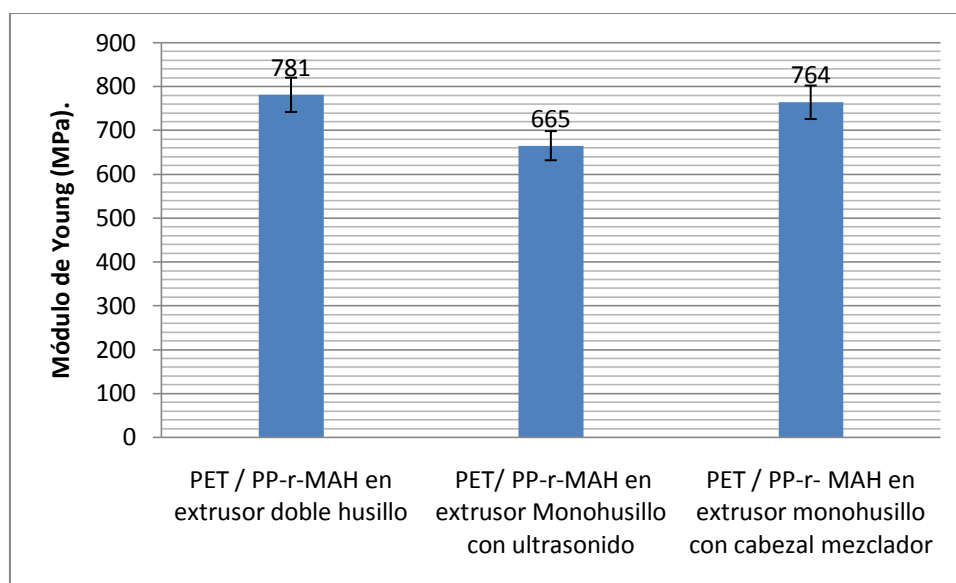


Figura 6: Comparativo en el módulo de Young de mezcla 70 %PET/30 %PP-r-MAH, procesado en diferentes equipos.

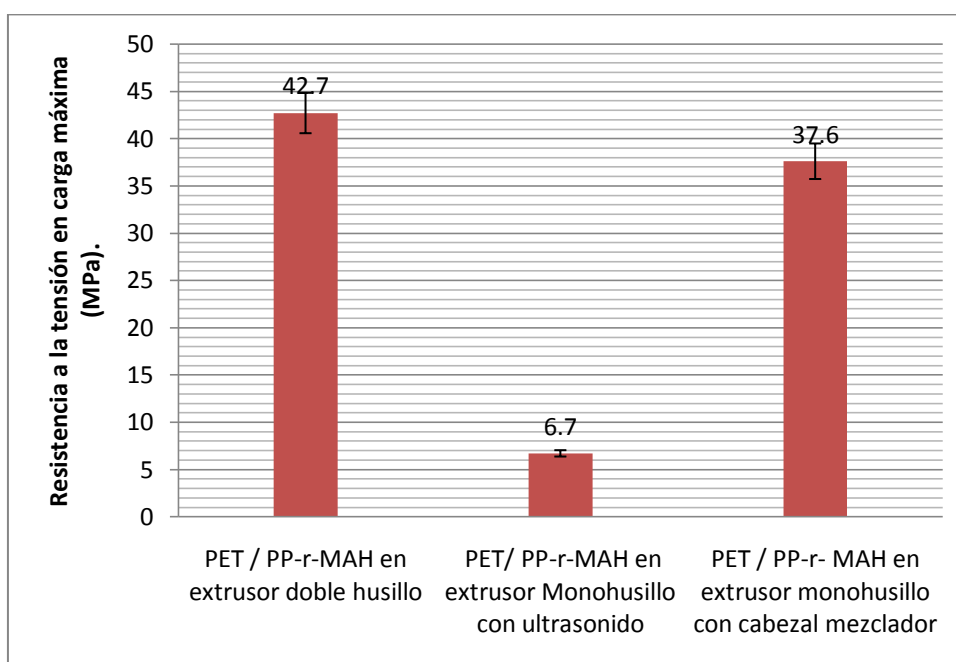


Figura 7: Comparativo en tensión en carga máxima de mezcla 70 %PET/30 %PP-r-MAH, procesado en diferentes equipos.

El injerto de MAH sobre el PP-r, tiene la finalidad de fomentar la compatibilización entre el PET y el PP-r, debido a que el MAH funciona como un agente de acoplamiento, el MAH se injerta sobre las cadenas moleculares del PP-r, y después este injerto reacciona con los grupos carboxilo e hidroxilo del PET para así formar un enlace entre las moléculas de los polímeros. Sin embargo al comparar los resultados de muestras similares, ver Figuras 3 y 8 en PET/PP-R y Figuras 3 y 6 ambos en extrusor monohusillo, se puede notar

que las diferencias en las propiedades mecánicas son mínimas, esto se debe a que el PP-r tiene una carga de negro de humo el cual tiene grupos reactivos que pueden reaccionar con el MAH. El comportamiento obtenido en el extrusor monohusillo con cabezal mezclador es similar al obtenido en el extrusor de doble husillo.

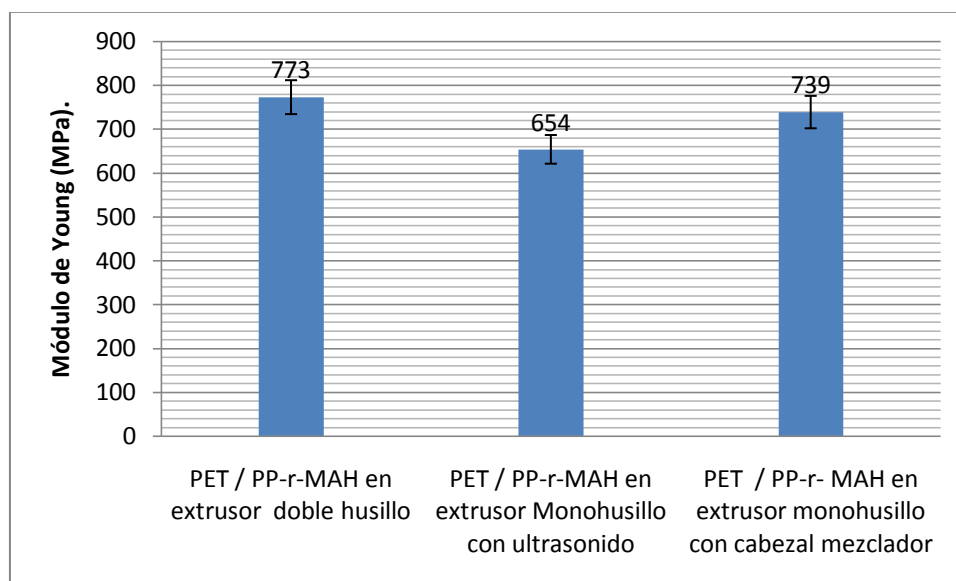


Figura 8: Comparativo en módulo de Young de mezcla 60 %PET/40 %PP-r-MAH, procesado en diferentes equipos.

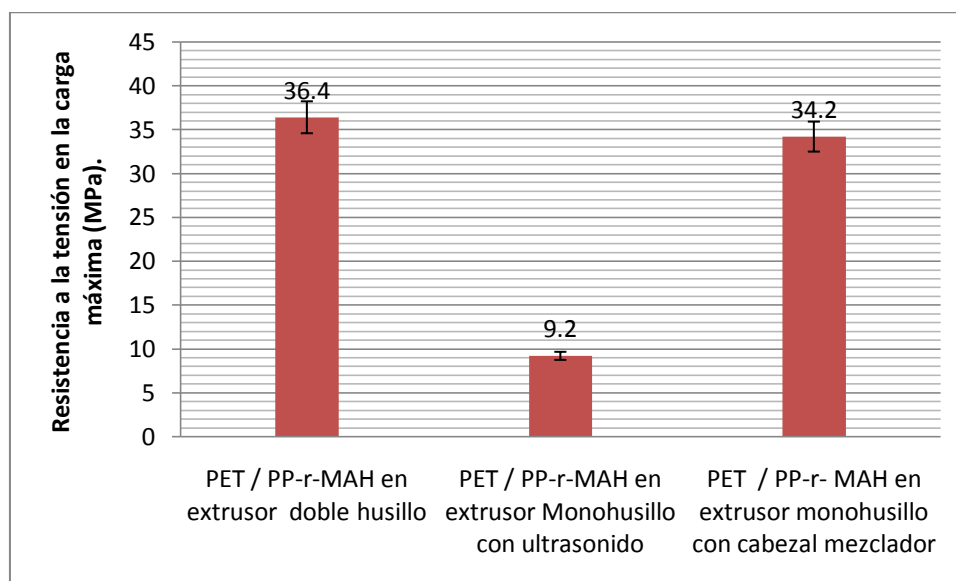


Figura 9: Comparativo en tensión en carga máxima de mezcla 60 %PET/40 %PP-r-MAH, procesado en diferentes equipos.

Al observar las Figuras 8 y 9, se puede notar que las propiedades mecánicas tienen una tendencia similar respecto a lo obtenido en las Figuras 6 y 7.

En los resultados presentados en las Figuras 6-9, se puede observar, para el caso del uso de ultrasonido, que las propiedades mecánicas de la mezcla son inferiores respecto a las mezclas procesadas con otras técnicas de procesamiento, esto es debido a que en investigaciones recientes se ha demostrado que, las vibraciones ultrasónicas pueden tener varios efectos sobre las cadenas moleculares del PP, por un lado llevan a un decremento del peso molecular de los polímeros, mientras que también aumentan el movimiento de las cadenas moleculares; el movimiento inducido provoca que el tiempo de relajación de las cadenas moleculares se vea disminuido llevando esto a un decremento en la elasticidad del polímero; mientras que el decremento en los pesos moleculares se puede ver reflejado en una disminución de la viscosidad aparente⁽²⁹⁾, dichos hallazgos podrían explicar el comportamiento mecánico de la mezcla al ser tratada con ultrasonido.

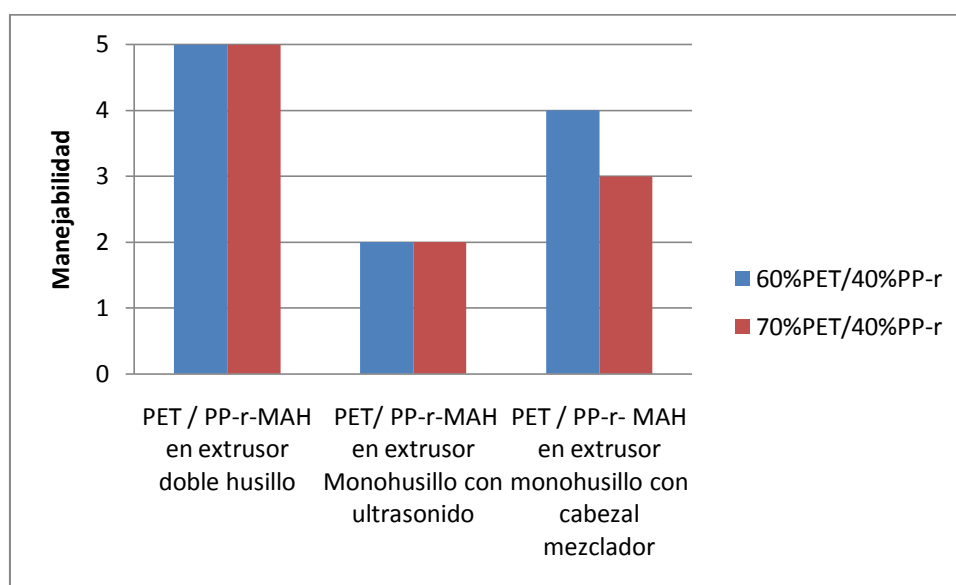


Figura 10: Comparativo de manejabilidad para mezclas 70 %PET/30 %PP-r-MAH y 60 %PET/PP-r-MAH.

En el Grafico 10, se destaca que el equipo donde se tuvo mayor manejabilidad fue el extrusor de doble husillo, esto puede ser debido a que los dos husillos contrarrotatorios hacen más eficiente el mezclado mecánico⁽¹⁷⁾, para el procesamiento en el extrusor monohusillo con ultrasonido, este se vio afectado probablemente por la disminución de los pesos moleculares promedio de los polímeros de la mezcla, esta suposición es con base en lo encontrado en investigaciones anteriores⁽²⁹⁾, dando como resultado una manejabilidad de la mezcla baja.

En los resultados presentados en las Figuras 1 al 10, las mezclas fueron procesadas por medio de la técnica de extrusión-inyección, ver apartado 2.4. Para hacer una comparación en el comportamiento de la mezcla, se utilizó la técnica de extrusión-laminado.

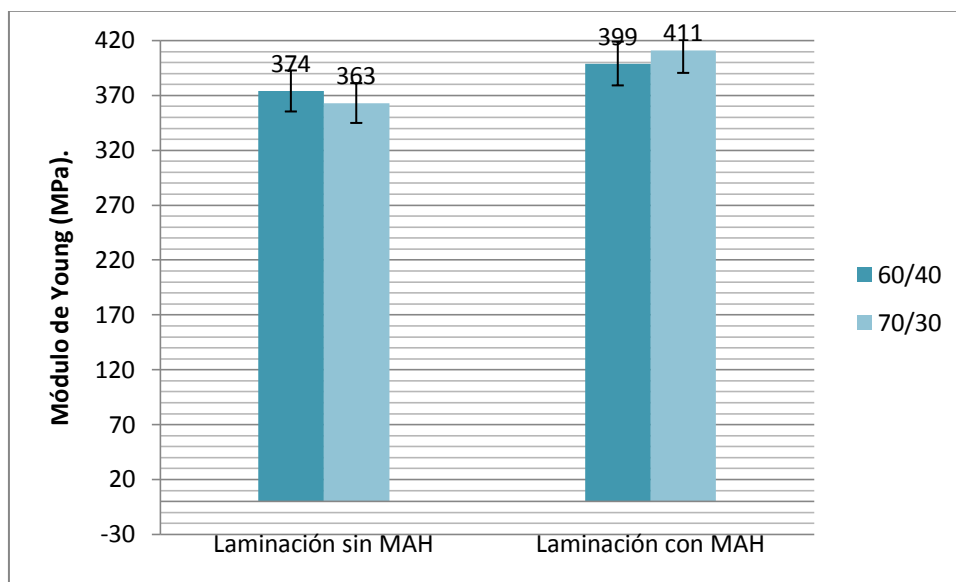


Figura 11: Comparativo del módulo de Young para mezclas PET/PP-r con composiciones de 60%PET/40%PP-r y 70%PET/30%PP-r, procesadas por extrusión-laminación.

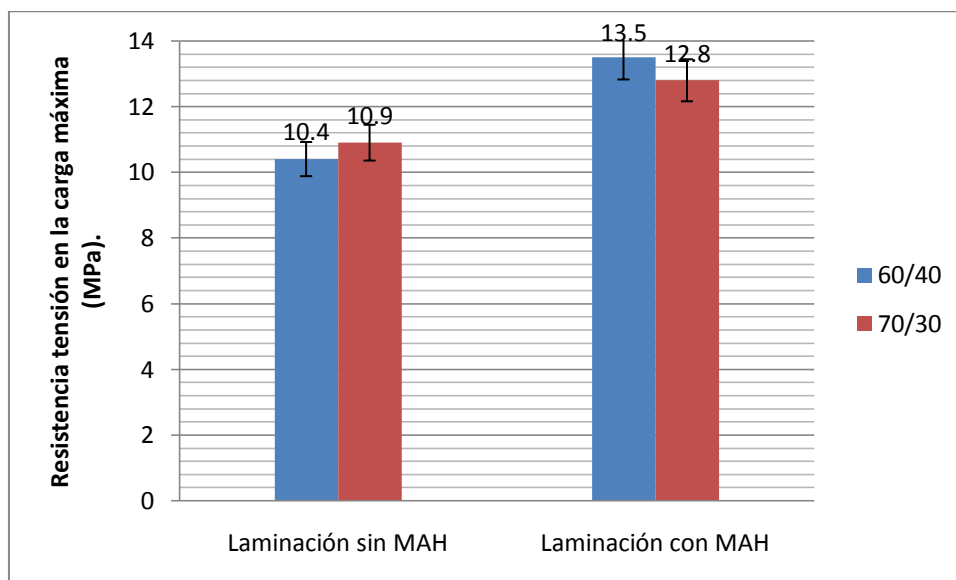


Figura 12: Comparativo de tensión en la carga máxima para mezclas PET/PP-r con composiciones de 60 %PET/40 %PP-r y 70 %PET/30 %PP-r, procesadas por extrusión-laminación.

Las muestras de extrusión–laminación fueron extrudidas en extrusor doble husillo y después laminadas.

En las Figuras 11 y 12 se puede notar que para ambas composiciones de mezcla PET-PP-r, al usar MAH las propiedades mejoran, respecto a no usarlo, pero sigue evidenciando el efecto del negro de humo en el MAH porque las mejoras son mínimas. También, se puede apreciar que el módulo de Young disminuye casi a la mitad, respecto a las otras técnicas utilizadas en el procesamiento de la mezcla. Este cambio se puede deber a que al ser inyectadas las mezclas la fase del PET se orienta, dando como resultado predominancia de las propiedades correspondientes al PET, mientras que al sólo ser extrudidas y laminadas las mezclas no hubo una orientación, las fases no están compatibilizadas, pero sí entremezcladas. Esta observación es congruente con los resultados presentados en la Figura 12.

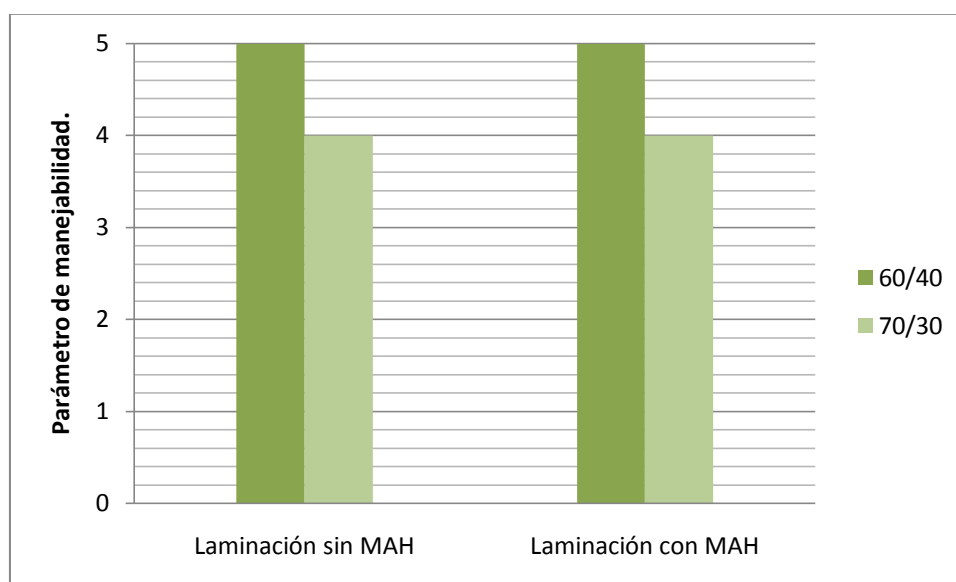


Figura 13: Comparativo de manejabilidad para mezclas PET/PP-r con composiciones de 60 %PET/40 %PP-r y 70 %PET/30 %PP-r, procesadas por extrusión-laminación.

En la Figura 13, se puede observar que la mezcla 60 % PET y 40 % PP-r fue más sencilla de procesar y presentaba propiedades similares a la mezcla de 70 % PET y 30 % PP-r, por esta razón se utilizó una composición de 60 %PET / 40 %PP-r para formular el nanocompuesto de la mezcla.

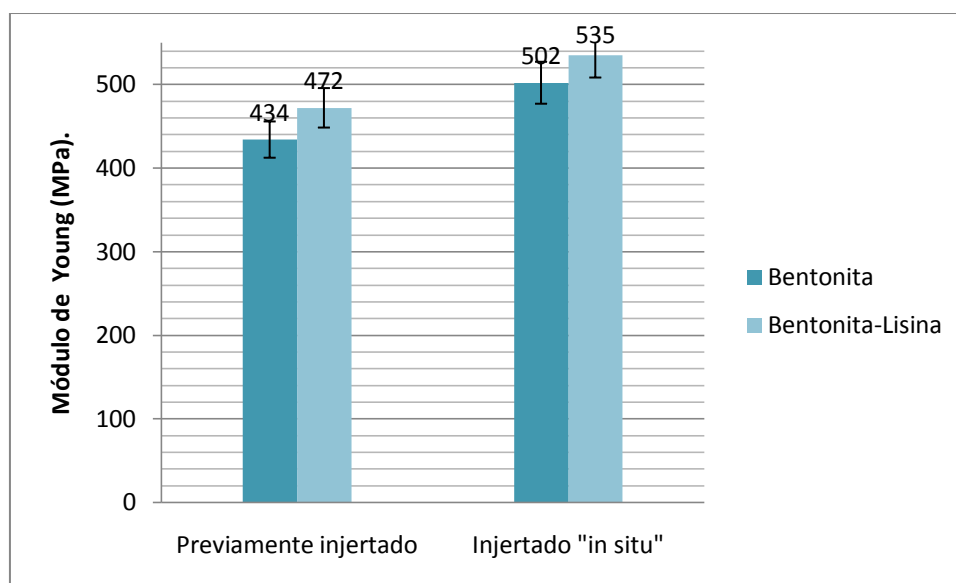


Figura 14: Comparativo de módulo de Young, para mezclas 60 %PET/40 %PP-r-MAH con 1.5 phr de arcillas bentonita y bentonita-lisina, procesadas por extrusión-laminación.

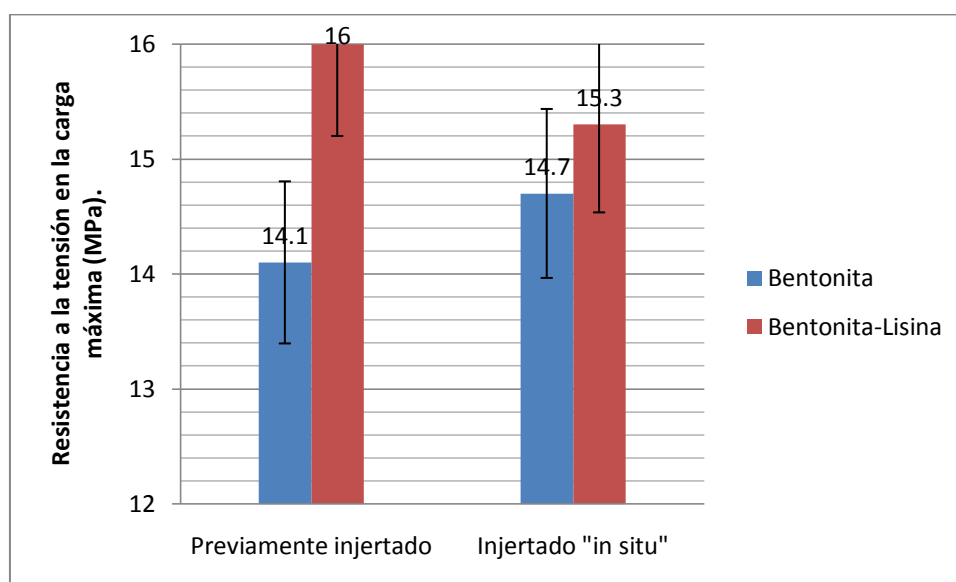


Figura 15: Comparativo de módulo de Young, para mezclas 60 %PET/40 %PP-r-MAH con 1.5 phr de arcillas bentonita y bentonita-lisina, procesadas por extrusión-laminación.

Las muestras que fueron formuladas con arcillas tuvieron un cambio respecto a las muestras que se formularon en los otros procedimientos, ver apartados 2.4 y 2.5, debido a que en este caso se hizo el procedimiento de injerto de MAH sobre el PP-r en un sólo paso, es decir se mezcló arcilla, PET, PP-r y MAH en el mismo equipo y al mismo tiempo, es por esta razón que en las Figuras 14 y 15 se observa la anotación injertado "in situ" y "previamente injertado".

El uso de la arcilla bentonita tiene dos papeles importantes, uno de ellos es que esta arcilla funciona como un compatibilizador de la mezcla PET/PP-r, debido a que

disminuye la tensión interfacial entre los polímeros componentes de la mezcla. ⁽⁴⁾ El otro papel que desempeña la arcilla es que ésta funciona como carga reforzante de la mezcla porque ésta se dispersa dentro de la matriz polimérica; sin embargo, se puede observar en las Figuras 11, 12, 14 y 15, que no hay cambios significativos en las propiedades mecánicas con el uso de arcilla, respecto a las mezclas que solamente fueron laminadas, con base en estos resultados se cree que la arcilla también tiene interacción con el negro de humo, esta suposición es debida a la composición de la arcilla bentonita, en la cual existe oxígeno como parte de las laminas, el oxígeno presente puede reaccionar o tener interacciones con los grupos funcionales que normalmente existen en la superficie del negro de humo. ⁽³²⁾

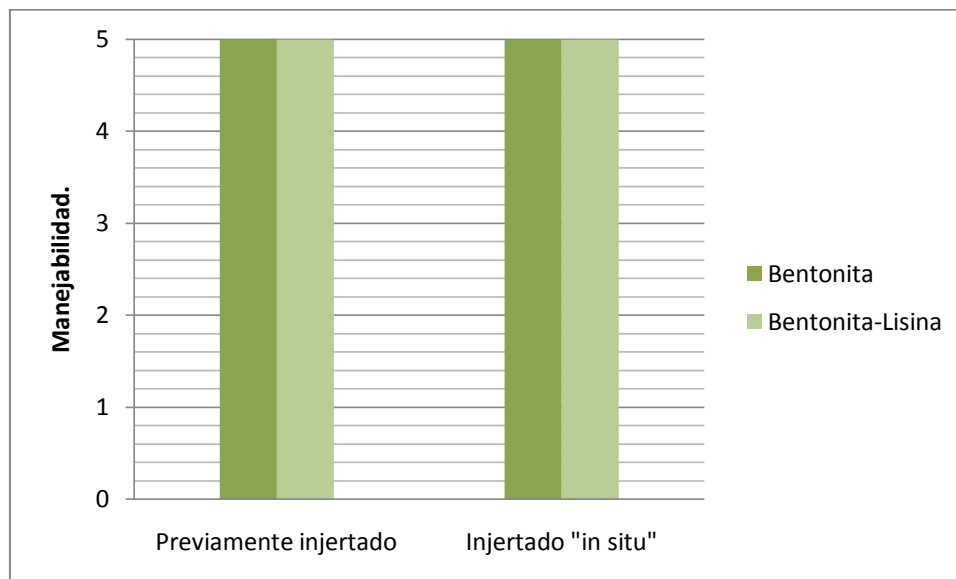


Figura 16: Comparativo de manejabilidad, para mezclas 60 %PET/40 %PP-r-MAH con 1.5 phr de arcillas bentonita y bentonita-lisina, procesadas por extrusión-laminación.

Para todos los casos, donde se usó arcilla para la formulación de la mezcla PET/PP-r se tuvo un manejabilidad de 5, que es la misma obtenida para la composición 60% PET/ 40 % PP-r, ver Figura 13, por lo que se puede asumir que el uso de arcilla no tiene una repercusión importante en la manejabilidad de la mezcla.

3.2 Resultados Térmicos.

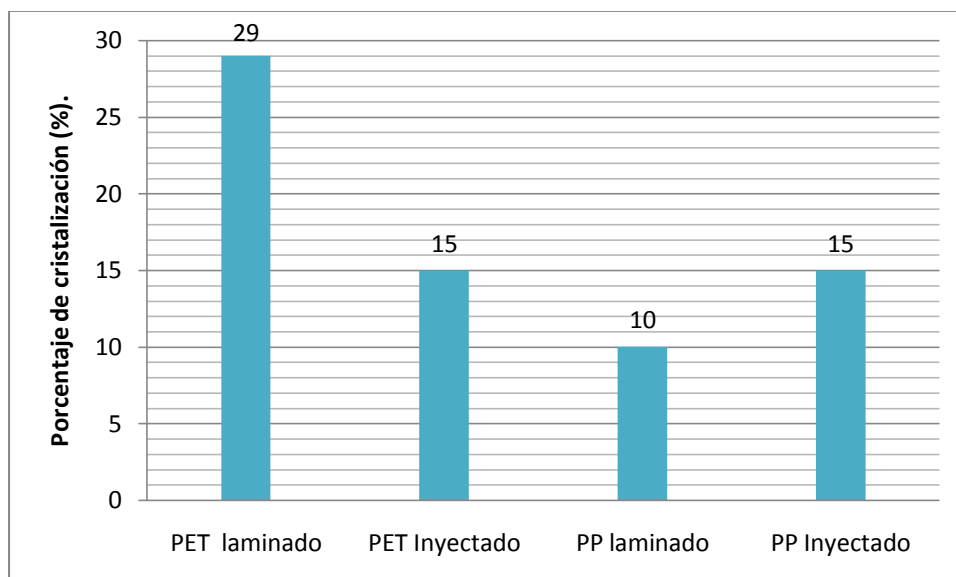


Figura 17: Comparativo de porcentaje de cristalización para PET y PP-r, procesados por extrusión-inyección y por extrusión-laminación.

El porcentaje de cristalización se obtuvo dividiendo la entalpía de fusión experimental, la cual fue obtenida por medio de DSC, ver anexo I, entre la entalpía teórica de fusión de los polímeros 100 % cristalinos, las cuales son, para el polipropileno $\Delta H_0 = 207.1 \text{ J/g}$ ⁽²⁰⁾ y para PET $\Delta H_0 = 120 \text{ J/g}$, multiplicado por 100.⁽²²⁾

Al observar los valores de porcentaje de cristalización de la Figura 17, se puede notar que la cristalización del PET es sensiblemente afectada por las condiciones de procesamiento del polímero⁽²⁹⁾, al ser enfriado de forma abrupta, como es en el caso de la inyección, la cristalización de este polímero no es favorecida (15 %), mientras que si es enfriado gradualmente ésta aumenta casi al doble (29 %). Para el caso del PP-r, al ser laminado o inyectado el cambio en el porcentaje de cristalización, respecto a las condiciones de enfriamiento, no es tan marcado, este comportamiento es debido a que la cristalización del polipropileno es más rápida.⁽³⁰⁾

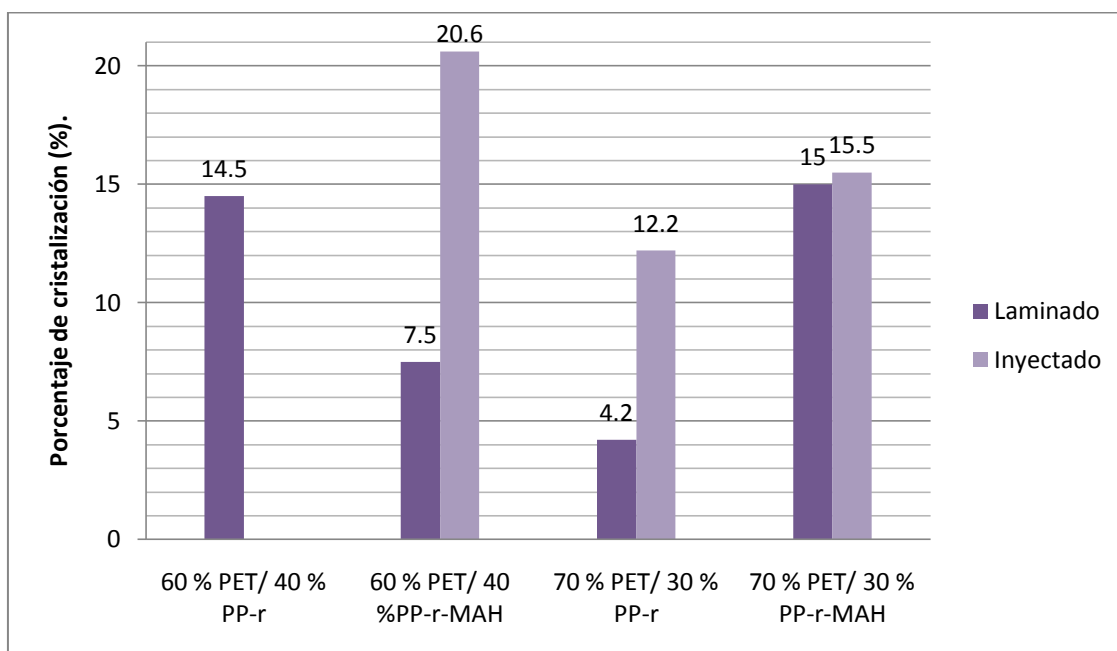


Figura 18: Comparativo del porcentaje de cristalización de PET para diferentes composiciones de mezcla PET /PP-r, procesados por extrusión-inyección y por extrusión-laminación.

En la Figura 17, se puede observar que el porcentaje de cristalización de PET varía de manera muy diferente a lo presentado en la Figura 18. Se observa que para el caso laminado la cristalización disminuye significativamente, respecto a lo obtenido cuando se tenía PET puro laminado, y en el caso inyectado los valores obtenidos son similares y superior en un caso a lo obtenido cuando se tenía PET puro inyectado.

Para el caso de la mezcla de PET laminada, la disminución en el porcentaje de cristalización puede ser explicada por una interpenetración de las moléculas de PP-r en la matriz de PET, desfavoreciendo de esta manera la formación de cristales de PET, presentando una disminución en todas las mezclas laminadas, respecto al PET puro laminado. Para el caso inyectado, el cambio en la cristalización se pudo deber a la orientación de las moléculas de PET, orientación inducida por el proceso de inyección.

Los resultados mecánicos para las diferentes muestras son congruentes con las suposiciones de la cristalización del PET laminado e inyectado, por ejemplo el módulo de Young para las muestras inyectadas es en promedio 770 MPa, valor que es cercano al obtenido para el PET puro (800 MPa), esta similitud puede ser debida a la orientación (que permitió una mejor cristalización) y a una probable inversión de fases provocada por la inyección de los polímeros de la mezcla, dando como resultado una predominación de las propiedades de PET.

Para la laminación sucede algo similar, el módulo de Young promedio de las mezclas laminadas es de 390 MPa, para el PP-r el módulo de Young es de 419 MPa, esta similitud es probablemente debida a que en el proceso de laminación no hay una

orientación de las fases de la mezcla, causada por una la baja velocidad de extrusión y velocidad de extracción del perfil.

3.3 Morfología de la fractura.

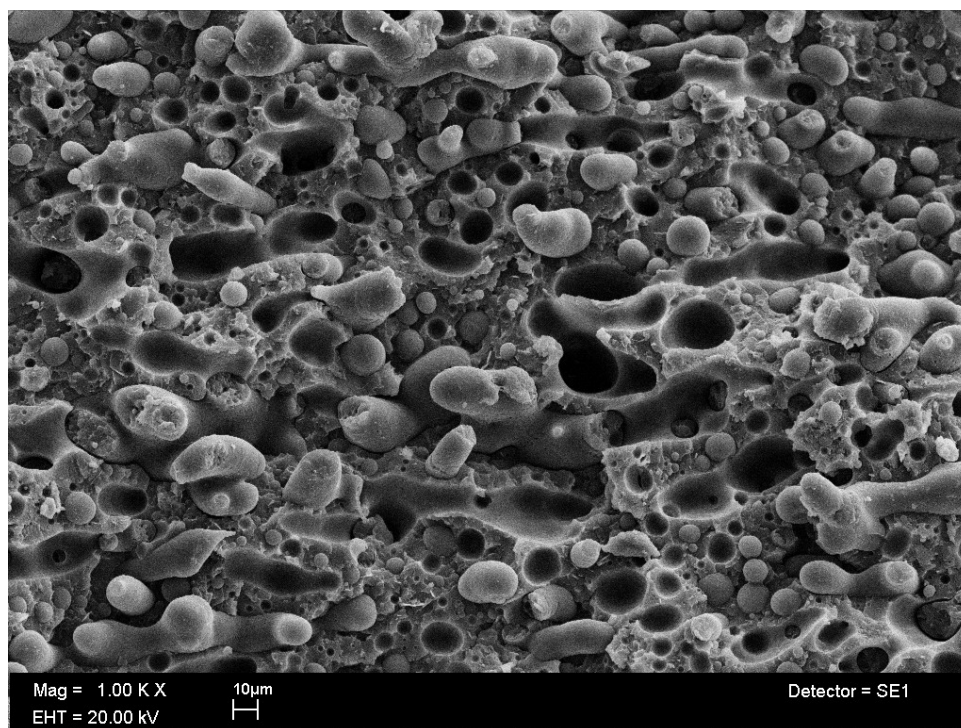


Figura 19. Micrografía de la fractura analizada por SEM, mezcla 60 % PET 40 % PP-r, procesada por extrusión-inyección, en extrusor monohusillo con cabezal mezclador, con amplificación de 1Kx.

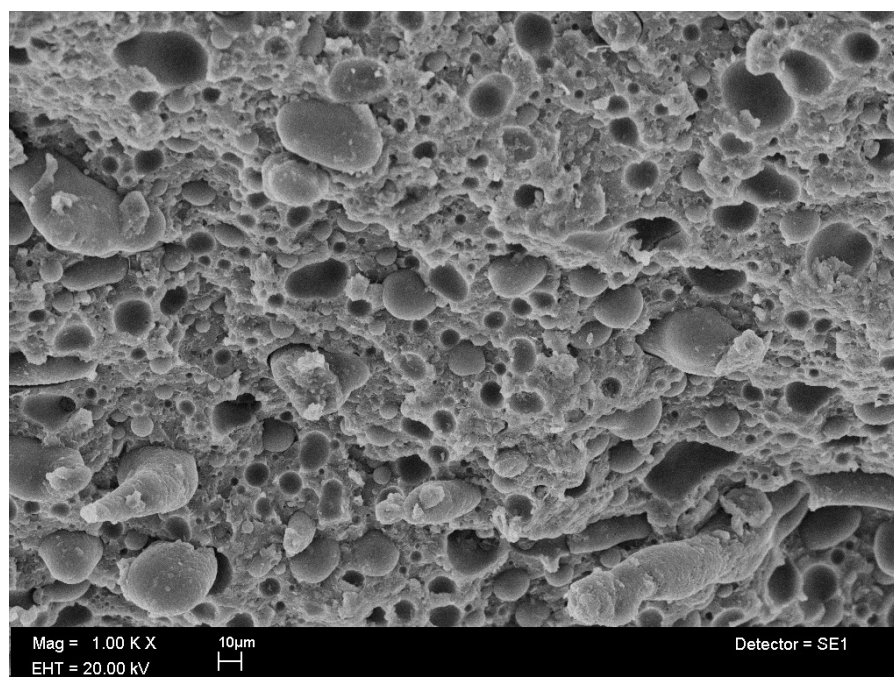


Figura 20: Micrografía de la fractura, analizada por SEM, mezcla 70 % PET / 30 % PP-r, procesada por extrusión-inyección, en extrusor monohusillo con cabezal mezclador, con amplificación de 1Kx.

La caracterización de la microestructura de la fractura se realiza para determinar, entre otras cosas, que tan eficaz fue el mezclado y la posible compatibilización de los polímeros de la mezcla.

En las Figuras 19 y 20 se puede observar que la fase continua de PET y la fase dispersa de PP-r son sumamente heterogéneas, este comportamiento es porque ambos polímeros son incompatibles entre sí, también se puede observar que el PP-r conserva la forma de mínima energía formando partículas esféricas y alargadas de entre 10 y 50 μm . Las cavidades que se observan a lo largo de la superficie de la fase continua son originadas por partículas de PP-r que fueron separadas por la fractura del material.

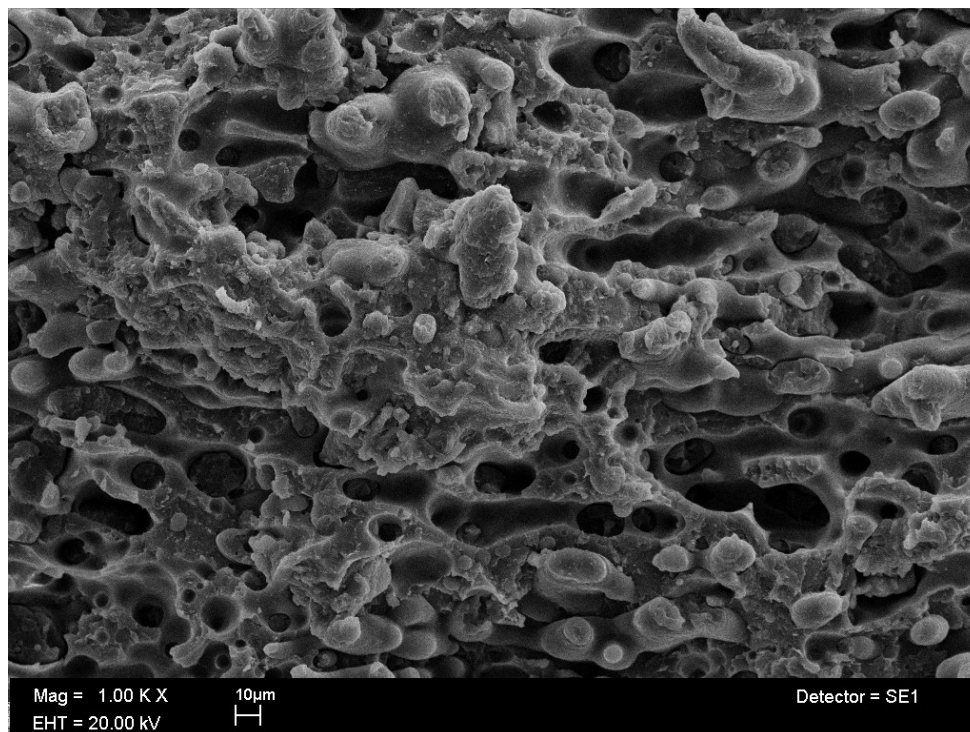


Figura 21: Micrografía de la fractura analizada por SEM, mezcla 70 % PET / 30 % PP-r formulada con 1 phr de MAH, procesada por extrusión-inyección, en extrusor monohusillo con cabezal mezclador, con amplificación de 1Kx.

Al comparar, las Figuras 20 y 21, se observa que las superficies fracturadas son similares pero no iguales, se sigue observando que la mezcla es heterogénea y hay una separación marcada entre las fases de PET y PP-r. La presencia de MAH en la mezcla de la Figura 21 hace que las partículas de la fase de PP-r coalescan formando hilos más continuos.

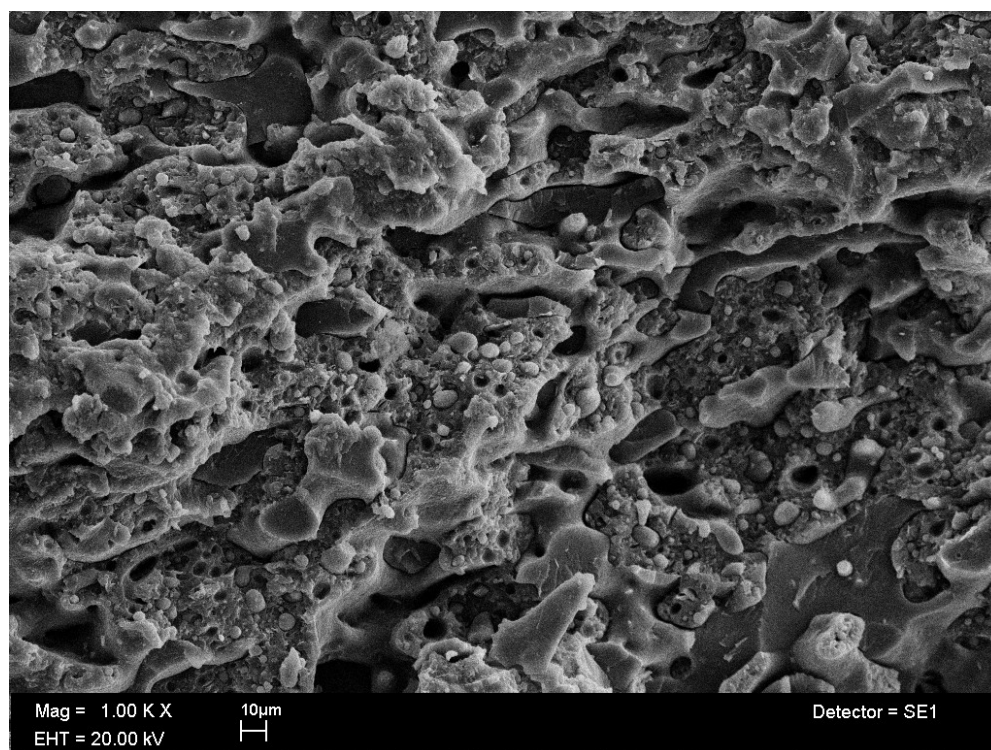


Figura 22: Micrografía de la fractura, analizada por SEM, mezcla 60 % PET/ 40 % PP-r-MAH, procesada por extrusión-inyección, en extrusor monohusillo con cabezal mezclador y ultrasonido, con amplificación de 1KX.

Al comparar las Figuras 19-21 con la Figura 22, se puede notar que el diámetro de las partículas de la fase dispersa es inferior a los 10 μm , esta disminución de tamaño es causada por el efecto del ultrasonido sobre los polímeros. La presencia de estas pequeñas partículas de la fase dispersa de PP-r puede originar múltiples puntos de fractura en el material lo que explicaría la disminución tan marcada que presentan en propiedades mecánicas. Es posible que la disminución en el tamaño de partícula del PP-r explique también el bajo parámetro de procesamiento, disminución de la viscosidad, obtenido para las muestras procesadas con la técnica de ultrasonido.

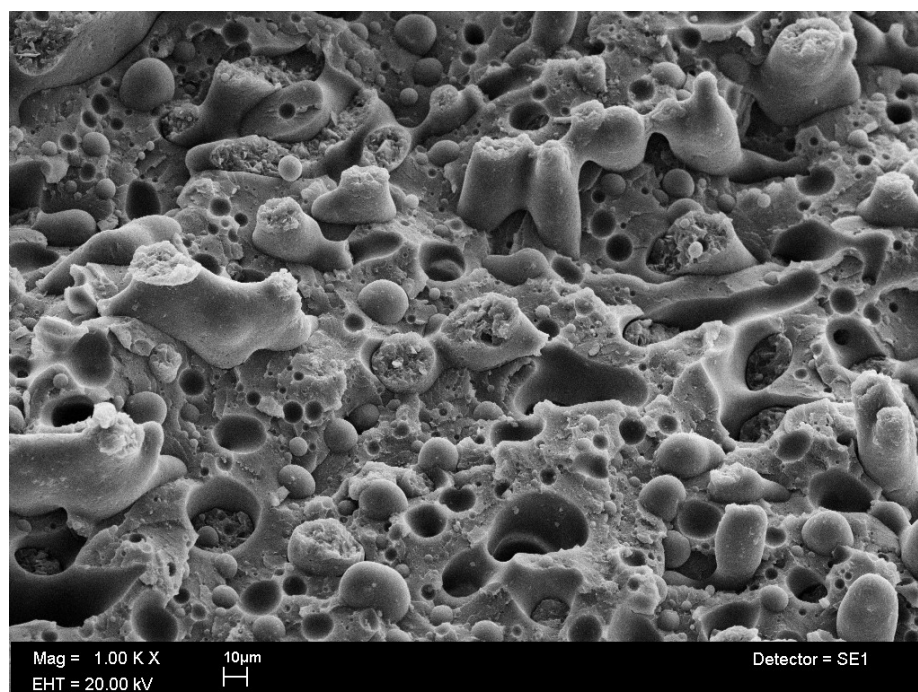


Figura 23: Micrografía de la fractura, analizada por SEM, mezcla 60 % PET 40 % PP-r formulada con MAH, procesada por extrusión-inyección, en extrusor de doble husillo, con amplificación de 1KX.

En la Figura 23, se siguen observando fases heterogéneas similares a las observadas en las Figuras 18-20; sin embargo en algunas secciones de la imagen el tamaño de partícula de la fase dispersa supera los 30 µm, este efecto es inducido por las características del procesamiento en extrusor de doble husillo.

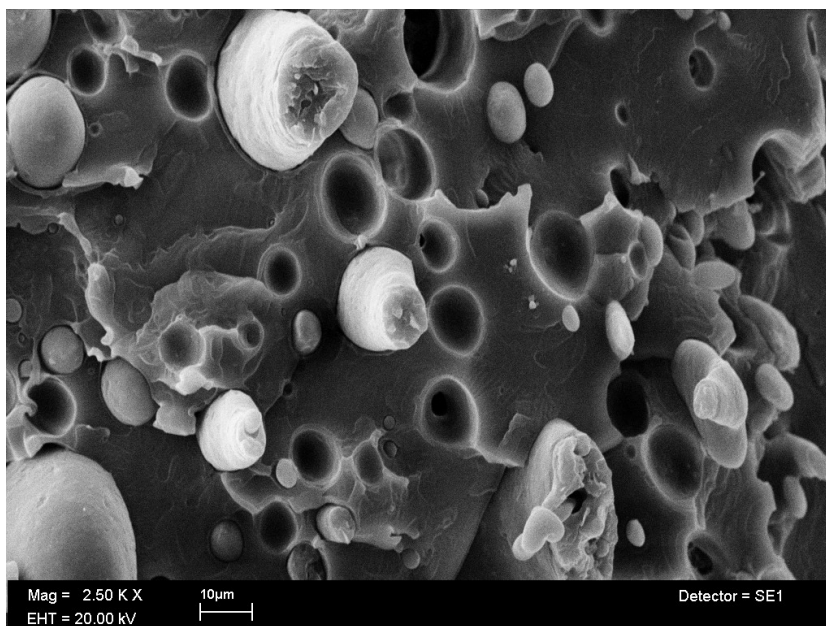


Figura 24: Micrografía de la fractura, analizada por SEM, mezcla 60 % PET 40 % PP-r formulada con 1 phr de MAH y 1phr de arcilla bentonita-lisina, procesada por extrusión-laminación, en extrusor de doble husillo, con amplificación de 2.5KX.

Comparando las Figuras 18-22 y la Figura 23, se puede notar una diferencia muy marcada en la fase continua y dispersa, aunque siguen siendo heterogéneas, se puede observar que la cantidad de partículas de la fase dispersa es menor debido a, primero, los diferentes procesos con que fueron transformadas las mezclas, para el caso de las Figuras 18-22 fueron procesadas por extrusión-inyección; mientras que la muestra de la Figura 23 fue procesada por extrusión-laminación, segundo, a que la mezcla contiene en la formulación arcilla Bentonita-Lisina, la cual al parecer conjunta la fase poliéster.

Trabajo a Futuro.

Para poder tener una resolución más formal de la manejabilidad de la mezcla, sería recomendable el realizar una evaluación reológica del comportamiento de la mezcla con la finalidad de evaluar una posible degradación de la mezcla la cual posiblemente estará relacionada con cierto parámetro de manejabilidad.

Otra prueba que sería útil para poder determinar si existe alguna interacción entre las arcillas, el MAH y la carga de negro de humo, sería una prueba de espectroscopia de infrarrojo.

CAPÍTULO IV.- Conclusiones

- Al procesar la mezcla por extrusión-laminado se pudo extrudir un perfil continuo laminar, con un módulo elástico promedio de 399 MPa y con una composición de 60% PET y 40% PP-r adicionado con 1.5 phr MAH.
- El procesamiento de la mezcla en un solo paso es viable debido a que se pudo extrudir un perfil laminar continuo con módulo de Young de 502 MPa y una composición de 60%PET y 40% PP-r adicionando en el momento de la extrusión 1 phr de arcilla bentonita y 1.5 phr de MAH.
- El negro de humo presente en el PP-r seguramente esta interactuando con los compatibilizantes (1.5 phr MAH y 1 phr arcilla) agregados a la mezcla, esto se vio reflejado en que el cambio de las propiedades mecánicas de la mezcla es mínimo al utilizar compatibilizantes respecto a no usarlos.
- En los resultados obtenidos tanto en las pruebas mecánicas, térmicas y de morfología de la fractura, se puede concluir que no hay una diferencia significativa en las propiedades de la mezcla asociadas al uso del compatibilizante MAH.
- La inyección de la mezcla influye sensiblemente sobre la cristalización del PET dentro de la mezcla, esto se pudo observar en la prueba de DSC realizadas, en éstas destaco que al ser procesada por extrusión-laminado el porcentaje de cristalización del PET era hasta 3 veces inferior al presentado al ser inyectada la muestra.
- El porcentaje de cristalización del PP-r no se ve afectado por el proceso inyección o el de laminación, esto fue observado en los resultado de las pruebas de DSC, en los cuales los valores de porcentaje de cristalización son similares con la técnica de extrusión-inyección y extrusión-laminación.
- El uso de vibraciones ultrasónicas en el intervalo de 28 +/- 2 KHz y una potencia de 300W, causa un disminución en las propiedades mecánicas de tensión y manejabilidad de la mezcla, este comportamiento puede estar relacionado con la investigaciones que han demostrado que en este intervalo el polipropileno disminuye su viscosidad y peso molecular promedio.⁽²⁹⁾
- La arcilla modificada bentonita-lisina en una concentración de 1 phr provoca que la fase correspondiente al PET se vuelva continua y que las partículas de PP-r

coalescan, esto fue observado en las micrografías de la fractura obtenidas por SEM.

- Las propiedades mecánicas de la mezcla PET/PP-r cambian respecto a ser extrudidas-inyectadas y extrudidas-laminadas, por un lado las propiedades de la mezcla al ser inyectadas tienden a ser similares a las que presenta el PET puro; mientras que al ser laminada la mezcla, las propiedades tienden a ser similares a las que presenta el PP-r puro, esta diferencia puede ser debida a la orientación de los polímeros inducida por la boquilla de la inyectora.

GLOSARIO

Agente nucleante: Nombre que recibe cualquier sustancia que favorece la formación de núcleos moleculares en un material. Por lo general limitan la transparencia de los plásticos.

Agente plastificante: Compuesto que es agregado a un polímero para reducir las interacciones intermoleculares con el fin de volver más maleable al material y adquiera una mayor plasticidad.

Arcilla: Cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se le humedece y consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras.

Bentonita: Término comúnmente utilizado para describir el mineral industrial cuyos componentes principales son esmécticas, en su mayoría, Na-montmorillonita y Camontmorillonita.

Compatibilizante: Compuesto que es agregado a una mezcla polimérica con el fin de aumentar la compatibilidad entre dos polímeros de naturaleza diferente.

Compatibilidad: Afinidad en sistemas de dos o más fases caracterizada por la presencia de una fase finamente dispersa y una buena adhesión entre las fases.

Cristalinidad: Es el acomodo ordenado en forma de láminas de las cadenas de polímero lo cual le confiere resistencia al material aunque también lo vuelve quebradizo.

Deformación por estiramiento: Es la deformación que sufre una probeta de ensayo debido a la aplicación de cargas determinadas. Se puede entender como la variación de la longitud de la muestra dividida por la longitud inicial.

Ductilidad: Capacidad de un material para deformarse antes de fracturarse. Un material dúctil es usualmente muy resistente a cargas de impacto.

Dureza: Resistencia que opone un material a ser penetrado.

Fase: Cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema.

Funcionalización: Es la introducción de un grupo funcional en un polímero con el fin de modificar sus propiedades físicas y químicas.

Interfase: Punto o superficie de unión entre dos medios diferentes.

Mezcla co-continua: Aquella mezcla en la cual puede ser trazada una trayectoria desde un lado del material a otro sin moverse de una fase a otra. Generalmente poseen propiedades mecánicas superiores a las mezclas con más de una fase.

Miscibilidad: Es la condición física entre dos o más fluidos que les permitirá mezclarse en todas las proporciones sin la existencia de una interfase. La miscibilidad de una mezcla polimérica se define en términos del equilibrio termodinámico, el cual es considerado

dentro de los intervalos de variables independientes bajo las cuales la energía de mezclado tiene un valor negativo.

Módulo elástico: Relación entre esfuerzo aplicado por unidad de deformación.

Morfología: Forma y arreglo que presentan las fases dentro de una mezcla.

Permeabilidad: Capacidad que tiene un material para permitir el paso de una sustancia a través de él sin alterar su estructura interna.

Polímero amorfo: Es aquel polímero cuyas cadenas no tienen un arreglo espacial definido y por tanto no posee regularidad en su estructura.

Resistencia a la tensión: Capacidad que presenta un material de oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área.

Resistencia al impacto: Energía necesaria para romper una probeta sometida a una carga de choque, como el realizado en un ensayo de impacto.

Temperatura de transición vítrea (T_g): Temperatura a la cual un polímero deja de ser rígido y comienza a ablandarse volviéndose maleable.

Tenacidad: Es la habilidad de un material para absorber esfuerzos durante todo el proceso de tensión hasta el punto de ruptura.

Tensión interfacial: Es la fuerza atractiva molecular entre moléculas diferentes en la interfase. La tensión interfacial entre dos líquidos debe estar en un punto intermedio entre los valores de tensión superficial de ambos.

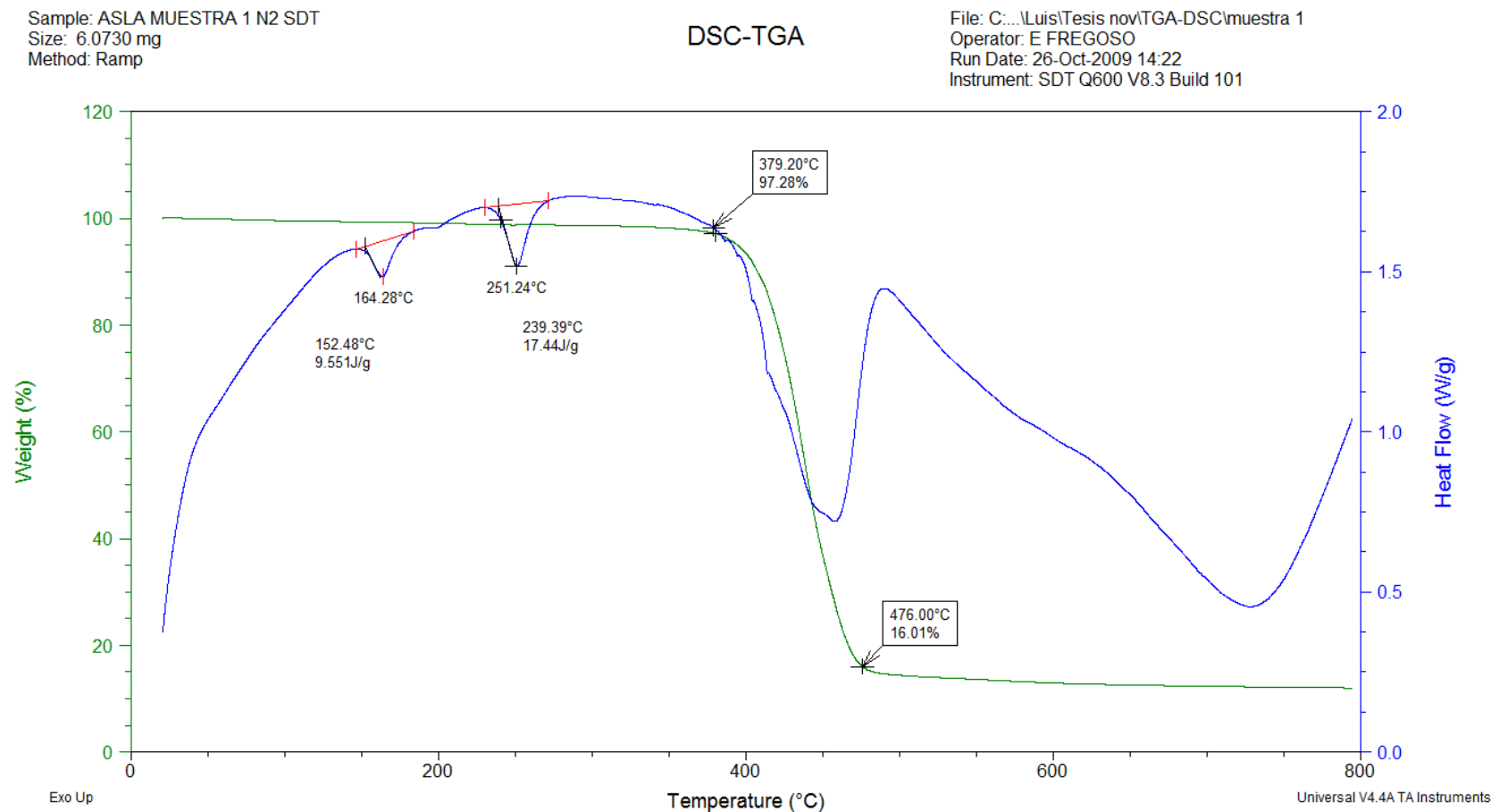
Viscoelasticidad: Tendencia de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos.

Viscosidad: Es la resistencia al flujo que presentan los fluidos cuando se les aplica una fuerza.

ANEXOS

ANEXO I: TERMOGRAMAS DE PRUEBAS DSC Y TGA DE MEZCLA PET/PP-r Y POLIMEROS PUROS

Termograma 1.1: Mezcla 60 %PET/40 %PP-r laminado

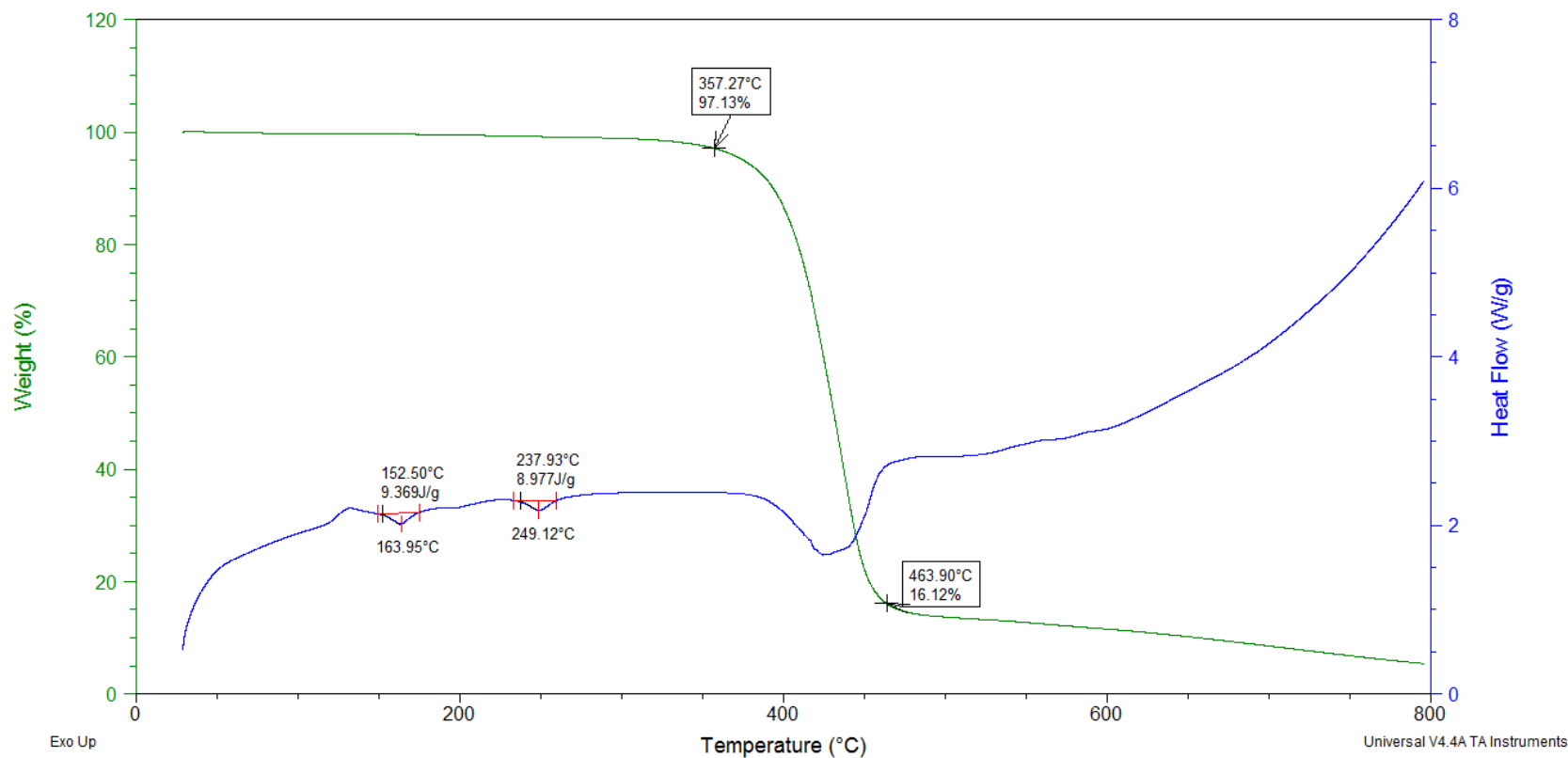


Termograma 1.2 : Mezcla 60 %PET/40 %PP-r-MAH láminado

Sample: ASLA MUESTRA 2 N2 SDT
 Size: 5.7480 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 2
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 26-Oct-2009 16:19
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

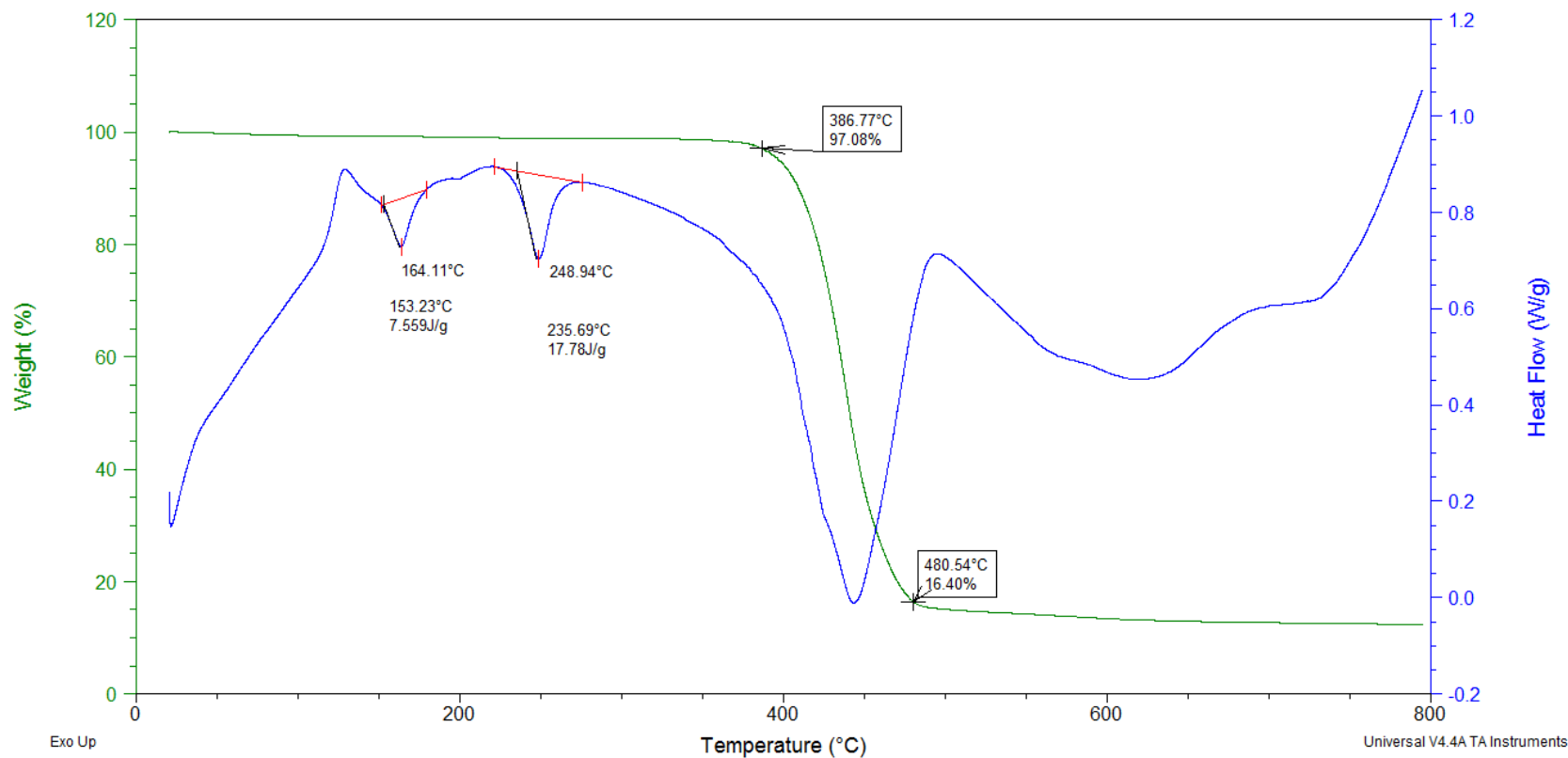


Termograma 1.3 : Mezcla 70 %PET/60 %PP-r-MAH láminado

Sample: ASLA MUESTRA 3 N2 SDT
 Size: 8.2330 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 3
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 27-Oct-2009 13:22
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

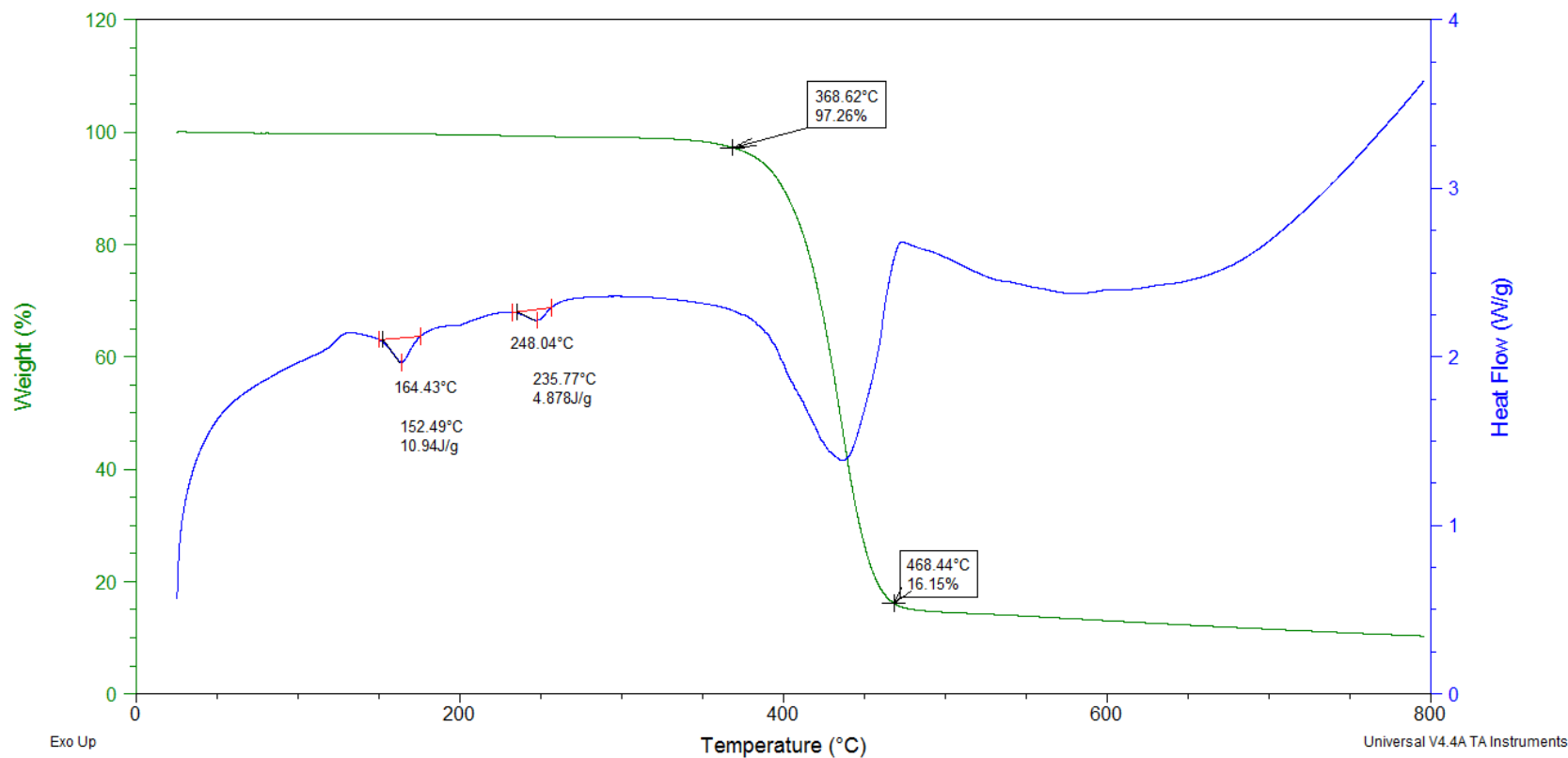


Termograma 1.4: Mezcla 70 %PET/30 %PP-r laminado

Sample: ASLA MUESTRA 4 N2 SDT
 Size: 8.0620 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 4
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 27-Oct-2009 15:42
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

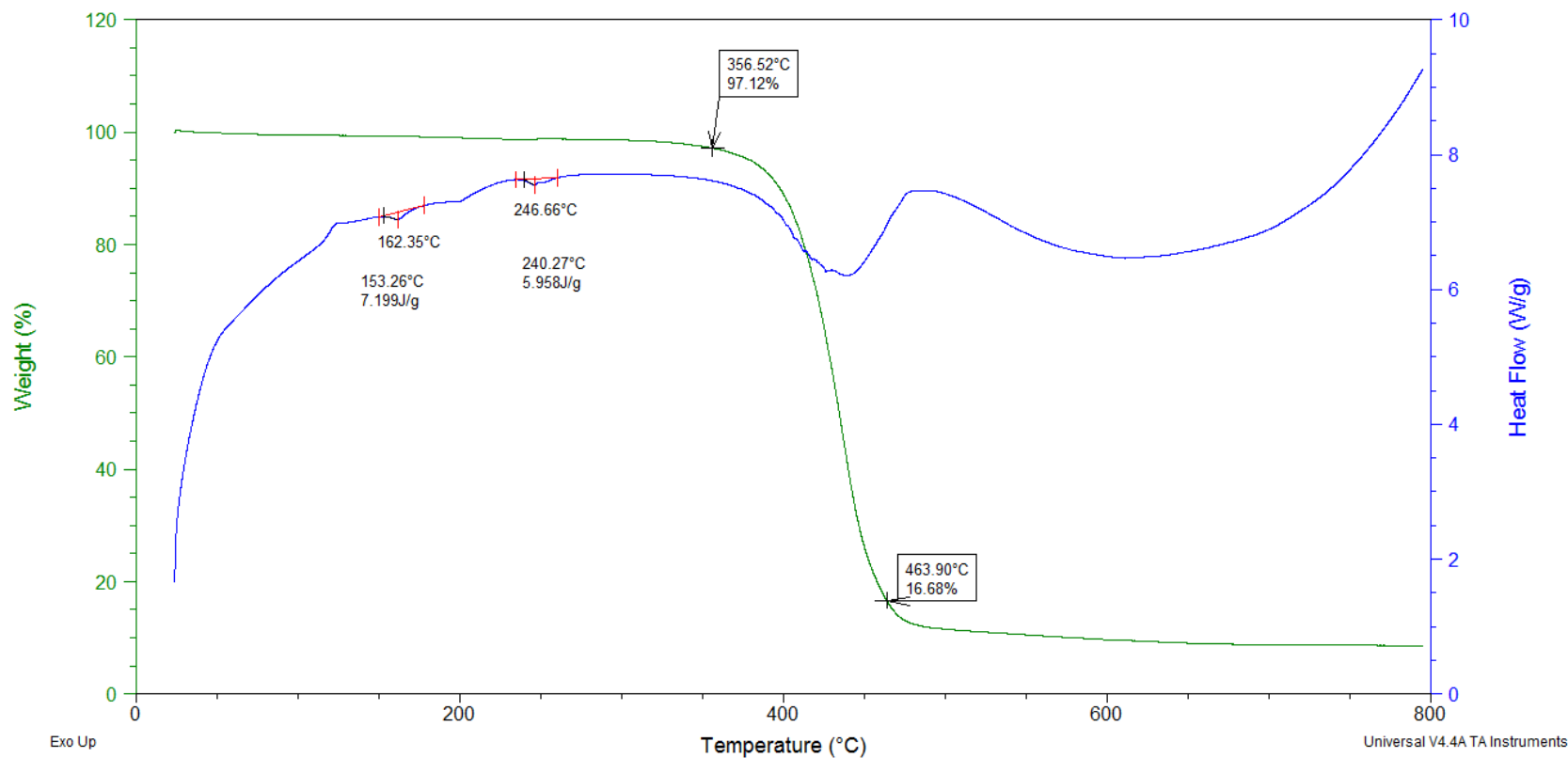


Termograma 1.5: Mezcla 60 %PET/40 %PP-r inyectado

Sample: ASLA MUESTRA 5 N2 SDT
 Size: 2.1010 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 5
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 27-Oct-2009 18:36
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

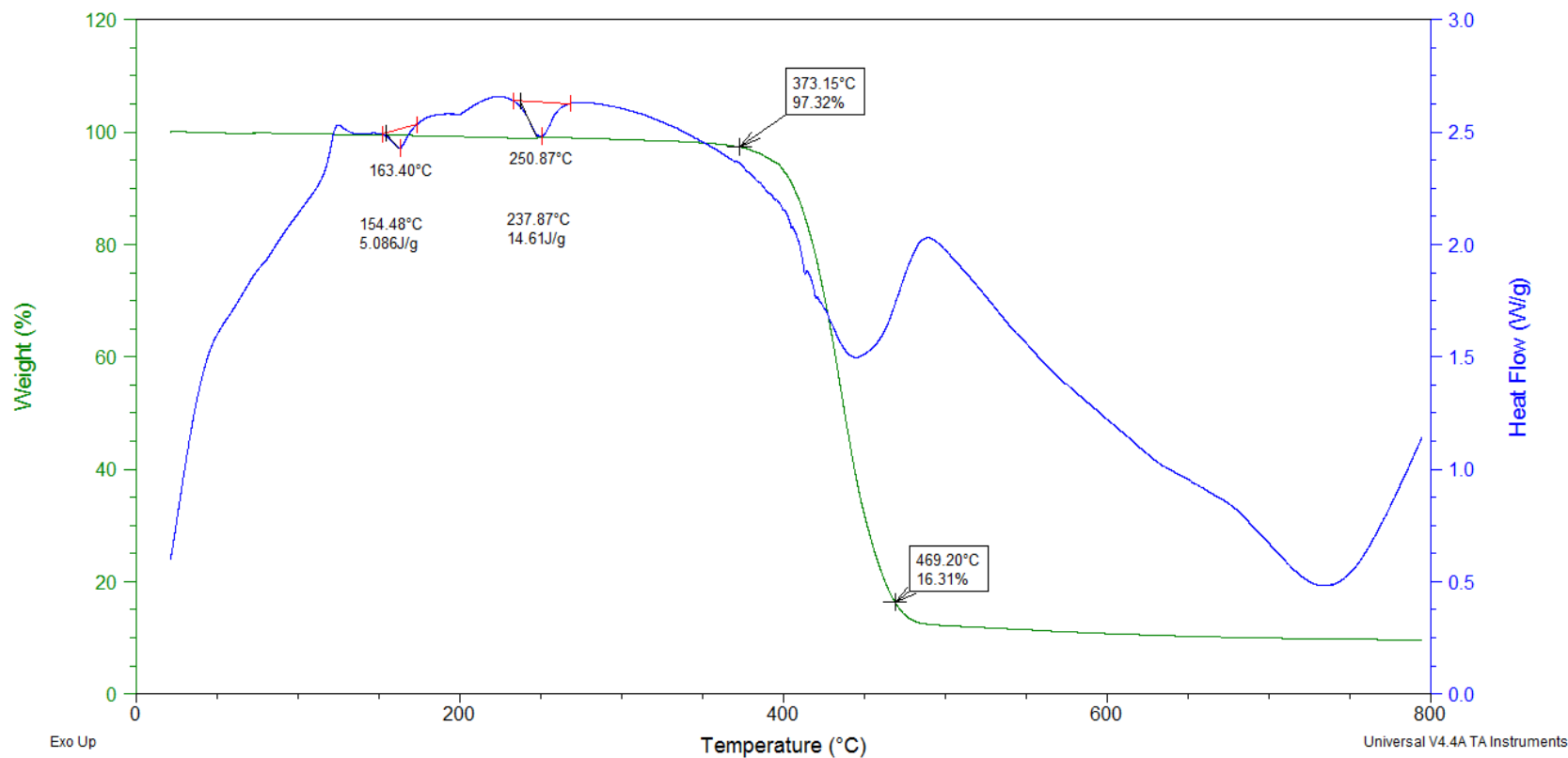


Termogramas 1.6: Mezcla 70 %PET/30 %PP-r inyectado

Sample: ASLA MUESTRA 6 N2 SDT
 Size: 3.9860 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 6
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 28-Oct-2009 14:16
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

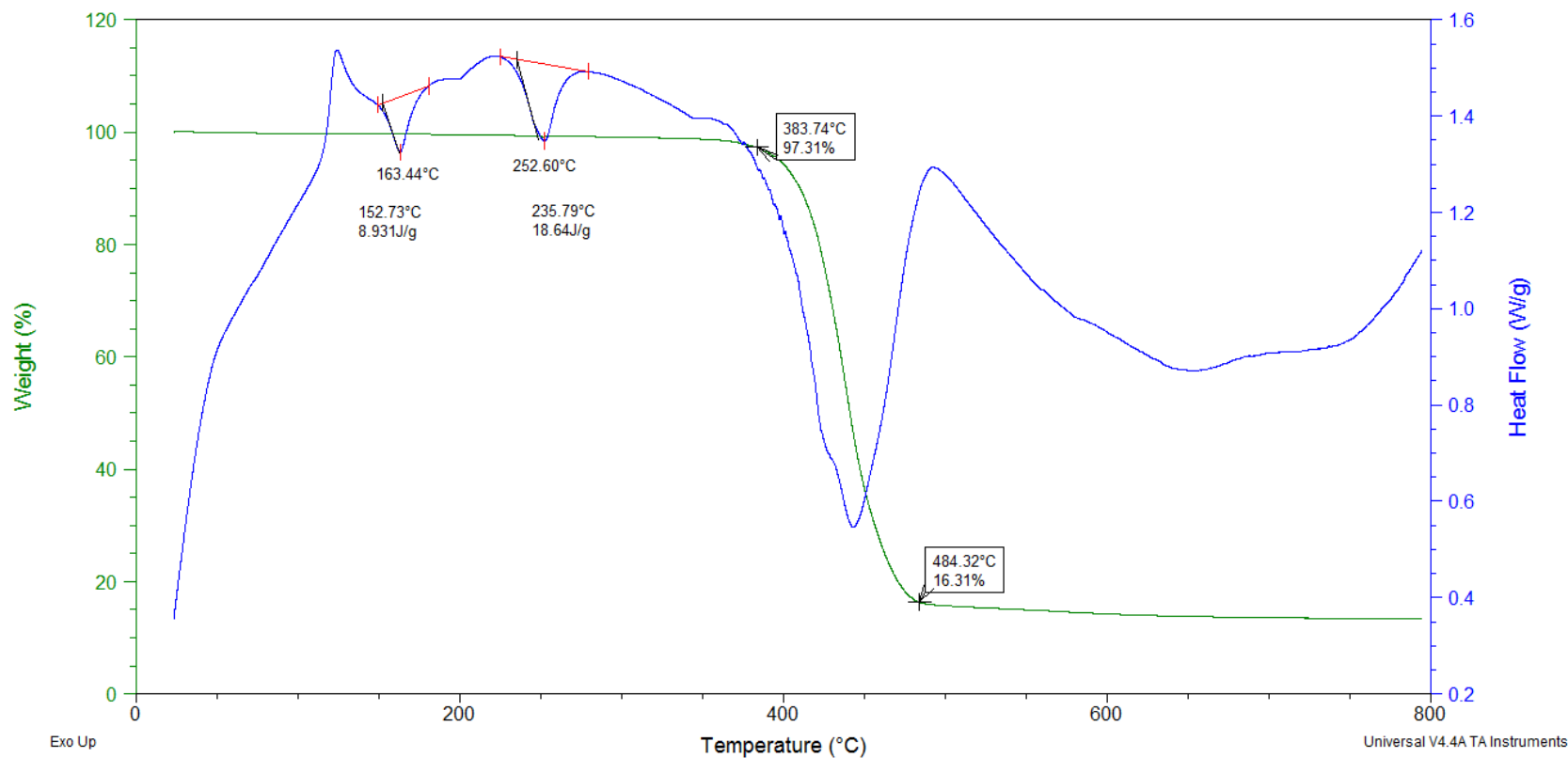


Termogramas 1.7: Mezcla 70 %PET/30 %PP-r-MAH inyectado

Sample: ASLA MUESTRA 7 N2 SDT
 Size: 6.2270 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 7
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 28-Oct-2009 17:31
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

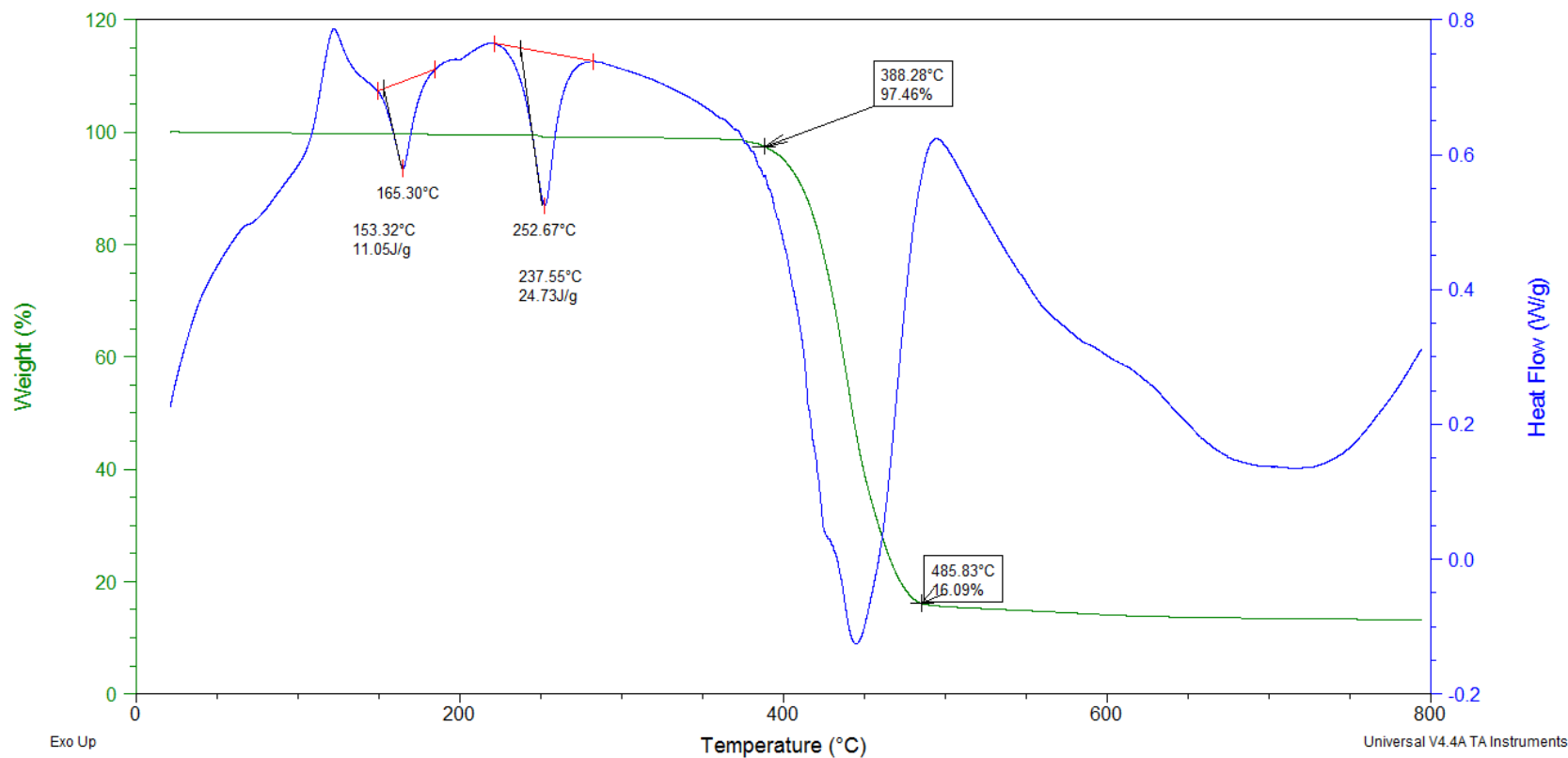


Termogramas 1.8: Mezcla 60 %PET/40 %PP-r-MAH inyectado

Sample: ASLA MUESTRA 8 N2 SDT
 Size: 10.1710 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Luis\Tesis nov\TGA-DSC\muestra 8
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 29-Oct-2009 12:02
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



Exo Up

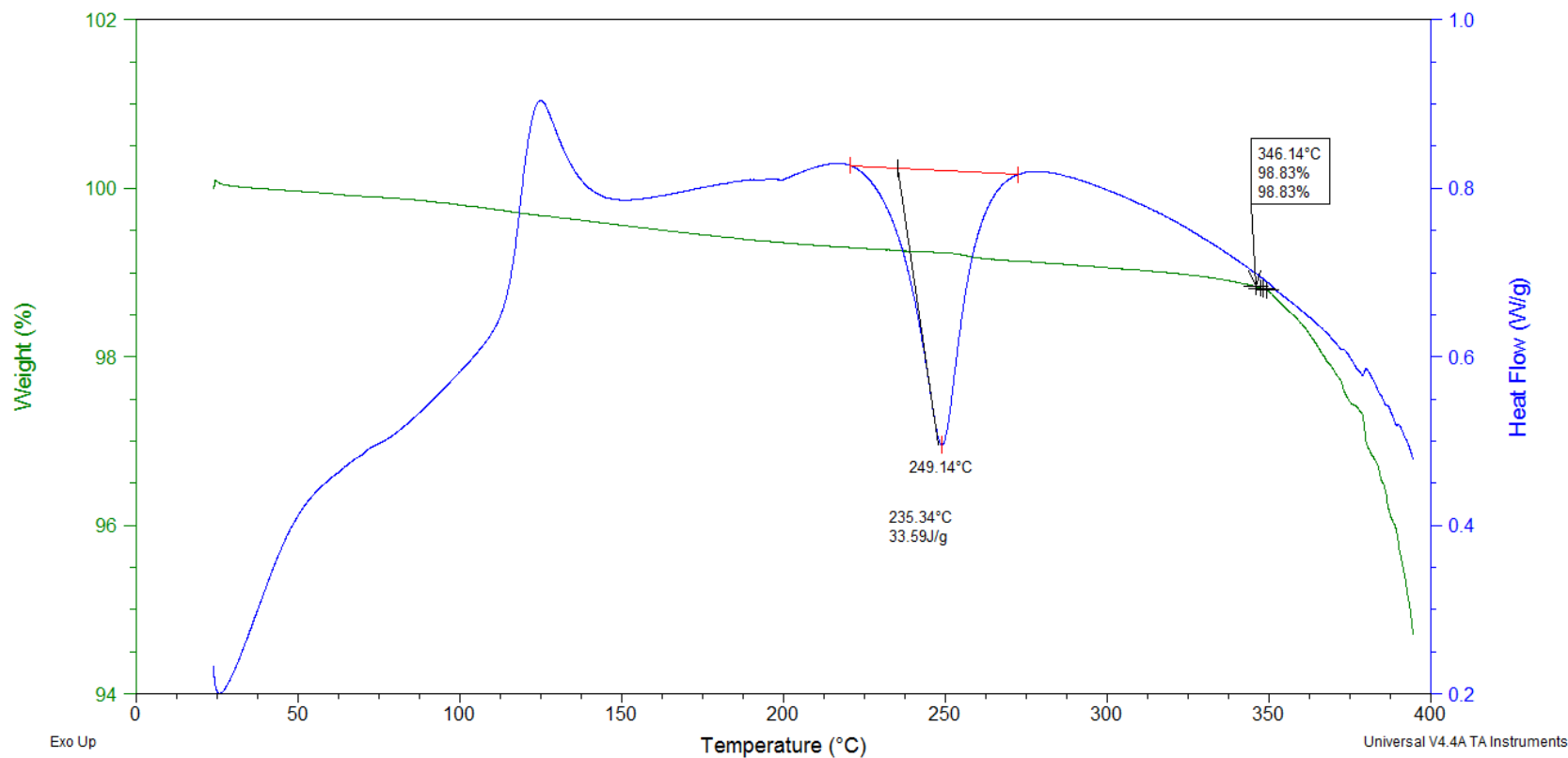
Universal V4.4A TA Instruments

Termogramas 1.9: PET puro laminado

Sample: ASJH PURO N2 SDT
 Size: 8.8950 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Tesis novTGA-DSC\PET laminado
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 29-Oct-2009 15:18
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

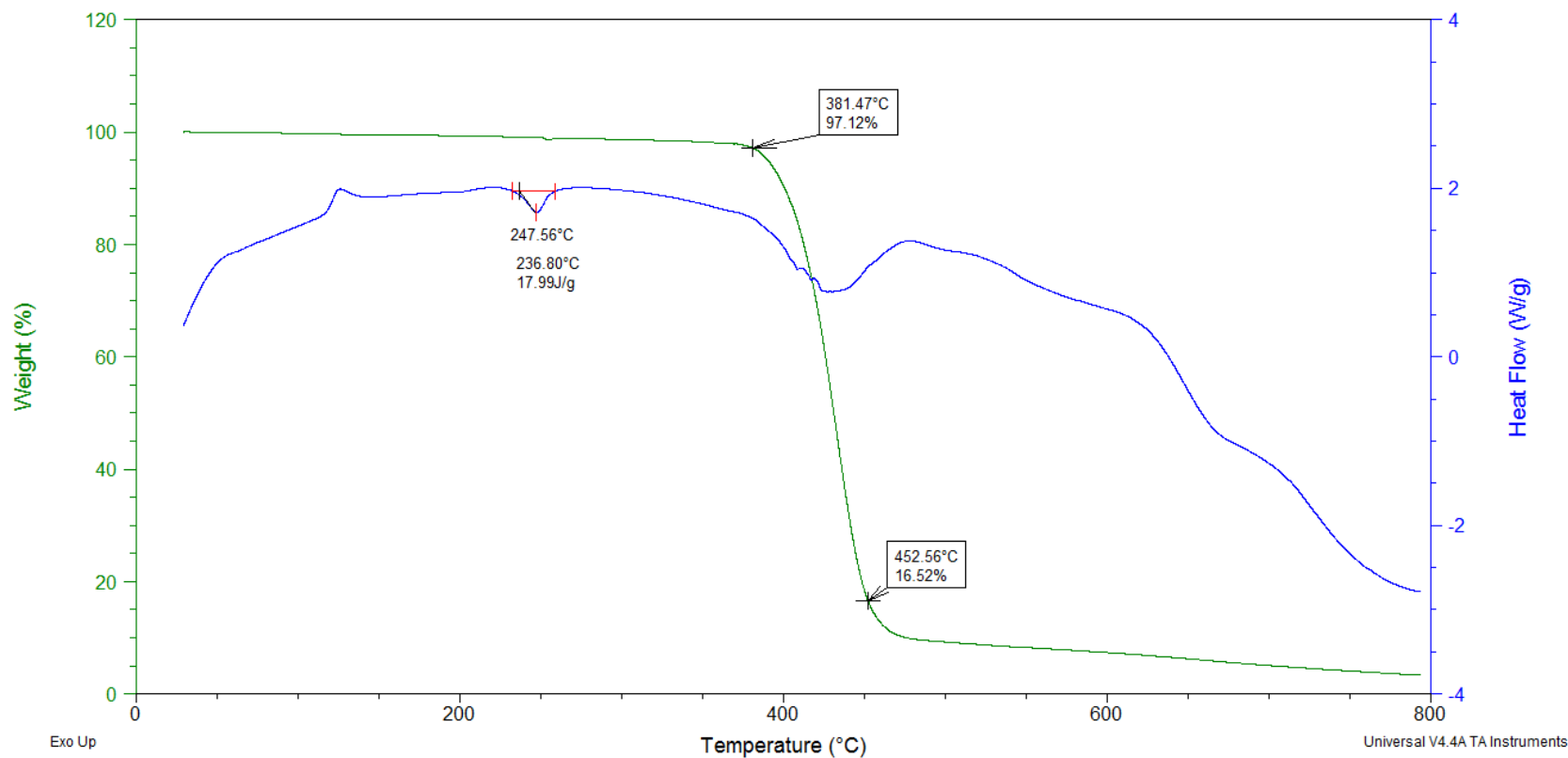


Termogramas 1.10: PET puro inyectado

Sample: ASLA INYEC PET 12 N2 SDT
 Size: 6.1090 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...Tesis novTGA-DSCIPET inyeccion
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 01-Dec-2009 19:42
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

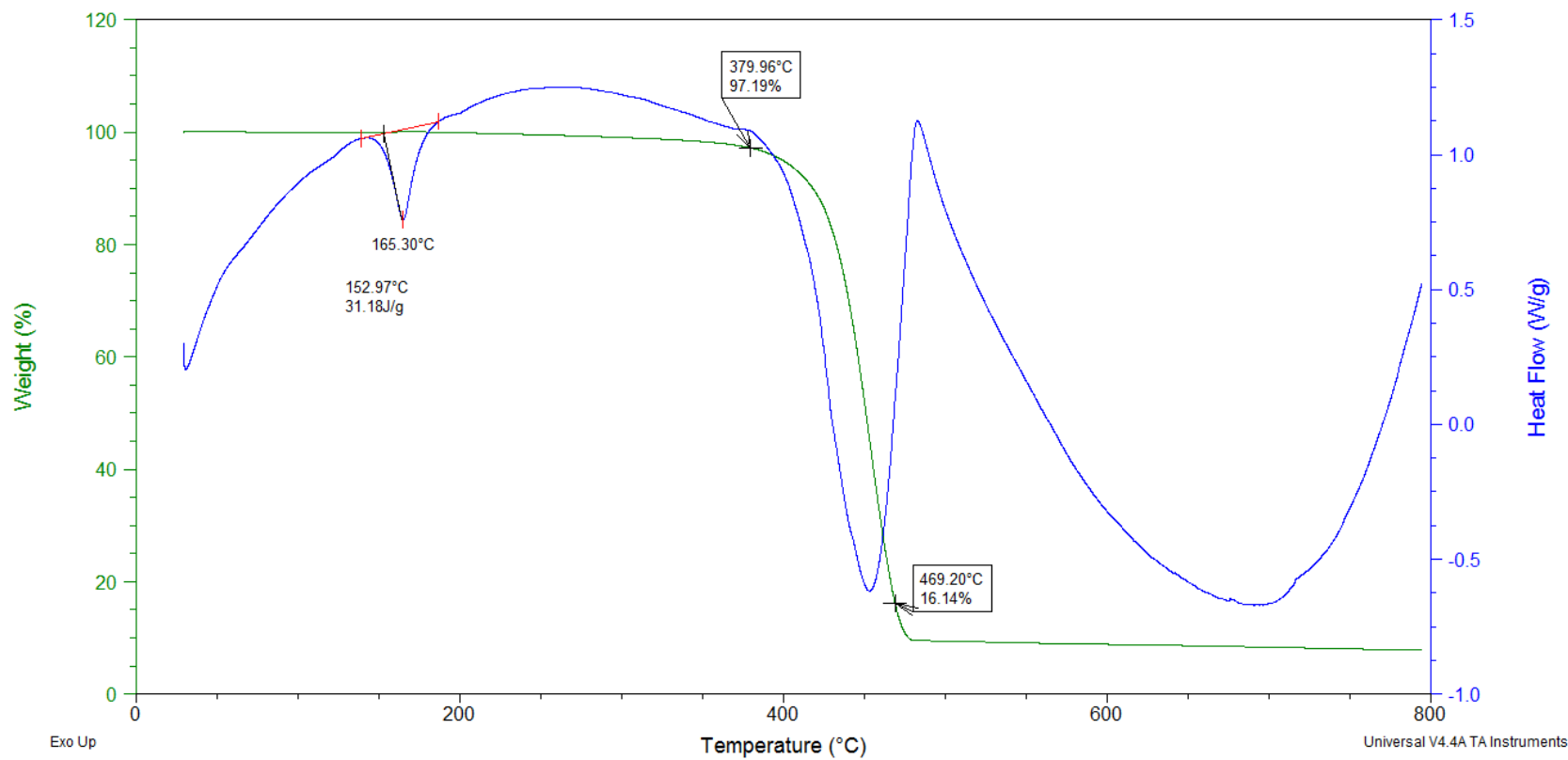


Termogramas 1.11: PP-r puro inyectado

Sample: ASLA INYEC PP 11 N2 SDT
 Size: 6.2780 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: ASLA_INYECC PP 11_N2_SDT(27-11-09).001
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 27-Nov-2009 15:49
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

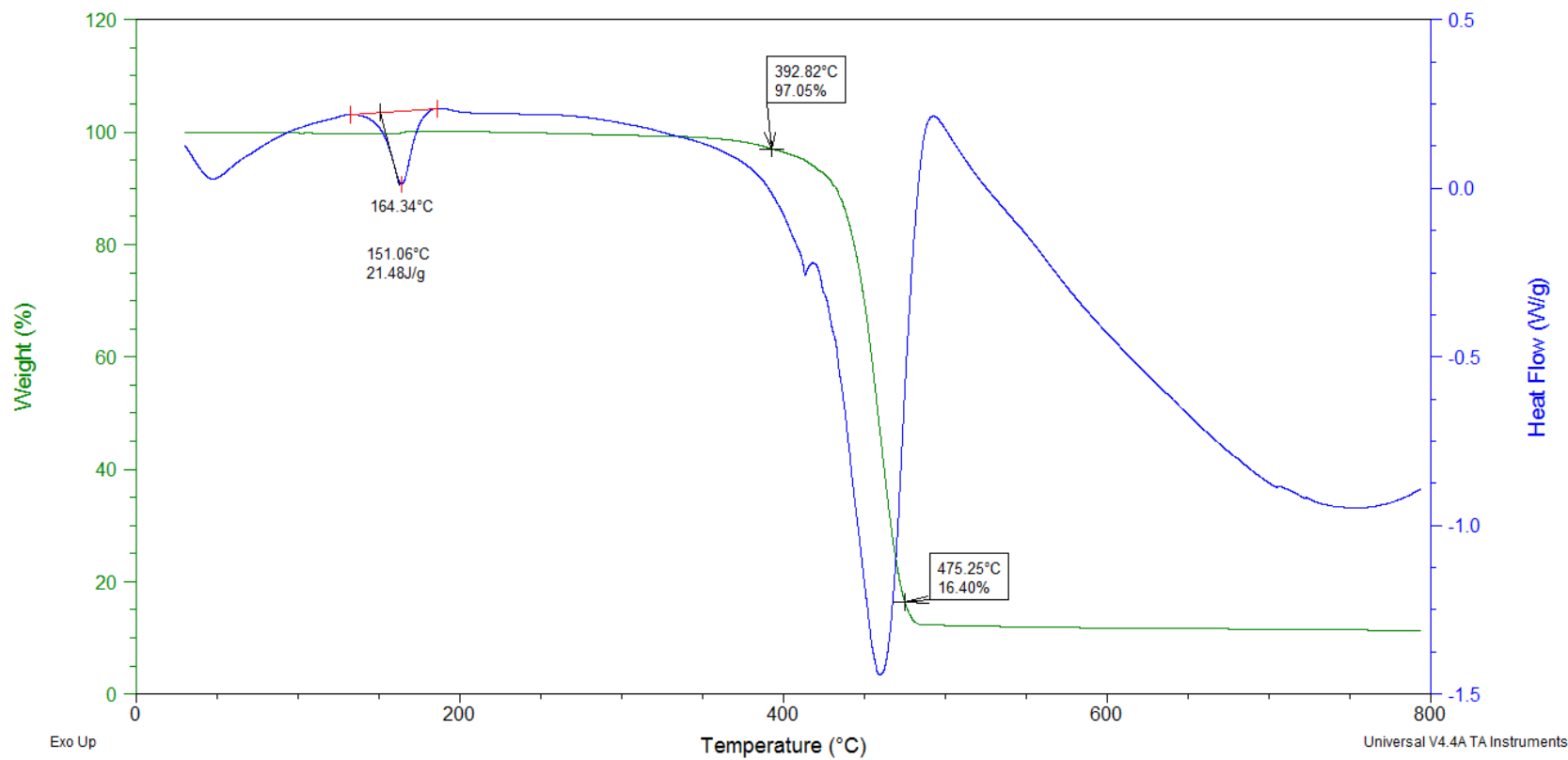


Termogramas 1.12: PP-r puro laminado

Sample: ASLA LAM PP 13 N2 SDT
 Size: 17.8000 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...ASLA_LAM PP 13_N2_SDT(30-11-09).001
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 30-Nov-2009 18:20
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



Bibliografía

- 1.- Conde Mónica. "PET, el super envase se impone." *Ambiente Plastico*, (Enero 2007). México.
- 2.- Conde Mónica. "El amo del polipropileno en Mexico." *Ambiente Plastico*, (Julio 2003). México.
- 3.-C.P. Papadopoulou, N.K. Kalfoglou. *Polymer* 41, 2543-2555 (2000).
- 4.- C.I.W. Calcango, C.M. Mariani, S.R. Teixeira, R.S. Mauler. *Composites Science and Technology* 68, 2193-2200 (2008).
- 5.- Friedrich, K., Estatiev, M., Fakirov, S., Evstatiev, O., Ishii, M., Harrass, M. *Composites Science and technology* 65, 107-116 (2005).
- 6.-Rubin, I., I. *Handbook of plastic materials and technology*. John Wiley & Sons, Inc. (433-455). USA, 1990.
- 7.-Zweifel, H., Maier, R., Schiller, M. *Plastics additives handbook*. Sexta edición. Hanser. (3-10, 139-149). Alemania, 2008.
- 8.-Murphy, J. *Additives for plastics handbook*. Elsevier Advanced Technology. (31-33, 66, 215). Inglaterra, 1996.
- 9.- Ebewe, R. O. *Polymer science and technology*. CRC Press. (25-57). USA, 2000.
- 10.-Katz, H., S., Milewski J., V. *Handbook of fillers for plastics*. Van Nostrand Reinhold Company. (389-418). USA, 1987
- 11.- A.R. Horrocks, J. Mwila, M. Miraftab, M. Liu, S.S. Chohan. *Polymer Degradation and Stability* 65, 25-36 (1999).
- 12.- Salomone, C. Joseph. *Concise Polymeric Materials encyclopedia*. CRC Press. (275, 1178-1179, 1183-1184). USA, 1999.
- 13.-Ezquivel Guzmán, J.A. *Estudio de la mezcla de politereftalato de etileno y polietileno de alta densidad compatibilizada por medio de grupos funcionales anhídrido*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2009.
- 14.- Utracki, L.A., Shi, G. Z.-H. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers. (123-134, 339-343). Holanda, 2002.
- 15.-Kroschwitz, I. *Concise encyclopedia of polymer science and engineering*. Wiley. (139-142, 309-310, 590-593, 1066-1067, 1182-1185). USA, 1990.
- 16.- Robeson, L. M. *Polymer Blends: a comprehensive review*. Hanser. (11-24). Alemania, 2007
- 17.- Morton-Jones, D.H. *Procesamiento de plásticos*. Limusa. (95-151, 177-2000). México, 2007.

- 18.- Hernández, H., Martínez, V.M., Arrazola, F. *Transformación de Termoplásticos, Termofijos y Reciclado*. IPN. (5-46, 209-233). México, 1996.
- 19.- Salomone, C. Joseph. *Concise Polymeric Materials enciclopedia*. CRC Press. (275, 1178-1179, 1183-1184). USA, 1999.
- 20.- Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer. (463-468). USA, 2005
- 21.- Soto Castruita, E. *Estudio de la mezcla polimérica PET-EPDM*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2000.
- 22.- Vega Garnica, A. *Estudio de miscibilidad de la mezcla politereftalato de etileno (PET)/ poli-2,6-naftalato de etileno (PEN) 50/50% mol en diferentes equipos de proceso*. Tesis de maestría. Facultad de Química. UNAM, 2001.
- 23.- Wanderson Romao, Marcos F. Franco, Yuri E. Corilo, Marcos N. Eberlin, Márcia A.S. Spinacé, Marco-A. De Paoli. *Polymer Degradation and Stability* 94, 1849-1859 (2009).
- 24.- A.R. Horrocks, J. Mwila, M. Mirafteb, M. Liu, S.S. Chohan. *Polymer Degradation and Stability* 65, 25-36 (1999).
- 25.- Almeida Carbajal, S.E. *Desarrollo de nanocompuestos a base de PET y arcillas*. Tesis Profesional. Facultad de Química. UNAM, 2004.
- 26.- Romo Guadarrama, A. *Nanocompuestos con polímeros*. Tesis Profesional. Facultad de Química. UNAM, 2002.
- 27.- <http://www.ides.com/grades/ds/E90623.htm> . Consultado Enero 2010
- 28.- <https://data.epo.org/publication-server/getpdf.jsp?cc=EP&pn=1920829&ki=A1> . Consultado Mayo 2010.
- 29.- Chen, J., Chen, Y., Li, H., Lai, Sh.-Y., Jow, J. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 66-71 (2010).
- 30.- Sajkiewicz, P., Carpaneto, L., Wasiak, A., *Polymer* 42, 5365-5370 (2001).
- 31.- Cho, K., Li, F., Choi, J., *Polymer* 40, 1719-1729 (1999).
- 32.- Donnet, J-B., Bansal, R., Ch. *Carbon Black*. Segunda Edición. Marcel Dekker. (65-67, 175-178). USA, 1993.