



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA MEZCLA DE
POLITEREFTALATO DE ETILENO Y
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
COMPATIBILIZADA POR MEDIO DE GRUPOS
FUNCIONALES ANHIDRIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

JAIR AZAEL ESQUIVEL GUZMAN



MEXICO, D.F.

2009



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: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal: Prof. Ana Adela Sánchez Mendoza

Secretario: Dr. Antonio Sánchez Solís

1^{er.} Suplente: Prof. Daniel Méndez Iturbide

2^{do.} Suplente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Reología y Mecánica de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México



Asesor
Dr. Antonio Sánchez Solís



Sustentante
Jair Azael Esquivel Guzmán

Agradecimientos

A esta bella y noble institución, la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haberme dado la oportunidad de alcanzar este grado y por permitirme ser uno más de sus orgullosos integrantes.

A la **Facultad de Química** por la formación tanto académica como profesional que a lo largo de este tiempo adquirí dentro de ella.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales** por darme la oportunidad de realizar dentro de sus instalaciones el trabajo de investigación sobre el cual se baso esta tesis.

Al **Dr. Antonio Sánchez Solís** por aceptar ser mi asesor para la realización de este trabajo, por tenderme la mano durante este tiempo, por su enorme paciencia, su apoyo, por su disposición, por su orientación en la adquisición de conocimiento.

Al **M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado** por su ayuda y colaboración en la revisión de este trabajo.

A la **Prof. Ana Adela Sánchez Mendoza** por su apoyo y asesoría al revisar esta tesis, además de haber sido parte de los profesores que contribuyeron a mi formación académica, entre ellos una de las más gratamente recordadas.

A mis otros sinodales, **Prof. Daniel Méndez Iturbide** y **Dr. Eduardo Vivaldo Lima** por el tiempo brindado para el cumplimiento de los requisitos que conlleva la conclusión de este trabajo.

Al **Ing. Ernesto Sánchez Colín** por su apoyo y disposición en la realización de pruebas mecánicas.

Al **M. en C. Omar Novelo Peralta** por su enorme disposición y gran ayuda en las sesiones de microscopía electrónica de barrido.

Al **I.Q Esteban Fregoso Israel** por su colaboración en las pruebas de análisis térmico.

Al **M. en C. Fausto Calderas García** por apoyarme en la determinación de pruebas reológicas.

Al **M. en C. José Alejandro Rivera González** por haberme asistido en las pruebas de espectroscopía de IR.

Al **I.Q Eladio Delgadillo Duro** por ayudarme a aclarar cualquier duda que me surgía dentro del laboratorio.

A todos mis demás compañeros del laboratorio **Arturo, Lupita, Eli, Issis, Gabriel, Luis** por los momentos de convivencia y ayuda a lo largo de mi estancia dentro del instituto.

A **J. Jesús Rivera Ramírez** por haberme apoyado siempre con cualquier inconveniente que surgía con los equipos del laboratorio.

A los integrantes del taller de laminado del IIM, **Miguel Pineda, Mauricio Conde, Adrián Gallardo** por su colaboración en la fabricación y reparación de piezas indispensables para la realización de este trabajo experimental.

Dedicatorias

A mis papás **Eduardo** y **Concepción**, por ser las personas más maravillosas y lindas que conozco, por apoyarme en todos los sentidos para poder completar este sueño, por su sacrificio, por su entera confianza, por sus consejos, por no dejarme vencer ante ninguna situación, pero sobre todo por el gran amor que me brindan. Por todo esto y muchísimo más, GRACIAS.

Realmente me siento muy afortunado y feliz de tenerlos como padres, como amigos y como ejemplo a seguir, los quiero con todo el corazón.

A ti **Ara**, por estar siempre al pendiente de mi desempeño dentro de mi formación académica. Por ser mi principal ejemplo para emprender mis estudios. Por tu cariño, consejos y por el apoyo que me has brindado a lo largo de toda mi vida.

A ti **Vero**, por ser mi hermana y amiga, por la alegría que me contagias, por tu cariño, por procurarme, por que sé que cuento contigo en cualquier situación.

A ti **Ricardo**, por el gran corazón que tienes, por permitirme dar cuenta que a pesar de la distancia tengo en ti alguien en quien confiar.

A **Rodrigo**, por haberme adoptado como tu primo, por tu amistad y por los bellos momentos que compartiste conmigo a lo largo de este tiempo.

A **Adán**, por la amistad que me brindaste, por las diversas y peculiares experiencias que vivimos juntos.

A **Ale**, por ser siempre esa personita en la cual puedo confiar, gracias por tu gran amistad, apoyo y consejos.

A **Gil**, por tu amistad y por compartir conmigo esas duras experiencias que implica llegar a ser un químico puro.

A **Armando** por tu amistad, por los grandes momentos que vivimos dentro de la carrera y por ser mi apoyo en un momento crítico para mí.

A **Lilian**, por tu amistad y por tu apoyo académico en la parte final de mi carrera.

A todos mis amigos que hicieron más alegre y placentera mi estadía dentro de la facultad **Vladimir, Mario, Isabel, Cecy, Karina, Alejandra, Belém, Cintya, Emmanuel, Ana Lilia, Miguel, Jacobo, Lucía, Ana Lilia, Velia, Gerardo** y a todos aquellos que me acompañaron a lo largo de esta maravillosa época.

A mis amigos que son una parte importante de mi vida y son una muestra de que la amistad perdura a través del tiempo **Sergio, Mario, Daniel, Diego, Chela** y a ti **Gina** por tu amistad incondicional, por ser mi confidente, mi hombro, mi apoyo.

A la familia **Sánchez Vázquez** por el buen trato que me brindaron, por su apoyo, consejos y orientación en la conclusión de mi carrera y en la realización de esta tesis.

En especial, a ti **Aline**, por ser mi principal apoyo a lo largo de más de media carrera, por compartir conmigo los momentos más bellos de mi estadía dentro de la facultad, por las experiencias que vivimos y que me han ayudado a crecer como persona, por ayudarme a no desistir cuando no veía futuro en el trabajo realizado, por haber sido mi soporte, mi inspiración, mi motor. GRACIAS.

Índice

Capítulo 1. Resumen e Introducción	1
Objetivo	4
Hipótesis	5
Capítulo 2. Generalidades	6
2.1 Polímeros	6
2.1.1 Definición	6
2.1.2 Clasificación	6
2.2 Enlaces químicos	10
2.2.1 Enlace iónico	11
2.2.2 Enlace covalente	12
2.3 Fuerzas intermoleculares	12
2.4 Grupos funcionales	15
2.4.1 Anhídridos	17
2.4.2 Esteres	18
2.4.3 Monómeros funcionales	19
2.5 PET	20
2.5.1 Historia	21
2.5.2 Obtención del PET	22
2.5.3 Clasificación del PET	24
2.5.4 Propiedades	24
2.5.4.1 Cristalización	25
2.5.4.2 Mecánicas	26
2.5.4.3 Eléctricas	27
2.5.4.4 Ópticas	27
2.5.4.5 Resistencia a la intemperie	28
2.5.4.6 Resistencia química	29
2.5.6 Procesamiento del PET	29
2.5.7 Utilidades	33
2.6 Polietileno	34
2.6.1 Historia	35
2.6.2 Clasificación	35
2.6.3 Obtención	36
2.6.4 Estructura	38
2.6.5 Polietileno de alta densidad	40

2.6.5.1	Propiedades	40
2.6.5.2	Propiedades químicas y reactividad	44
2.6.6	Usos	47
2.7	Mezclas de polímeros	48
2.7.1	Mezclas inmiscibles	48
2.7.1.1	Morfología	49
2.7.1.2	Mezclas co-continuas	51
2.7.1.3	Compatibilización	52
2.8	Reciclaje	53
2.8.1	Recuperación y reciclaje de PET	54
2.9	Extrusión	56
2.9.1	Extrusores de husillo	57
2.9.2	Extrusión reactiva	61
2.9.2.1	Tipos de reacciones llevadas a cabo mediante extrusión reactiva	61
2.10	Reología	71
2.10.1	Esfuerzo y deformación	71
2.10.2	Rapidez de deformación y flujo	72
2.10.3	Fluidos newtonianos	75
2.10.4	Fluidos no-newtonianos	76
2.10.4.1	Fluidos viscoelásticos	77
2.10.4.2	Fluidos independientes del tiempo	79
2.10.4.3	Fluidos dependientes del tiempo	81
2.11	Caracterización de polímeros	82
2.11.1	Ensayos destructivos y no destructivos	83
2.11.2	Pruebas físicas	83
2.11.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	89
2.11.4	Espectroscopía	89
2.11.5	Pruebas térmicas	91
2.11.5.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	91
2.11.5.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	92
2.12	Ultrasonido	93

Capítulo 3. Desarrollo experimental	98
3.1 Materia prima y reactivos químicos	99
3.2 Equipo	101
3.3 Procedimiento experimental	103
3.3.1 Modificaciones al cabezal mezclador	103
3.3.2 Procesamiento del PET	106
3.3.3 Preparación de mezclas PET-PEAD	107
3.3.4 Proceso de inyección	107
3.3.5 Pruebas mecánicas	109
3.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	112
3.3.7 Injerto de anhídrido maléico (MAH) sobre PEAD	112
3.3.8 Formación de mezclas de PET-(PEAD-g-MAH)	113
3.3.9 Caracterización	114
Capítulo 4. Resultados y discusión	115
Capítulo 5. Conclusiones	149
Capítulo 6. Glosario	151
Capítulo 7. Bibliografía	154

Abreviaturas

BPO Peróxido de benzoilo

MAH Anhídrido maléico

PEAD Polietileno de alta densidad

PEAD-g-MAH Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maléico

PET Politereftalato de etileno

Resumen

En el presente trabajo se estudió la mezcla de politereftalato de etileno (PET) y polietileno de alta densidad (PEAD), con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y de flujo presentadas por ésta. Se experimentó con una serie de mezclas de los polímeros vírgenes y se realizó un comparativo con las mezclas de PET y PEAD funcionalizado. El mezclado y obtención de compuestos se realizó por medio de extrusión reactiva utilizando un extrusor monohusillo. La funcionalización del PEAD se llevó a cabo por medio del injerto de anhídrido maléico utilizando peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción.

Se estudió la influencia de la aplicación de ultrasonido en el procesamiento de las mezclas y se determinó el efecto de la adición de un compatibilizante comercial. También, se evaluó el efecto de la utilización de un cabezal mezclador estático sobre las propiedades de los compuestos y el efecto de la adición de arcilla bentonita químicamente modificada.

Se seleccionaron las condiciones de procesamiento en las cuales se mejoraron las propiedades mecánicas y bajo esos mismos criterios se procesaron mezclas con PET reciclado.

Se determinó indirectamente la compatibilidad de las mezclas por medio de pruebas de resistencia a la tensión, de resistencia al impacto y morfología de las zonas de fractura. Se realizó la determinación de las propiedades térmicas de las mezclas y se estudió su comportamiento reológico. La funcionalización del PEAD y su transformación dentro de las mezclas fueron estudiadas por espectroscopía de infrarrojo.

Introducción

El desarrollo de materiales poliméricos es actualmente un área de investigación de vital importancia, debido a que las aplicaciones de éstos generan anualmente una industria de varios billones de dólares.^[1] La formación de estos materiales puede lograrse mediante síntesis o por la combinación de polímeros cuyas propiedades sean complementarias.

La mayoría de las mezclas que pueden formarse son inmiscibles, no obstante, se pueden combinar las propiedades útiles de cada componente. Sin embargo, estas mezclas poseen una morfología inestable, comparada con la presentada por sus componentes, debido a las interacciones no favorables a nivel molecular.^[2]

El politereftalato de etileno (PET) se considera uno de los plásticos de mayor importancia de aplicación en las últimas dos décadas, siendo su principal uso la fabricación de envases. La mayor problemática de su extensa utilización es la gran cantidad de desperdicio que se genera y su bajo porcentaje de reciclado.

Cuando se recuperan los envases de PET casi siempre vienen acompañados por pequeñas cantidades de otros polímeros. A pesar de que su presencia parece ser insignificante, dentro del PET recuperado, esta cantidad es suficiente para abatir las propiedades mecánicas al momento de intentar un segundo procesamiento. Este comportamiento es debido a la degradación misma del PET durante su primera vida de uso y a la incompatibilidad inherente que los polímeros presentan entre sí.

Por tanto, la posibilidad de crear nuevos productos a partir del reciclaje mecánico de estos materiales, sin el requerimiento de una previa separación, puede ser una gran alternativa para lograr que el reciclaje sea considerado económicamente viable.

Para lograr incrementar las propiedades mecánicas de una mezcla incompatible es útil emplear la técnica de extrusión reactiva. Se han encontrado diversos compuestos que son capaces de compatibilizar una amplia variedad de mezclas binarias, sin embargo, si se desea lograr que la compatibilización tenga una aplicación práctica exitosa es necesario que los compatibilizantes no sean costosos y que la tecnología utilizada sea sencilla.^[3,4]

Con base en lo anterior se estableció el siguiente objetivo:

Objetivo

El objetivo del presente trabajo es mejorar la compatibilidad de mezclas de politereftalato de etileno (PET) y polietileno de alta densidad (PEAD) a través de la funcionalización del PEAD con un injerto de anhídrido maléico (MAH), utilizando el proceso de extrusión reactiva.

Para lo cual se plantearon los siguientes objetivos particulares:

Objetivos particulares

- Evaluar el efecto del uso de un cabezal mezclador estático con ultrasonido durante el procesamiento de mezclas.
- Determinar el efecto del injerto de anhídrido maléico en el PEAD y en la compatibilización de la mezcla.
- Evaluar el efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades mecánicas de las mezclas.
- Formular mezclas con PET reciclado que sean posibles de procesar adecuadamente.

Hipótesis

El injerto de MAH sobre la cadena de PEAD provocará compatibilidad con PET, ya que los grupos anhídrido del MAH injertado serán susceptibles a reacciones de esterificación con los grupos hidroxilos y carboxilo terminales de las cadenas de PET.

El aumento en la compatibilidad de la mezcla se verá reflejado en una mejora de las propiedades mecánicas.

La utilización del ultrasonido permitirá un aumento en la compatibilidad de la mezcla ya que propicia la disminución del tamaño de partícula de la fase dispersa mejorando así la interacción entre fases.

Generalidades

2.1 Polímeros

2.1.1 Definición

Los polímeros son un grupo de materiales de alto peso molecular compuestos de moléculas que poseen largas secuencias de una o más especies de moléculas denominadas monómeros.

Dichas unidades repetitivas están unidas normalmente por enlaces covalentes siguiendo un ordenamiento regular a lo largo de toda la cadena polimérica. El proceso mediante el cual se obtienen los polímeros se conoce como polimerización.

Las estructuras poliméricas varían considerablemente de un tipo a otro y esas variaciones se encuentran entre las diferencias más básicas entre los tipos de materiales poliméricos.^[7]

2.1.2 Clasificación

- a) Una primera clasificación de los polímeros es aquella que hace referencia a su origen, dividiéndose en **naturales, sintéticos y semisintéticos**. Estos últimos se obtienen por transformación de polímeros naturales, entre ellos se encuentran la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado.
- b) Los polímeros, con base en su comportamiento con la temperatura se pueden clasificar en termoplásticos y termofijos.
 - **Polímeros termoplásticos.** Los termoplásticos se ablandan y fluyen cuando son calentados, pero vuelven a solidificarse cuando son enfriados.

Este proceso de elevar y disminuir la temperatura puede ser repetido varias veces. Su estructura presenta muy pocos entrecruzamientos. Estos materiales presentan mayoritariamente una estructura semi-cristalina. Dentro de este grupo se encuentran el polipropileno (PP), polietileno (PE), politereftalato de etileno (PET), poliestireno (PS), etc.

- **Polímeros termofijos.** Pueden ablandarse en el primer ciclo de calentamiento para posteriormente polimerizar irreversiblemente formando una masa rígida y dura. El calentamiento no siempre es necesario, pero en todos los casos, los termofijos no pueden ser reblandecidos hasta que fluyan de nuevo. Este comportamiento se debe a una estructura amorfa con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.

- **Elastómeros.** Son materiales pertenecientes mayoritariamente al grupo de los termofijos, los hay también termoplásticos, sin embargo, dadas sus propiedades específicas es conveniente hacer mención de ellos. Son polímeros elásticos entrecruzados que pueden ser altamente deformados por acción de un esfuerzo pero recuperan rápidamente su forma original cuando el esfuerzo es retirado. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros absorben energía, a esta propiedad se le denomina resiliencia.

c) De acuerdo a la estructura molecular que presenten, los polímeros pueden ser clasificados en lineales, ramificados, entrecruzados y reticulados.

- **Polímeros lineales.** Son aquellos que poseen una cadena larga con únicamente dos terminales, son producidos mediante la polimerización de monómeros que reaccionan únicamente en dos posiciones. Dicha polimerización es posible debido al doble enlace presente en el monómero.

- **Polímeros ramificados.** Su estructura base es la de un polímero lineal que presentan cadenas laterales de longitud significativa unidas a la cadena principal por puntos de cruce. La causa de la presencia de dichas ramificaciones son las reacciones subsecuentes que ocurren durante el proceso de polimerización.

- **Polímeros entrecruzados.** Poseen una estructura tridimensional en la cual cada cadena está conectada a otras por una secuencia de puntos de cruce y por otras cadenas. Estos polímeros no funden al calentarse y no son solubles, aunque pueden hincharse considerablemente en presencia de disolventes compatibles.^[8]

- **Polímeros reticulados.** Dentro de esta clasificación se encuentran las redes de polímeros que pueden formarse durante el proceso de polimerización. Son materiales duros y rígidos, además, mantienen sus propiedades hasta llegar a temperaturas muy elevadas. A diferencia de los polímeros entrecruzados, éstos compuestos están formados por unidades monoméricas trifuncionales que poseen tres enlaces covalentes activos, por tanto las ramificaciones se entrelazan en las tres direcciones del espacio. A este grupo pertenecen los polímeros epóxi y fenol-formaldehído.

La estructura molecular de un polímero afecta sus propiedades físicas, químicas y de procesamiento. Las condiciones de procesamiento pueden afectar en una medida considerable la estructura molecular y la microestructura de un material polimérico, por tanto, existe una estrecha relación entre la estructura molecular, el procesamiento y las propiedades.^[7]

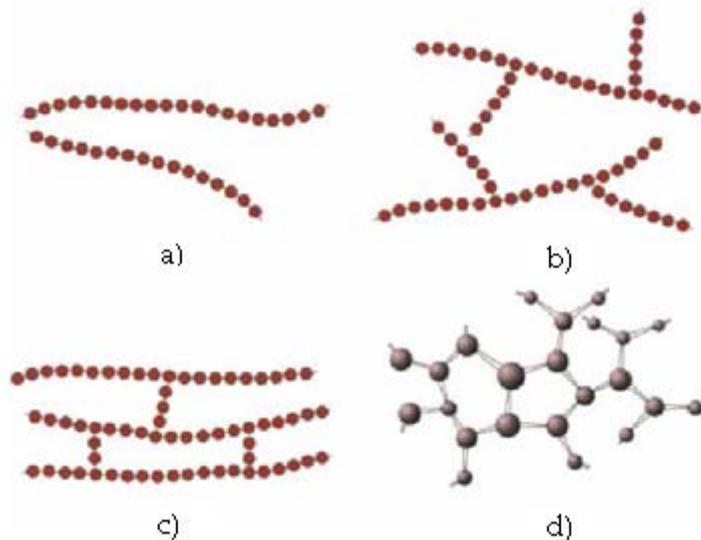


Figura 2.1 Estructuras moleculares en que puede presentarse un polímero.

d) Pueden ser clasificados de acuerdo a su composición en homopolímeros y copolímeros.

- **Homopolímeros.** Son aquellos polímeros cuya estructura está conformada por la repetición múltiple de un solo tipo de unidad repetitiva.
- **Copolímeros.** Son polímeros cuyas moléculas contienen dos o más tipos de monómeros diferentes. La obtención de copolímeros es el resultado más frecuente que se obtiene de las reacciones de condensación.

Según la forma de distribución que adquieran los diferentes monómeros dentro de la cadena del polímero existirán 4 tipos principales de copolímeros: al azar, alternados, en bloque y de injerto.

- **Copolímeros al azar.** En ellos la distribución será totalmente al azar. La representación de un copolímero al azar se presenta a continuación. (Considérense dos diferentes monómeros A y B).



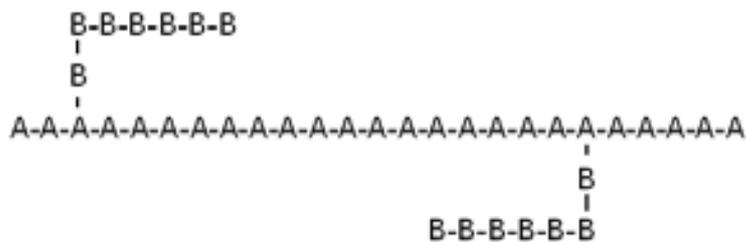
- **Copolímeros alternados.** Tienen solamente dos diferentes tipos de unidad repetitiva, los cuales se acomodan de manera alternada a lo largo de la cadena. Generalmente poseen propiedades intermedias a aquellas que presentan los respectivos homopolímeros.



- **Copolímeros en bloque.** Son copolímeros lineales en los que los monómeros se agrupan en secuencias homogéneas o bloques, no necesariamente del mismo tamaño. Puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



- **Copolímeros de injerto.** Se tratan de copolímeros ramificados en los cuales cadenas laterales tienen diferente estructura química que la cadena principal.



2.2 Enlaces químicos

El desarrollo de nuevos materiales que hasta hace apenas algunas décadas eran solo una fantasía, hoy en día son una parte esencial para satisfacer las necesidades de técnicos, diseñadores, ingenieros, médicos, granjeros y todos aquellos que contribuyen a mejorar la calidad de nuestras vidas.

La producción de nuevos materiales ha sido posible debido a que actualmente los científicos comprenden en qué forma se unen entre sí los átomos, además de que conocen el por qué de las propiedades de los compuestos en función de los tipos de enlaces que mantiene unidos sus átomos.^[10]

2.2.1 Enlace iónico

Un enlace iónico es la fuerza electrostática que une a cationes y aniones dentro de un compuesto iónico. Los átomos de los elementos cuya energía de ionización es baja tienden a formar cationes; por otra parte aquellos que tienen una alta afinidad electrónica tienden a formar aniones.^[11]

Ningún enlace es puramente iónico, sin embargo el **modelo iónico** que explica los enlaces en base a iones se adapta muy bien para describir la mayoría de los compuestos.

Este modelo es en especial adecuado para describir los compuestos en los cuales se presenta un elemento metálico, en especial aquellos formados por elementos del bloque “s” y no metales.

Los sólidos iónicos son conjuntos de aniones y cationes unidos en una estructura regular. La fuerte atracción entre los iones de carga opuesta dentro de estos compuestos determina sus propiedades características: altos puntos de fusión, altos puntos de ebullición y fragilidad; además forman soluciones electrolíticas en caso de ser solubles en agua.^[10]

2.2.2 Enlace covalente

En este tipo de enlace dos electrones son compartidos por dos átomos cuya naturaleza es no metálica, a su vez cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos.^[11]

En el caso de los átomos polielectrónicos los electrones que participan en el enlace covalente se tratan de los átomos de valencia. Dichos átomos tenderán a formar enlaces hasta lograr rodearse de ocho electrones de valencia, este fenómeno se conoce como regla del octeto.

Los compuestos covalentes son aquellos cuya unión entre átomos se da únicamente por enlaces covalentes. En esta clase de compuestos existen dos tipos de fuerzas de atracción, una de ellas es la que mantiene unidos a los átomos dentro de una molécula mientras que la otra fuerza existente es aquella que se da entre las moléculas y se denomina fuerza intermolecular.

2.3 Fuerzas intermoleculares

Estas fuerzas son las principales responsables de las propiedades macroscópicas de la materia. Generalmente suelen ser más débiles que las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de una molécula, por tanto la energía necesaria para llevar a cabo un cambio físico es menor que la necesaria para que se logre un cambio químico el cual implica ruptura de enlaces.

2.3.1 Interacciones dipolo-dipolo

Las moléculas polares poseen cargas parciales permanentes además de cargas parciales instantáneas procedentes de las fluctuaciones de sus nubes electrónicas. Estas cargas pueden interactuar con las cargas parciales de una molécula vecina y originan una interacción dipolo-dipolo, por tanto estas fuerzas tienen origen electrostático.

Son interacciones de menor fuerza que las interacciones ion-ion de los sólidos iónicos, debido a que en ellas sólo intervienen las cargas parciales de los dipolos.

La intensidad de estas interacciones depende de las magnitudes de los dipolos que interactúan además de la forma de la molécula. En el caso de las moléculas diatómicas las interacciones dipolo-dipolo dependen de la diferencia de electronegatividad entre sus átomos, mientras que en las moléculas poliatómicas también influye su estructura.^[10]

2.3.2 Interacciones Ion-dipolo

En ellas existe una atracción entre un ion y una molécula polar. Su intensidad depende de la carga y del tamaño del ion así como de la magnitud del momento dipolar y tamaño de la molécula.

Un catión de cierta magnitud de carga experimenta una mayor atracción con un dipolo que un anión de magnitud equivalente debido a que su concentración de carga es mayor producto de su menor tamaño.

Un ejemplo de este tipo de interacciones es la hidratación de un compuesto inorgánico, ya que en este fenómeno los iones son rodeados por moléculas de agua que poseen un alto momento dipolar.

2.3.3 Fuerzas de dispersión de London

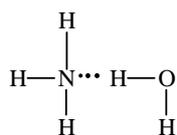
Este tipo de interacción es la única presente dentro de una sustancia no polar. Estas fuerzas son provocadas por momentos dipolares instantáneos, esto es, cuando los electrones se agrupan de un lado de la molécula dejando parcialmente descubierto el otro lado.^[10]

Se dice que este dipolo es inducido porque la separación de sus cargas positiva y negativa se debe a la proximidad de un ion o una molécula polar. Las cargas parciales instantáneas de las moléculas se atraen entre sí dando como resultado la unión de unas con otras.^[11]

Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molecular debido a que las moléculas con mayor masa poseen más electrones resultando en una mayor densidad electrónica que puede ser alterada con mayor facilidad a medida que los electrones se mueven de un lado a otro.

2.3.4 Puente de hidrógeno

Es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar como N-H, O-H o F-H, y un átomo electronegativo. Un puente de hidrógeno se representa con puntos para diferenciarlo de un verdadero enlace covalente.



La energía promedio de un puente de hidrógeno es muy alta como para considerarse una interacción dipolo-dipolo y es debido a esta energía que tienen un gran efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos.

Su formación es predominante por sobre todas las demás interacciones intermoleculares y es tan fuerte que puede mantenerse presente en un vapor.

Tipo de interacción	Energía típica $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Especies que interactúan
ion-ion	250	Solo iones
dipolo-dipolo	2	Moléculas polares estacionarias
	0.3	Moléculas polares en rotación
dispersión de London	2	Todo tipo de moléculas
puente de hidrógeno	20	N,O,F; el enlace es un átomo de H compartido

Tabla 2.1 Tabla comparativa entre las energías típicas de los diferentes tipos de interacciones intermoleculares

2.4 Grupos funcionales

Un grupo funcional es aquel grupo de átomos que determina la reactividad de una molécula, dicho grupo funcional es el centro reactivo.

Dentro de los grupos funcionales más comunes se encuentran:

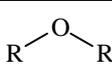
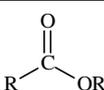
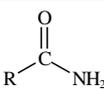
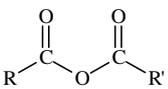
Grupo funcional	Tipo de compuestos
R-R	Alcano
R=R	Alqueno
R≡R	Alquino
R-OH	Alcoholes
R-NH ₂	Aminas
	Éteres
	Aldehídos
	Cetonas
	Ácido carboxílico
	Éster
	Amida
	Anhídrido
	Haluro de acilo
R-X	Haluro
R-NO ₂	Compuestos nitro
R-CN	Nitrilo

Tabla 2.2 Grupos funcionales más comunes

2.4.1 Anhídridos

Es un compuesto formado por la eliminación de una molécula de agua de la interacción entre dos moléculas de ácido, de esta manera quedan unidos dos radicales acilo a través de un enlace con oxígeno.

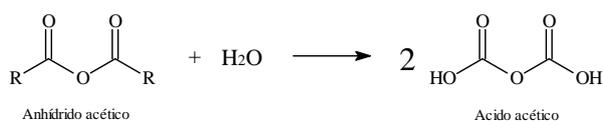
Pueden formarse anhídridos cíclicos de cinco o seis átomos a partir del calentamiento del ácido dicarboxílico correspondiente. La estructura de los anhídridos cíclicos de cinco átomos es prácticamente plana y libre de tensión, por otra parte la estructura de los anillos de seis miembros tiene una configuración no plana también libre de tensión.

A continuación se presentan las reacciones de los anhídridos de ácido:

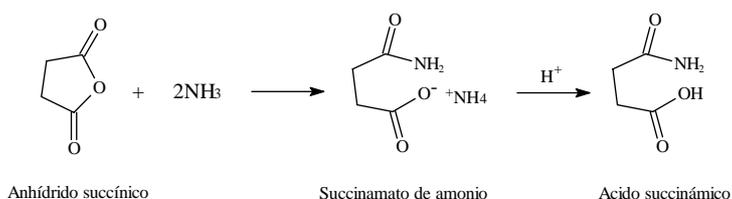
1. Conversión a ácidos y derivados de ácidos



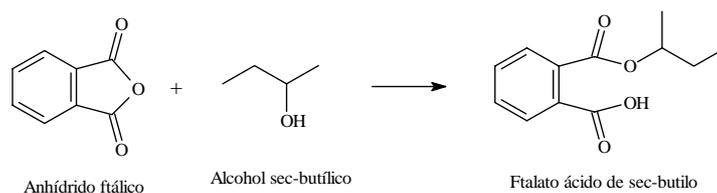
a) Conversión a ácidos. Hidrólisis



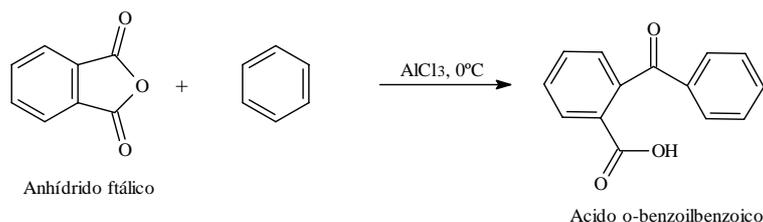
b) Conversión a amidas. Amonólisis



c) Conversión a ésteres. Alcohólisis



2. Formación de cetonas. Acilación de Friedel-Crafts



Se observa que un anhídrido cíclico da exactamente las mismas reacciones que cualquier otro. No obstante, debido a que las dos “mitades” del anhídrido están unidas entre sí por enlaces carbono-carbono, el compuesto acilado y el ácido carboxílico que se genera forman parte de la misma molécula, por tanto, se pueden utilizar anhídridos cíclicos para preparar compuestos bifuncionales, de un lado un grupo acilo y del otro un grupo carboxilo.^[12,13]

2.4.2 Ésteres

Un éster puede ser considerado un compuesto derivado de un ácido carboxílico cuya polaridad está conferida por la presencia del grupo carbonilo el cual es retenido en la mayoría de las reacciones y no sufre cambios permanentes.

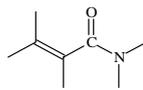
El grupo carbonilo cumple dos funciones principales: proporciona un sitio reactivo para un ataque nucleofílico y aumenta la acidez de los hidrógenos unidos al carbono *alfa*. Gracias a dicho centro reactivo, los ésteres son susceptibles de las reacciones de sustitución nucleofílica características de los

derivados de ácidos dando como resultado la sustitución del grupo $-OR'$ por $-OH$, $-OR''$ o $-NH_2$.^[13]

2.4.3 Monómeros funcionales

La mayoría de los monómeros funcionales se utilizan para incorporar centros reactivos dentro de los polímeros. Generalmente la manera de introducir estas funciones es por medio de una reacción de injerto o bien pueden ser añadidos desde el momento de llevar a cabo la polimerización.

Los grupos funcionales que pueden estar involucrados en este tipo de monómeros se presentan a continuación:

Grupo funcional	Estructura	Ejemplos
carboxilo		Acido acrílico, anhídrido maléico
epoxi		Glicidil metacrilato
derivados de acrilamida		N-metiloacrilamida
cloruros	-Cl	Cloruro de vinilbenceno
isocianato	$—N=C=O$	m-tolil isocianato
amino	-NH₂	Dietilaminoetilacrilato

sulfonato		Estireno sulfonato de sodio
hidroxilo	-OH	2-hidroxietilmetacrilato

Tabla 2.3 Monómeros que pueden ser incorporados en los polímeros para brindar funcionalidad

2.5 PET

El PET es un poliéster termoplástico de alto peso molecular. Su denominación técnica es Polietilén Tereftalato o Politereftalato de etileno y posee la siguiente estructura general:

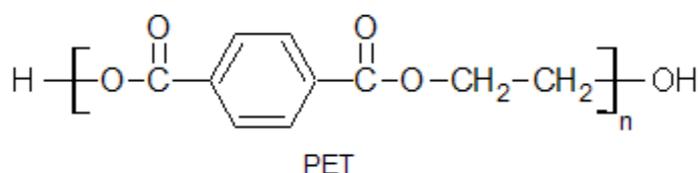


Figura 2.2 Unidad repetitiva del PET

Se presenta en tres estados estructurales a nivel molecular: amorfo, cristalino y orientado.

Un poliéster se caracteriza por la presencia de eslabones éster $-\text{COO}-$. Estos grupos pueden ser destruidos en presencia de moléculas de agua a elevadas temperaturas produciendo una reacción de hidrólisis, por lo que el material procesado debe ser previamente bien secado. A bajas temperaturas no se ven afectados por la presencia de humedad, además su absorción de agua contribuye a una gran estabilidad dimensional.

Los grupos éster en la cadena de poliéster son polares, donde el átomo de oxígeno del grupo carbonilo posee una carga parcialmente negativa, mientras que el átomo de carbono del grupo carbonilo tiene una carga parcialmente

positiva. Las cargas contrarias de los diversos grupos éster se atraen mutuamente. Esto permite que los grupos éster de cadenas vecinas puedan alinearse entre sí en una forma ordenada y debido a ello, se formen fibras resistentes.

2.5.1 Historia

Inicialmente fue patentado como polímero para fibras por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson en 1941. En 1955 DuPont patenta el PET como grado fibra bajo el nombre de DACRON y a partir de entonces el ha tenido un gran desarrollo tecnológico.

A mediados de los años 60's mediante la utilización de aditivos y la optimización de procesos, se logró fabricar productos con un alto grado de cristalinidad denominados C-PET los cuales poseen una estructura macrocristalina uniforme y posteriormente se fabricaron los grado amorfo completamente transparentes denominados A-PET.^[9]

Las fibras de PET, que son las fibras sintéticas más utilizadas en el mundo, se producen en cantidades anuales de 1.5 millones de toneladas en los Estados Unidos. Las películas de PET con orientación bidireccional constituyen uno de los materiales poliméricos más resistentes en forma laminar de los que se dispone.

Actualmente el PET ha sido objeto de un gran progreso en el campo de las aplicaciones y es utilizado principalmente en la industria alimenticia, por ejemplo, en la producción de botellas para refrescos, agua purificada, aceite comestible, vinagre, cajeta, aderezos y miel. Al igual, se usa para envasar licores, medicamentos, limpiadores líquidos, productos para el aseo personal y agroquímicos, etc.^[14]

2.5.2 Obtención del PET

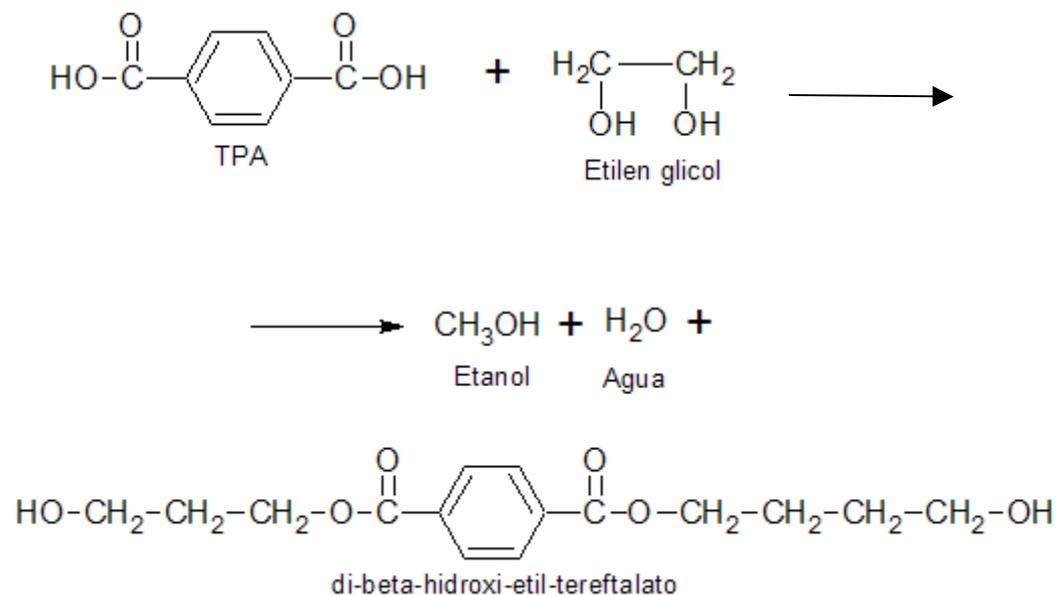
Las principales materias primas a partir de las cuales se fabrica el PET son p-xileno y etileno que son productos derivados del petróleo. Por medio de una oxidación de p-xileno se puede obtener Ácido Tereftálico (TPA), mientras que partiendo de etileno se puede producir etilenglicol.

La preparación comercial de PET se divide en dos pasos, en el primer paso el TPA mediante una reacción de esterificación con etilenglicol produce el monómero bis- β -hidroxietil tereftalato; la reacción ocurre a 180-210°C en presencia de un catalizador de antimonio, bario, calcio, manganeso o zinc.

En el segundo paso, se lleva a cabo una policondensación, el monómero formado en el primer paso es sometido a temperaturas de 270-285°C con evacuación a presiones por debajo de 0.1 mm Hg, sufriendo una reacción de transesterificación, en la cual actúa tanto como grupo éster como alcohol, obteniéndose al final un poliéster de cadena larga. Es necesario utilizar un catalizador para llevar a cabo la polimerización, los catalizadores más frecuentemente usados son el trióxido de antimonio y el dióxido de germanio.

En la policondensación por cada unidad repetida que aumente la longitud de la cadena se liberará una molécula de glicol; a medida que la longitud aumente, de igual forma aumentará el peso molecular, así como existirá un incremento en la viscosidad, estos factores provocarán un mejoramiento en la resistencia química del PET.

Esterificación



Policondensación

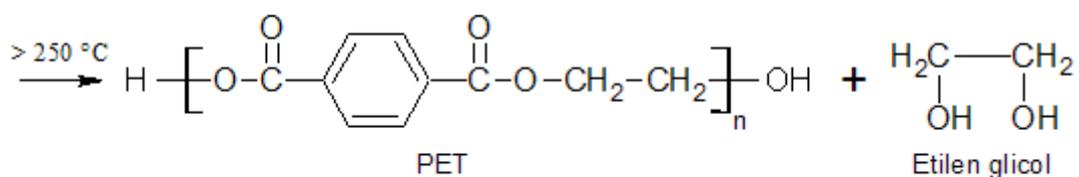


Figura 2.3 Síntesis industrial del PET

En general, al PET se le agregan tres tipos de sustancias: un agente nucleante para promover una cristalización uniforme y rápida o bien materiales orgánicos (diglicoéteres de bajo o alto peso molecular, polialquilenglicoles o diepóxidos cíclicos), que modifican la estructura química del polímero o materiales que refuerzan la estructura de los objetos moldeados (como la fibra de vidrio). Los agentes nucleantes son sólidos inorgánicos como óxidos metálicos (óxidos de manganeso), metales (cobre o antimonio), sales metálicas (carbonato de calcio o silicato de aluminio) y otros materiales (grafito, polvo de vidrio, etc.).^[37]

La fibra de vidrio es el aditivo usado más comúnmente y su utilización propicia que la resistencia al impacto se mejore de dos a seis veces con respecto al PET virgen.

La descomposición térmica del PET durante su fabricación genera acetaldehído, el cual puede autocondensarse para formar subproductos altamente coloridos que afectan la apariencia del producto final.

2.5.3 Clasificación del PET

Al PET se le puede clasificar con base en la aplicación a la cual va destinada y según sus características de polimerización. Existen cuatro diferentes clases de resinas de PET:

- Grado fibra
- Grado película o lámina
- Grado botella
- Grado ingeniería

Los diferentes grados de resina de PET se diferencian por su peso molecular, las de peso molecular menor se clasifican como grado fibra, las de peso molecular medio se denominan grado película y las de mayor peso molecular son grado ingeniería y botella.

2.5.4 Propiedades

El PET posee excelentes propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y térmicas. Es un polímero dúctil al cual se le pueden incrementar sus propiedades mecánicas al hacer uso de algunos aditivos que favorecen un aumento en el módulo y resistencia al impacto.

Otras propiedades que caracterizan al PET son: excelentes propiedades de superficie, dureza, buena resistencia hidrolítica y estabilidad dimensional en su uso continuo a temperaturas hasta de 70°C.

2.5.4.1 Cristalización

Con este término se describe el cambio de estructura de los polímeros y consiste en el fenómeno físico con el cual las macromoléculas pasan de una estructura en la cual su disposición espacial es desordenada (estructura amorfa, transparente a la luz), a una estructura uniforme y ordenada (estructura cristalina, opaca a la luz) que le confiere a la resina una coloración blanca lechosa.

En ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, el PET cristaliza lentamente y por tanto es usado en aplicaciones donde la cristalinidad y la resistencia pueden ser mejoradas mediante la orientación mecánica, por ejemplo, fibras orientadas, películas de orientación biaxial y botellas para bebidas producidas por técnicas de moldeo por soplado y estiramiento, el cual introduce un alto grado de orientación en la parte final del proceso.^[15]

La rapidez de cristalización del PET es dependiente del peso molecular; cuando se disminuye el peso molecular, la movilidad de las cadenas aumenta al igual que se incrementa la velocidad de cristalización.

El PET de grado ingeniería es altamente cristalino, los de grado película y botella son más amorfos. Para grados de moldeo por inyección es necesaria una rápida cristalización a temperaturas menores del molde para dar lugar a un alto grado de cristalinidad, adicionalmente, los cristales y esferulitas deben ser de un tamaño pequeño para mantener así la resistencia al impacto.

El PET cristalino posee una alta resistencia a la tensión y buena estabilidad térmica, pero es quebradizo y opaco. A continuación se muestran ciertas propiedades del PET en función del estado estructural en el que se encuentre:

Propiedad	Amorfo	Orientado	Cristalino
Apariencia	clara	Clara	opaco blanco
Resistencia a la tensión	moderada	Alta	Moderada
Fragilidad	baja	Baja	Alta
Plasticidad	alta	Baja	Baja
Estabilidad térmica	moderada	Baja	Alta
Densidad, g/cm ³	1.33	1.37	1.4

Tabla 2.4 Variación de las propiedades del PET en función de su estado estructural

2.5.4.2 Mecánicas

La resistencia a la tensión, así como el módulo de flexión disminuyen al existir un incremento en la temperatura; sin embargo, se conserva la suficiente resistencia y rigidez que le permiten ser utilizado en una amplia serie de aplicaciones que requieren su exposición a temperaturas hasta de 70°C.

La resistencia al impacto aumenta al incrementarse el peso molecular; además muestra un excelente desempeño cuando está sometido a cargas estáticas y dinámicas. Es resistente a la deformación y a fallas cuando es sometido a altas tensiones por periodos de tiempo prolongados.

Después de ser moldeado, la superficie del PET es brillante, dura y resistente a la abrasión.

2.5.4.3 Eléctricas

El PET presenta buenas propiedades como aislante eléctrico las cuales son esencialmente independientes de la temperatura y la humedad. Es un material de uso considerable en muchas aplicaciones eléctricas gracias a su excelente balance entre propiedades físicas y procesamiento.

2.5.4.4 Ópticas

La transparencia del PET comparable con la del vidrio puede ser considerada como una propiedad óptica. Si se desea pigmentado, se le pueden añadir concentrados de una amplia serie de colores.

Propiedad	Método de prueba, ASTM	PET
Gravedad específica	D792	1.37
Absorción de agua a 23°C, % después de 24 h al equilibrio	D570	0.08 0.60
Dureza Rockwell	D785	M106
Resistencia a la tensión, MPa	D638	53
Elongación, %		300
Resistencia a la flexión, MPa	D790	114
Resistencia a la compresión, MPa	D695	128
Resistencia al corte, MPa	D732	59
Módulo, MPa	D790	2830
Resistencia al impacto Izod, Con muesca	D256	
a 23°C		43
a -40°C		32

Sin muesca a 23°C a -40°C Límite de resistencia a la fatiga, 10 ⁷ ciclos, MPa	D671	no se rompe no se rompe 24
Temperatura de deflexión, °C a 0.46 MPa a 1.82 MPa Conductividad térmica, W/(m*K) Índice de oxígeno, %	D648 C177 D2863	115 85 - 21
Resistividad volumétrica, $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{16}$ Fuerza dieléctrica (a corto plazo), kV/mm Constante dieléctrica a 100 Hz a 10 ⁶ Hz Factor de disipación a 100 Hz a 10 ⁶ Hz	D257 D149 D150 D150	3.5 23.6 - 3.4 - 0.02

Tabla 2.5 Propiedades físicas generales del PET

2.5.4.5 Resistencia a la intemperie

La resistencia a la intemperie que presenta el PET es limitada, sin embargo, ésta puede ser mejorada al añadir algún estabilizador. Los productos pigmentados, principalmente el negro son recomendados para aumentar la estabilidad en exteriores.

La degradación del PET debida a la exposición a los rayos UV particularmente en presencia de calor, humedad, oxígeno o contaminantes

atmosféricos pueden propiciar una pérdida de propiedades físicas como resistencia al impacto, además de darle un aspecto quebradizo, rugoso y decolorado.

2.5.4.6 Resistencia química

Debido a su naturaleza cristalina, el PET es estable frente a una amplia gama de reactivos químicos, por ejemplo, ácidos y bases débiles, agua, cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, hidrocarburos alifáticos, incluso es resistente a la gasolina. Sin embargo, en estado fundido, la hidrólisis es muy rápida.

2.5.6 Procesamiento del PET

Un atributo importante del PET es su habilidad para ser procesado fácilmente para formar una amplia variedad de partes moldeadas, formas extrudidas, películas, láminas, monofilamentos o fibras.

El PET puede ser procesado por medio de:

- Moldeo por inyección
- Extrusión
- Moldeo por soplado

2.5.6.1 Secado

El PET es conocido por ser un material termoplástico higroscópico que absorbe la humedad con facilidad. Por lo tanto las condiciones óptimas de secado antes del procesamiento son cruciales. La presencia de humedad en el PET a altas temperaturas representa problemas de procesamiento debido a que se promueve a la degradación del polímero sufriendose una reducción del

peso molecular y una disminución de la viscosidad intrínseca, lo que a su vez afecta las propiedades del producto final además de presentarse defectos estéticos en las piezas fabricadas.^[16]

El proceso de secado elimina la humedad, reduce el nivel de acetaldehído, ayuda a fundir más rápidamente la resina y mantiene un nivel aceptable en la viscosidad intrínseca.

Debido a los costos energéticos, cada vez más altos, la tendencia actual en tecnologías para realizar el secado está muy orientada hacia el ahorro de energía y el tratamiento especial de materiales difíciles con máxima eficiencia. En la práctica, desde el punto de vista de eficiencia y económico, las mejores temperaturas para realizar el secado se encuentran entre 165 y 170°C.

Las principales consideraciones para seleccionar un equipo de secado son el flujo de aire, la temperatura del aire, el tipo de resina y los requerimientos futuros como máquinas adicionales que demanden material seco.

2.5.6.2 Moldeo por inyección

El PET no ha sido aceptado como una resina óptima para procesar por moldeo por inyección debido a que cristaliza lentamente y necesita una temperatura en el molde entre 130 y 140°C.

Las variables claves que influyen en el procesamiento y que afectan el moldeo son el nivel de humedad del polímero fundido, la temperatura del molde, el espesor de las paredes y la interacción entre el molde y la pared. Dichas variables no son las únicas que deben tomarse en consideración, sin embargo, son puntos fundamentales para establecer la calidad del proceso.

Durante el moldeo existe una contracción del PET debido a la alta cristalinidad que lo caracteriza, sin embargo, puede disminuirse esta contracción añadiendo como reforzante fibra de vidrio. El PET no reforzado

sufre prácticamente la misma contracción en la dirección del flujo que en la transversal

Otro factor que debe controlarse cuidadosamente para disminuir la contracción del PET es la temperatura del molde que también puede afectar la transparencia de los objetos moldeados causada por diferencias en la cristalinidad.

2.5.6.3 Extrusión

La extrusión es un proceso mediante el cual pueden formarse productos de PET con una amplia variedad de formas: películas, laminados, tubos, perfiles y monofilamentos. Puede alcanzarse una extrusión adecuada mediante la utilización de extrusores capaces de alcanzar temperaturas entre 250 y 300°C y que tengan un valor de L:D de 20:1 a 24:1.

El extrusor deberá tener en su zona final un dado que le de al polímero la conformación deseada, para el diseño de este aditamento se deberá tomar en cuenta la manera de minimizar la compresión del fundido, ya que, puede presentarse degradación y problemas en la calidad del extrudido.

La extrusión no es un buen proceso si se desean formar productos de PET en estado cristalizado debido a la necesidad de mantener al extrudido alrededor de 120°C para permitir la cristalización.

El PET de alto peso molecular extrudido es transparente y es utilizable hasta la temperatura de transición vítrea del PET (69°C) y en general la forma que adquiere una vez fuera del extrusor no cambia.

La orientación puede ser modificada con el fin darle dureza y resistencia al producto final. Asimismo la generación de sitios de estiramiento durante la extrusión está limitada por el equipo utilizado, la degradación y la velocidad de difusión de subproductos provenientes de la alta viscosidad del fundido.^[15]

2.5.6.4 Moldeo por soplado

Existen tres principales técnicas de moldeo por soplado: la técnica de moldeo por extrusión-soplado, inyección-soplado y por estirado-soplado.

El moldeo por estirado-soplado es una técnica ampliamente utilizada para la fabricación de botellas. Al realizar este proceso se le proporciona a la botella terminada una resistencia crítica debida a la orientación biaxial a la cual es sometido el material durante su transformación. Otras propiedades que son mejoradas al utilizar moldeo por estirado-soplado son la claridad y resistencia al impacto. Existe una disminución en la permeabilidad y fluencia.

Este proceso puede efectuarse en línea o dividirse en dos etapas, en éste último una preforma o parison es fabricada por separado por inyección. Dicha preforma es nuevamente calentada y acondicionada bajo una temperatura de orientación entre la T_g del PET y su punto de fusión, posteriormente es transferida a la máquina de soplado donde le es introducida una vara para estirla, orientarla axialmente y centrarla en el molde de botella. Para moldearla, se le inyecta aire altamente presurizado lo cual provoca una orientación radial. Por este proceso es posible producir hasta 10,000 botellas por hora utilizando máquinas con múltiples cavidades.

En el proceso en línea las preformas son directamente transferidas desde el molde hacia la cabeza de moldeo pasando a través de un horno acondicionador. El tratamiento térmico es menor que el utilizado en el proceso en dos etapas pero el nivel de producción y la precisión para formar el cuello de la botella se ven disminuidos.

La degradación durante la polimerización y el procesamiento del PET trae consigo la formación de acetaldehído, para reducir su contenido en tiempos recientes se ha desarrollado un nuevo proceso llamado moldeo por compresión-orientación-soplado el cual disminuye el contenido de acetaldehído hasta en un 50%, permite un mejor control al momento de darle espesor a la botella, además de disminuir los costos.

2.5.7 Utilidades

En la industria automotriz se usa en pequeñas cantidades en aplicaciones eléctricas, en conectores moldeados para cables, cajas de fusibles y terminales, puentes del rectificador y parabrisas. Se utiliza también en tapas del tren para engranes, interruptores, partes del sistema de frenos, en extensiones de salpicaderas, paneles y defensas.^[17]

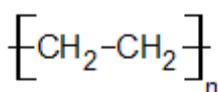
Entre las aplicaciones del PET en enseres domésticos se encuentran, la producción de asas, bases y armaduras de aparatos de mediano y pequeño tamaño como son tostadores, hornos de convección, freidores, tenazas eléctricas y planchas.

El PET puede utilizarse como biomaterial aplicado en implantes de válvulas cardíacas. El implante requiere ser fijado en su lugar, para lo cual se le realiza un recubrimiento con una malla de tejido de PET, dicha malla actúa como un enrejado sobre el cual los tejidos del cuerpo pueden crecer, entonces la válvula es capaz de incorporarse en su entorno. El tejido crece a través de la malla de

poliéster, en contraste de muchos otros plásticos sobre los cuales no es capaz de hacerlo. Aparentemente los grupos funcionales polares que contienen oxígeno situados a lo largo de toda la cadena de poliéster ofrecen interacciones afines que facilitan el crecimiento tisular.^[18]

2.6 Polietileno

El polietileno (PE) es el polímero químicamente más simple, pertenece al grupo de las poliolefinas. Es un material termoplástico blanquecino, de transparente a translúcido frecuentemente fabricado en finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. La estructura general del polietileno es la siguiente:



Polietileno

Figura 2.4 Unidad repetitiva del polietileno

La fórmula estructural tan simple de este polímero puede ser engañosa, debido a que cada átomo de carbono en el polietileno está rodeado por cuatro enlaces. Los átomos se encuentran acomodados en una forma tetraédrica, por lo cual la cadena no es tan lineal como podría pensarse.^[18]

Además, los átomos son relativamente libres de rotar alrededor de los enlaces C-C sencillos. En lugar de que las cadenas sean rígidas y lineales, éstas son muy flexibles y pueden plegarse rápidamente lo cual provoca que este material sea muy flexible.

Por medio de la variación de condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios y producir gran número de tipos de polímeros.

2.6.1 Historia

El polietileno fue accidentalmente descubierto en 1933 en el Reino Unido por Laboratorios ICI. Se observó que el etileno en presencia de oxígeno puede polimerizarse dando como resultado una estructura tipo polimetileno ramificada.^[19]

Posteriormente, el polietileno de baja densidad fue producido comercialmente por primera vez en el Reino Unido en 1939 mediante reactores autoclave necesitando presiones de 14,500 psi, el equivalente a unos 100 MPa y utilizando una temperatura alrededor de los 300°C.

El polietileno de alta densidad fue producido comercialmente por primera vez en 1956-1959 mediante los procesos de Philips y Ziegler utilizando un catalizador especial. En estos procesos la presión y temperatura para la reacción de conversión del etileno en polietileno fueron considerablemente más bajas. Por ejemplo, el proceso Philips opera de 100 a 150°C a presión atmosférica.

2.6.2 Clasificación

Dependiendo las condiciones de polimerización se obtendrán diferentes tipos de polietileno. En la clasificación del polietileno se toman en cuenta diversos aspectos (densidad, contenido de monómeros, peso molecular, distribución del peso molecular, índice de fluidez), sin embargo las clasificaciones más utilizadas toman en consideración la densidad o el peso molecular, a continuación se presentan dichas clasificaciones.^[20]

- Por su densidad:

- Baja Densidad (LDPE)

Baja densidad: 0.910- 0.940 g/cm³	
LDPE	Polietileno de Baja Densidad
LLDPE	Polietileno Lineal de Baja Densidad
VLDPE (0.880- 0.910 g/cm³)	Polietileno de Muy Baja Densidad

- Alta densidad (HDPE)

Alta densidad: 0.941- 0.965 g/cm³	
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
HMW-HDPE	Polietileno de Alta Densidad Alto Peso Molecular
UHMWPE	Polietileno Ultra Alto Peso Molecular

- Por su peso molecular:

Clasificación	P.M g/gmol
LDPE	100,000 – 300,000
LLDPE	200,000 – 500,000
HDPE	200,000 – 400,000
HMW-HDPE	200,000 – 500,000
UHMWPE	1'500,000 – 6'000,000

Tabla 2.6 Clasificación del polietileno con base en su densidad y su peso molecular

2.6.3 Obtención

El polietileno se obtiene industrialmente por poliadición de etileno. El etileno es un gas derivado del petróleo crudo o del gas natural y dicho compuesto está

2.6.4 Estructura

Las unidades cristalinas más pequeñas se denominan cristalitos, las cuales están formadas por cadenas perpendiculares al plano que se doblan cada 5-15 nm sobre si mismas, dando lugar a estructuras planares de alto acomodo molecular.

Los cristalitos están interconectadas por algunas cuantas cadenas que unen una a otra a través de una pequeña región amorfa. Dichas estructuras pueden agruparse para formar unidades esféricas mucho mas grandes precursoras de cristales conocidas como esferulitas.

La fase cristalina provee rigidez y una alta temperatura de ablandamiento, mientras que, la fase amorfa proporciona flexibilidad y una alta resistencia al impacto.

Cristalinidad

Dependiendo de las condiciones de formación de un polímero, los pesos moleculares pueden distribuirse a lo largo de un amplio intervalo o por el contrario presentarse muy cercanos a un valor promedio. Si se obtienen valores muy dispersos, esto nos lleva a la formación de un polímero con un alto porcentaje amorfo (no cristalino). En lugar de exhibir una fase cristalina bien definida con un punto de fusión claramente medible, se observa un intervalo amplio de temperatura a lo largo del cual funde el polímero. Sin embargo pueden poseer un intervalo de fusión corto en algunas regiones del sólido, en las cuales las cadenas están alineadas en arreglos regulares.

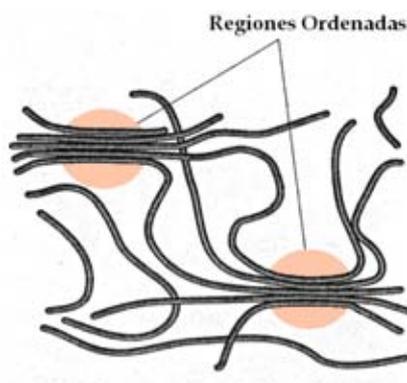


Figura 2.6 Representación de las zonas cristalinas dentro de la matriz de polietileno

La extensión de tal ordenamiento está dada por el grado de cristalinidad del polímero. La cristalinidad de un polímero puede ser inducida frecuentemente por estiramiento mecánico. Las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero las agrupan en las regiones cristalinas ordenadas, convirtiendo al polímero en un material más denso, fuerte, menos soluble y más resistente al calor.

	Cristalinidad				
	55%	62%	70%	77%	85%
Punto de fusión (°C)	109	116	125	130	133
Densidad (g/cm ³)	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
Rigidez*(MPa x 10 ⁻³)	0.17	0.32	0.52	0.83	1.14
Esfuerzo de cedencia (MPa)	11.72	17.24	22.75	28.96	35.16

Tabla 2.7 Propiedades del polietileno en función de la cristalinidad (estos resultados muestran que la fuerza mecánica del polímero se incrementa cuando se incrementa la cristalinidad).

La estructura lineal simple del polietileno favorece las interacciones intermoleculares que dan lugar a la cristalinidad. Sin embargo, el grado de cristalinidad en el polietileno depende fuertemente de la masa molecular

promedio y del grado de ramificación, mientras mayor es la ramificación de la cadena del polímero menor es su cristalinidad.

De tal forma las propiedades del polietileno pueden ser modificadas variando la longitud promedio, cristalinidad y grado de ramificación de las cadenas convirtiéndolo así en un material muy versátil.

2.6.5 Polietileno de alta densidad

Por definición histórica, el polietileno de alta densidad (PEAD) es el producto de la polimerización de etileno cuya densidad es 0.940 g/cm^3 o mayor, incluyendo tanto homopolímeros de etileno como copolímeros con α -olefinas. En la copolimerización con α -olefinas, la estructura de las ramificaciones será determinada por el tipo de olefina.

2.6.5.1 Propiedades

El polietileno es un sólido parcialmente cristalino, un tanto flexible, cuyas propiedades están fuertemente influenciadas por las cantidades relativas de sus fases amorfas y cristalinas.

Físicas

El PEAD es un sólido blanco y translúcido, en secciones delgadas es casi del todo transparente. A las temperaturas ordinarias es tenaz y flexible, y tiene una superficie relativamente blanda que puede rayarse con la uña. A medida que aumenta la temperatura, el sólido va haciéndose más blando y finalmente se funde a unos 110°C , transformándose en un líquido transparente. Si se reduce la temperatura por debajo de la normal, el sólido se hace más duro y más

rígido, y se alcanza una temperatura a la cual una muestra no puede doblarse sin romperse.

Ópticas

Debido a la alta cristalinidad del PEAD y la diferencia del índice de refracción entre la fase cristalina y la amorfa, las películas delgadas de este material son translúcidas.

El límite de transmisión ultravioleta del PEAD está alrededor de 230 nm. Cuando las películas de PEAD son estiradas, se vuelven altamente birrefringentes. Las birrefringencias para las fases cristalina y amorfa son 0.059 y 0.28 respectivamente. Estos parámetros son útiles en la medición de la orientación, el grado de esta orientación es una función de la longitud media de la cadena y del grado de ramificación.

Los polietilenos de alto peso molecular muestran más orientación que los materiales de peso molecular bajo, y la orientación disminuye a medida que sube la temperatura.

Eléctricas

El PEAD es un muy buen material aislante y es extensamente utilizado en alambres y cables. Las propiedades eléctricas son insignificamente afectadas por la densidad y el peso molecular.

Las propiedades eléctricas no son especialmente sensibles a la humedad en virtud de la absorción muy pequeña de agua por el polietileno; pero el factor de potencia es probable que aumente si se somete el polietileno a la oxidación.

Permeabilidad

Este polímero presenta una permeabilidad elevada a compuestos orgánicos, tanto en fase líquida como en gaseosa. La permeabilidad al agua y a gases inorgánicos es baja. Esta propiedad aumenta con la temperatura. A continuación se muestran los valores de permeabilidad a 25°C y 1 atm para algunas sustancias.

Sustancia	Permeabilidad Mol/(m*s*PPa)
Vapor de agua	6
Nitrógeno	0.1
Oxígeno	0.33
Dióxido de carbono	1.3

Tabla 2.8 Valores de permeabilidad del PEAD ante algunas sustancias.

Mecánicas

Todas las propiedades mecánicas del polietileno son sensibles a la historia térmica del ejemplar. Si el material se enfría rápidamente desde el estado fundido, su cristalinidad y densidad serán bajas, por consiguiente es más blando y más flexible, además será más resistente al agrietamiento a bajas temperaturas y al agrietamiento

en presencia de líquidos orgánicos. Por otro lado, es probable que contenga un gran número de tensiones internas.

El enfriamiento lento partiendo del estado fundido produce un material más cristalino, más duro y algo más quebradizo, pero el sólido formado puede estar

sometido a menos tensiones y es menos probable que se produzcan cambios lentos en las dimensiones al elevarse después la temperatura.

El polietileno sólido sufre el deslizamiento de sus cadenas en frío, como le sucede a muchos otros polímeros; pero en virtud de su naturaleza cristalina, este corrimiento es muy pequeño a temperaturas ordinarias, salvo bajo cargas que se aproximan al punto de cedencia. Sin embargo, a temperaturas más altas, el corrimiento en frío es apreciable. Cuando se somete una muestra a tracción, esfuerzo cortante o compresión, al inicio se deforma rápidamente; pero la rapidez con que varían las dimensiones disminuye a medida que pasa el tiempo; por lo menos durante un cierto tiempo, la deformación es aproximadamente una función lineal del logaritmo del tiempo de aplicación. A temperaturas más altas y con tensiones mayores se produce una deformación permanente de la muestra.

En la tabla siguiente se muestran algunas propiedades físicas, térmicas, eléctricas y mecánicas del polietileno:

Propiedad	Altamente lineal	Bajo grado de ramificación ^a
Física		
Densidad, g/cm ³	0.962-0.968	0.950-0.960
Índice de refracción, n_D^{25}	1.54	1.53
Térmica		
Punto de fusión, °C	128-135	125-132
Temperatura de friabilidad, °C	-140 a -70	-140 a -70
Temperatura de resistencia térmica, °C	122	120
Capacidad calorífica específica, kJ/(kg*K) ^b	1.67-1.88	1.88-2.09
Conductividad térmica, W/(m*K)	0.46-0.52	0.42-0.44
Coeficiente de expansión lineal	$(1-1.5) \times 10^{-4}$	$(1-1.5) \times 10^{-4}$
Coeficiente de expansión volumétrico	$(2-3) \times 10^{-4}$	$(2-3) \times 10^{-4}$

Calor de combustión, kJ/g ^b	46.0	46.0
Eléctrica		
Constante dieléctrica a 1 MHz	2.3-2.4	2.2-2.4
Resistividad volumétrica, Ω*m	10 ¹⁷ -10 ¹⁸	10 ¹⁷ -10 ¹⁸
Fuerza dieléctrica, kV/mm	45-55	45-55
Mecánica		
Punto de cedencia, MPa	28-40	25-35
Módulo de Young, MPa	900-1200	800-900
Resistencia a la tensión, MPa	25-45	20-40
Resistencia al impacto notch, kJ/m ^{2c}	120	150
Resistencia a la flexión, MPa	25-40	20-40
Resistencia al corte, MPa	20-38	20-36
Elongación, %		
al punto de cedencia	5-8	10-12
al punto de ruptura ^d	50-900	50-1200
Dureza		
Brinell, MPa	60-70	50-60

Tabla 2.9 Valores típicos de diversas propiedades del PEAD altamente lineal y de bajo grado de ramificación.

2.6.5.2 Propiedades químicas y reactividad

Debido a la estructura no-polar que el PEAD posee, en general, exhibe una baja reactividad química. Las partes más reactivas de las moléculas de PEAD son los dobles enlaces terminales y los enlaces C-H terciarios en las ramificaciones.

Su alta cristalinidad y baja permeabilidad a la mayoría de las sustancias, reducen aún más la reactividad del sólido. Este plástico es inerte a disoluciones alcalinas de cualquier concentración y a disoluciones salinas, independientemente del pH, incluyendo agentes oxidantes como KMnO₄ y K₂Cr₂O₇. Es resistente a ácidos fuertes no oxidantes.

Reacciona con disoluciones concentradas de H_2SO_4 (>70%) a temperaturas elevadas con la consecuente formación de sulfoderivados. Las disoluciones concentradas de HNO_3 y sus mezclas con H_2SO_4 , atacan al polímero dando como resultando mezclas de ácidos orgánicos con pesos moleculares de 1000 a 2000 g/mol.

A temperatura ambiente el PEAD no es soluble en ningún disolvente conocido, aunque en disolventes como los xilenos se observa un apreciable efecto de hinchamiento; a temperaturas mayores se disuelve en muchos hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como, en sus derivados halogenados. Las ramificaciones tienen un efecto importante en la solubilidad del polímero, mientras más ramificaciones presente más soluble será.

Degradación

Su estabilidad al calor es relativamente alta debido a que las cadenas de PEAD están principalmente constituidas por enlaces sencillos C-C que son de alta energía. Los procesos químicos a altas temperaturas en medios inertes o al vacío dan lugar a la ruptura y entrecruzamiento de las cadenas del polímero, al formarse radicales libres se propicia una reducción del peso molecular, formación de dobles enlaces y la obtención de hidrocarburos de bajo peso molecular, incluyendo una pequeña cantidad de etileno.

A temperaturas cercanas a 500°C , el PEAD es pirolizado dando como producto una mezcla de ceras (alcanos de bajo peso molecular, alquenos y dienos).

Oxidación del PEAD

En presencia de oxígeno, el polietileno es mucho menos estable. Se han observado cambios en las propiedades físicas y químicas que indican oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50°C, y en presencia de la luz se produce una degradación incluso a las temperaturas ordinarias.

Oxidación térmica

La oxidación térmica es un pretratamiento importante en los procesos comerciales en los que se busca teñir o imprimir sobre superficies.

Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad y, cuando son más intensos, por deterioro en la resistencia mecánica, variación en las propiedades eléctricas (especialmente aumento en el factor de potencia), desarrollo de olor rancio y cambio de color a amarillo pardo y en casos extremos, al negro. Una oxidación intensa, especialmente a temperaturas elevadas, conduce a la degradación de la cadena y a la pérdida de productos volátiles: monóxido de carbono, agua y ácidos grasos, y el producto se hace quebradizo y parecido a la cera.

Fotooxidación

La fotooxidación es la degradación en presencia de oxígeno y luz a bajas temperaturas. La luz, principalmente a longitudes de onda menores a 400 nm, es un iniciador de una compleja serie de transformaciones dentro de las cadenas de polímero. El resultado es una reducción del peso molecular, la introducción de dobles enlaces y la formación de compuestos de bajo peso molecular como alcoholes, aldehídos, cetonas y peróxidos orgánicos.

La degradación fotooxidativa produce coloración, deterioro en las propiedades físicas y pérdida de resistencia mecánica, que conduce al agrietamiento y ruptura de las muestras sometidas a tensión. Un polietileno que carezca de protección no sirve para usos en los cuales estará expuesto a la luz solar. A continuación se muestra un comparativo entre la oxidación térmica y la fotooxidación^[21]:

Tipos	Características	Efectos	Protección
TÉRMICA	autocatalizada	Variaciones del PM. Variación de las propiedades eléctricas. Desarrollo de olor rancio. Cambio de color. Degradación de la cadena.	Incorporación de antioxidantes.
FOTOCATALIZADA	autocatalizada	Coloración. Deterioro en las propiedades físicas. Pérdida de resistencia mecánica: grietas.	Negro de humo: 2%.

Tabla 2.10 Comparativo entre las características y efectos de la degradación térmica y fotooxidativa del PEAD

2.6.6 Usos

Los productos fabricados por moldeo por soplado es el uso más común que se les da a las resinas de PEAD, siendo la principal aplicación en empaques. El mercado de moldeo por soplado representa casi el 41% del consumo de PEAD. Entre los productos manufacturados por soplado se encuentran botellas (utilizadas para contener leche y jugo), envases, juguetes, cubetas, tanques para agua, mangueras y conexiones.

Los productos de moldeo por inyección ocupan el segundo lugar de consumo de PEAD con aproximadamente 30 % del mercado con aplicaciones en juguetes, contenedores de comida.

2.7 Mezclas de polímeros

El producto de mezclar mecánicamente dos o más polímeros se conoce como mezcla polimérica y por lo general consisten en una fase minoritaria de partículas dispersas en una matriz polimérica. Las mezclas de polímeros forman parte de una industria que produce varios billones de dólares al año. La conservación de las propiedades individuales de cada polímero en la mezcla final es una manera extremadamente atractiva y económica de obtención de nuevos materiales estructurados.^[22]

2.7.1 Mezclas inmiscibles

Debido a que la entropía de mezclado de polímeros por lo general es muy baja, las mezclas de éstos usualmente no son miscibles. La mayoría de las veces al tratar de mezclar dos tipos de polímeros se obtienen mezclas de fases separadas, los cuales son materiales muy versátiles y útiles.

El método industrial más común para la preparación de mezclas de polímeros es la mezcla de éstos en estado fundido utilizando un extrusor. El llevar a cabo este método tiene como consecuencia que las mezclas tiendan a presentar morfologías altamente dependientes del procesamiento y de su historia térmica.

La rigidez de las mezclas convencionales generalmente está determinada por la matriz, mientras que, la dureza a la fractura puede ser mejorada o catastróficamente reducida por la presencia de la fase dispersa.^[22]

2.7.1.1 Morfología

A la forma y arreglo que presentan las fases dentro de una mezcla se le conoce como **morfología**.

El factor que más afecta la morfología de una mezcla inmiscible es el control de las cantidades relativas de los polímeros que la componen. Cuando se intenta formar una mezcla binaria inmiscible compuesta por el polímero A y el polímero B, la matriz polimérica estará constituida por el componente presente en mayor proporción, mientras que el componente minoritario se separará en pequeñas esferas aisladas esparcidas por toda la matriz. Se adopta la forma esférica debido a que termodinámicamente es la forma más estable.

A medida que se aumenta la cantidad del componente minoritario, las esferas crecerán hasta que sean tan grandes que se fusionen entre sí, formándose así una fase continua. Los dominios del polímero inicialmente minoritario ahora se han integrado, pero también estarán presentes los dominios de la matriz. Cuando esto sucede, se puede decir que ambas fases son co-continuas.

Si seguimos agregando más cantidad de la inicial fase dispersa, existirá un momento en el que ésta se encuentre en mucha mayor proporción, al ocurrir esto, comenzarán a formarse esferas del otro polímero, las cuales se dispersarán en la nueva matriz.

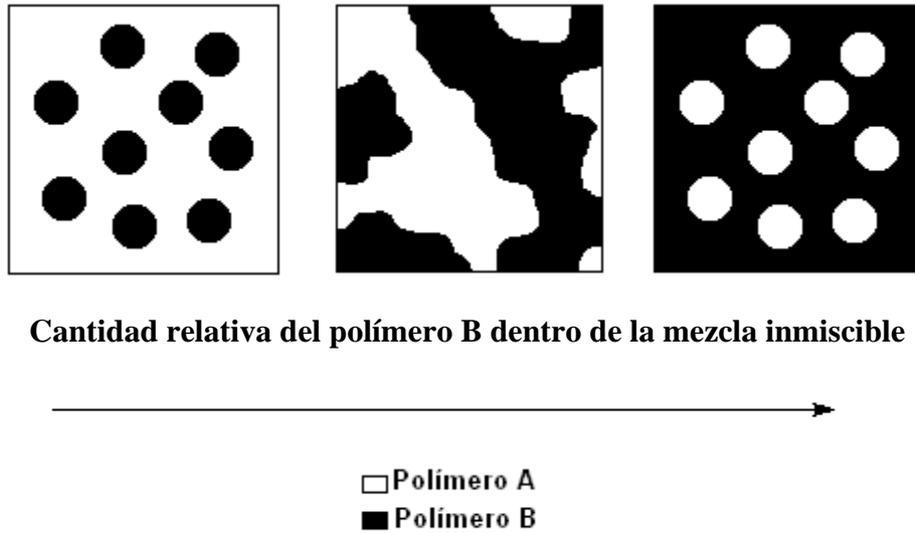


Figura 2.7 Morfología de una mezcla polimérica en función de las cantidades relativas de sus componentes.

Otro factor que tiene relevancia en cuanto a la morfología de las mezclas se refiere, es la manera en la cual se realizó su procesamiento.

Por ejemplo, en el moldeo por soplado para la formación de botellas, se calienta un tubo formado por la mezcla y se infla hasta obtener el tamaño deseado, durante el proceso el material es sometido a esfuerzo. Las secciones delgadas al ser infladas, son puestas bajo esfuerzo en dos direcciones, dicho esfuerzo se denomina biaxial.

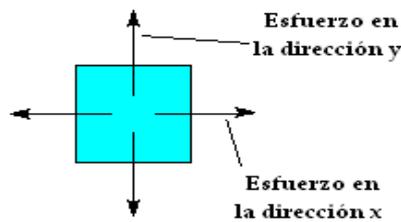


Figura 2.8 Representación de la orientación biaxial a la cual es sometido el PET durante la producción de botellas

Cuando este esfuerzo es aplicado sobre el material, los dominios de ambos componentes se aplanan formándose láminas que se apilarán una sobre otra, dando como resultado una morfología laminar.

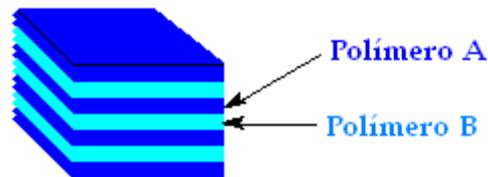


Figura 2.9 Representación de la morfología laminar de una mezcla polimérica

Otra morfología interesante se obtiene cuando la mezcla inmisible es sometida a un esfuerzo en una sola dirección como sucede durante la extrusión, en este caso, los dominios de un polímero adoptan una forma similar a varas y son rodeados por la fase continua del otro polímero.



Figura 2.10 El procesamiento sometido a flujo en una sola dirección nos forma varas en lugar de esferas.

2.7.1.2 Mezclas co-continuas

Un objetivo buscado con gran afán en la investigación de polímeros es la formación de mezclas co-continuas estables. Una mezcla co-continua es una mezcla en la cual puede ser trazada una trayectoria desde un lado del material a otro, sin moverse de una fase a otra, y generalmente tienen propiedades mecánicas superiores a las mezclas con más de una fase.

Las morfologías co-continuas pueden ser inducidas por medios de mezclado mecánicos para una amplia gama de mezclas, pero en la mayoría de los casos, una vez retirada la energía proveniente de dicho mezclado, el material rápidamente se desplaza hacia el equilibrio y la co-continuidad se pierde.

2.7.1.3 Compatibilización

Mezclar dos polímeros inmiscibles siempre crea una tercera fase constituida por la interfase. En las mezclas binarias, el espesor de esta tercera fase (Δl) es inversamente proporcional al coeficiente de tensión interfacial v_{12} . Cuando la mezcla se aproxima a la miscibilidad, v_{12} se aproxima a cero y Δl tiende a infinito. Así la interfase, con sus parámetros característicos, por ejemplo, la viscoelasticidad, puede dominar el comportamiento de los sistemas cercanos a la miscibilidad, así como de las mezclas compatibilizadas.

Para modificar las propiedades de la interfase, se han desarrollado algunas estrategias de compatibilización:

- La adición de una pequeña cantidad de un tercer componente que es miscible tanto en una fase como en la otra (co-solvente); también es posible la utilización de un copolímero del cual una de sus partes es miscible en una fase mientras que su otra parte es miscible en la otra fase (la cantidad utilizada varía de 0.5 a 2 % en peso). Usualmente se emplea un copolímero en bloque, mientras que en menor medida se utilizan copolímeros injertados.
- La compatibilización reactiva creada para aumentar las interacciones entre los dominios. El mezclado reactivo puede ser empleado para generar *in-situ* las cantidades deseadas de cada copolímero, ya sea en bloque o injertado.

Las diferentes estrategias que se lleven a cabo conducen a diferentes aleaciones con una serie de propiedades diferentes, por ejemplo, la adición de una pequeña cantidad de un copolímero en bloque, afecta principalmente el coeficiente de tensión interfacial, así como, el tamaño de la fase dispersa. Sin

embargo, bajo circunstancias normales afecta ligeramente la sensibilidad al corte de la morfología de las mezclas.

La compatibilización reactiva da lugar a una interfase gruesa, la cual resulta en una excelente estabilidad durante un proceso demandante además de un desempeño mecánico muy bueno.^[23]

2.8 Reciclaje

El término reciclar se ha tornado sumamente popular y es utilizado constantemente, inclusive como solución única a innumerables problemas ambientales. Reciclar puede definirse como cualquier proceso donde materiales de desperdicio o post-consumo son recolectados y transformados en nuevos materiales que pueden ser utilizados o vendidos como nuevos productos o materias primas.^[24]

El plástico que da forma a los envases de refrescos y de aguas purificadas posee un amplio potencial de reciclaje que, hasta la fecha, no ha sido aprovechado ampliamente. De un total cercano a las 700,000 toneladas anuales de botellas usadas, más de 80% va a parar en su mayor parte a basureros municipales y rellenos sanitarios, aunque también se les encuentra en calles, terrenos suburbanos, cauces de ríos, playas y los más apartados espacios campestres, desde las cumbres nevadas hasta las profundas cavernas. Su actual disposición no sólo representa un problema ecológico, sino también un dramático desperdicio de un material con gran potencial de reuso.

Sin embargo, la reutilización directa de los materiales plásticos está limitada actualmente al 1-2%, debido a los crecientes requerimientos de calidad de los productos. De esta manera, el plástico reciclado que se obtiene de los envases alimentarios y embalajes, en su mayoría no puede volver a emplearse en la fabricación de envases de grado alimenticio nuevos por razones sanitarias, y por tanto debe utilizarse para otro tipo de aplicaciones. Otro inconveniente que

se presenta es que gran parte del plástico presente en la basura doméstica es del tipo película, cuya recuperación es muy difícil de lograr.

2.8.1 Recuperación y reciclaje de polietilentereftalato (PET)

Actualmente el reciclado de PET se encuentra en una etapa de desarrollo debido a que éste es un material ampliamente usado en la manufactura de fibras, botellas para bebidas y soportes fotográficos.^[25]

El tratamiento del plástico de desperdicio puede realizarse siguiendo cuatro diferentes tipos de procedimientos: reciclaje mecánico, recuperación de energía, reciclaje biológico y reciclaje termomecánico.^[5]

El primer paso para llevar a cabo el reciclaje del PET es su selección, desde los residuos procedentes de recolección selectiva o recogida común. En la primera el producto recogido es de mucha mayor calidad debido principalmente a que presenta una mayor limpieza.

Dos etapas son las que constituyen el reciclaje mecánico, en la primera se procede a la identificación y clasificación de botellas, posteriormente éstas son lavadas y se separan las etiquetas. Una vez separadas las etiquetas se procede a triturar el material, se apartan las partículas de otros materiales (polipropileno, polietileno de alta densidad, etc.) y se realiza un último lavado. El material resultante es secado mediante un proceso mecánico para después ser almacenado. El PET triturado procedente de este primer proceso se denomina escama.

La segunda fase consiste en que la escama de gran pureza se seca, se incrementa su viscosidad y se cristaliza, quedando apta para su transformación en nuevos elementos de PET.

La recuperación de energía es el segundo método de reciclaje y puede ser realizado de dos diferentes maneras:

- **La incineración del material** recolectado nos sirve como un posible reemplazo de los combustibles fósiles. En la actualidad, éste es un método no muy pretendido debido al creciente número de problemas ambientales.
- **La transformación** del mismo por medio de pirólisis o de hidrogenación para la obtención de hidrocarburos de bajo peso molecular, dichos productos pueden ser utilizados como materias primas integrables nuevamente en la ruta de obtención de plásticos o en otras rutas de producción en la industria petroquímica.

El reciclaje biológico es otro tratamiento que puede dársele a los desechos de plástico. Este método tiene como ventaja la biodegradación del polímero, pero es altamente dependiente de las condiciones ambientales.

El reciclaje termomecánico parece ser la solución a la creciente generación de desechos de plástico.

La degradación térmica e hidrolítica del PET reciclado es causada por la presencia de humedad retenida proveniente de la forma de las moléculas y por la presencia de contaminantes (PVC, adhesivos, etc.) lo cual genera algunos problemas asociados con la pérdida de peso molecular que a su vez da lugar a una disminución en la viscosidad intrínseca.^[25]

El decremento en esos dos parámetros afecta las propiedades mecánicas del material reciclado. La reducción en la longitud de la cadena del PET causada por la escisión de la cadena, puede ser en parte compensada con la utilización de un extendedor de cadena.

Un extendedor de cadena es un compuesto polifuncional, el cual es térmicamente estable y capaz de reaccionar rápidamente y casi de manera irreversible con los grupos carboxilo e hidroxilo terminales del PET bajo condiciones de procesamiento normales. Entre algunos de los compuestos que han sido utilizados como extendedores de cadenas se encuentran los diepóxidos, diisocianatos, dianhídridos, bis-oxazolininas, carbodiimidas y bis-dihidrooxacinas.

2.9 Extrusión

La extrusión de plásticos es un proceso continuo, en el cual una resina polimérica es fundida por la acción de temperatura y fricción. Una vez fundida es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y enfriada finalmente para evitar deformaciones permanentes.

Mediante este proceso se pueden fabricar diferentes productos, entre los cuales están: tubos, perfiles, películas, manguera, láminas, filamentos y gránulos.

El proceso de extrusión se utiliza principalmente para llevar a cabo la transformación de materiales termoplásticos, para mezclar y formular compuestos de polímeros, así como, para producir materia prima.^[26]

Para que el proceso de extrusión se realice, es necesario aplicar al material fundido una presión que lo obligue a pasar a través de la boquilla.

Dependiendo las características del material utilizado y de las propiedades que se desee que presente será el tipo de extrusor que se utilice. Sin embargo, gracias a su universalidad de aplicación, gran producción, grado de automatización y continuidad del proceso, los extrusores de husillo son los que han adquirido un campo de aplicación muy extenso en la industria de

transformación del plástico, por lo cual nos enfocaremos a revisar únicamente este tipo de máquinas. ^[27]

2.9.1 Extrusores de husillo

Los extrusores de este tipo tienen como órgano fundamental de trabajo un husillo o tornillo que gira dentro de una cámara cilíndrica y es capaz de empujar un material fundido a una velocidad específica, lográndolo homogenizar y extrudirlo utilizando ciertas condiciones de procesamiento. ^[28]

Cinco partes principales constituyen a los extrusores de husillo: el husillo; el barril o cilindro, en el cual va alojado el tornillo y que da origen a trabajo de fricción en el material; un motor para darle movimiento de rotación al tornillo; una tolva de alimentación de material situada en un extremo del cilindro y un dado presente al otro extremo para darle forma al material extrudido. ^[27]



Figura 2.11 Extrusor monohusillo

Los principales parámetros de un extrusor de husillo son: el diámetro del husillo, la relación existente entre su diámetro y su longitud (L:D) y la velocidad de giro del husillo. A su vez, la velocidad de giro, el ángulo de hélice de la espiral y el coeficiente de fricción resultante del roce del material con las paredes del barril y la superficie del husillo, tendrán un papel determinante en

el empuje que tenga el husillo sobre el material. La efectividad del husillo será mayor mientras más grande sea la fricción entre el material y el barril y el deslizamiento del material sobre la superficie del husillo sea mayor.

Las funciones más importantes que presenta la sección que comprenden el husillo y el barril son: presurizar, calentar, mezclar y bombear al polímero. Esta zona se divide generalmente entre zonas: alimentación, compresión y dosificación. Seguida de la zona de dosificación se encuentran el cabezal y el dado.

La función de la zona de alimentación es recibir el material a través de la tolva y transportarlo hacia los canales del husillo. Al momento de girar el husillo, se producirá una gran fricción entre el material y el barril generando calor que logra fundir y comprimir al material transportándolo a través del barril. Se puede mejorar el transporte del material al aplicar enfriamiento en el husillo y calentamiento en el barril.

Seguida de la zona de alimentación se encuentra la zona de compresión, donde el diámetro del husillo va aumentando gradualmente hasta alcanzar el diámetro de la zona de dosificación, disminuyendo así la profundidad del canal. En la zona de compresión el material es presurizado y subsecuentemente fundido en una masa que se adhiere en cierta medida tanto al husillo como al barril.^[27]

La densidad del polímero aumenta hasta seis veces con respecto a su valor inicial durante esta transición. Por tanto, el diseño de esta zona no pretende únicamente compactar al polímero, sino también busca adaptar la variación del tamaño del canal con la velocidad de fusión y el cambio de volumen que se presenta cuando el material pasa de ser sólido a viscoso.

La zona que comprende la última parte del tornillo se conoce como zona de dosificación, cuya función es que el material completamente fundido que llega alcance la consistencia correcta y la presión requerida para la extrusión. ^[26]

En esta zona se necesita una presión relativamente alta para lograr un mejor mezclado del material, provocando que las propiedades que presente el extrudido sean constantes. Dicho aumento en la presión puede obtenerse al:

- Provocar una disminución en la profundidad o en el ancho del canal.
- Reemplazar la última parte del husillo por una cabeza restrictora que pase a ser parte del husillo.
- Producir un aumento en la viscosidad del material, dicho aumento puede alcanzarse al disminuir la temperatura en este punto.

El husillo debe tener una longitud y un diámetro suficientes donde albergar las zonas de alimentación, compresión y dosificación, de modo que la masa del material fundido se encuentre en las condiciones requeridas para su extrusión a través del dado.

Al aumentar la longitud del husillo, aumentará el efecto del calor sobre el material, la velocidad de giro y la producción del extrusor, aumentando al mismo tiempo la potencia del accionamiento. No obstante la importancia de la relación entre longitud y diámetro (L:D), existen otras dimensiones del husillo que también tienen cierta relevancia como son: el ángulo de la hélice, el ancho y la profundidad del canal. ^[28]

El control de la temperatura durante el proceso de extrusión es de vital importancia, el extrusor debe calentar al material termoplástico de manera gradual y controlable a medida que éste circule por el canal del husillo. El calentamiento no debe ser excesivo para evitar degradar o volver demasiado

fluido al polímero, por otro lado, si el material no es adecuadamente calentado la plastificación será insuficiente.

Con el fin de aumentar la eficiencia del extrusor, normalmente se modifica la temperatura en diferentes zonas a lo largo del barril, al variar la temperatura existirá una variación en el flujo.

El flujo de salida del extrusor dependerá además de las dimensiones del husillo y del dado, la velocidad con la cual rota el husillo, así como de la relación entre la viscosidad del material en el dado y su viscosidad dentro del barril. Una viscosidad en el dado menor que en el barril produce un aumento en el flujo de salida. ^[26]

Durante la extrusión algunos materiales tienden a producir gases provocando que los extrudidos presenten burbujas o porosidad. Dicho fenómeno puede ser disminuido al utilizar un husillo provisto con una zona de descompresión. Si la presión en la punta del husillo no es muy alta, el canal del husillo en la zona de descompresión no se encontrará lleno y la presión en ese punto será casi igual a la atmosférica, entonces, es posible hacer un agujero en el barril en dicho punto, permitiendo así que escapen los gases; en algunos casos se utiliza vacío.

Para obtener la máxima intensidad de mezclado, plastificación y homogeneización del material, así como su coloración y adición de algunos componentes usados con frecuencia se suelen utilizar husillos combinados, compuestos de varias zonas cuya profundidad del canal del husillo puede ser constante o variable.

2.9.2 Extrusión reactiva (REX)

Cuando hablamos de extrusión reactiva (REX) nos referimos a las reacciones químicas que pueden llevarse a cabo durante la extrusión continua de polímeros y monómeros que pueden polimerizar. Para que la extrusión sea considerada como reactiva, una reacción química debe realizarse como resultado del mezclado producido dentro del extrusor.^[29]

Los reactivos deben estar en una forma adecuada para el proceso de extrusión. Diversas reacciones se han realizado utilizando polímeros fundidos, monómeros licuados, polímeros disueltos, suspendidos o plastificados por un disolvente.

A diferencia de las reacciones químicas que tradicionalmente son realizadas en reactores bajo un tiempo de residencia alto, la extrusión reactiva implica un proceso continuo cuyos tiempos de residencia son pequeños lo cual lo convierte en un proceso muy utilizado de manera industrial.

2.9.2.1 Tipos de reacciones llevadas a cabo mediante extrusión reactiva.

Los diferentes tipos de reacciones que pueden llevarse a cabo dentro de un extrusor son divididas en 6 categorías descritas en la siguiente tabla:

Tipo de reacción	Descripción
Polimerización en masa	Se basa en la preparación de polímeros de alto peso molecular a partir de monómeros, prepolímeros de bajo peso molecular, mezclas de monómeros o mezclas de monómeros y prepolímeros.
Reacciones de injerto	Formación de polímeros injertados o copolímeros producidos por la reacción de un polímero y un monómero.
Formación de copolímeros a partir del intercambio de cadena entre polímeros	Reacción de dos o más polímeros para la formación de copolímeros al azar, de injerto o en bloque, a través de enlaces iónicos o covalentes.

Reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento	Reacción de un polímero con un agente ramificante o con un agente condensante para aumentar el peso molecular provocado por una extensión de cadena o por la formación de ramificaciones. También dentro de esta clasificación se encuentra la reacción de un polímero con un agente entrecruzante para aumentar la viscosidad del fundido debido al entrecruzamiento.
Degradación controlada	Es la degradación de polímeros de alto peso molecular para disminuir su peso o la degradación controlada hasta la formación del monómero
Funcionalización y modificación de grupos funcionales	Introducción de grupos funcionales ya sea dentro de la cadena polimérica principal, en grupo terminal, en alguna cadena lateral o la modificación de algún grupo funcional ya existente.

Tabla 2.11 Reacciones que pueden llevarse a cabo por extrusión reactiva

Polimerización en masa

En la polimerización en masa un monómero o una mezcla de ellos son convertidos en un polímero de alto peso molecular sin utilizar disolvente. Durante el proceso de la reacción, se forma una fase separada la cual no siempre es soluble en la fase del monómero, a medida que avanza la reacción, la viscosidad de la mezcla de reacción aumentará bruscamente lo cual provoca que la transferencia de calor se complique.

Los extrusores para llevar a cabo este tipo de reacciones han sido diseñados para transmitir el calor en diferentes partes del barril de manera simultánea hacia el material inicial y hacia el producto cuyas diferencias en viscosidades es muy grande, además, se busca disminuir el gradiente de temperatura en la mezcla de reacción derivados del calor exotérmico de polimerización.

Debe tenerse precaución en retirar el monómero sin reaccionar y los subproductos volátiles por medio de la devolatilización del producto a presión reducida antes de la salida del extrusor. De esta manera se puede alcanzar un control adecuado del grado de polimerización y obtenerse una consistencia uniforme del producto.

Por medio del uso de extrusores se puede llevar a cabo la polimerización por condensación y por adición, los cuales son ejemplos de reacciones de polimerización en masa.

Reacciones de injerto

Las reacciones de injerto consisten en hacer reaccionar un polímero fundido con un monómero o mezcla de monómeros capaces de injertarse en la cadena principal. Para que la reacción se lleve a cabo es necesario hacer uso de algún iniciador. Los iniciadores más comúnmente usados son aquellos que forman radicales libres, aunque también puede utilizarse aire o radiación ionizante.

Un peróxido puede actuar como iniciador, éste es añadido antes o después de la introducción del monómero o puede ser premezclado con el polímero que será injertado. En este tipo de reacciones también es necesario remover el monómero que no haya reaccionado y los subproductos por devolatilización.

La homopolimerización del monómero puede ser una reacción en competencia con la de injerto dependiendo del monómero utilizado, por lo cual, para favorecer la reacción de injerto es necesario realizar un mezclado eficiente entre el monómero y el polímero.

Al utilizar monómeros cuya tendencia es homopolimerizar, la longitud de la cadena que se forma puede ser lo suficientemente larga que el producto formado puede considerarse un auténtico copolímero de injerto cuyas propiedades físicas son diferentes a las del polímero inicial. Existen diversos factores que influyen en la longitud de la cadena formada, entre los cuales se encuentran las reactividades individuales de los sustratos, la proporción molar entre monómero y polímero, el tipo de iniciador y la temperatura de procesamiento.

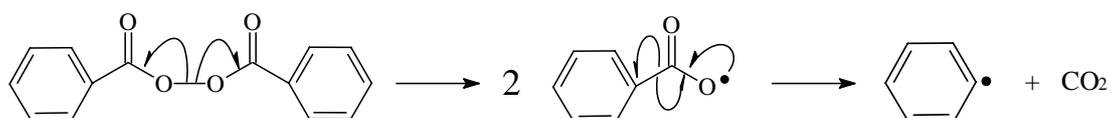
Injerto de anhídrido maléico en polietileno

La funcionalización del polietileno puede realizarse por medio del injerto de anhídrido maléico (MAH). Las propiedades mecánicas del polietileno injertado no varían con respecto a las del polietileno sin funcionalizar, sin embargo, existe una diferencia notable entre las propiedades químicas que ambos compuestos presentan. Generalmente la cadena lateral producida del injerto de MAH consistirá de una sola unidad. ^[30]

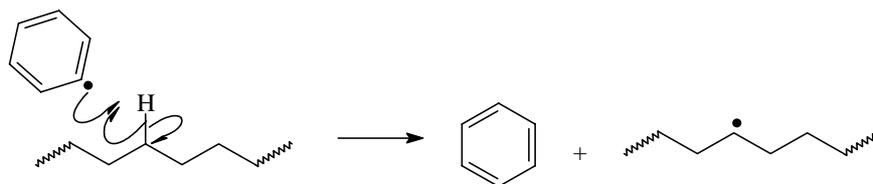
El polietileno injertado con MAH (PE-g-MAH) posee propiedades adhesivas y puede reaccionar a través del MAH con otros polímeros que contengan algún grupo nucleofílico formando un copolímero.

La reacción de injerto de anhídrido maléico puede ser iniciada por adición de un peróxido en la mezcla de polietileno y MAH antes de ser alimentada en el extrusor. Los peróxidos se caracterizan por tener un enlace oxígeno-oxígeno débil y por tanto son susceptibles de sufrir homólisis, ya sea por calentamiento o por acción de la luz para iniciar una reacción en cadena de radicales.

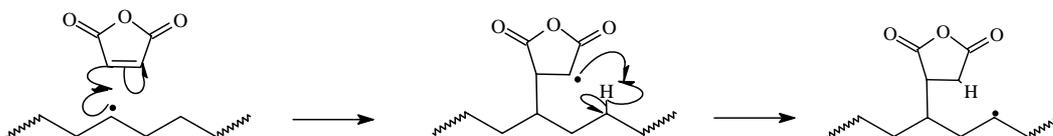
Para llevar a cabo ésta reacción se utilizó peróxido de benzoilo (BPO), cuyo tiempo de vida media es corto lo cual favorece la formación de la mayoría de los radicales en la zona de reacción del extrusor.



La homólisis del enlace peróxido del BPO, genera radicales aciloxi que sirven como iniciadores de una reacción en cadena de radicales. Estos radicales aciloxi a su vez sufren una β -escisión formando radicales arilo que sustraerán un hidrógeno de la cadena polimérica, dando lugar a la formación de un oligoradical. ^[30]



Dicho oligoradical reaccionará con la insaturación del MAH, provocando la formación de un radical secundario en la molécula injertada que sustraerá inmediatamente un H de la cadena de polietileno cercano.



El radical formado en la cadena del PEAD, reaccionará con otra molécula de MAH y así se realizará una reacción sucesiva en donde la longitud de las cadenas injertadas será de una unidad.^[30]

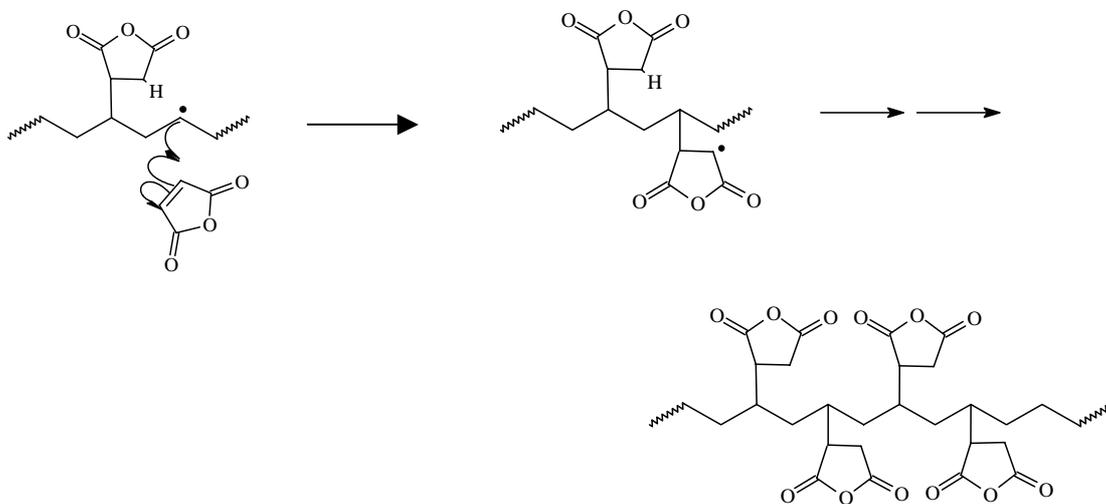
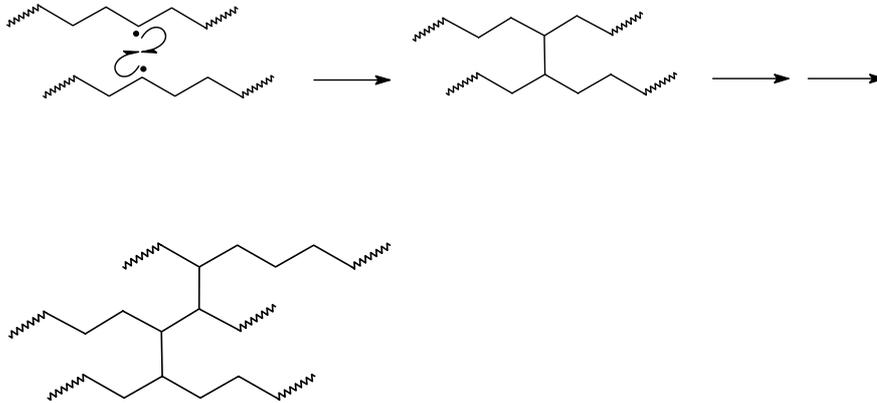


Figura 2.11 Reacción de injerto de MAH sobre PEAD

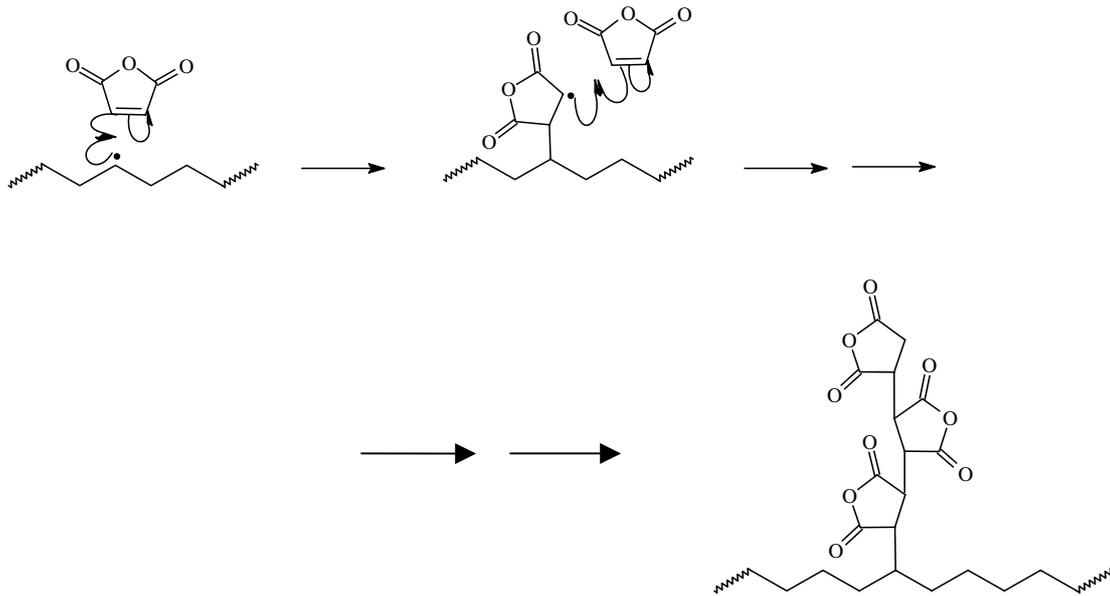
El oligoradical formado por la primera sustracción de H puede reaccionar siguiendo diferentes mecanismos dando lugar a la obtención de productos secundarios. Se ha observado que la reacción de injerto de MAH sobre

polietileno casi siempre viene acompañada de un cierto grado de entrecruzamiento o degradación del polímero.

Entrecruzamiento



Puede también darse el caso que se forme un oligómero injertado de MAH



Para favorecer el injerto por sobre las reacciones secundarias que pueden presentarse deben tomarse en cuenta ciertos factores:

- Condiciones de extrusión.
- Efectividad de mezclado.

- Concentración de iniciador.
- Método de introducción de los reactivos.

Formación de copolímeros a través del intercambio de cadena entre polímeros

Al hacer reaccionar dos o más polímeros puede darse la formación de un copolímero. Existen cinco procesos químicos que pueden realizarse utilizando un extrusor en los cuales el resultado es la formación de un copolímero. En la siguiente tabla se muestran los tipos de copolímeros obtenidos a través de dichos procesos.

Tipo	Proceso	Tipo de copolímero obtenido
1	Escisión de cadena seguida de recombinación	Copolímeros de bloque y al azar AAAAAABBBBB + ABBBBBAAA + AABBAAABBB, etc
2	Reacción entre: un grupo terminal del primer polímero + un grupo terminal del segundo polímero	Copolímero de bloque AAAAABBBBB
3	Reacción entre: un grupo terminal del primer polímero + funcionalidad colgante del segundo polímero	Copolímero de injerto A A - BBBBBB A A - BBBBBB A
4	Entrecruzamiento covalente: Funcionalidad colgante del primer polímero + funcionalidad pendiente del segundo polímero o Cadena principal del primer polímero + cadena principal del segundo polímero	Copolímero de injerto (red entrecruzada)
5	Formación de enlaces iónicos	Generalmente copolímero de injerto (frecuentemente entrecruzado) A B A ---- B A B A ---- B A B

Tabla 2.12 Diferentes vías de formación de copolímeros.

Compatibilización de mezclas inmiscibles

La formación de copolímeros a partir de polímeros a través de extrusión reactiva es una técnica particularmente útil de compatibilización de mezclas poliméricas inmiscibles a fin de obtener un producto que presente la combinación de las propiedades deseadas de cada polímero.

En una mezcla compatibilizada de polímeros inmiscibles, la fase dispersa es estabilizada por sobre la aglomeración por medio de la adhesión interfacial y disminuyendo la tensión interfacial entre ambas fases.

La adhesión interfacial puede ser alcanzada por diversos mecanismos, no obstante, un método común y eficiente es a través de la presencia de un copolímero de bloque o de injerto de ambos homopolímeros que al ubicarse en la interface de las dos fases inmiscibles actuará como agente emulsificante y disminuirá la tensión interfacial.

La manera más económica de obtener un copolímero de bloque o de injerto es por medio de REX. En ésta se formarán enlaces covalentes y en menor medida enlaces iónicos durante el mezclado dispersándose así un polímero en el otro.

Los requisitos principales para lograr la compatibilización de mezclas inmiscibles por formación de enlaces covalentes (o iónicos) a través de REX son:

- Un mezclado suficiente para conseguir la morfología deseada, esto es, que una de las fases sea bien dispersada en la otra.
- La presencia de un grupo funcional reactivo para así formar enlaces covalente, o bien, la presencia de sitios iónicos o un carácter ácido-base complementario entre ambos polímeros.

- Que los grupos funcionales tengan una reactividad adecuada para reaccionar a través de la fase fundida.
- Que los enlaces formados sea suficientemente estables a las condiciones de procesamiento subsecuentes.

La mayoría de los polímeros comercialmente disponibles de interés para la formación de copolímeros contienen grupos nucleofílicos terminales como ácido carboxílico, amina e hidroxilo.

Reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento

Las reacciones de acoplamiento consisten en la reacción de un polímero con un agente condensante, un agente acoplante polifuncional o un agente entrecruzante para conseguir un aumento en el peso molecular al ramificarse o alargarse la cadena o para aumentar la viscosidad por entrecruzamiento.

Los agentes condensantes son usados para la extensión de cadena de polímeros que tienen dos tipos de grupos terminales con diferentes funcionalidades. Un agente condensante típico puede ser mono o polifuncional y reacciona con solamente uno de los dos tipos de grupos terminales del polímero, liberándose subproductos volátiles de bajo peso molecular. El grupo terminal es modificado y activado para reaccionar posteriormente con otro grupo terminal. Al reaccionar ambos tipos de grupos terminales, el agente condensante actúa como grupo saliente y no es incorporado dentro de la cadena polimérica extendida.

Los agentes acoplantes siempre son polifuncionales y son usados para extender la cadena o para ramificar polímeros que contengan uno o dos diferentes tipos de grupos terminales con diferente funcionalidad. Dicho agente

reacciona con dos o más cadenas poliméricas y es incorporado dentro de la cadena extendida final.

Un agente entrecruzante reacciona con alguna funcionalidad de la cadena polimérica principal y puede o no incorporarse dentro de la cadena producida. El entrecruzamiento se consigue cuando el agente entrecruzante reacciona con dos o más cadenas a través de enlaces covalentes o cuando activa alguna cadena para que ésta reaccione con otra.

Degradación controlada

Este proceso implica la disminución del peso molecular de algunos polímeros para cumplir con ciertos criterios de desempeño específicos del producto. Este proceso generalmente se lleva a cabo por medio de radicales libres originados por la presencia de oxígeno o por la adición de un iniciador.

Funcionalización de polímeros y modificación de grupos funcionales

Se ha utilizado la extrusión reactiva para introducir una gran variedad de grupos funcionales dentro de los polímeros, así como, para modificar los grupos funcionales ya existentes.^[31]

La funcionalización química de los polímeros se realiza cuando la molécula no se puede modificar por polimerización directa de los monómeros por ser inestables o no reactivos.

2.10 Reología

La reología es la ciencia encargada del estudio de la deformación de la materia resultante de la aplicación de una fuerza. Es conocida también como “el estudio de la deformación y el flujo de la materia”.^[32] Su estudio incluye dos ramas de la mecánica muy distintas, la mecánica de los sólidos y la mecánica de los fluidos.^[33]

2.10.1 Esfuerzo y deformación

El esfuerzo se define simplemente como la fuerza dividida sobre el área sobre la cual es aplicada. Un ejemplo de esfuerzo es la presión, la cual es un esfuerzo compresivo. Existen otros tipos de esfuerzos, por ejemplo, cuando suspendemos una pesa de un alambre, el esfuerzo aplicado se conoce como extensional, mientras que, cuando deslizamos una pieza de papel sobre una superficie aplicamos un esfuerzo cortante.^[32]

Al aplicar un esfuerzo a un material existirá una deformación y se define como deformación relativa, es decir, la deformación por unidad de longitud. Existen ciertos aspectos a considerar:

- El módulo elástico es constante a valores pequeños de esfuerzos y deformaciones. Dicha linealidad está definida por la ley de Hooke que establece que el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación.
- A valores de esfuerzos y deformaciones altos, se observa un comportamiento no lineal. Se presenta un endurecimiento de la deformación (incrementa el módulo al existir un incremento de la deformación hasta el momento de la fractura) generalmente en las redes poliméricas. Se observa un ablandamiento con algunos metales y coloides hasta llegar al límite de cedencia.

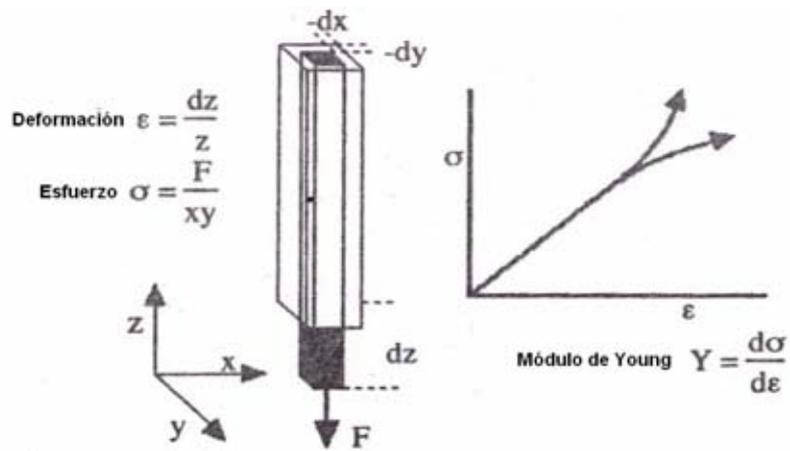


Figura 2.12 Representación gráfica de la deformación extensiva a volumen constante

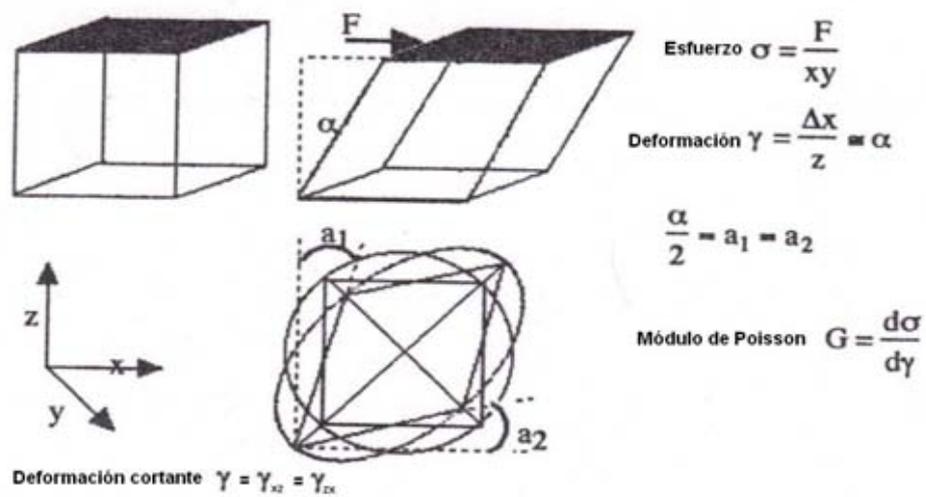


Figura 2.13 Representación gráfica de la deformación cortante

2.10.2 Rapidez de deformación y flujo

Cuando se aplica un esfuerzo sobre un fluido, se producirá un movimiento que perdurará hasta que el esfuerzo sea retirado.

Si se consideran dos superficies paralelas separadas por un pequeño espacio donde está contenido un líquido, un esfuerzo cortante constante debe mantenerse sobre la superficie superior para poder moverla a una velocidad constante, u . Si asumimos que no existe deslizamiento entre la superficie y el líquido, existirá un gradiente de velocidad dentro del líquido hasta llegar a cero en la superficie inferior.

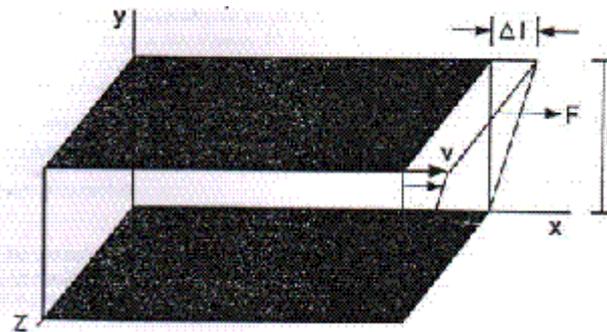


Figura 2.14 Deformación producida por la aplicación de un esfuerzo

Ahora en cada instante el desplazamiento producido es x y la deformación es:

$$\gamma = \frac{x}{z}$$

Introduciendo el término $u = \frac{dx}{dt}$, se puede escribir la rapidez de corte como:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{z}$$

La rapidez de corte varía a través de espacios mayores, por lo que debe tomarse en cuenta el tiempo y la ecuación se reescribe:

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz}$$

Ecuación 2.1 Rapidez de corte ($\dot{\gamma}$ = operador diferencial con respecto al tiempo)

Si se obtiene una gráfica lineal de esfuerzo vs rapidez de corte, el comportamiento del líquido es simple y por tanto se trata de un fluido newtoniano cuyo coeficiente de viscosidad (η) es la constante de proporcionalidad.

Cuando un flujo suele causar la extensión de un líquido, la resistencia a este movimiento se origina de la viscosidad extensional (η_e). Los flujos extensionales requieren una aceleración del fluido que va adelgazándose, por tanto, los flujos estacionarios nunca son alcanzados.

Al tratarse de polímeros normalmente se trabaja con materiales viscoelásticos cuyo comportamiento se asemeja tanto al de los sólidos como al de los fluidos.^[33]

La componente elástica es la dominante dentro de los sólidos y por tanto sus propiedades pueden ser descritas utilizando la ley de Hooke, la cual afirma que el esfuerzo aplicado es proporcional a la deformación resultante (γ), pero independiente de la velocidad de deformación ($d\gamma/dt$).

$$\sigma = G\gamma$$

Ecuación 2.2 Ley de Hooke

El esfuerzo es igual a la fuerza por unidad de área y la deformación o alargamiento unitario es el alargamiento por unidad de longitud. En el caso de un sólido isotrópico cuyas propiedades son las mismas en todas direcciones, el alargamiento unitario estará definido por el módulo de Poisson cuyo valor disminuye al aumentar la T_g de una sustancia.

$$V = \gamma_l / \gamma_w \quad \text{donde: } \gamma_l = \text{alargamiento unitario longitudinal (\%)} \\ \gamma_w = \text{alargamiento unitario lateral (\%)}$$

Ecuación 2.3 Módulo de Poisson

En el caso de los líquidos, la componente viscosa es la dominante, por lo cual, las propiedades que presente el líquido pueden ser descritas con la ley de Newton, la cual establece que el esfuerzo aplicado σ será proporcional a la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ pero independiente del alargamiento γ o del gradiente de velocidades aplicado.

$$\sigma = \eta \times \frac{d\gamma}{dt}$$

Ecuación 2.4 Ley de Newton

Cuando existen variaciones muy pequeñas en la deformación o en la velocidad de deformación, tanto la ley de Newton como la de Hooke serán válidas y ambas serán de gran utilidad en el estudio de los efectos de los esfuerzos en los materiales viscoelásticos.

2.10.3 Fluidos newtonianos

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación (ecuación anterior). Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante, la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que la viscosidad (η) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.^[34]

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

Para comprender un poco mejor el comportamiento de este tipo de fluido, se representan dos tipos de gráficas, la “Curva de Fluidéz” y la “Curva de

Viscosidad". En la Curva de Fluidez se grafica el esfuerzo cortante vs. rapidez de deformación (σ vs $\dot{\gamma}$), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación (η vs $\dot{\gamma}$). Para un fluido newtoniano se obtienen el siguiente tipo de gráficos:

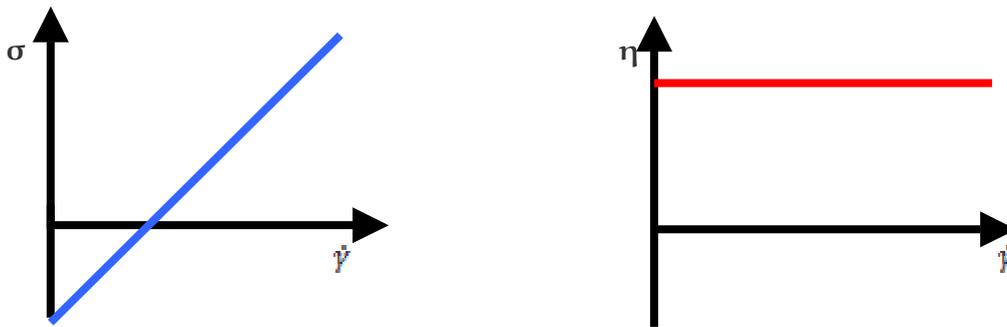


Figura 2.15 Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

Como se puede observar en la curva de fluidez, el valor de la viscosidad η es la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, la cual es constante para cualquier valor aplicado. Además se observa en la curva de viscosidad que la viscosidad es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada.

2.10.4 Fluidos no-newtonianos

Los fluidos no-newtonianos son aquellos en los cuales el esfuerzo de corte no es directamente proporcional a la velocidad de deformación. Los materiales plásticos no exhiben el comportamiento simple de un fluido newtoniano. El comportamiento de estos fluidos no-newtonianos puede ser clasificado en tres clases diferentes^[26]:

- Fluidos independientes del tiempo. Son fluidos cuya viscosidad es independiente del tiempo, pero dependen de la velocidad de corte y de la temperatura.

- Fluidos dependientes del tiempo. Son fluidos cuya viscosidad depende del tiempo y, además, de la velocidad de corte y de la temperatura.
- Materiales viscoelásticos. Son fluidos no-newtonianos que muestran un comportamiento predominantemente viscoso, pero que también exhiben un comportamiento elástico de manera parcial.

2.10.4.1 Fluidos viscoelásticos

El modelo más simple que describe el comportamiento viscoelástico es el de Maxwell, el cual combina un elemento elástico ideal con módulo de elasticidad G , que obedece a la ley de Hooke, y un émbolo o amortiguador que representa a un fluido newtoniano sencillo de viscosidad η . Dicho modelo se emplea para ilustrar las deformaciones resultantes a un polímero isotrópico sólido.

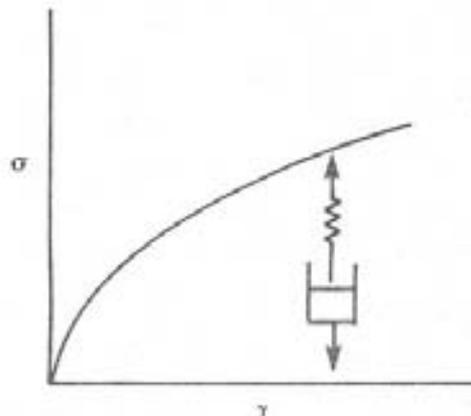


Figura 2.16 Diagrama de esfuerzo-tiempo para la absorción de esfuerzos en el modelo de Maxwell

Este modelo supone que las deformaciones de muelle y émbolo son aditivas y que la aplicación de esfuerzo provoca un alargamiento instantáneo del muelle, seguido por una respuesta lenta del pistón en el émbolo. De manera que, existirá un tiempo de relajación (τ) mientras se alcanza el equilibrio entre esfuerzos y deformaciones. El tiempo de relajación será una relación entre η y G .

$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

Ecuación 2.5

En este modelo la deformación viscoelástica es aditiva; la velocidad de deformación es igual a 0 cuando el esfuerzo σ es constante, suponiendo que $\sigma = \sigma_0$ en el tiempo inicial y tomando en cuenta la ecuación 2.5 llegamos a la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

Ecuación 2.6 Absorción de esfuerzos en el modelos de Maxwell

Por tanto, de acuerdo al modelo de Maxwell para una deformación constante, el esfuerzo disminuirá exponencialmente con el tiempo y el tiempo de relajación de esfuerzos será $\frac{1}{e}$ de su valor original.

Otro modelo para explicar el comportamiento viscoelástico es el de Kelvin-Voigt. En él, el esfuerzo aplicado es compartido por el émbolo y el muelle, entonces la respuesta elástica se retrasa debido a la resistencia viscosa del líquido en el émbolo. El movimiento vertical del muelle es prácticamente igual al del pistón del émbolo; mientras que, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos elástico y viscoso. La ecuación que define al esfuerzo total se muestra a continuación:

$$\sigma = \eta \frac{d\eta}{dt} + G\gamma$$

Ecuación 2.9

Al integrarse la ecuación 2.9 se obtiene:

$$\gamma = \frac{\sigma}{G} \left(1 - e^{-\frac{tG}{\eta}} \right) = \frac{\sigma}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Ecuación 2.10 deformación de acuerdo al modelo de Kelvin-Voigt

El tiempo de retardo τ es el tiempo que tarda el modelo en llegar a $1 - (1/e)$.

El flujo viscoelástico de los polímeros se explica mediante combinaciones apropiadas de los modelos de Kelvin-Voigt y Maxwell.

2.10.4.2 Fluidos independientes del tiempo

Fluidos Dilatantes

Son suspensiones cuya viscosidad aumenta a medida que aumenta el esfuerzo de corte al cual es sometido el fluido, dicho fenómeno se conoce como de engrosamiento de corte. Ejemplos de este tipo de fluidos son: la harina de maíz, las disoluciones de almidón muy concentradas, la arena mojada, el dióxido de titanio, etc.

Fluidos Pseudoplásticos

La viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de corte sobre el fluido. Este comportamiento se presenta cuando las partículas son sometidas a un esfuerzo de corte ó cizallamiento y se orientan por si mismas en capas las cuales pueden fluir muy fácilmente causando una disminución de la viscosidad, por lo que se dice que existe un adelgazamiento de corte. Entre los productos

que siguen un comportamiento pseudoplástico se encuentran la cátsup, la mostaza, algunos tipos de pinturas las disoluciones saturadas de arcilla, etc.

Plásticos de Bingham

Se tratan de plásticos estructurales que resisten las deformaciones irreversibles y cuyo comportamiento es el de un sólido elástico cuando se les aplica un esfuerzo relativamente pequeño y por encima del valor de ruptura de los esfuerzos (σ_0) se comportan como fluidos newtonianos.

La razón del comportamiento presentado por los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada de solvatación. Estos fluidos están constituidos por dos fases, una de ellas es una fase dispersa formada por sólidos mientras que la fase continua está compuesta por una distribución de burbujas.

En los plásticos de Bingham las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad.

La ecuación que define a los plásticos de Bingham es la siguiente:

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{d\gamma}{dt}$$

Ecuación 2.11 Ecuación para los plásticos de Bingham

Algunos ejemplos de sustancias que siguen un comportamiento plástico son el chocolate, la mantequilla, la mayonesa, la pasta de dientes, las emulsiones, las espumas, etc.

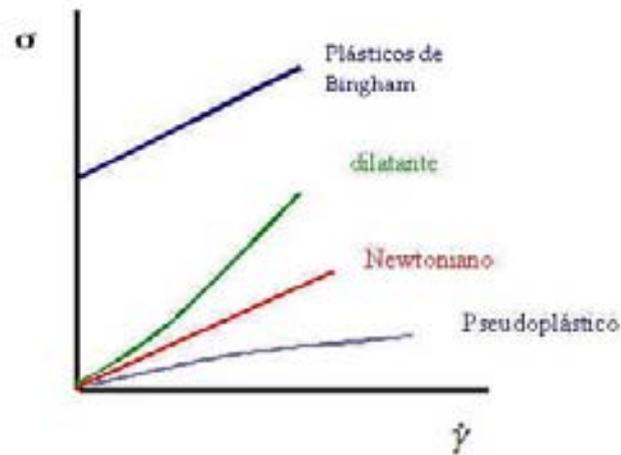


Figura 2.17 Curvas de fluidez para fluidos newtonianos y no newtonianos

2.10.4.3 Fluidos dependientes del tiempo

Fluidos tixotrópicos

En ellos la viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado. Se caracterizan por presentar un cambio de estructura interna al aplicar un esfuerzo provocando la ruptura de las largas cadenas que forman sus moléculas, estos cambios estructurales provocan que la viscosidad disminuya a medida que aumenta la velocidad de deformación y que además sea altamente influenciada por el tiempo recobrando su viscosidad inicial tras un cierto tiempo de reposo. En ellos se presenta un fenómeno de histéresis. Ejemplo de este tipo de fluidos son: las tintas de impresión, el yogurt, el nylon, algunos aceites de petróleo, etc.

Fluidos reopéticos

Su comportamiento es contrario al que siguen los fluidos tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada además de presentar una histéresis inversa.

Esta conducta se debe a que al aplicar una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares dando lugar a un aumento en la viscosidad, mientras que si se deja de aplicar dicha fuerza se produce una destrucción de los enlaces, provocando una disminución de la viscosidad. Algunos ejemplos son la arcilla bentonita y el yeso.

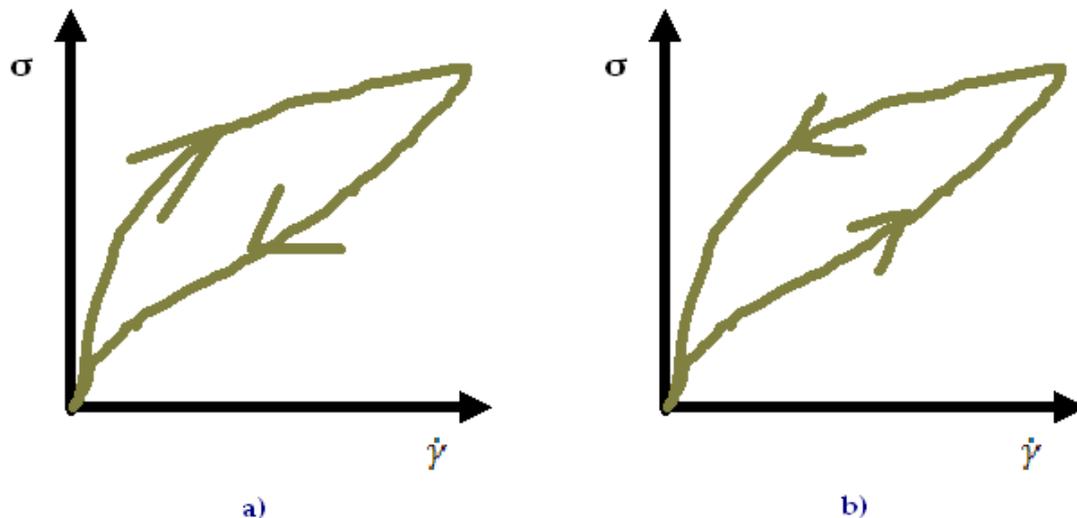


Figura 2.18 Curvas de fluidez para a) fluidos tixotrópicos; b) fluidos reopécticos

2.11 Caracterización de polímeros

La creciente producción de nuevos materiales es símbolo de la necesidad de satisfacer las nuevas y diferentes aplicaciones de ingeniería que constantemente surgen en nuestras tecnologías en evolución.^[35]

En el caso de los polímeros, su aceptación se ve asociada con la garantía de calidad basada en el conocimiento de resultados positivos de ensayos fiables y a largo plazo. Una de las asociaciones que ha desarrollado numerosos ensayos normalizados a los que deben referirse los fabricantes y usuarios de materiales poliméricos es la American Society for Testing and Materials (ASTM).

2.11.1 Ensayos destructivos y no destructivos

El ensayo de materiales puede basarse en la existencia o no existencia de cambios químicos en el material ensayado. Los ensayos no destructivos son aquellos que no dan como resultado el cambio químico de un material, entre los materiales no destructivos se encuentra la determinación de numerosas propiedades eléctricas, el análisis por espectroscopía de infrarrojo y espectrofotometría UV-visible, determinaciones sencillas del punto de fusión, determinaciones del color, la densidad y la mayoría de las determinaciones de propiedades mecánicas.^[33]

Los ensayos destructivos son aquellos en los que se produce un cambio en la estructura química de al menos una parte del material ensayado. Entre los ensayos destructivos encontramos la determinación de propiedades de inflamabilidad y los ensayos de resistencia química frente a diferentes sustancias.

2.11.2 Pruebas físicas

Comportamiento esfuerzo-deformación

Existen principalmente tres tipos de medidas para determinar esfuerzos mecánicos producidos sobre un polímero, tracción, compresión y corte.

El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young, también conocido como módulo de elasticidad o módulo de tracción. Se calcula dividiendo el esfuerzo por la deformación.

$$\text{Módulo de Young} = \frac{\text{esfuerzo (Pa)}}{\text{deformación } \left(\frac{\text{mm}}{\text{mm}}\right)}$$

Ecuación 2.12 Módulo de Young

Un valor del módulo de Young elevado nos indica que el material probado es rígido, resistente al alargamiento y estirado.

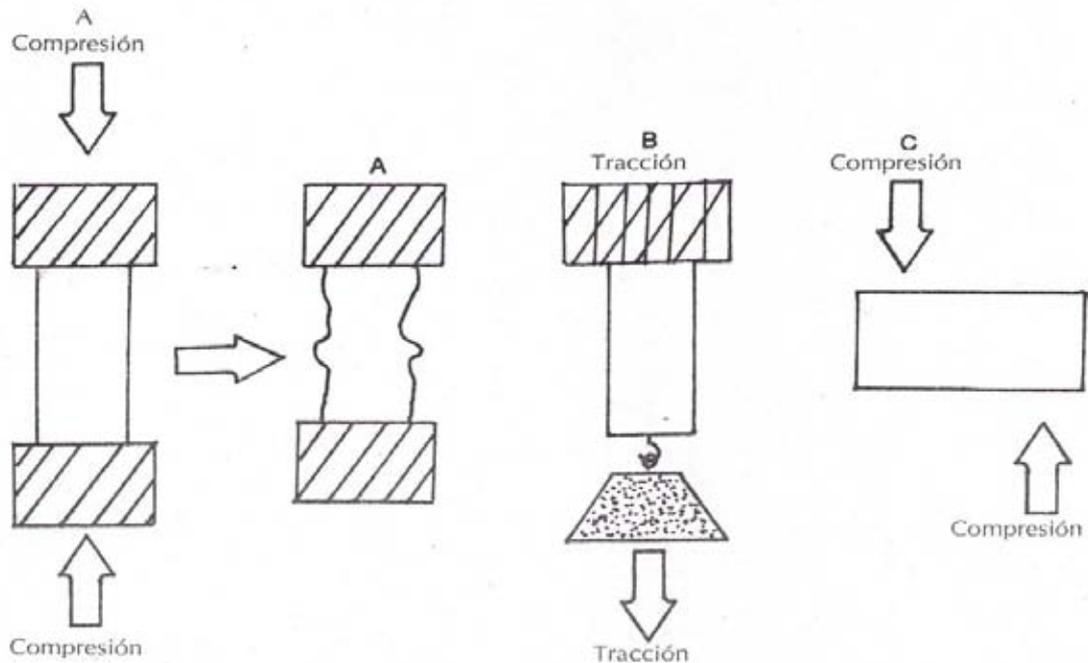


Figura 2.19 Representación de los principales tipos de ensayos de esfuerzos. A) Prueba de compresión, B) Prueba de resistencia a la tensión, C) Ensayo de cortadura.

Existe una clasificación propuesta por Carswell y Nason en donde dividen a los polímeros en cinco categorías.

Clase (a). Se tratan de los polímeros blandos y débiles que se caracterizan por presentar un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo. El valor del módulo de Poisson, es decir, la relación de contracción y alargamiento para esta clase de polímeros es 0.5, muy similar al de los líquidos.

Clase (b). Esta clase está comprendida por los polímeros duros y frágiles. Estos materiales presentan un módulo de Young alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la ruptura. El módulo de Poisson es cercano a 0.3.

Clase (c). Los polímeros blandos y tenaces son los que pertenecen a esta clasificación. Se caracterizan principalmente por poseer un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento, módulo de Poisson alrededor de 0.5-0.6 y un punto de fluencia bien definido. Después del punto de fluencia, existirá un alargamiento de estos polímeros.

Clase (d). Son los polímeros duros y resistentes. Los valores del módulo de Young de estos materiales son altos además de presentar una alta resistencia a la fluencia.

Clase (e). Polímeros duros y tenaces. Estos polímeros experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible.

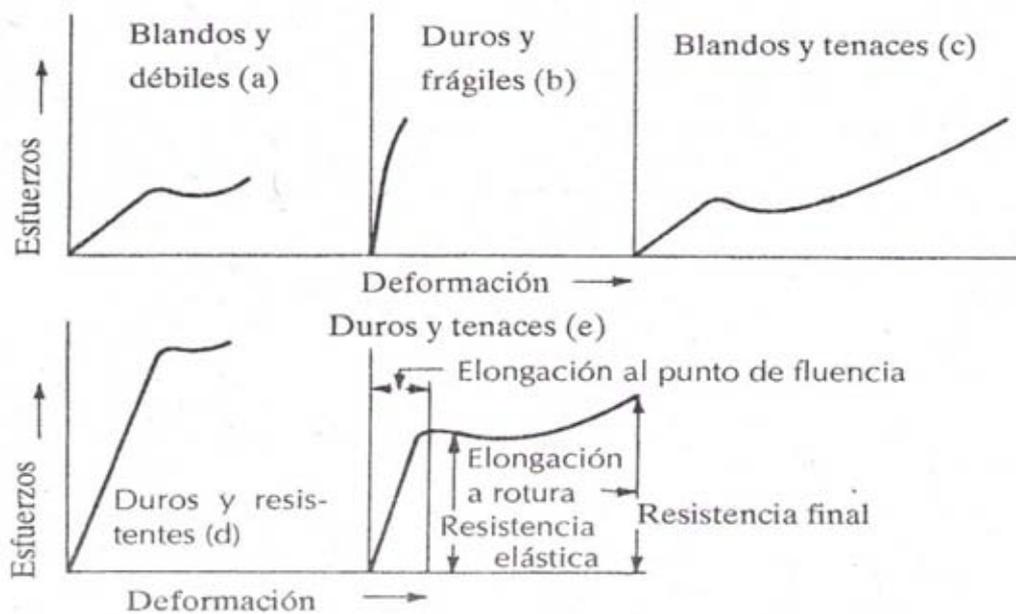


Figura 2.20 Curvas de esfuerzo-deformación típicas para los polímeros

Resistencia a la tensión

La resistencia a la tensión es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento y normalmente es evaluada aplicando un esfuerzo a una probeta en la dirección axial hasta la ruptura de acuerdo a la norma ASTM D638-72. Dichas probetas deben cumplir con las condiciones normalizadas de humedad (50%) y temperatura (23°C) antes y durante el ensayo. La resistencia a la tensión puede definirse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Resistencia a la tensión} = \frac{\text{fuerza necesaria para romper la muestra (N)}}{\text{área de la sección transversal (m}^2\text{)}}$$

Ecuación 2.13 Resistencia a la tensión

Los extremos del espécimen se fijan en las mordazas del aparato de ensayo, mientras una mordaza está fija, la otra se desplaza en incrementos determinados. Esta prueba puede efectuarse controlando la fuerza aplicada y realizando el seguimiento del cambio dimensional correspondiente, o bien, controlando el movimiento de las mordazas y medir la correspondiente fuerza.

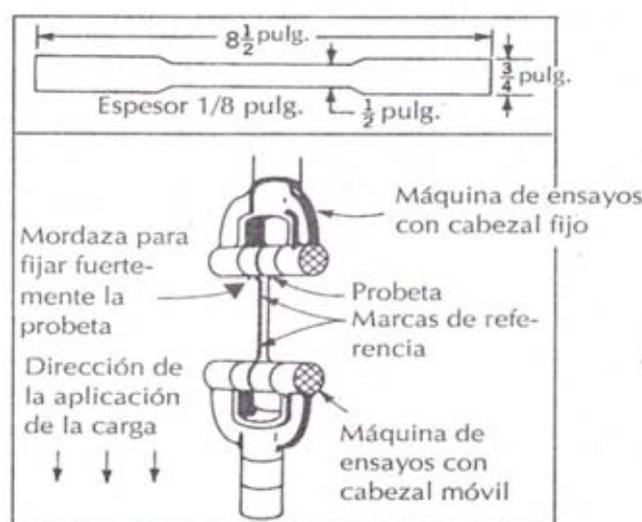


Figura 2.21 Ensayo de resistencia a la tensión y dimensiones requeridas para la probeta.

Para finalizar, se elabora el gráfico de esfuerzo(σ) vs deformación (ϵ). Mediante este ensayo pueden determinarse diferentes propiedades mecánicas como son, módulo de Young, porcentaje de elongación, tenacidad, fluencia, resistencia a la tensión máxima.

Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión o también conocida como resistencia a la ruptura transversal, es una medida de la resistencia al doblado o a la rigidez de una probeta de ensayo utilizada como viga simple de acuerdo a la norma ASTM D790.

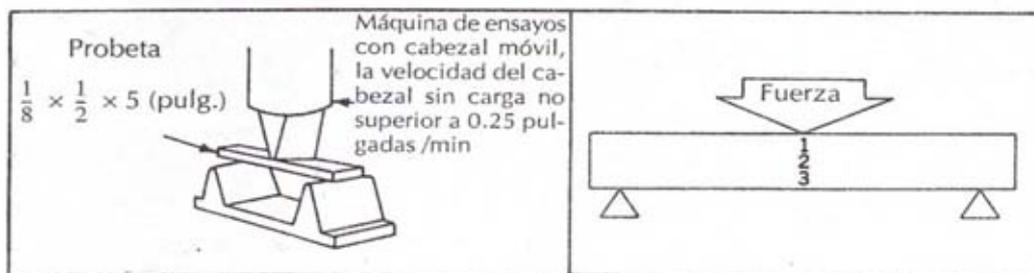


Figura 2.22 Ensayo de resistencia la flexión

La muestra es colocada siendo apoyada sobre dos soportes y se le aplica una carga en el centro de la probeta en un tiempo determinado; la carga de ruptura se denomina resistencia a la flexión.

En caso de que el material no se rompa, se utilizará el cociente de esfuerzo y deformación cuando la deformación es 5% como medida de la resistencia a la flexión.

Prueba de compresión

La resistencia a la compresión es la capacidad de un material para resistir cargas de aplastamiento, es decir, es la fuerza necesaria para aplastar una muestra.

Una consideración que simplifica este análisis es el suponer que un material se comporta de la misma manera tanto en la tensión como en la compresión, por tanto, las ecuaciones utilizadas para resistencia a la tensión también pueden aplicarse para la determinación de la resistencia a la compresión.

La probeta es colocada en un instrumento de compresión y se hace avanzar un pistón a velocidad constante. La resistencia a la compresión máxima es la carga que causa la ruptura del material dividida por la sección transversal mínima.

Resistencia al impacto Izod

La realización de este ensayo brinda una medida de la energía necesaria para romper una muestra a la cual se le hace una muesca en condiciones normalizadas.

La probeta se sujeta en la base de un aparato de ensayo de péndulo de manera que la muesca quede en la dirección del impacto. Se suelta el péndulo desde una altura determinada y se repite la operación hasta fracturar la muestra.

La fuerza necesaria para romper la muestra es calculada a partir de la altura a la cual se deja caer la muestra, el peso del péndulo y la distancia de la barra que lo sostiene.

El valor que se obtiene de esta prueba es útil cuando se comparan muestras de un mismo polímero, pero no es un índice fiable de tenacidad, resistencia al impacto o resistencia a la abrasión.

2.11.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

En el SEM, el haz de electrones realiza un barrido en la rejilla. El lente objetivo enfoca el haz en el espécimen, cuando el haz toca la muestra durante algunos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto.

El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite. El barrido puede llevarse a cabo 30 veces por segundo.

2.11.4 Espectroscopía

La espectroscopía es la rama de la física y la química que estudia la interacción entre la materia y la luz o cualquier radiación electromagnética, como las ondas de radio. Las diferentes ondas transportan diferentes cantidades de energía y conducen a diferentes tipos de interacciones. Por varias razones, la espectroscopía es una herramienta muy poderosa para detectar y analizar las moléculas. La espectroscopía:

- Es sensible y por lo general necesita mínimas cantidades de una sustancia para identificarla.

- Puede llevarse a cabo con muestras que se encuentran muy lejos, por lo que se la utiliza en astronomía.
- Es un método de análisis esencialmente no destructivo.
- Puede proporcionar información espacial y temporal detallada.

Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Esta técnica implica la observación directa de la absorción de la energía de radiación en intervalo de 2 a 50 μm dentro del espectro electromagnético y la observación indirecta de las transiciones vibracionales.^[36]

El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Debido a que los átomos vibrantes están enlazados por enlaces químicos es frecuente referirse a las vibraciones como deformaciones del enlace, la deformación y la torsión son las deformaciones más simples que un enlace puede tener. Cada absorción corresponde a un tipo específico de deformación del enlace.^[8]

Para una deformación del enlace particular provocada por la radiación infrarroja, la absorción ocurrirá cuando la frecuencia (ν) de la radiación está definida por:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

Ecuación 2.14 Ecuación de Planck

Donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles de energía vibracionales inferior y superior para la deformación particular del enlace, y h es la constante de Planck.

La aplicación más simple de la espectroscopía de IR es la identificación de la mayoría de los monómeros y polímeros. Otra aplicación es la medida del grado de ramificación y para la determinación de las composiciones medias en copolímeros.

2.11.5 Pruebas térmicas

2.11.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura dentro de una atmósfera controlada. Al término del ensayo puede resultar una pérdida en la cantidad de masa dicha medición es útil para determinar la estabilidad de un compuesto en cierto intervalo de temperatura.

En esta técnica se utiliza una balanza muy sensible para realizar un seguimiento de la variación del peso en función del tiempo y de la temperatura.

Al realizar una variación de temperatura no siempre resultará en un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización.

Dentro de las aplicaciones del TGA se encuentran^[33]:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de la pureza de una muestra.

- Estudios composicionales.
- Determinación de la retención de disolvente.
- Estudios cinéticos.
- Determinación del calor de reacción.

2.11.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica que es utilizada para el análisis de las transiciones térmicas de un polímero, dichos cambios ocurren cuando un polímero es calentado brindando información acerca de los cambios energéticos y el calor involucrado en el proceso.

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento.

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico del DSC es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El hecho de que el flujo de calor hacia la muestra sea menor o mayor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o

eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

Entre las aplicaciones de la DSC se encuentran:

- Estudio de transiciones de primer orden: fusión, cristalización, solidificación, etc.
- Estudios de polimorfismos.
- Identificación polímeros.
- Determinación de las transiciones vítreas, grado de cristalinidad, curado.
- Determinación de la pureza.
- Determinaciones de capacidad calorífica.
- Estudios cinéticos.

Entre las ventajas de emplear DSC en relación a la utilización de un buen calorímetro adiabático están: la velocidad del ensayo, su bajo costo y la capacidad para utilizar muestras pequeñas.

2.12 Ultrasonido

Se puede definir al ultrasonido como un sonido cuya frecuencia está más allá de la frecuencia que puede detectar el oído humano (alrededor de 16 kHz). Se pueden diferenciar dos distintos intervalos de ultrasonido con base en su utilidad dentro de la química:

- **De diagnóstico(1-10 MHz).**- Se utiliza para realizar mediciones físicas.
- **De poder (20-100 kHz).**- Es útil para influenciar reactividad química.

El ultrasonido puede tener diferentes usos industriales según el campo de empleo, a continuación se muestran algunos ejemplos:

Campo	Aplicación
Biología, Bioquímica	Homogenización y destrucción celular; el ultrasonido de poder es usado para romper paredes celulares.
Ortodoncia	Limpieza y perforación de los dientes.
Ingeniería	El ultrasonido ha sido utilizado para auxiliar la perforación, el molido y el cortado. Es particularmente útil para el procesamiento de materiales de gran resistencia (vidrios y cerámicas) así como para soldarlos. El ultrasonido de alta frecuencia (MHz) es usado como una prueba no destructiva de materiales y detección de defectos.
Industrial	Los pigmentos y sólidos pueden ser fácilmente dispersados en pinturas, tintas y resinas. Los artículos de ingeniería son también limpiados y desengrasados por inmersión en baños ultrasónicos.
Medicina	La proyección de imagen ultrasónica (2-10 MHz) es usado. Particularmente en obstetricia, para conservar fetos y como guía en instrumentos de cirugías subcutáneas. En fisioterapia para las frecuencias más bajas (20-50 kHz) son utilizadas en el tratamiento de lesiones musculares.
Plásticos y polímeros	El soldado de termoplásticos es eficientemente alcanzado utilizando ultrasonido de poder. La iniciación de la polimerización y degradación de polímeros también son afectadas

Tabla 2.13 Aplicaciones industriales de ultrasonido.^[50]

Ultrasonido de diagnóstico

El ultrasonido de diagnóstico puede ser utilizado para el análisis químico, particularmente para la detección remota en sistemas fluidos.

La frecuencia de ultrasonido es fijada por el tipo de transductor utilizado. La distancia viajada por el pulso de sonido es fijada por la localización del transductor y del receptor. La velocidad del sonido es dependiente del medio a través del cual viaja.

Ultrasonido de poder

El ultrasonido de poder influye en la reactividad química a través de un efecto conocido como **cavitación**.

La cavitación es un efecto hidrodinámico que se produce cuando el agua o cualquier otro fluido pasa a gran velocidad por una arista afilada produciendo una descompresión del fluido.

Puede ocurrir que se alcance la presión de vapor del líquido de tal forma que las moléculas que lo componen cambian inmediatamente a estado de vapor, formándose pequeñas burbujas o más correctamente llamadas cavidades. Las burbujas formadas viajan a zonas de mayor presión e implotan (el vapor regresa al estado líquido de manera súbita, “aplastándose” bruscamente las burbujas) produciendo una estela de gas y un rápido desgaste de la superficie que origina este fenómeno.

¿Cómo puede el sonido producir cavitación?

El sonido es transmitido a través de un fluido como una onda que consiste en ciclos de compresión y rarefacción. Durante la rarefacción, la presión negativa desarrollada por el ultrasonido de poder es lo suficientemente fuerte para superar las fuerzas intermoleculares dentro del fluido rasgándolo formándose así el mismo tipo de burbujas de cavitación que un propulsor.

Para la cavitación ultrasónica, sin embargo, el exitoso ciclo de compresión puede causar que las microburbujas colapsen casi instantáneamente con la liberación de grandes cantidades de energía. Se ha estimado que se generan temperaturas de 5000 K y presiones mayores a 1000 atmósferas son generadas por el colapso.

A condiciones extremas se produce fisión de enlaces para vapores en la burbuja o para moléculas sujetas a la onda expansiva del colapso.

Reacciones homogéneas

La onda expansiva asociada con el colapso es suficientemente energética para causar degradación en materiales poliméricos disueltos en un medio.

Los efectos cavitacionales que son la base de la acción sonoquímica son también la razón para el uso extremadamente efectivo del ultrasonido para desgasificar líquidos.

La razón del por qué la sonicación es efectiva para la desgasificación es que ningún gas o burbujas de gas disueltos en el medio actúan como núcleo para la formación de burbujas de cavitación.

Tales burbujas no colapsan fácilmente en el ciclo de compresión de la onda gracias al hecho de que contienen gas y continúan creciendo fomentando ciclos de rarefacción, llenándose con más gas y eventualmente flotando hacia la superficie.

En la interfase sólido-líquido

Existen dos tipos de reacciones de participación de sólidos en líquidos. Uno en que el sólido es un reactivo que es consumido en el proceso y otro en el que actúa como catalizador.

En ninguna sonoquímica en la cual participe un sólido pulverizado el efecto más inmediato es la rápida reducción en el tamaño de partícula. Esto es gracias al colapso cavitacional sobre o cerca de la superficie el cual sirve para

romper el material. Al disminuir el tamaño de partícula se presenta una mayor área de superficie con el líquido.

En la interfase líquido-líquido

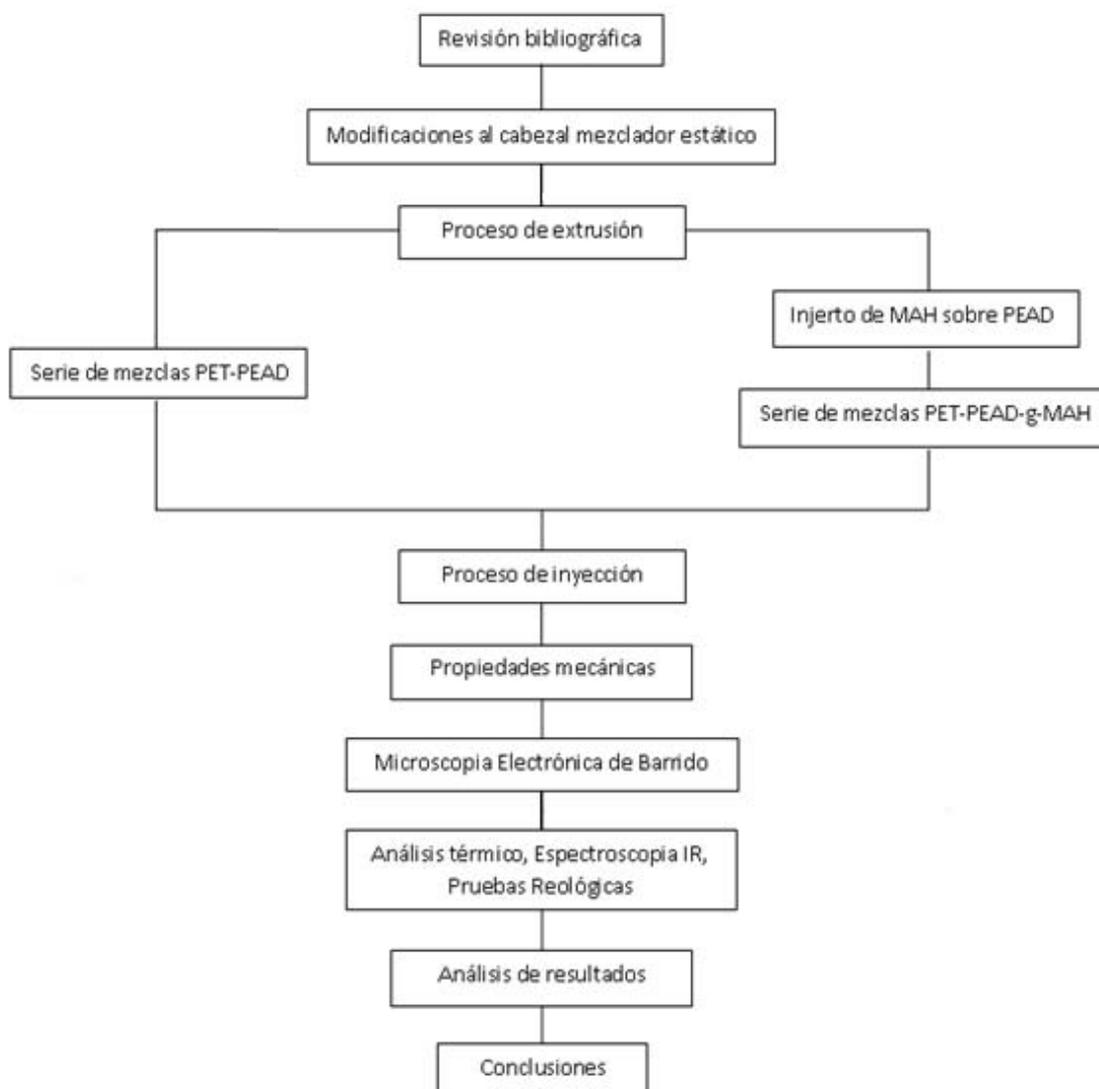
La sonicación provee una rápida y eficiente emulsificación de líquidos inmiscibles produciendo una larga área de contacto de superficie entre los líquidos. Estos puntos son el camino hacia un mayor interés en el uso del ultrasonido para reducir e incluso eliminar el uso de catalizadores de transferencia de fase.

Algunos tipos de condiciones mejoradas con ultrasonido son:

- Aceleración en solvólisis.
- Reducción del tamaño de partícula y limpieza continua de la superficie.
- Evitar condiciones forzantes.
- Simplificación del procedimiento.
- Evitar el uso de catalizadores de transferencia de fase.
- Cambiar el camino de reacción.

Desarrollo Experimental

Diagrama del desarrollo experimental efectuado por etapas:



3.1 Materia prima y reactivos químicos

Polímeros componentes de la mezcla:

- Politereftalato de etileno (PET) Voridian

Polímero adquirido a la compañía Eastman en forma de gránulos con las siguientes propiedades según ficha técnica:

PET Voridian CB-12

Usos: Se utiliza en la fabricación de envases y garrafones de 20 L. Así como para la extrusión de láminas para termoformado y película.

Propiedad	Método de prueba según ASTM	Valor típico	Unidades
Viscosidad intrínseca	EMN-A-AC-G-V-1	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 3.1 Ficha técnica PET Voridian

Es un polímero de condensación producido por un proceso continuo de polimerización en fase fundida seguido por un proceso de polimerización en estado sólido.

- Polietileno de alta densidad (PEAD)

Presentación en forma de gránulos, adquirido a PEMEX con las siguientes propiedades según ficha técnica:

PEAD PADMEX 56035

Usos: Botellas para conservar productos químicos y de limpieza de hasta 4 lts.

Tubería para drenaje y ductos no presurizados

Propiedad	Método de prueba según ASTM	Valor típico	Unidades
Índice de fluidez	D 1238	0.35	g/10 min
Densidad	D 1505	0.956	g/cm ³
Resistencia máxima a la tensión	D 638	27	MPa
Desplazamiento máximo	D638	>500	%
Impacto Izod (con muesca)	D 256	125	J/m
Módulo de Young	D 790	760	MPa
Módulo de flexión	D 790	1500	MPa
Dureza Shore	D 1706	62	Tipo D
Temperatura de Reblandecimiento (Vicat)	D 1525	125	°C
Temperatura de Fusión	E 794	130	°C

Tabla 3.2 Ficha técnica PEAD PADMEX 56035

Se trata de un copolímero de grado soplado bimodal. El cual posee una distribución de peso molecular ancha. Entre las propiedades que presenta están una excelente rigidez, buena procesabilidad y una alta resistencia al

impacto; además de una gran resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR). Dentro de su formulación están presentes un aditivo antioxidante y un lubricante.

- Anhídrido maléico (MAH) con 95% de pureza adquirido a Aldrich, con peso molecular de 98.06 g/mol.
- Compatibilizante comercial Lotader AX 8840 adquirido a ATOFINA en forma de gránulos transparentes.

Lotader AX 8840

Copolímero al azar de etileno (E) y glicidil metacrilato (GMA), contiene 8% en peso de GMA, presenta un índice de fluidez de 5 g/10mm y punto de fusión alrededor de 109°C.^[4]

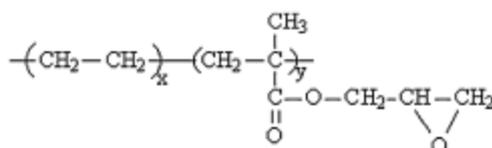


Figura 3.1 Estructura del Lotader AX8840

- Arcilla bentonita sódica con capacidad de intercambio iónico (C.I.I) de 55 meq/mol.

3.2 Equipo

- Extrusor Haake Rheocord Rheometer con monohusillo con diámetro de tornillo de 30 mm, potencia de motor de 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.

- Generador de ultrasonido marca TECSON de máxima potencia de salida de 1200 W y emisión de frecuencia fija de 28⁺. 2 kHz.
- Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio, con 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 20mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
- Máquina granuladora.
- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact con un diámetro e husillo de 25mm y una relación L/D = 20.
- Deshumificador marca Pagani Lessona latinoamericana provisto de malla molecular Mod. DHF-25.
- Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125.
- Equipo de calorimetría diferencial de barrido marca Dupon Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.
- Microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-70, con un equipo de analizador de imágenes Quantiment 500 de Leica.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR1000-N marca TA Instruments, con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y con abertura entre platos de 0.75 mm.

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Modificaciones al cabezal mezclador

Con la intención de obtener un mejor mezclado se utilizó un cabezal mezclador estático colocado al final de la zona de dosificación y antes del dado. Dicho cabezal está formado por un cono interno que es cubierto por un cilindro horadado cuya disminución de diámetro interno forma un ángulo idéntico al que se forma por la disminución del diámetro del cono.



Figura 3.2 Vista de las dos partes que conforman el cabezal mezclador estático

Ambas partes se enroscan para unirse, al ser introducido el cono interno se forman 6 zonas sucesivas de compresión-expansión del flujo lo cual permite una mejor dispersión de los polímeros.

Las modificaciones que se realizaron al cabezal fueron con la finalidad de incorporar un sistema de ultrasonido el cual permitiera disminuir el tamaño de partícula de la fase dispersa, logrando así una mejor distribución en la matriz y un fortalecimiento en la interacción interfacial.

El sistema para la aplicación de ultrasonido está compuesto por 4 transductores que contienen el 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 y de frecuencia 28⁺. 2 kHz.

Debido a que el cabezal trabaja a temperaturas altas, fue necesario que los transductores no estuvieran en contacto directo con el cabezal para evitar dañar el piezoeléctrico, entonces se decidió que estuvieran unidos al cabezal por pilares (los pilares deben ir atornillados al cabezal) en forma cónica cuyas dimensiones fueron: 10 cm de largo, 1 pulgada de diámetro en el extremo que será atornillado al cabezal (este diámetro deberá ser uniforme a lo largo de 3 cm) y 6 cm de diámetro en la cara unida al transductor.



Figura 3.3 Pilar de unión entre los transductores y el cabezal mezclador

A estos pilares se les incorporó un sistema de enfriamiento rodeándolos en un tramo utilizando tubo de cobre por el cual pasa un flujo de agua fría.

La unión del transductor al pilar se realizó utilizando una resina epóxica proporcionada por el proveedor de los transductores y cuyo *curado* se realizó por temperatura.



Figura 3.4 Transductor unido a pilar de acero inoxidable

Ya unidos los transductores a los pilares, se ensamblaron al cabezal mezclador y se conectaron en paralelo entre sí, una vez conectados, las dos terminales resultantes se conectaron al generador de ultrasonido.

Por último, las terminales de los serpentines de cobre que forman el sistema de enfriamiento son unidas mediante mangueras.



Figura 3.5 Vista final del cabezal mezclador estático modificado con la introducción de un sistema de aplicación de ultrasonido

3.3.2 Procesamiento del PET

Antes de proceder a la formación de las mezclas se determinaron los parámetros de procesamiento para la óptima manipulación del PET en el extrusor monohusillo. Dichos parámetros fueron el perfil de temperaturas y la velocidad de giro del husillo (RPM's).

- Para poder procesar el PET fue necesario que estuviera libre de humedad por lo que fue secado en un deshumificador donde un flujo de aire caliente es administrado durante cierto tiempo. La temperatura seleccionada fue de 120 °C por un periodo de 12 horas.
- El PET seco fue introducido al extrusor a través de la tolva de alimentación. Se variaron las temperaturas de las diferentes zonas del extrusor y también la velocidad de giro del husillo hasta lograr que el polímero fundido presentara la transparencia, cantidad de flujo y viscosidad que permitieran llevar a cabo un buen procesamiento.
- 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 que se enrolló para su posterior trituración por medio de un molino de cuchillas.

El perfil de temperaturas seleccionado fue el siguiente:

zona de alimentación = 240°C; zona de compresión = 25 °C; zona de dosificación = 260°C; dado = 250°C.

La velocidad de giro del husillo seleccionada fue de 30 RPM.

3.3.3 Preparación de mezclas PET-PEAD

Una vez definidos los parámetros de procesamiento del PET, se procedió a la preparación de una serie de mezclas de PET y PEAD vírgenes como componentes principales.

- Para estudiar el efecto del ultrasonido sobre la compatibilidad y las propiedades mecánicas de esta mezcla, se prepararon las formulaciones variando la cantidad de PEAD agregado en presencia y en ausencia de ultrasonido durante el proceso de extrusión.
- El hilo de la mezcla formado, se hizo pasar por el baño de agua y posteriormente fue introducido en una máquina peletizadora que lo cortó en pequeños trozos, dando lugar así a un proceso continuo.

3.3.4 Proceso de inyección

Los gránulos obtenidos del procesamiento de las diferentes mezclas se sometieron al proceso de moldeo por inyección con el fin de producir las probetas normalizadas para el ensayo de resistencia al impacto, tensión y retardancia a la flama.

- Primeramente se introducen los parámetros de inyección en el tablero de la inyectora, estos parámetros fueron seleccionados tomando como referencia las temperaturas, velocidades y tiempos a los cuales la inyección del PET virgen es ideal.

A continuación se muestran las condiciones a las cuáles se realizó la inyección de las muestras:

Parámetro de inyección	Valor
Zona de alimentación	235°C
Zona de compresión	250°C
Zona de dosificación	250°C
Zona final	245 C
Tiempo de inyección	0.02 s
Presión de inyección	14993 psi
Velocidad de inyección	30 cm ³ /s
Tiempo de enfriamiento	50 s
Revoluciones del husillo por minuto	60

Tabla 3.3 Condiciones de inyección para la formación de probetas de ensayo.

- Una vez alcanzadas las temperaturas programadas se agregan las muestras producidas (previamente secas) en la tolva de alimentación de la inyectora y posteriormente se inicia el ciclo de inyección activando la máquina.
- Al girar el husillo la mezcla fundida va siendo inyectada dentro de un molde con temperatura controlada a 7°C, esto provoca que el enfriamiento de la muestra sea rápido y no da tiempo a que cristalice la probeta.
- En cuanto el molde se llena, el husillo deja de girar y en el momento en que se cumple el tiempo de enfriamiento programado las dos partes del molde se separan expulsando la probeta.
- Las probetas formadas son cortadas y separadas de acuerdo al tipo de ensayo en el cual vayan a ser utilizadas.

3.3.5 Pruebas mecánicas

Las probetas destinadas para el análisis de resistencia a la tensión fueron llevadas al laboratorio de pruebas mecánicas donde se realizó la evaluación de sus propiedades mecánicas según la norma ASTM-D638.

Las dimensiones de la probeta estandarizada son:

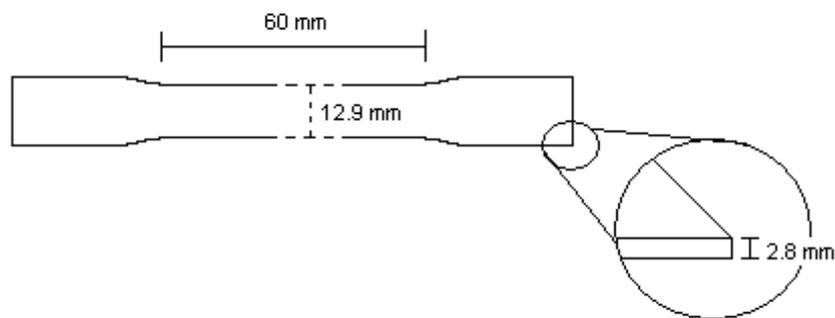


Figura 3.6 Dimensiones de la probeta del ensayo de resistencia a la tensión.

- La prueba debe llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del $50 \pm 5\%$.
- El ensayo se realizó a una velocidad de 50 mm/min. Para cada mezcla formada fue necesario analizar 5 probetas para así obtener un valor promedio que sea representativo de la muestra estudiada.



Figura 3.7 Ensayo de resistencia a la tensión

Prueba de impacto Izod

Para la realización de esta prueba fue necesario preparar las probetas a partir de las formadas por inyección, las características que debe presentar la probeta según la norma ASTM 256-97 para probetas tipo A se muestran a continuación:

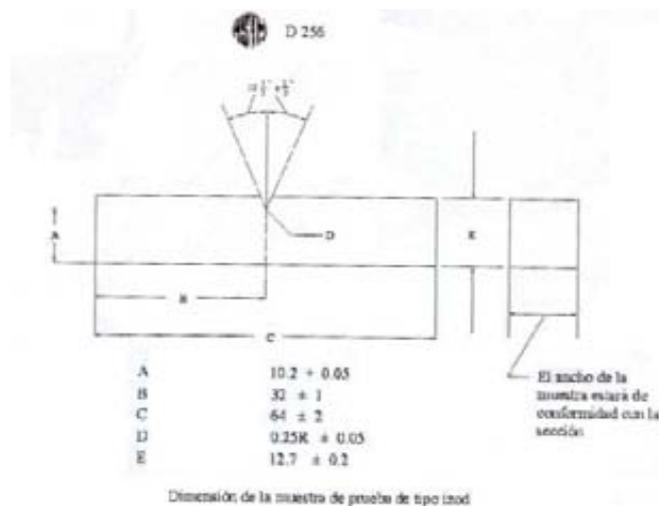


Figura 3.8 Dimensiones de la probeta para el ensayo de resistencia al impacto según ASTM 256-97

- Las probetas fabricadas por inyección se cortan a la mitad y a cada parte se le hace una muesca en la parte central.
- Ya preparadas las probetas se llevan a una máquina de impacto tipo péndulo para realizar el ensayo.
- Se eleva el martillo 120° con respecto a la vertical, se suelta y se anota el ángulo resultante. Este ángulo es considerado como ángulo de inercia.
- Para calcular la energía necesaria para fracturar una muestra primero se eleva el martillo y se suelta para impactar la probeta, la energía potencial que el martillo adquiere antes de soltarse se convierte en energía cinética al momento de ser soltado, dicha energía se disipa al hacer contacto con la probeta, por tanto, el ángulo resultante que alcanza el martillo después del impacto es debido a la energía cinética residual. La diferencia entre los ángulos de inercia y resultante es un parámetro que nos permite calcular la energía que absorbe la probeta para poder ser fragmentada. La ecuación que nos permite obtener dicho valor se presenta a continuación:

Resistencia al impacto

$$= \frac{\text{longitud de la barra} * \text{peso del martillo} * \text{gravedad} * \left(\cos\left(\frac{\Theta \text{ de inercia} * 3.1416}{180}\right) - \cos\left(\frac{\Theta \text{ resultante} * 3.1416}{180}\right) \right)}{\text{espesor de la muestra}}$$

Ecuación 3.1 Resistencia al impacto

- Al igual que en el ensayo de resistencia a la tensión, es necesario analizar 5 probetas por muestra.

3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para observar la morfología que presentan las muestras se utilizó microscopía electrónica de barrido.

- 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.
- El principio básico de SEM es crear la imagen de una muestra por medio del barrido de ésta utilizando un haz de electrones. Una mezcla polimérica por ser un material no conductor es necesario realizarle un recubrimiento con oro para poder obtener una imagen.
- Las muestras son observadas a 10Kx, 5Kx, 2.5Kx y en algunos casos a 1Kx.

3.3.7 Injerto de anhídrido maléico (MAH) sobre PEAD

Con el fin de mejorar la compatibilidad de la mezcla PET-PEAD, se funcionalizó el PEAD por medio de un injerto de MAH. Para llevar a cabo dicha reacción se empleó un extrusor doble husillo y como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo.

Las temperaturas seleccionadas para realizar el injerto fueron: Zona de alimentación =

160°C; Zona de compresión = 190°C; Zona de dosificación = 200°C; dado = 210°C

La velocidad de giro de los husillos fue de 50 rpm. La alimentación del material fue realizada por un dosificador a una velocidad de 50 rpm

- Se disuelven 1.5 gramos de MAH y 0.1 gramos de BPO por cada 100 g de PEAD en la mínima cantidad necesaria de acetona anhidra.
- Esta disolución se mezcla perfectamente con el PEAD y se deja evaporar la acetona para que el MAH quede adherido a los gránulos del polímero.
- Se alimenta la mezcla en el extrusor por medio del dosificador. El polímero fundido saliente se hace pasar por un baño de agua para solidificarlo y después introducir el hilo formado en la máquina granuladora.

3.3.8 Formación de mezclas de PET-(PEAD-g-MAH)

Para la formación de estas mezclas se utilizaron los mismos parámetros de procesamiento y concentraciones que para las mezclas de PET-PEAD y se les determinaron sus propiedades mecánicas y su morfología.

Adición de otros componentes con el fin de aumentar la compatibilidad

- Una vez encontradas las mezclas que presentaron mejores propiedades mecánicas, se estudió el efecto de la adición de un compatibilizante comercial (Lotader AX8840). Adicionalmente se estudió el efecto que tiene el orden de adición de reactivos en la formación de estas mezclas.

- Se determinó el efecto de la utilización del cabezal mezclador estático sobre los compuestos. Para ello se procesaron las mezclas seleccionadas sin colocar el cabezal.
- Por otra parte se estudió el efecto sobre las mezclas de la adición de arcilla bentonita químicamente modificada con L-lisina, así como el efecto de ultrasonido sobre la dispersión y exfoliación de las láminas de arcilla.
- Analizando todos los resultados, se seleccionaron las condiciones de procesamiento en las cuales se mejoran las propiedades mecánicas y bajo esos mismos criterios se procesaron mezclas utilizando PET reciclado.

3.3.9 Caracterización

A la mezcla cuyas propiedades mecánicas fueron superiores, adicionalmente de la determinación de su morfología por SEM y de las pruebas de resistencia a la tensión e impacto:

- Se le caracterizó por DSC y espectroscopía de infrarrojo IR.
- Se le evaluaron sus propiedades reológicas a 270°C.

Resultados y discusión

Mezclas PET-PEAD

Para poder estudiar el efecto que tiene la funcionalización del PEAD en las propiedades mecánicas y en la compatibilidad de la mezcla PET-PEAD fue necesario estudiar primero la mezcla utilizando PEAD sin funcionalizar.

Inicialmente se realizaron una serie de mezclas con el fin de analizar el efecto de introducir ultrasonido durante el procesamiento. Dichas mezclas fueron formadas en el extrusor monohusillo utilizando cabezal mezclador. En la tabla siguiente se muestran las composiciones de las mezclas y se indica si fue aplicado ultrasonido.

PET/PEAD	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)	Aplicación de ultrasonido
PET	52.8	30.2	1045	61.0	246	53.1	-
PET	52.1	35.0	1025	99.0	396	49.4	Si
PET + 5 phr PEAD	49.9	28.6	979	30.1	132	25.5	-
PET + 5 phr PEAD	49.8	35.0	1014	24.7	102	24.3	Si
PET + 10 phr PEAD	46.9	46.9	996	2.6	9	23.1	-
PET + 10 phr PEAD	39.8	39.8	1077	1.0	5	30.2	Si
PET + 15 phr PEAD	44.8	44.8	985	1.8	7	48.8	-
PET + 15 phr PEAD	45.9	45.9	991	2.2	8	64.2	Si
PET + 20 phr PEAD	43.3	43.3	999	1.5	6	32.1	-
PET + 20 phr PEAD	43.4	43.4	941	1.8	7	52.5	Si

Tabla 4.1 Resultados de pruebas mecánicas para mezclas PET-PEAD procesadas en presencia y en ausencia de ultrasonido

La adición de PEAD a partir de 10 phr provoca que el procesamiento no sea bueno, el material es muy quebradizo y no es posible tirar de él. Por eso fue necesario coleccionar el material y después cortarlo en un molino de cuchillas.

Analizando la Tabla 4.1, se puede observar que la única diferencia apreciable sobre las propiedades mecánicas, debida a la presencia de ultrasonido durante el procesamiento, es que a partir de 10 phr de PEAD se presenta un pequeño aumento en el valor de resistencia al impacto cuando se utiliza ultrasonido. El aumento en dichas propiedades se atribuye a que las oscilaciones ultrasónicas disminuyen el tamaño de partícula de la fase dispersa aumentando así la superficie de contacto entre las fases favoreciéndose la compatibilidad. Además al formarse partículas de menor tamaño, éstas pueden acomodarse entre las cadenas lineales del PET actuando como agentes deslizantes.

Sin embargo, las demás propiedades que presentan las mezclas que fueron procesadas en presencia de ultrasonido no varían mucho con respecto a las propiedades de las muestras sin ultrasonido. Por esta razón se decidió no seguir utilizando el ultrasonido en la búsqueda de mejorar la compatibilidad de la mezcla PET-PEAD.

Se prosiguió con la formación de mezclas a diferentes concentraciones. A continuación se muestran los resultados de las propiedades mecánicas que presentaron.

PET-PEAD	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)
100-0	52.8	30.2	1045	61.0	246	53.1
PET + 10 phr PEAD	46.9	46.9	996	2.6	9	23.1
PET + 20 phr PEAD	43.3	43.3	999	1.5	6	32.1
70-30	30.1	30.1	938	0.7	4	10.9
60-40	27.7	27.7	893	0.6	4	12.6
50-50	29.0	29.0	861	0.8	5	27.3
40-60	28.1	28.1	806	1.0	6	45.8
30-70	28.4	28.4	772	1.6	8	50.0
20-80	26.0	26.0	727	6.1	33	52.5
10-90	23.5	15.4	691	29.7	187	51.3
0-100	22.2	15.4	674	42.6	275	90.3

Tabla 4.2 Resultados de los ensayos de resistencia a tensión e impacto de la serie de mezclas PET-PEAD.

En la Tabla 4.2 se observa que existe una disminución en la resistencia a la tensión y la resistencia en la última carga conforme aumenta la concentración de polietileno en la mezcla. El módulo disminuye a medida que aumenta la concentración de polietileno, este es un resultado esperado debido a que el módulo del polietileno es menor que el del PET.

Con la presencia de únicamente 10 phr de polietileno en la mezcla, la tenacidad y la elongación en el punto de ruptura disminuyen drásticamente con respecto al PET virgen, estas propiedades se mantienen pobres a concentraciones mayores de polietileno, sin embargo, a partir de la mezcla de composición 20-80 los valores de dichas propiedades aumentarán. Puede entenderse que las propiedades del PET se abaten desde una concentración de 10 phr de PEAD debido a que la densidad del PET es superior a la del PEAD, por tanto las esferas inmiscibles de éste último ocupan un gran volumen, esto provoca que una gran cantidad de líneas de tensión que se

forman en el material cuando es sometido a un esfuerzo axial convergen en un sólo punto, sobre el cual se concentran los esfuerzos, lo que provoca un aumento en la tensión dando como resultado que el material termine por ceder a la ruptura al aplicar un esfuerzo pequeño. (Ver Figura 4.1)

Por el contrario, cuando el PEAD es la matriz, las esferas formadas por el PET son más pequeñas y por tanto una menor cantidad de líneas de tensión convergen, en estos puntos la tensión no es tan grande y el material admite un esfuerzo mayor.

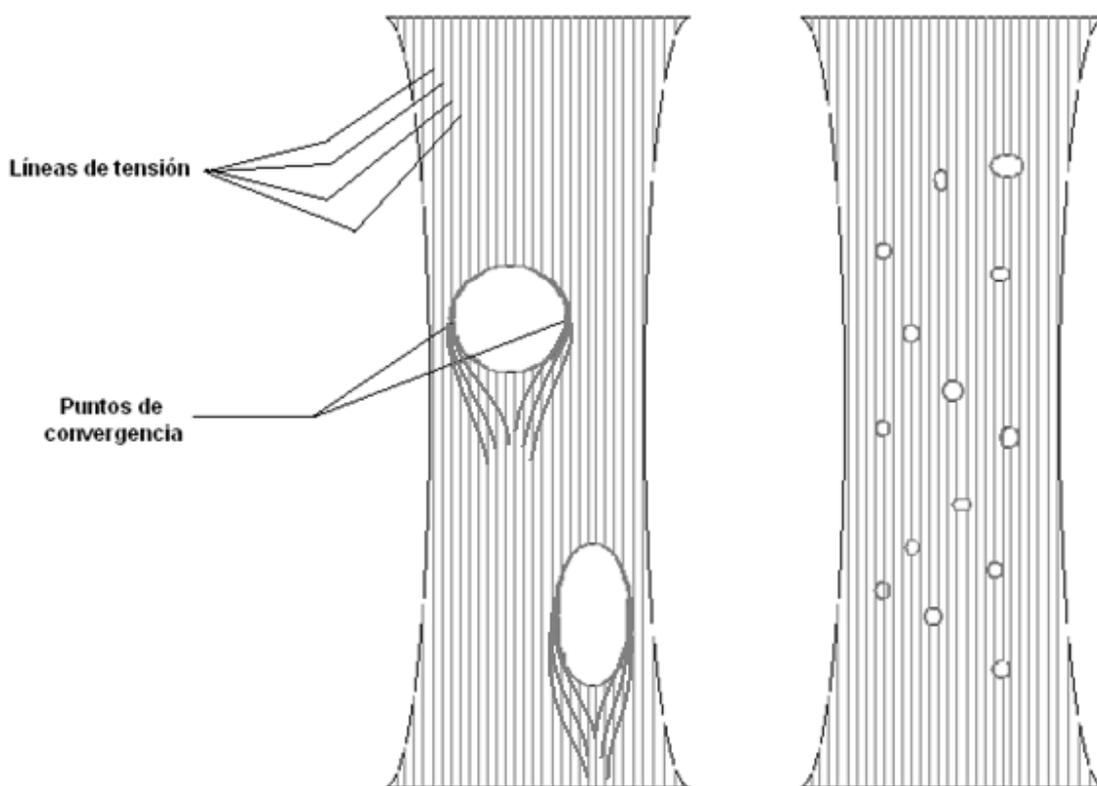


Figura 4.1 Representación del efecto del tamaño de la fase dispersa sobre la ruptura de un material

La resistencia al impacto del PET disminuye al aumentar la concentración de polietileno hasta 60-40, sin embargo, a partir de la mezcla 50-50 se observa un incremento de esta propiedad a medida que la cantidad de PEAD es mayor, dicho aumento se puede atribuir a que en esa proporción la matriz polimérica ya estará conformada por PEAD cuya resistencia al impacto es mayor.

Injerto de Anhídrido maléico

Para investigar de manera cualitativa si se llevó a cabo el injerto de MAH, se realizó el análisis de las muestras de PEAD y PEAD-g-MAH por espectroscopía de IR.

Comparando los espectros de IR (Ver Figura 4.2), se puede observar que no existe gran diferencia entre las bandas características del PEAD y del PEAD-g-MAH. En ambos espectros se observan las bandas debidas a metilenos por debajo de 3000 cm^{-1} y las bandas debidas a metilos alrededor de 1380 y en 1260 cm^{-1} .

Dentro del espectro del PEAD-g-MAH no se observan las señales características esperadas para carbonilos de anhídridos en 1760 y 1820 cm^{-1} , sin embargo entre 1500 y 1800 cm^{-1} empieza a notarse la aparición de algunas señales de baja intensidad. Estas señales pueden ser causadas por la presencia de MAH pero como la cantidad presente es muy pequeña no alcanza a ser completamente detectada por el equipo. La sensibilidad del equipo de infrarrojo depende en gran medida de la preparación de la muestra, en el caso de muestras en película es necesario una mayor cantidad de compuesto, en comparación de otros métodos de preparación de muestras, para que éste llegue a ser detectado por el equipo.

Se puede notar en el espectro que alrededor de 3353 cm^{-1} aparece una señal ancha de baja intensidad que puede atribuirse a la presencia de un enlace oxígeno-hidrógeno, el cual pudo haberse formado gracias a que cierta cantidad del anhídrido injertado se hidrolizó formando ácido fumárico.

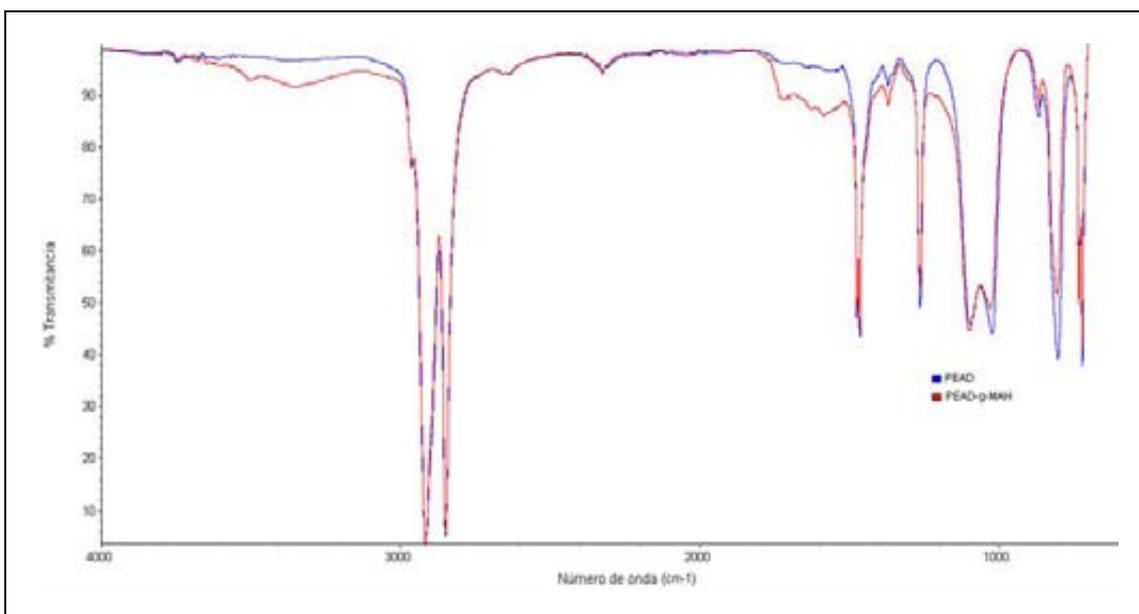


Figura 4.2 Comparativo entre los espectros IR de PEAD y PEAD-g-MAH.

Para determinar la cantidad de MAH injertado en el PEAD se utilizó análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución, para ello primero se realizó el TGA del PEAD virgen y se comparó posteriormente con el TGA del PEAD funcionalizado.

La cantidad de MAH que se logró injertar se determina por la diferencia de masa presentada por ambas muestras a 160°C, ya que a esta temperatura se asegura la degradación del MAH que no haya reaccionado.^[48]

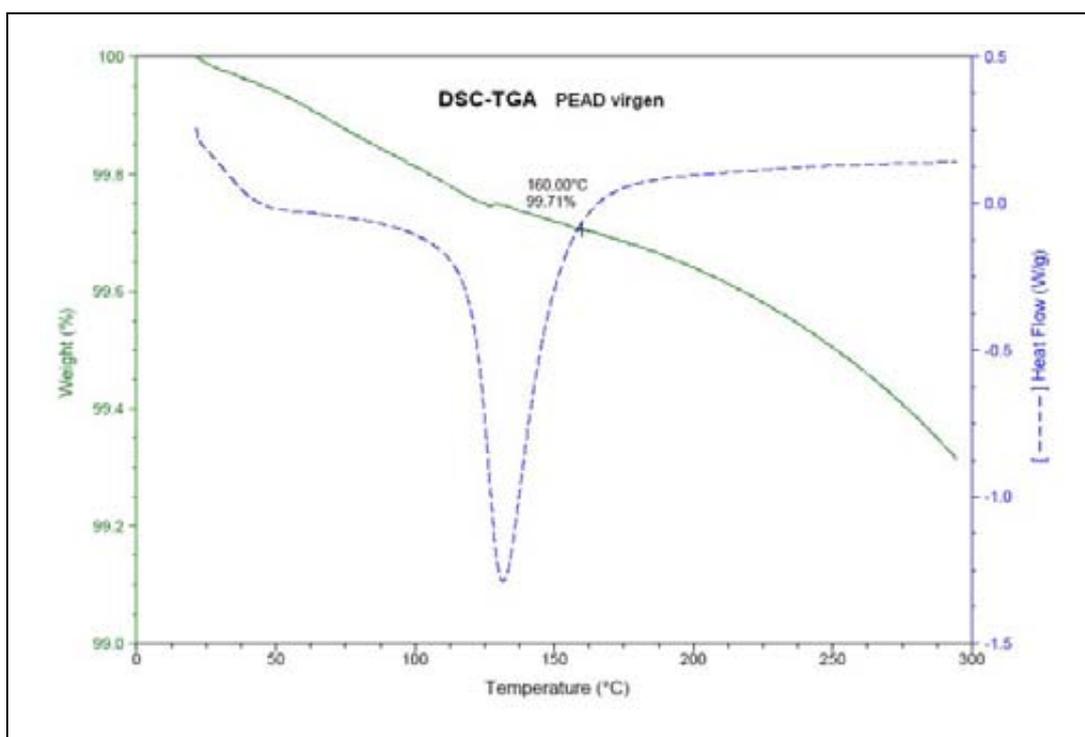


Figura 4.3 DSC-TGA de PEAD realizado de temperatura ambiente a 300°C

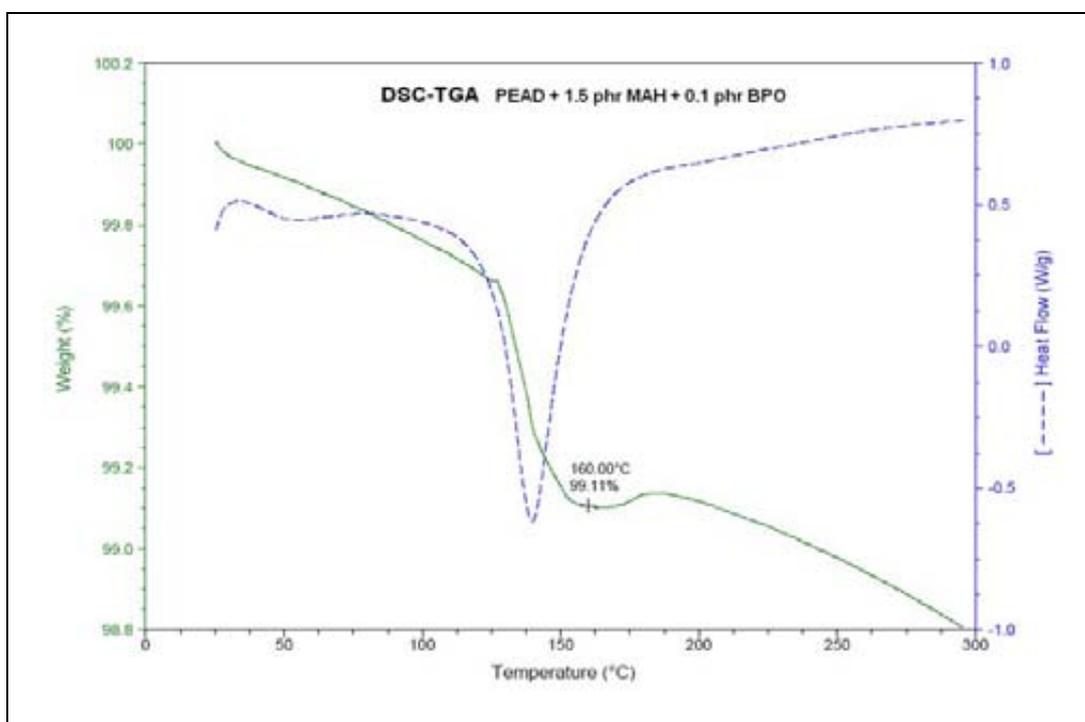


Figura 4.4 DSC-TGA de PEAD + 1.5 phr de MAH + 0.1 phr BPO realizado de temperatura ambiente a 300°C

A 160°C existe una diferencia en la disminución de peso del 0.6% (Ver Figuras 4.3 y 4.4) debida a la degradación del MAH residual, por tanto, tomando en cuenta que 1.5 phr de MAH equivale a 1.47% de la masa inicial total, el porcentaje de MAH injertado fue de 0.87%.

Mezclas PET-(PEAD-g-MAH)

Los resultados de los ensayos de resistencia a la tensión y resistencia al impacto para la serie de mezclas de utilizando PEAD injertado con MAH se presentan a continuación:

PET-(PEAD-g-MAH)	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)
100-0	52.8	30.2	1045	61.0	246	53.1
90-10	22.3	22.3	1083	0.3	2	21.5
80-20	36.8	36.8	994	1.0	5	21.5
70-30	38.7	34.8	926	7.9	35	23.8
60-40	34.5	34.5	848	7.1	33	40.5
50-50	31.8	31.8	811	1.8	9	39.9
40-60	28.8	28.8	746	2.1	10	41.7
30-70	26.2	26.2	728	1.5	9	50.8
20-80	24.2	24.2	682	3.2	17	50.9
10-90	22.6	14.9	640	26.1	171	76.8
0-100	20.7	15.6	634	74.0	489	130.1

Tabla 4.3 Resultados de los ensayos de resistencia a tensión e impacto de la serie de mezclas PET-(PEAD-g-MAH).

Como se puede observar en la Tabla 4.3, a partir de la mezcla 90-10 existe una disminución en el valor de la resistencia a la tensión y resistencia en la última carga, sin embargo, las propiedades que sufrieron un dramático decaimiento fueron la tenacidad, la resistencia al impacto y la deformación en el punto de ruptura.

Cabe mencionar que a pesar de que el procesamiento de estas mezclas fue bueno, esto no se vio reflejado en un notorio aumento de las propiedades mecánicas con respecto a las mezclas formadas con PEAD sin funcionalizar. Lo anterior puede atribuirse a que en el ensayo de tensión se utiliza una probeta normalizada que es formada por inyección. Las condiciones de inyección requeridas para esta mezcla incluyen el control de la temperatura del molde la cual debe ser de 7°C o menor, esto con el fin de disminuir en la mayor medida posible la cinética de cristalización del PET. Mientras más rápido sea el enfriamiento, el PET tendrá una menor tendencia a cristalizar.

Sin embargo, no nos fue posible llevar a cabo de manera adecuada dicho control de temperatura debido al equipo de inyección con el cual se trabajó.

Pese a la limitación experimental mencionada, las mezclas 70-30 y 60-40 presentaron resultados muy interesantes y por lo tanto se estudiaron a mayor detalle. Contrariamente a lo que se observó en la serie de mezclas con PEAD virgen, al utilizar PEAD-g-MAH:

- Existe una notoria recuperación en las propiedades mecánicas perdidas en las mezclas 70-30 y 60-40.
- La resistencia a la tensión y en la última carga aumentan casi un 20%.
- La tenacidad aumenta drásticamente de 0.6-0.7 a 7-8 MPa (Ver Tabla 4.3).

La propiedad que se mejora en mayor medida es la deformación en el punto de ruptura pasando de no elongarse más del 4% a sufrir una deformación por arriba del 30% en las mezclas que se utiliza PEAD funcionalizado. Por otro lado, la resistencia al impacto aumenta casi el doble. En las gráficas siguientes se muestra un comparativo entre las propiedades que presentan las mezclas PET- PEAD y PET-(PEAD-g-MAH).

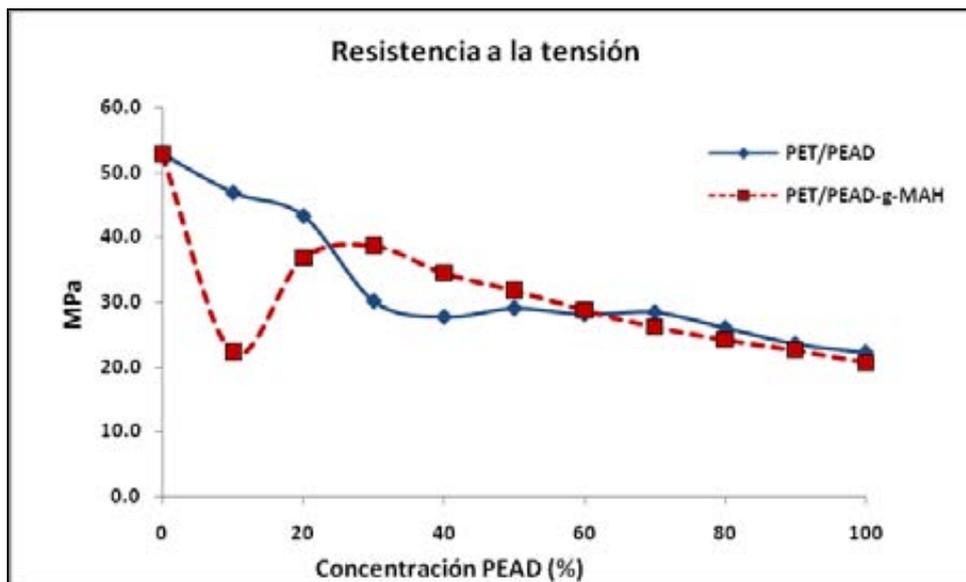


Figura 4.5 Comparativo de la resistencia a la tensión presentada por las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH).

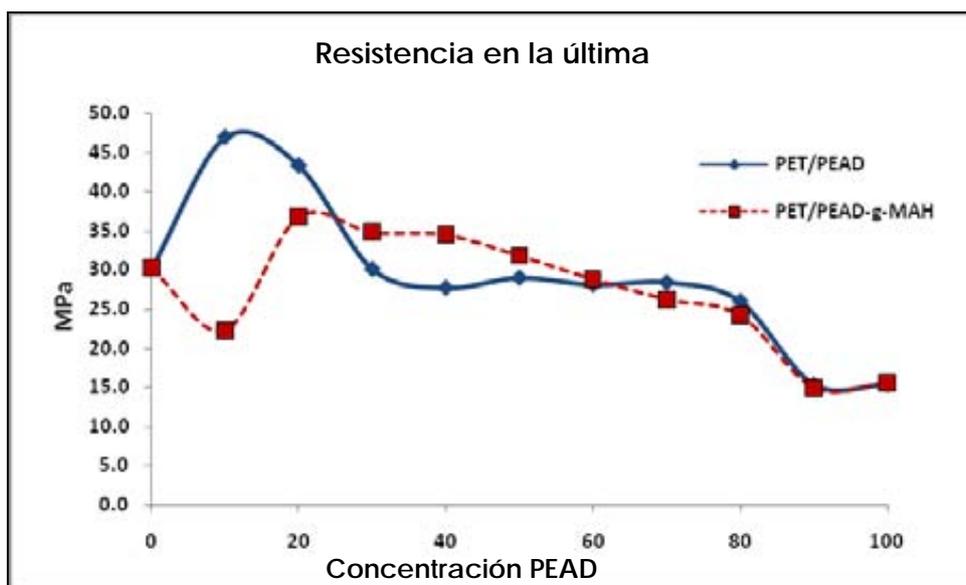


Figura 4.6 Resistencia en la última carga de las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH).

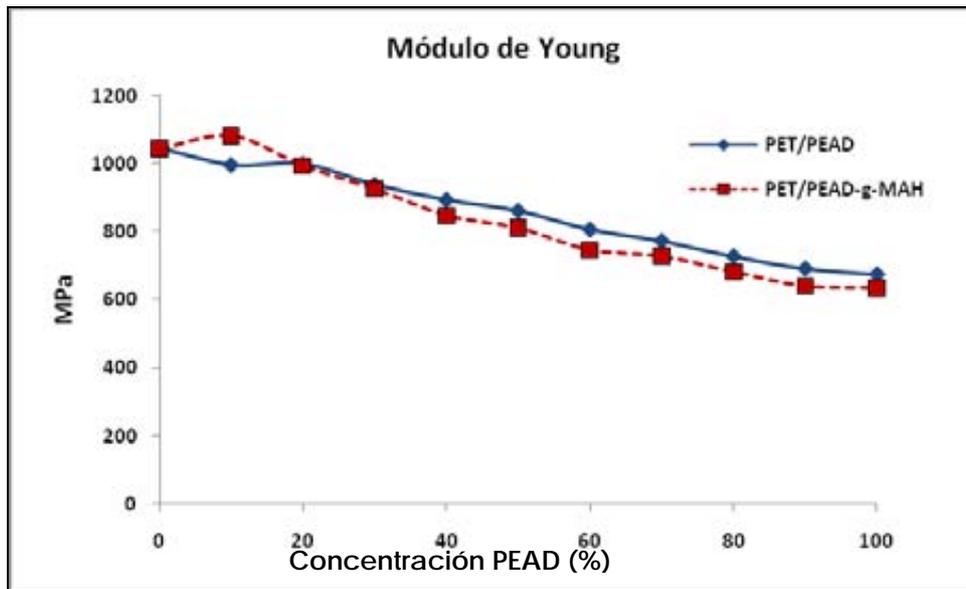


Figura 4.7 Comparativo del módulo de Young presentado por las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH).

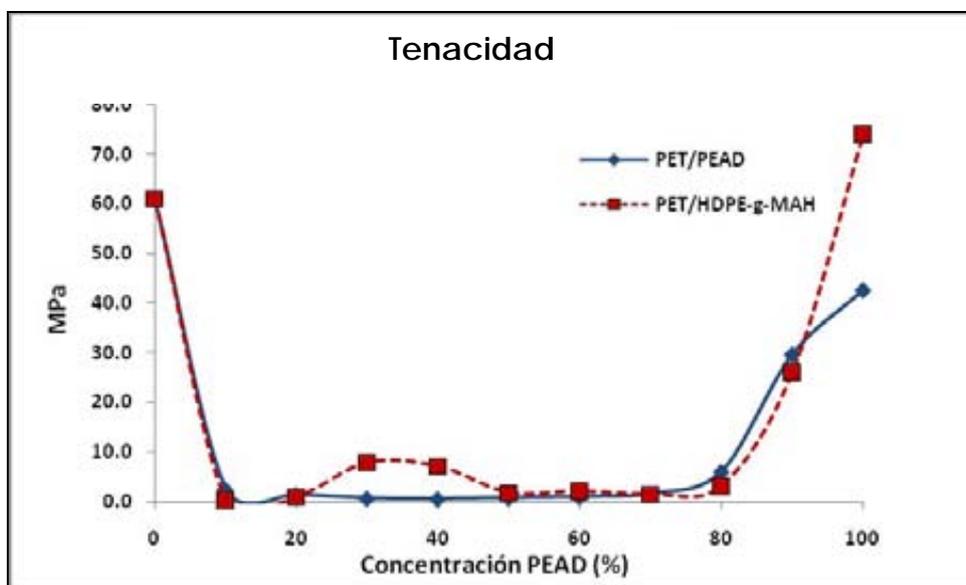


Figura 4.8 Comparativo de la tenacidad presentada por las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH)

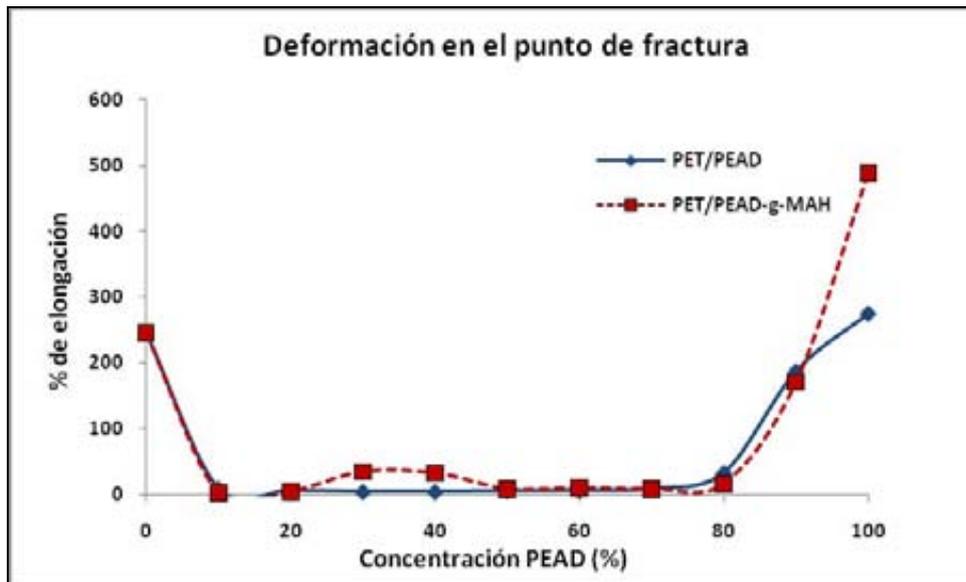


Figura 4.9 Comparativo de la deformación en el punto de fractura presentada por las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH)

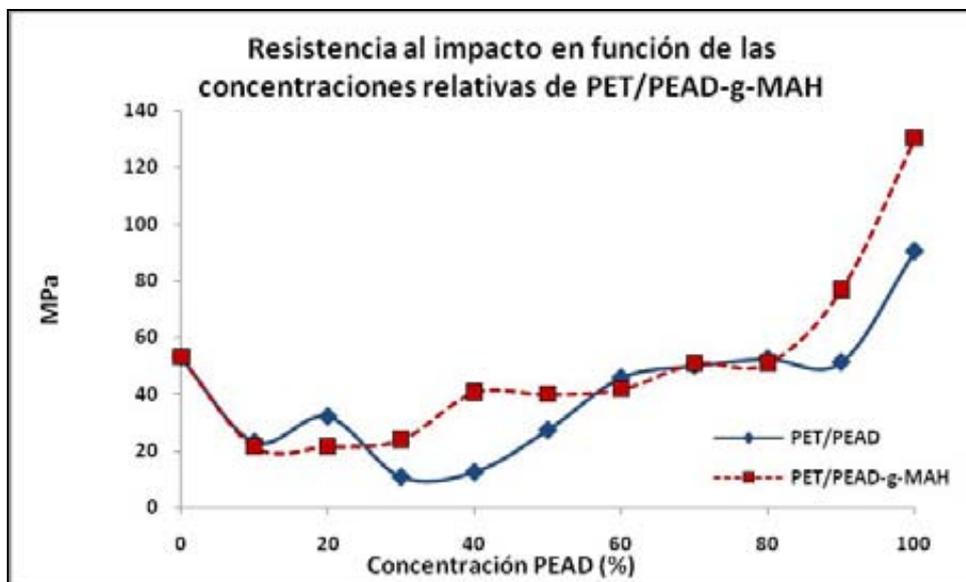


Figura 4.10 Comparativo de la resistencia al impacto presentada por las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH)

Analizando las gráficas se distingue que casi todas las propiedades de las mezclas 70-30 y 60-40 utilizando PEAD funcionalizado son superiores a las que presentan las respectivas mezclas con PEAD virgen. El módulo de Young es la única propiedad cuyo valor disminuye (Ver Figura 4.7), pero en este caso dicha disminución es debido a que el módulo del PEAD-g-MAH es menor que el del PEAD.

En las mezclas a partir de 50-50 y hasta 20-80 no existe una diferencia significativa dentro de las propiedades presentadas por ambas series de mezclas.

A partir de la mezcla 20-80 las propiedades de las mezclas estarán en su mayor parte conferidas a las propiedades del polietileno, por ejemplo, en la mezcla 10/90 la resistencia al impacto de la mezcla con PEAD-g-MAH es 50% superior a la mezcla con PEAD vírgen correspondiente (Ver Figura 4.10). El PEAD-g-MAH se deforma hasta 489% antes de la ruptura mientras que el PEAD virgen se elonga 275%. La resistencia al impacto de PEAD-g-MAH también es muy superior a la del PEAD sin funcionalizar (Ver Figura 4.9).

La disminución del módulo, así como el aumento en la resistencia al impacto y la deformación en el punto de fractura se atribuye a que al introducir grupos injertados se modifica la homogeneidad de la microestructura del polímero lo que produce una mayor movilidad de las cadenas poliméricas.^[49]

Mediante la determinación por SEM de la morfología de las muestras se puede observar una clara diferencia entre la utilización de PEAD virgen y funcionalizado.

Por ejemplo, la micrografía que corresponde a la probeta de la mezcla con PEAD virgen (Ver Figura 4.11) muestra una fractura frágil, mientras que, en la micrografía de la mezcla con PEAD-g-MAH se puede observar que la probeta sufrió una fractura dúctil (Ver Figura 4.12).

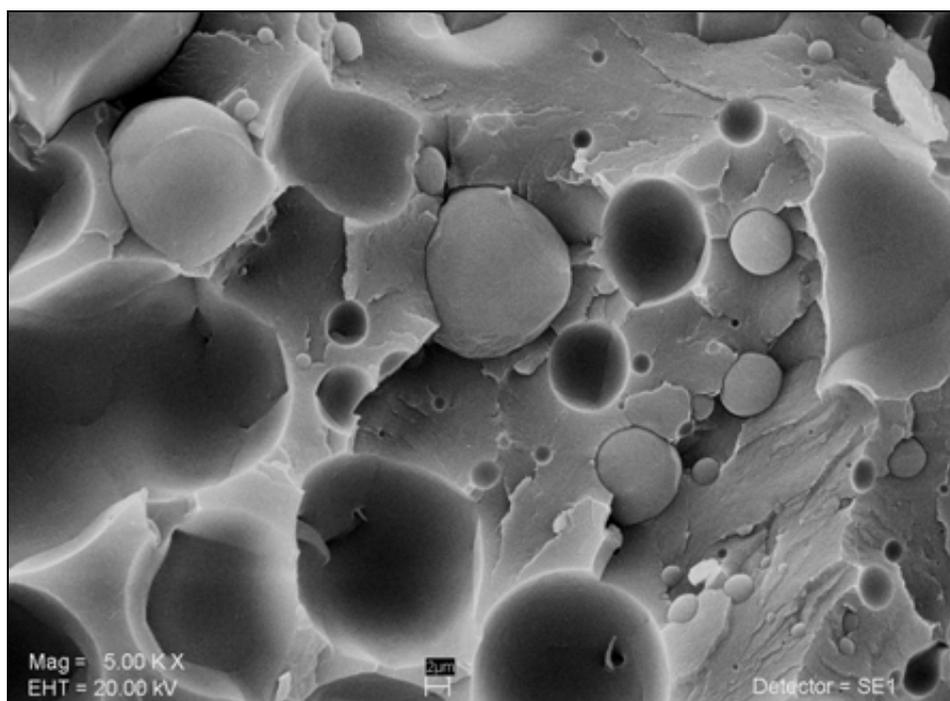


Figura 4.11 Micrografía de la mezcla de composición PET-PEAD 70-30 a 5Kx

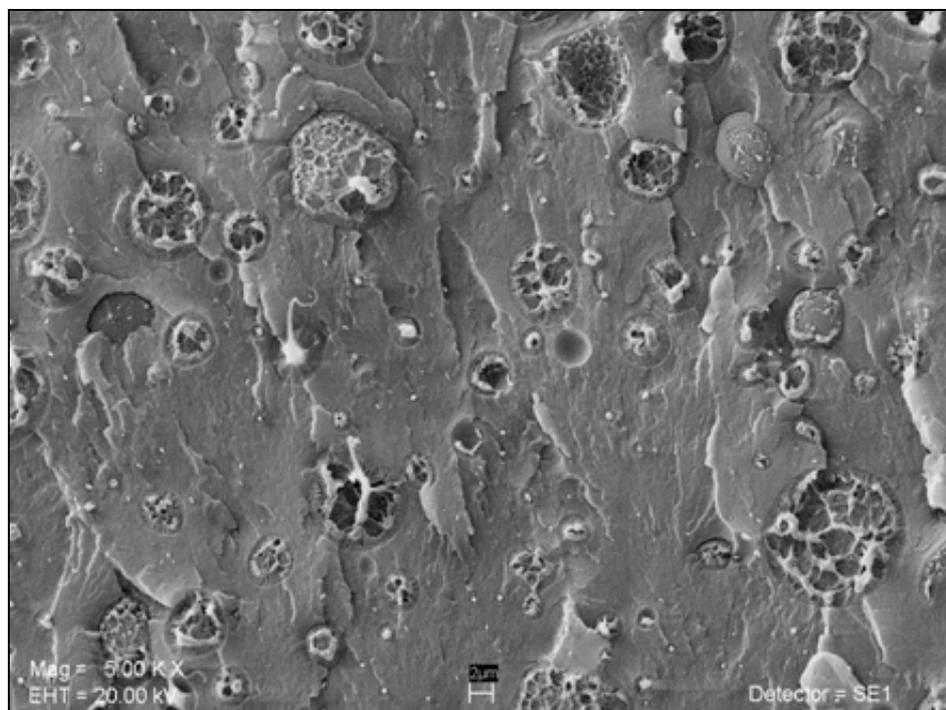


Figura 4.12 Micrografía de la mezcla de composición PET-(PEAD-g-MAH) 70-30 a 5Kx

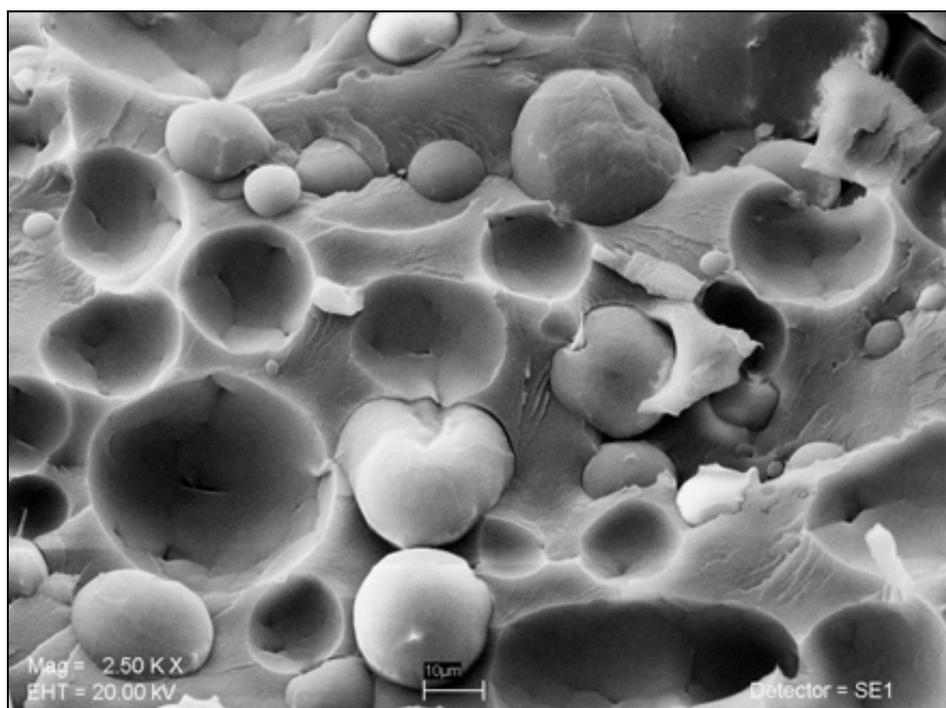


Figura 4.13 Micrografía de la mezcla de composición PET-PEAD 60-40 a 2.5Kx

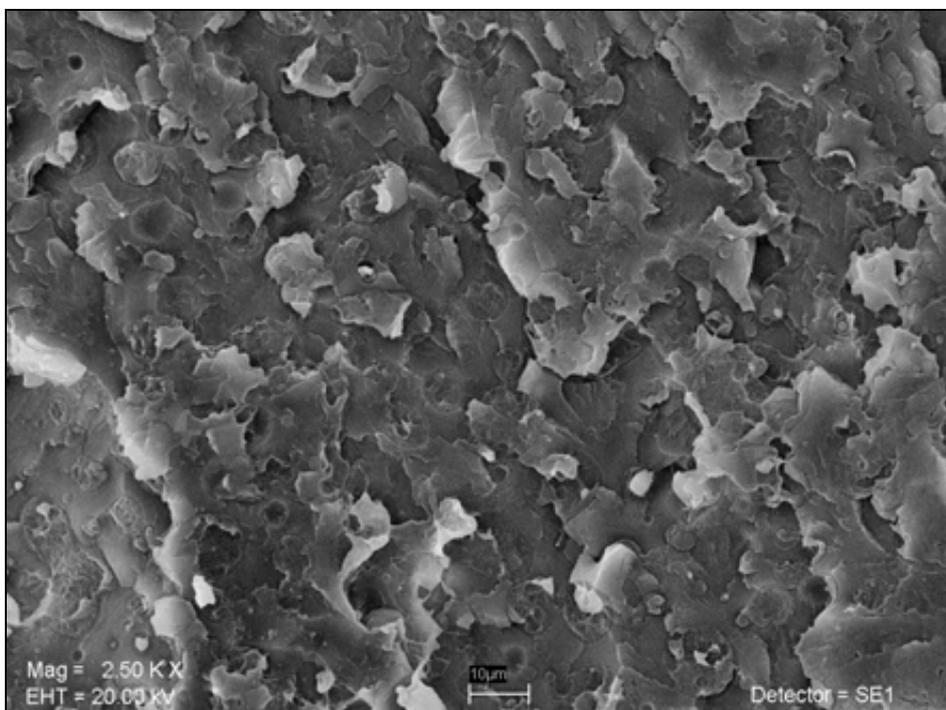


Figura 4.14 Micrografía de la mezcla de composición PET-(PEAD-g-MAH) 60-40 a 2.5Kx

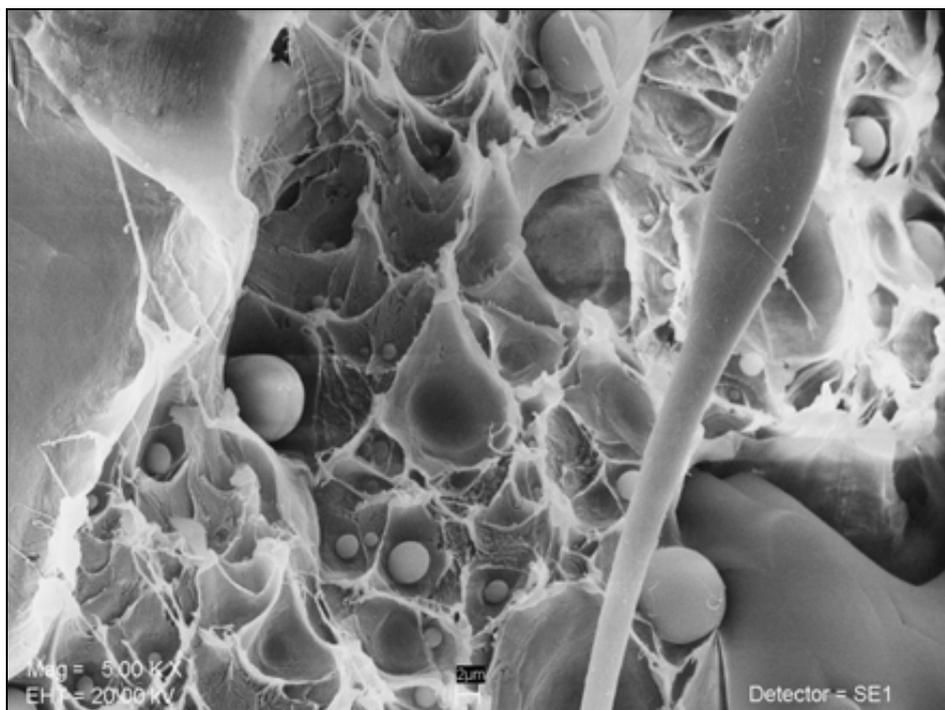


Figura 4.15 Micrografía de la mezcla de composición PET-PEAD 30-70 a 5Kx

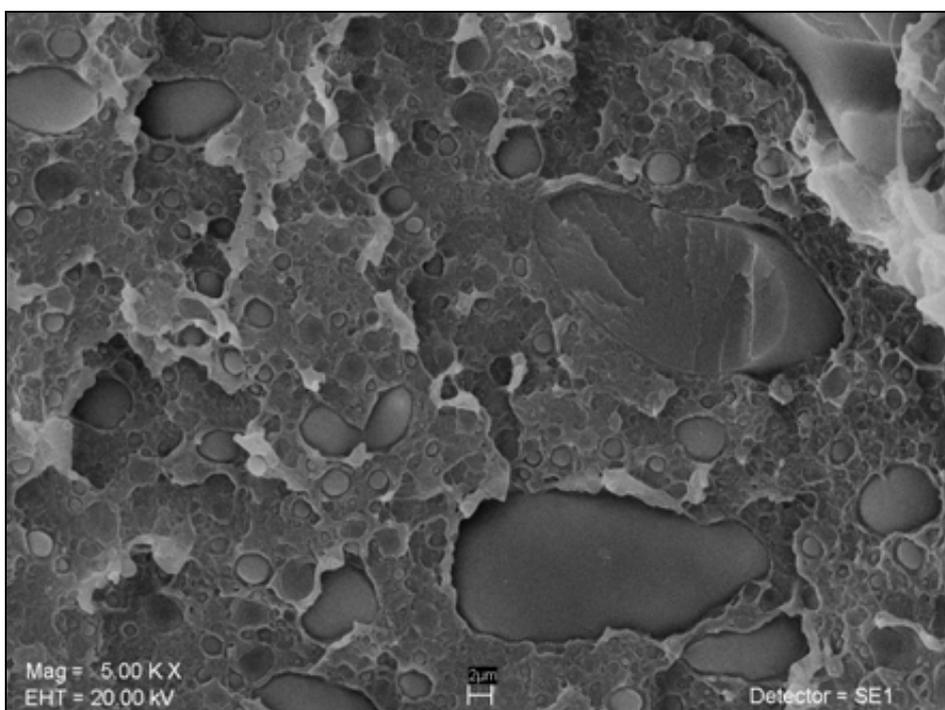


Figura 4.16 Micrografía de la mezcla de composición PET-(PEAD-g-MAH) 30-70 a 5Kx

En las mezclas cuya fase dispersa es PEAD (Ver Figuras 4.11 y 4.13) se presentan esferas que aumentan de tamaño conforme la concentración de PEAD es mayor. Se observa que no existe compatibilidad entre las fases ya que los dominios de cada una de ellas está bien delimitado. Esto es provocado por una débil adhesión interfacial.

En cambio cuando el PEAD-g-MAH es la fase dispersa (Ver Figuras 4.12 y 4.14), se distingue claramente que la tensión interfacial entre los componentes de la mezcla disminuyó, los dominios se incorporaron entre sí y se observa la contribución en la resistencia al impacto por parte del PEAD funcionalizado. Por tanto se puede afirmar que la funcionalización del PEAD por medio del injerto de MAH si funciona como agente compatibilizante dentro de la mezcla con PET.

Por otro lado, se evaluó el efecto del injerto de MAH sobre las propiedades térmicas de la mezcla, por lo cual se analizaron las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH) 60-40 por medio de calorimetría diferencial de barrido.

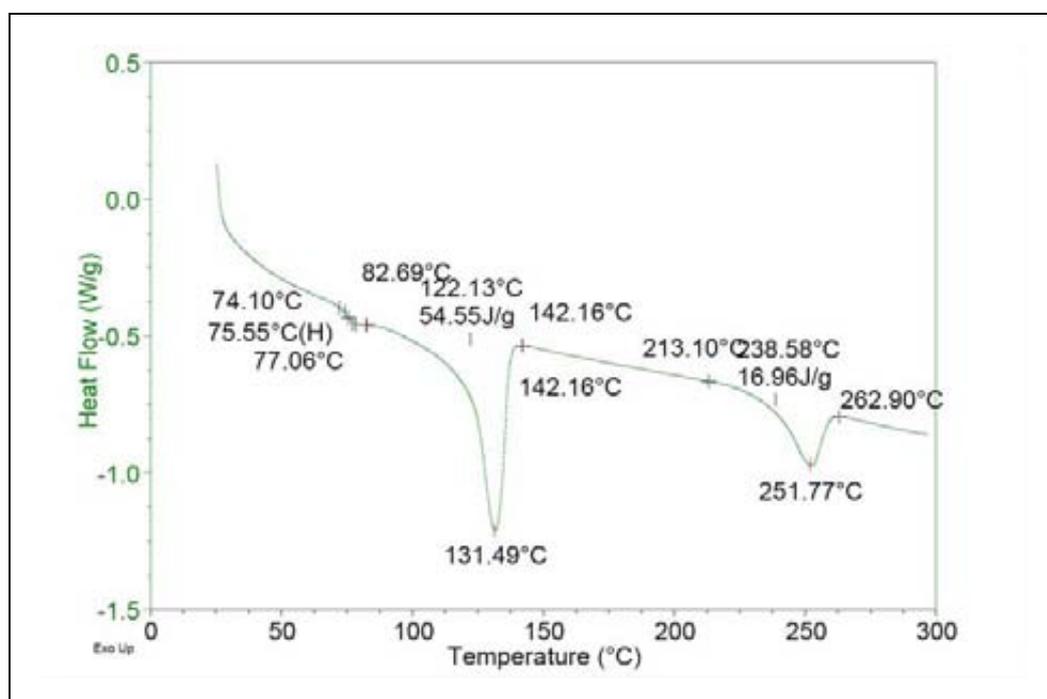


Figura 4.17 DSC de la mezcla PET-PEAD 60-40 desde temperatura ambiente hasta 300°C.

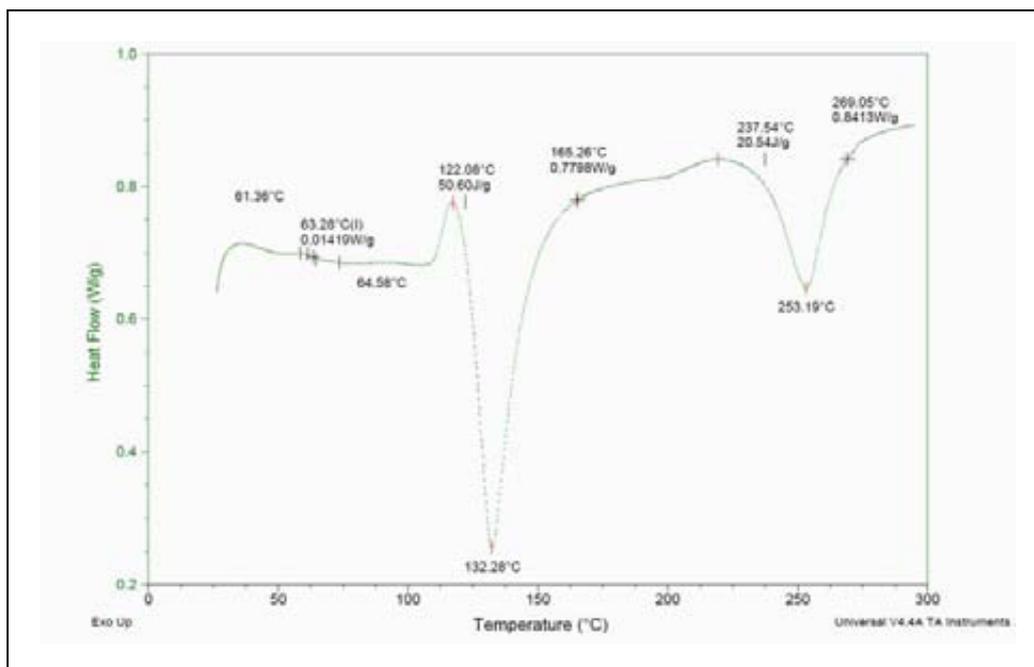


Figura 4.18 DSC de la mezcla PET-(PEAD-g-MAH) 60-40 desde temperatura ambiente hasta 300°C.

Al comparar los DSC se apreció que la T_g para la muestra PET-(PEAD-g-MAH) se presenta alrededor de 63°C (Ver Figura 4.18) mientras que para la mezcla PET-PEAD la T_g se da aproximadamente en 75°C (Ver Figura 4.17), ambas T_g son producto de la transición vítrea del PET.

La disminución en la T_g que se presenta en la mezcla que se utilizó PEAD-g-MAH se atribuye a que al injertar el MAH aumenta la distancia entre las cadenas poliméricas además de que estos grupos injertados actúan como agentes deslizantes provocando que sea necesario aplicar una menor cantidad de energía para comenzar el movimiento de las cadenas.

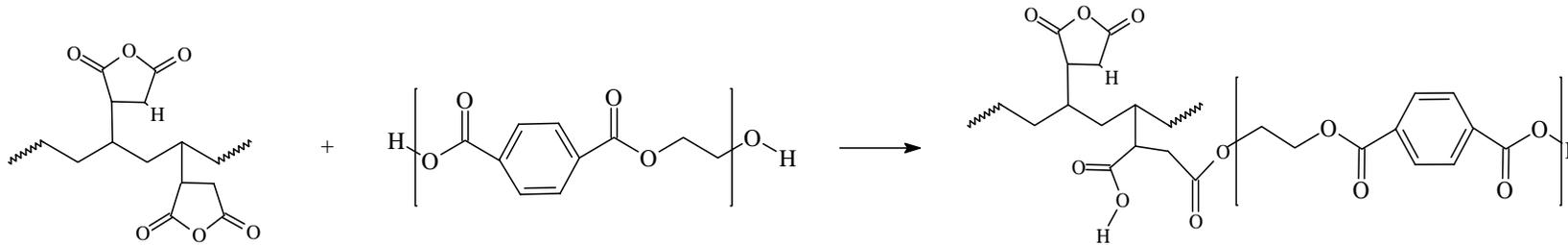
El aumento de las propiedades mostradas por las mezclas 70-30 y 60-40 con PEAD-g-MAH se puede atribuir a que alrededor de este intervalo de concentraciones relativas ambos componentes ocupan el mismo volumen que terminan formando una fase continua conocida como co-continua, esto significa que ambas fases soportarán la carga de cualquier tensión sobre el material y por lo tanto el material será más resistente.

Por otra parte, analizando las morfologías, en las mezclas donde la matriz polimérica está conformada por PEAD virgen se observan esferas dispersas bien delimitadas de PET que no son compatibles con la fase mayoritaria (Figura 4.15). La morfología del PEAD producida por el impacto asemeja fibras lo cual es indicio de una fractura principalmente dúctil, esto significa que es necesario aplicar un esfuerzo mayor sobre el material para fracturarlo.

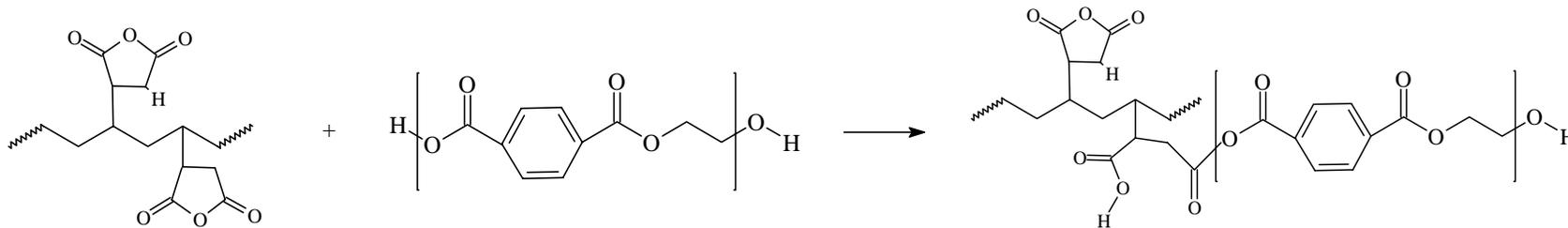
Cuando el PEAD-g-MAH es la matriz (Ver Figura 4.16) se distingue la fase dispersa compuesta por PET, estos agregados están perfectamente delimitados, sin embargo, se observa cierto grado de interacción entre los dominios, por lo cual podemos decir que la adhesión interfacial aumentó con respecto a las mezclas PET-PEAD virgen.

Reacción del PET con PEAD-g-MAH

- Reacción del MAH injertado con los grupos hidroxilos terminales del PET



- Reacción del MAH injertado con los grupos carboxilos del PET

**Figura 4.19** Posible reacción entre PEAD-g-MAH y PET

Adición de un compatibilizante comercial (Lotader AX8840)

También, a efecto de comparación se estudió la influencia que tiene la adición de un compatibilizante comercial en las mezclas PET-(PEAD-g-MAH) 70-30 y 60-40, así como en los polímeros que las componen.

La estructura del Lotader le permite ser afín a una matriz no polar como el polietileno y el grupo funcional epóxico que posee es un posible sitio reactivo para los grupos carboxílicos e hidróxilos del PET.

Se realizaron nuevamente dichas formulaciones pero adicionando 1 y 2 phr de Lotader, los resultados de las pruebas mecánicas a tensión e impacto se muestran en seguida:

PET-(PEAD-g-MAH)	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)
PET + 1 phr Lotader	55.7	55.7	1152	3.2	9.2	25.5
PET + 2 phr Lotader	50.6	45.4	1037	6.3	21.7	47
70-30 + 1 phr Lotader	37.2	37.2	813	1.8	8.1	91.5
70-30 + 2 phr Lotader	36.2	36.2	797	2.3	9.9	89.1
60-40 + 1 phr Lotader	33.6	33.6	755	2.5	11.3	82.1
60-40 + 2 phr Lotader	31.8	31.8	732	1.5	7.9	82.7
PEAD-g-MAH + 1 phr Lotader	20.6	14.5	510	45.2	305	107.4
PEAD-g-MAH + 2 phr Lotader	19.9	14.2	475	41.4	285	126.6

Tabla 4.4 Resultados de los ensayos de resistencia a tensión e impacto de las mezclas PET-(PEAD-g-MAH) 70-30 y 60-40 con la adición de Lotader.

De manera general, en la Tabla 4.4 se aprecia que la adición de Lotader no produce ningún efecto sobre las propiedades mecánicas que presentan las formulaciones excepto en la resistencia al impacto que aumenta en gran medida con respecto a las mezclas en ausencia del compatibilizante.

Debido a que no se encontró ningún cambio significativo debido a la presencia del Lotader, se decidió ensayar el orden de adición de los reactivos durante el procesamiento.

Para ello, primero se procesó PET con Lotader para después mezclarse con PEAD-g-MAH en un segundo procesamiento.

Por otro lado se hizo reaccionar primero el PEAD-g-MAH con el Lotader, una vez procesados se mezclaron con PET para fabricar la nueva formulación.

PET-(PEAD-g-MAH)	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)
70/30 + 1 phr Lotader	36,2	36,2	803	2,4	9,7	37.3
70/30 + 2 phr Lotader	31,3	31,3	783	1,06	5,9	22.4
60/40 + 1 phr Lotader	31,8	31,8	699	1,8	8,8	40.8
60/40 + 2 phr Lotader	31,4	31,4	696	1,5	7,9	45

Tabla 4.5 Resultados de los ensayos de resistencia a tensión e impacto de las mezclas PET-(PEAD-g-MAH) 70-30 y 60-40 variando el orden de adición de Lotader.

La Tabla 4.5 contiene los valores de pruebas mecánicas para las mezclas en las que se procesó primero PEAD-g-MAH con Lotader y el producto resultante se mezcló con PET en un segundo procesamiento.

Se presentó una disminución muy grande de la resistencia al impacto con respecto a las mezclas formadas en un único procesamiento. Además se observa que el módulo disminuye en gran medida para las mezclas 60-40 mientras que las demás propiedades se mantuvieron prácticamente igual.

Podemos decir que el Lotader ayuda a mejorar la resistencia al impacto pero disminuye la tenacidad y la deformación a fractura. El análisis de resultados indica que el compatibilizante comercial Lotader actúa como agente plastificante.

Posibles reacciones del Lotader con PET

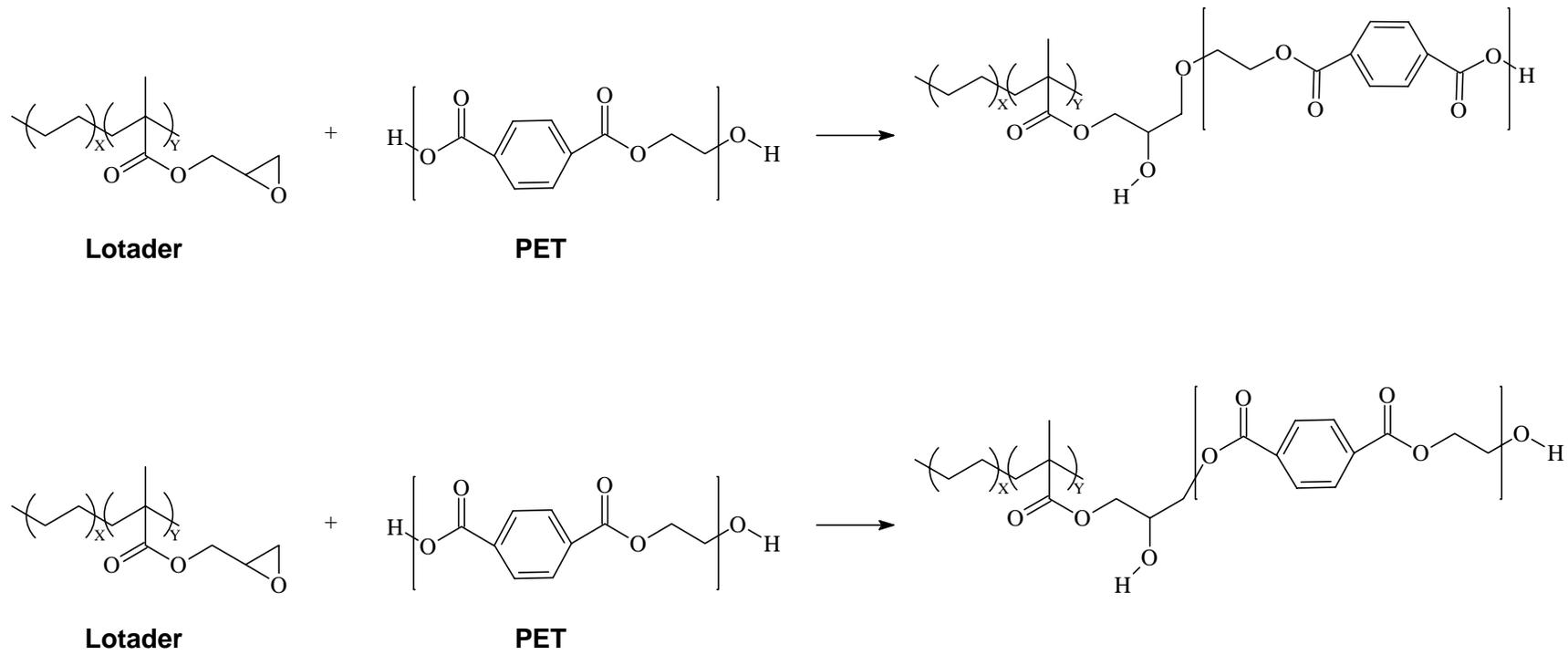


Figura 4.20 posible reacción entre Lotader y PET

Cuando se cambió el orden de adición; mezclando primero PET con Lotader y posteriormente adicionando PEAD-g-MAH, no se pudo llevar a cabo adecuadamente el procesamiento. Por lo anterior se concluye que el orden de adición, en este caso, si tiene influencia sobre las propiedades mecánicas y de flujo de la mezcla.

Procesamiento de mezclas sin la utilización del cabezal mezclador

Se procesaron diversas mezclas en ausencia del cabezal mezclador para poder determinar su efecto en la formación de éstas.

Composición	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)
PET/HDPE 70/30	28.6	28.6	642	0.9	6.4	75
PET/HDPE 60/40	26.9	26.9	619	0.9	6.4	61.4
PET-(PEAD-g-MAH) 70/30	33.6	33.6	602	2.1	10.3	63.7
PET-(PEAD-g-MAH) 60/40	29.2	29.2	576	1.1	8	35.7
PET-(PEAD-g-MAH) 70/30 + 1phr Lotader	31.2	31.1	590	1.5	8.6	47.2
PET-(PEAD-g-MAH) 60/40 + 1phr Lotader	27.6	27.6	554	1.3	8	44.8

Tabla 4.6 Resultados de los ensayos de resistencia a tensión e impacto de mezclas procesadas en ausencia de cabezal mezclador

Durante el procesamiento se observó que el hilo formado presentaba una superficie con filamentos, indicio de que se estaba presentando incompatibilidad entre las fases.

A partir de esta serie de mezclas se notó que las probetas formadas mediante el proceso de inyección presentaban un alto grado de cristalización.

En el caso de las mezclas con PEAD virgen se observó que existe una disminución en el módulo y un aumento en la resistencia al impacto con respecto a las mismas mezclas formadas en presencia del cabezal mezclador (Ver Tabla 4.6), este hecho se puede explicar al analizar las micrografías de estas mezclas (Ver Figura 4.21), en ellas se observa una morfología en la que se presentan redes interpenetradas. La formación de estas redes se atribuye a un menor grado de mezclado el cual permite que exista una asociación entre las cadenas del PEAD formándose una fase continua de éste que será rodeada por la matriz de PET, estas redes también contribuyen en la absorción de energía cuando es impactada la probeta, por tanto aumenta la resistencia al impacto.

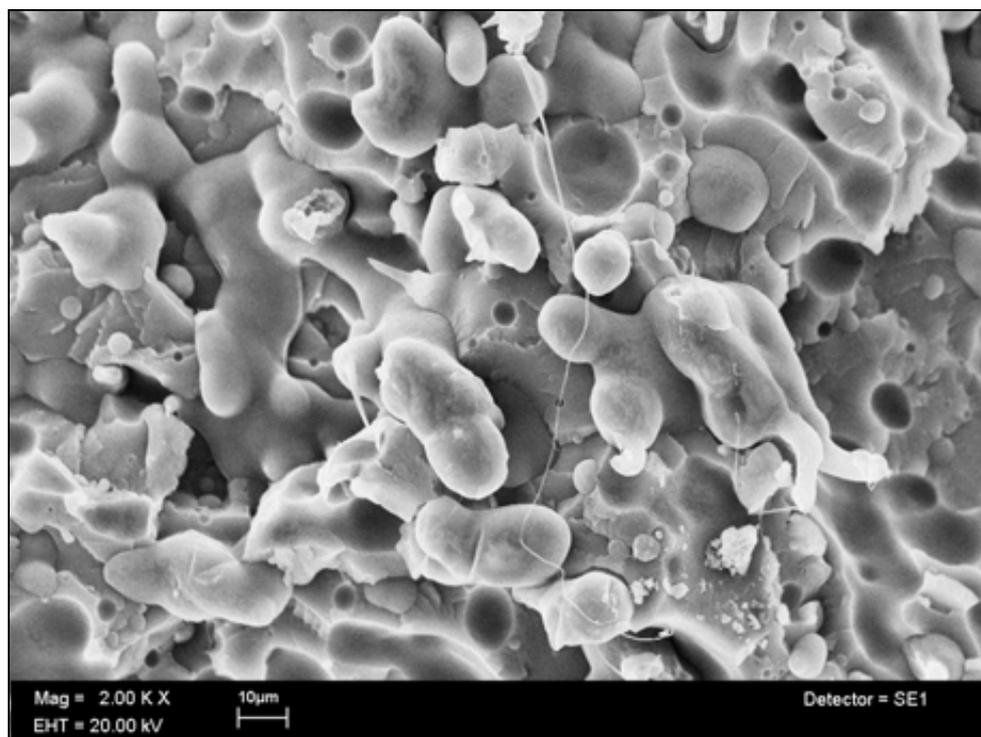


Figura 4.21 Micrografía de la mezcla PET-PEAD 70-30 procesada en ausencia del cabezal mezclador a 2 Kx.

En el caso de las mezclas con PEAD-g-MAH y PEAD-g-MAH con Lotader, también se observó una disminución en el módulo. Esto se atribuye a que el tamaño de partícula de la fase dispersa es mayor que cuando se utiliza el cabezal (Ver Figura 4.22), por tanto, al ser estirado el material los esfuerzos se concentran en los puntos ecuatoriales de dichas partículas provocando que sea necesario aplicar un esfuerzo menor para deformar la probeta de ensayo de tensión.

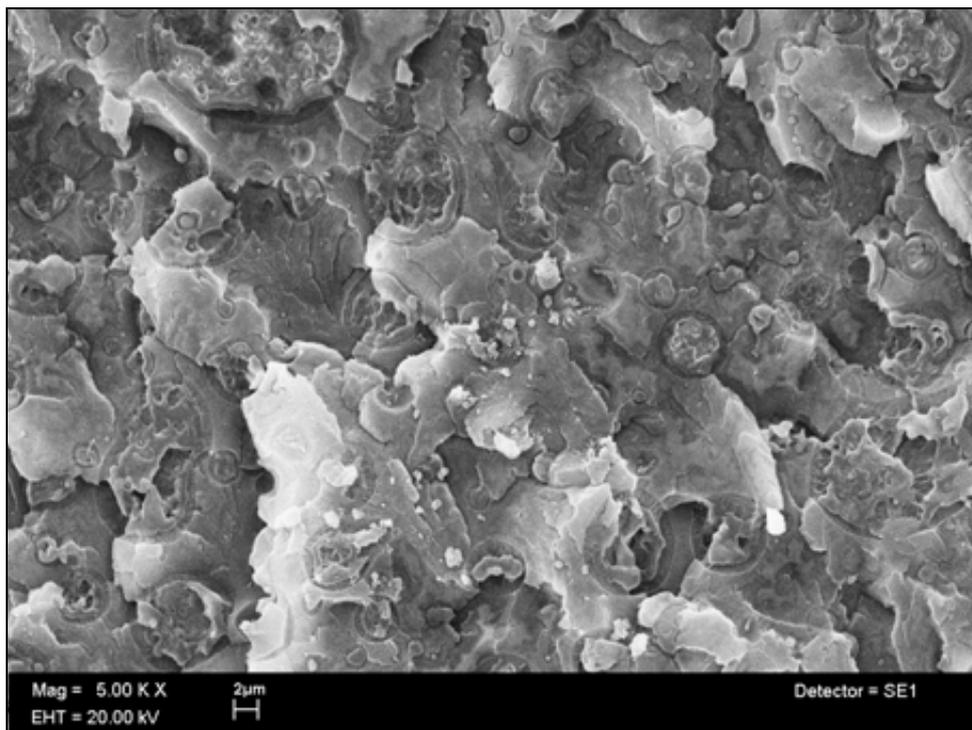


Figura 4.22 Micrografía de la mezcla PET-PEAD 70-30 procesada en ausencia del cabezal mezclador a 5 Kx.

Adición de arcilla bentonita modificada con L-lisina

En esta parte experimental se estudió el efecto de la adición de bentonita modificada con L-lisina en las mezclas.

Además, se procesaron las mezclas en presencia y ausencia de ultrasonido para investigar su efecto en la dispersión y exfoliación de las láminas de arcilla.

La simple adición de 1 phr de arcilla produce un efecto negativo durante la extrusión, el hilo resultante es muy quebradizo y no puede ser manipulado de buena manera. Esto puede ser producto de una alta cristalización del PET debida a la presencia de la arcilla.

En la Tabla 4.7 puede observarse en general que las propiedades que presentan las mezclas a las cuales se les añadió bentonita son bajas, también se puede notar que el ultrasonido no tiene influencia en ellas.

PET-(PEAD-g-MAH)	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)	Aplicación de ultrasonido
70/30 + 1phr bent-lys	17.2	17.2	681	0.2	3.4	29.2	-
70/30 + 1phr bent-lys	22.8	22.8	662	0.5	5	33.3	Si
60/40 + 1phr bent-lys	15.6	15.6	624	0.2	3.6	31.5	-
60/40 + 1phr bent-lys	18.7	18.7	619	0.3	4.2	34.5	Si
70/30 + 1phr bent-lys + 1phr Lotader	21.4	21.4	636	0.4	4.7	35.7	-
70/30 + 1phr bent-lys + 1phr Lotader	28	28	606	1	6.7	41.7	Si
60/40 + 1phr bent-lys + 1phr Lotader	25.9	25.9	552	1.1	7.5	42.3	-
60/40 + 1phr bent-lys + 1phr Lotader	19.7	19.7	571	0.5	4.5	43	Si

Tabla 4.7 Resultados de ensayos de resistencia a tensión e impacto de mezclas a las que se les adicionó arcilla bentonita químicamente modificada con L-lisina.

Formación de mezclas utilizando PET reciclado

Una vez que se han analizado todos los resultados presentados por las mezclas procesadas bajo las diferentes variables, se llegó a la conclusión que la mezcla PET-(PEAD-g-MAH) en proporción 60-40 es la que presenta propiedades superiores. Además se observa en ella una compatibilización producida por la funcionalización del PEAD y no requiere la adición de algún otro compuesto que incremente el costo de su producción.

Por las razones anteriores se decidió estudiar las propiedades mecánicas de dicha mezcla utilizando PET reciclado en lugar de PET virgen.

PET _{rec} -(PEAD-g-MAH)	Resistencia Tensión (MPa)	Resistencia Carga última (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación a la Fractura %	Resistencia al impacto Izod (J/m)
60-40 con cabezal	29.6	29.6	790	1	5.8	41.3
60-40 c/ultrasonido con cabezal	28.7	28.7	793	0.8	5.3	43.7
60-40 sin cabezal	29.6	29.6	793	1	5.9	53.5

Tabla 4.8 Propiedades mecánicas presentadas por las mezclas compuestas por PET reciclado y PEAD-g-MAH

La mezcla procesada sin cabezal presenta una mayor resistencia al impacto que las mezclas procesadas con cabezal, ya que, cuando se ocupa el cabezal existe una mejor dispersión entre las fases produciéndose partículas de PEAD-g-MAH muy pequeñas que pueden actuar como agentes nucleantes promoviendo así la cristalización del PET

Al realizar los ensayos de resistencia a la tensión se obtuvieron propiedades muy pobres, dichos valores difieren de los esperados tomando como base lo observado en las micrografías y la óptima manipulación de las mezclas durante el procesamiento. Con base en el conocimiento de que para esta mezcla el

control de temperatura juega un papel fundamental sobre las propiedades mecánicas, podemos suponer que la principal causa de la disparidad entre buen procesamiento y malas propiedades se debe a las condiciones de inyección para la formación de las probetas normalizadas, las cuales no pudieron alcanzarse por medio del equipo utilizado.

Por tanto se decidió producir el laminado de estas mezclas para comprobar la buena procesabilidad que puede alcanzarse con ellas (Ver Figura 4.22).



Figura 4.23 Laminados producidos con las mezclas con propiedades mecánicas superiores.

Análisis por IR y determinación de propiedades reológicas

Al realizar la caracterización de la muestra PET-(PEAD-g-MAH) 60-40 por espectroscopía de infrarrojo y compararla con el espectro del PET vírgen (Ver Figura 4.23) no se observa ninguna señal debida a la formación de algún enlace. Sin embargo, se apreció la desaparición de la señal debida a la presencia de grupos $-OH$ que aparece alrededor de 3400 cm^{-1} en el espectro de PET, esto nos hace suponer que el anhídrido maléico injertado en el PEAD reacciona preferentemente con los grupos hidroxilo terminales del PET. Además, esta suposición es sustentada por la disminución en la intensidad de la banda que aparece aproximadamente en 1340 cm^{-1} , dicha señal es característica de la presencia del enlace $-OH$ unido a un C alquílico primario.

Las señales debidas al PEAD-g-MAH en aproximadamente 2910, 2850, 1460 y 1260 cm^{-1} no pudieron percibirse ya que se sobreponen las bandas correspondientes al espectro de PET. Las señales correspondientes al MAH no son apreciables dentro de la muestra debido a que la concentración a la cual se encuentra es muy baja.

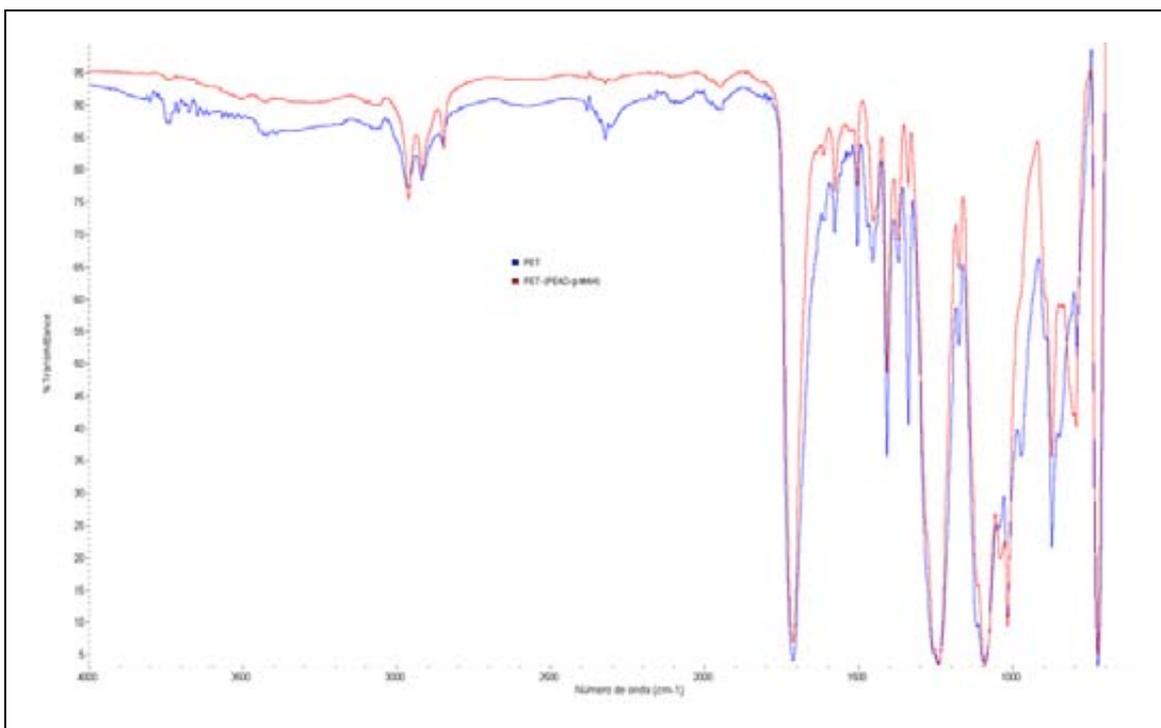


Figura 4.23 Comparativo entre los espectros IR del PET y la mezcla PET-(PEAD-g-MAH)

Propiedades reológicas

Se realizó la determinación de la viscosidad cortante de las mezclas 60-40 en un reómetro de platos paralelos a una temperatura de 270°C cuya abertura de platos fue de 0.75mm.

En la Figura 4.24 se puede observar un comportamiento newtoniano por parte del PET virgen, un comportamiento similar presenta el PET reciclado, sin embargo el valor de la viscosidad es menor, indicio de que el polímero está en cierta medida degradado.

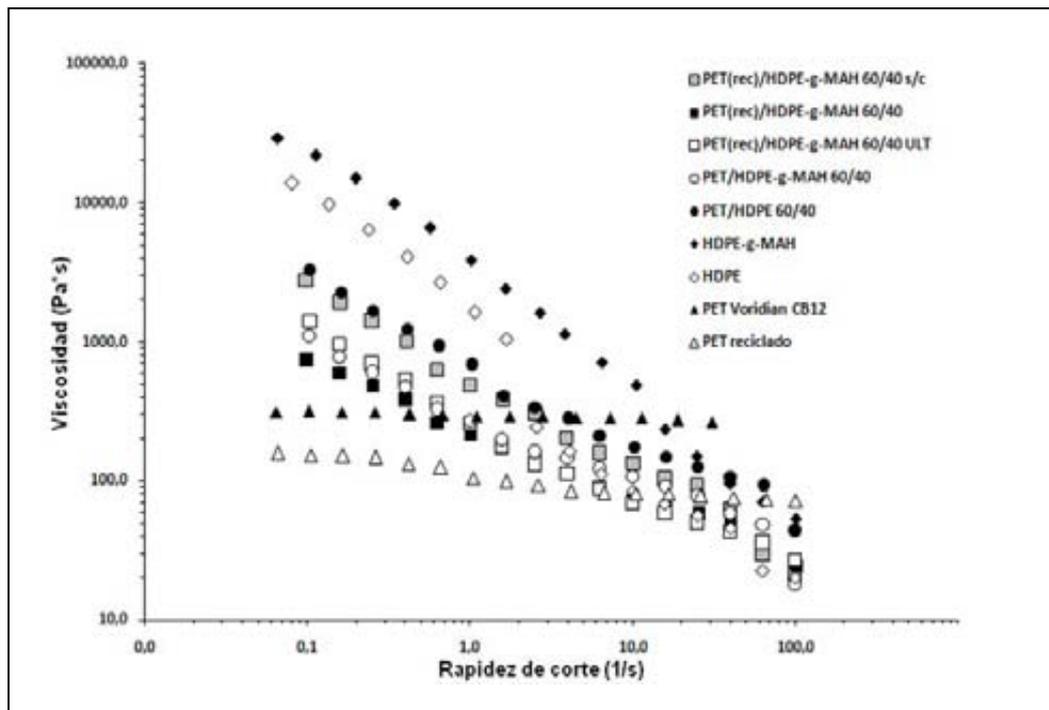


Figura 4.24 Análisis reológico

Al comparar el PEAD virgen con el PEAD-g-MAH notamos que en ambos casos la tendencia que tienen las muestras es que existe una disminución de la viscosidad al aumentar la rapidez de corte. Esto se debe a que la temperatura a la cual se trabajó es muy alta para el polietileno con lo cual cuando aumenta la rapidez de corte se vencen las interacciones entre las cadenas del polímero disminuyendo así la viscosidad. Además, se observó que la viscosidad para el PEAD-g-MAH es mayor que para PEAD, dicho fenómeno refleja que la interacción entre las moléculas del PEAD funcionalizado es más grande, esto se le puede atribuir a la introducción de grupos que le confieren cierta polaridad a las cadenas con lo cual se presentan nuevos tipos de interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno y también que durante la reacción de injerto ciertas cadenas poliméricas reaccionaron pudiendo provocar entrecruzamiento produciendo así un aumento en el peso molecular.

En el caso de las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH) 60-40 se observa que la conducta de ambas muestras es similar presentándose una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la rapidez de corte. Otra

observación es que la viscosidad para la mezcla con PEAD funcionalizado es menor que para la mezcla con PEAD virgen, dicha disminución se atribuye a que los grupos injertados actúan como agentes deslizantes.

Al analizar las muestras en las cuales se utilizó PET reciclado, puede notarse que la viscosidad de la mezcla procesada en ausencia del cabezal mezclador es mayor que las procesadas con cabezal. Esto puede deberse a que cuando se utiliza el cabezal mezclador existe una disminución en el tamaño de partícula de la fase dispersa, dichas partículas tendrán un acomodo entre las cadenas del PET provocando que exista un mayor deslizamiento por parte de éstas últimas, disminuyendo así la viscosidad.

Por otra parte, es de hacer notar que al utilizar PEAD-g-MAH se logra que las mezclas de éste con PET reciclado presenten propiedades reológicas cercanas a las presentadas por la mezcla en la que se utilizó PET virgen.

Trabajo a futuro

Una posible adición a este trabajo experimental sería el caracterizar las muestras por resonancia magnética nuclear (RMN) de H^1 y C^{13} para identificar si existe formación de nuevos enlaces al formar la mezcla con PEAD-g-MAH.

Para comprobar si existe una degradación de los polímeros cuando se utiliza el cabezal mezclador sería necesario realizar análisis reológico además de cromatografía de permeación en gel.

Conclusiones

- Se encontró que las propiedades mecánicas del PET disminuyen significativamente desde la presencia de 5% de PEAD y se mantienen pobres hasta llegar a una concentración 80-20 PET-PEAD. Esta disminución se debe a que la presencia de polietileno produce un aumento en la rapidez de cristalización del PET.
- En el caso de las mezclas PET-(PEAD-g-MAH) se observó un abatimiento en las propiedades a partir de la proporción 90-10, pero a diferencia de la mezcla con PEAD, existe una mejoría en las propiedades mecánicas de las mezclas 70-30 y 60-40. Este aumento se atribuyó a que alrededor de esas proporciones el volumen que ocupan ambas fases es semejante, formando así una fase co-continua.
- La aplicación de ultrasonido durante el procesamiento no tiene un efecto relevante en las propiedades mecánicas de las mezclas formadas.
- Se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) que el porcentaje de injerto de MAH sobre el PEAD fue de 0.87%, esto equivale al 59% de MAH inicial.
- Comparando las micrografías de las mezclas PET-PEAD y PET-(PEAD-g-MAH) se observó que existe una gran diferencia entre ambas morfologías. Cuando la fase dispersa es PEAD virgen se observan esferas bien definidas lo que indica que no existe buena compatibilidad entre las fases. Por otro lado, cuando se utilizó PET-(PEAD-g-MAH) disminuye la tensión interfacial hasta el grado de incorporarse los dominios de ambas fases. Además, se distingue que el PEAD funcionalizado también contribuyó en la resistencia al impacto.
- Mediante calorimetría diferencial de barrido se encontró que la funcionalización del PEAD produce una disminución en la T_g del PET.

- La adición del compatibilizante comercial Lotader produjo una mejoría en la resistencia al impacto de las mezclas pero provocó la disminución en las demás propiedades mecánicas, por lo cual se considera que actúa como agente plastificante
- La adición de arcilla bentonita modificada con L-lisina tuvo un efecto negativo en el procesamiento de las mezclas y por tanto las propiedades mecánicas que presentan estas muestras son muy pobres.
- Mediante la utilización del cabezal mezclador se logra una mejor dispersión entre las fases.
- Cuando no se utiliza el cabezal mezclador se forman redes interpenetradas debido a que un polímero puede asociarse mientras que la matriz del otro lo rodea.
- El análisis de IR de las mezclas con PEAD funcionalizado muestra que la reacción de apertura que sufre el MAH injertado para formar el éster (Ver Figura, se da principalmente con los hidroxilos terminales del PET.
- Las mezclas formadas con PET reciclado no mostraron buenas propiedades mecánicas. No obstante, fue posible realizar el laminado de éstas con lo cual se puede esperar que el material formado tenga alguna aplicación práctica.
- Se determinó que el control de la temperatura juega un papel de gran importancia en las propiedades que presentan estas mezclas.
- La funcionalización del PEAD por medio del injerto con MAH acompañada de extrusión reactiva es una buena alternativa para lograr la compatibilización de la mezcla binaria PET-PEAD.

Glosario

Adhesión interfacial: Es el estado en el que dos superficies están unidas por fuerzas interfaciales que pueden ser químicas (enlaces covalentes) o físicas (anclaje).

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 Ca-montmorillonita.

Birrefringencia: Propiedad de algunos cuerpos de desdoblar un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí aparentando que el material tuviera dos índices de refracción distintos.

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.

Compatibilización: 1) Es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla polimérica inmiscible, lo cual resulta en la formación de una aleación polimérica.

2) Proceso de modificación de una mezcla para obtener una dispersión estable y reproducible que conduce a las propiedades y morfología deseadas.

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.

Cristalita: Es la unidad cristalina más pequeña formada por cadenas poliméricas plegables y que da lugar a estructuras planares de alto acomodo molecular.

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.

Relación L:D: Es la relación existente entre la distancia y el diámetro del husillo de un extrusor.

Resistencia a la compresión: capacidad de una muestra para resistir cargas de aplastamiento.

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.

Bibliografía

1. Pietrasanta, Y., Robin, J.J., Torres, N., Boutevin B. *Macromol. Chem. Phys.* 200, (142–149) 1999.
2. Dong-Hyun, K., Kang-Yeol, P., Ju-Young, K., Kyung-Do S. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, (1017–1024) 2000.
3. Fortelny´, I., Micha´lkova´, D., Krulis Z. *Polymer Degradation and Stability*, 85 (975-979) 2004.
4. Scaffaro, R., Tzankova Dintcheva, N., La Mantia F.P. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (3110-3116) 2006.
5. Avila, A.F., Rodrigues, P., Santos, D., Faria, A. *Materials Characterization*, 50 (281–291) 2003.
6. Avila, A. F., Duarte M. V. *Polymer Degradation and Stability*, 80 (373–382) 2003.
7. Clegg, D.W. *The structure and properties of polymeric materials*. London:Institute of materials. (1-28). Reino Unido, 1993.
8. Young, R.J., Lovell, P.A. *Introduction to polymers, 2nd edition*. Chapman and Hall. (1-19). Reino Unido, 1994.
9. Guerra, F.G. *Modificación de las propiedades de impacto del PET*. Trabajo monográfico de actualización. Facultad de Química. UNAM. México D.F, 2005.
10. Atkins., Jones. *Química*. 3^a Edición. Ediciones Omega. (277-309, 353-368). Barcelona, 1998.
11. Chang, R. *Química*. Séptima edición. McGraw-Hill Interamericana Editores. (329-366, 417-429). México, 2005.
12. Morrison, R., Neilson, R. *Química Orgánica, 5^a edición*. Addison-Wesley Iberoamericana. (9-28, 842-871). EUA, 1996.
13. Fieser, L., Fieser, M. *Química Orgánica, 4^a edición en español*. Editorial Grijalbo. (cap. 8 y 9). México, 1968.
14. http://www.aprepet.org.mx/esp/sec_2/Qu%E9%20es%20PET.pdf
15. Mark, Bikales, Overberger, Mengues. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Vol. 12, Polyesters to Polypeptide Synthesis. John Wiley and Sons. (217-251, 399-459). EUA, 1986.
16. http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/GL/GL16/seccion_HTML.html
17. Comisión petroquímica mexicana. *Plásticos de Ingeniería, 1^a edición*. Dirección General de Comunicación Social. (28-34, 119-149, 171-191). México, 1988.
18. Brown, T.L., Bursten, B.E. *Chemistry. The Central Science, Tenth Edition*. Pearson Prentice Hall. (487-507). EUA, 2006.
19. Mark, Bikales, Overberger, Mengues. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Vol. 6, Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture. John Wiley and Sons. (383-386, 454-486). EUA, 1986.
20. Vilchis Durán J.F. *Funcionalización y Compatibilización de poliolefinas via extrusión reactiva*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2006.
21. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>
22. Ryan, A. *Nature Materials* 1, (8 – 10) 2002.

23. Utracki, L.A., Shi, G. Z.-H. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers. (577-651). Holanda, 2003.
24. Reyes Verdugo L.A. *Proyecto reciclaje de plásticos: El PET como un símbolo de desarrollo regional y conservación ambiental*. CETYS Universidad. Mexicali B.C. 2006.
25. Torres, N., Robin, J.J., Boutevin, B. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, (1816–1824) 2001.
26. Ramos de Valle, L.F. *Extrusión de plásticos. Principios básicos*. Editorial Limusa. (11-18, 69-83). México, 1993.
27. Anguita, R. *Extrusión de plásticos. Teoría y equipos, parte I*. H. Blume Ediciones. (15-79). España, 1977.
28. Savgorodny, V.K. *Transformación de plásticos. Traducción de Luis Ugalde*. Editorial Gustavo Gili. (1-37). Barcelona, 1978.
29. Xanthos, M. *Reactive Extrusion*. Hanser Publishers. (78-200). EUA, 1992.
30. Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in polymer science*, 24 (81-142) 1999.
31. Akelah, A., Moet, A. *Functionalized Polymers and Their Applications*. Chapman and Hall. (3-41). Reino Unido, 1990.
32. Goodwin, J.W., Hughes, R.W. *Rheology for Chemists an introduction. Royal Society of Chemistry*. (1-9, 28-44). Reino Unido, 2000.
33. Seymour, R.B., Carraher, C.I. *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial Reverté. (121-175). España, 1990.
34. Introducción a la Reología. Lic. Hugo De Notta (*Ucar Emulsion Systems*)
35. Fitzgerald, R.W. *Mecánica de materiales, edición revisada*. Ediciones Alfaomega. (5-21). México, 1990.
36. Mann, C.K., Vickers, T.J., Gulick, W.M. *Instrumental Analysis*. Harper and Row Publishers. (470-496). EUA, 1974.
37. Gómez Pérez A.L. *Caracterización de las propiedades mecánicas y térmicas del copolímero politereftalato de etileno (PET)/poli-2,6-naftalato de etileno (PEN), vía inyección reactiva*. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. UNAM, 2000.
38. Awaja, F., Daver, F., Kosior, E. *Polymer Engineering and Science*. 44, 8; Academic Research Library. (1579). Aug 2004.
39. Bizarria, M.T.M., de M. Giraldi, Andre´ L. F., de Carvalho, C.M., Velasco, J.I., d'Avila, M.A., Lucia, H. I. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 1839–1844 (2007)
40. Zenkiewicz, M., Dzwonkowski, J. *Polymer Testing* 26, 903–907 (2007).
41. Papadopoulou, C.P., Kalfoglou, N.K. *Polymer* 41, 2543–2555 (2000).
42. Dagli, S.S., Kamdar, K.M. *Polymer Engineering and Science*; 34, 23; Academic Research Library. Pg.1709. Mid-Dec 1994.
43. Lusinchi, J.M., Boutevin, B., Torres, N., Robin, J.J. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 874–880 (2001).
44. Fasce, L., Seltzer, R., Frontini, P., Rodriguez Pita, V.J. *Polymer Engineering and Science*; 45, 3; Academic Research Library. Pg. 354. Mar 2005.
45. Dimitrova, T.L., La Mantia, F.P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A., Visco, A. *Polymer* 41, 4817–4824 (2000).
46. Navarro, R., Ferrándiz, S., López, J., Seguí, V.J. *Journal of Materials Processing Technology* 195, 110–116 (2008).

-
47. Papke, N., Karger-Kocsis, J. *Polymer* 42, 1109-1120 (2001).
 48. Delgadillo Duro E. *Desarrollo de materiales a base de politereftalato de etileno-cargas-extendedor de cadena para la producción de perfiles extrudidos*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2008.
 49. Chen, Z., Fang, P., Wang, H., Wang, S. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 985–992 (2008).
 50. Mason, T.J. *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*. The Royal Society of chemistry. (1-59). Reino Unido. 1990.
 51. Membrillo Flores M. *Producción de nanocompuestos de polietileno de alta densidad y arcillas modificadas por extrusión utilizando un cabezal mezclador estático*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2006.
 52. Zhao, L., Li, J., Guo, S., Du, Q. *Polymer* 47, 2460-2469 (2006).