



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS EN COMPUESTOS DE
POLITEREFTALATO DE ETILENO Y POLICARBONATO
RECICLADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

VIANNEY REVILLA AVILA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS



CIUDAD DE MÉXICO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) Revilla Avila Vianney
con número de cuenta 41102439-8 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 02 del mes de Septiembre de 2016 a las 13:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	Q.F.I. MARÍA DEL CARMEN NIÑO DE RIVERA OYARZABAL
VOCAL	DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
SECRETARIO	M. EN C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO
SUPLENTE	I.Q. JUDITH VENTURA CRUZ
SUPLENTE	I.Q. BLAS MALDONADO SÁNCHEZ

El título de la tesis que se presenta es: "Estudio del efecto de aditivos en compuestos de politereftalato de etileno y policarbonato reciclados".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México, D. F. a 04 de Agosto de 2016.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
DIRECTOR

RECIBÍ:

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
DIRECCIÓN
Vo.Bo.
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi segundo hogar y por brindarme la oportunidad de desempeñarme en el ámbito académico, profesional y personal.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por haberme aceptado como parte de ella abriéndome sus puertas y brindándome los medios para poder estudiar mi carrera. Así mismo a los profesores por compartir sus experiencias y conocimientos con nosotros.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por facilitarme los medios para la realización de este trabajo.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación profesional.

A Plarmexsa, S. A. de C. V. por otorgarme una beca a través de la Lic. María Corcuera Padilla, que sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible.

A los integrantes del Instituto de Investigaciones en Materiales que colaboraron en la realización de este proyecto.

A la Q. Damaris Cabrero Palomino por la caracterización térmica.

Al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas por la determinación de pruebas mecánicas.

Al Dr. Leonardo Moreno por la determinación en pruebas reológicas.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por la determinación de espectroscopia infrarrojo.

Al Ing. Caín González por el apoyo técnico computacional que me brindo.

A todos mis compañeros del laboratorio: Ricardo, Jasmín, Diana, Lizbeth e Isis que con su apoyo y amistad hicieron agradable mi estancia en el Instituto.

Agradezco a mis sinodales, la Q.F.I. María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal, a la M. en C. Ana Lilia Maldonado Arellano, a la I.Q. Judith Ventura Cruz y al I.Q. Blas Maldonado Sánchez, por el interés, los consejos, críticas y aportaciones con el único objetivo de mejorar mi trabajo.



DEDICATORIAS

Con todo mi corazón a la memoria de mi Padre Roberto, por haberme dado todo su cariño, amor, comprensión y sacrificio, y que a pesar de nuestra distancia física, siempre estará conmigo. Por su apoyo y la inmedible confianza que depositó siempre en mí y por todos los recuerdos que guardo de él. Aunque nos faltaron muchas cosas por vivir juntos, sé que tu mayor deseo era hacer de mí una profesional, hoy he cumplido tu sueño y sé que este momento hubiera sido tan especial para ti como lo es para mí. Te quiero y siempre te querré.

A mi madre, María Eloina, por enseñarme con amor a vivir la vida. Gracias por ser mi ejemplo a seguir, por el apoyo ilimitado e incondicional que siempre me has dado, por la paciencia que has tenido con mis hermanos y conmigo y por tener siempre la fortaleza para salir adelante sin importar los obstáculos. Es un orgullo ser tu hija y simplemente gracias por ser mi mamá.

A Omar Roberto y Elizabeth mis hermanos, por ser mi compañeros de toda la vida. A ti Omar, por preocuparte siempre por nosotras, por tu apoyo y cuidados en todo momento, por enseñarme lo valioso que es tener un hermano y por llenar de risas y maldades mi vida, y a ti Elizabeth por ser una persona extraordinaria, por tu apoyo, consejos y amistad, gracias por estar a mi lado como una gran hermana.

A Oscar Armando, por estar siempre a mi lado en las buenas y en las malas; por tu comprensión, paciencia y amor todos estos años. Por creer en mí, por ayudarme a no darme por vencida y por siempre darme ánimos para salir adelante a pesar de todas las dificultades. Gracias por ayudarme a cumplir mis sueños y ser parte de ellos.

A toda mi familia fuente de apoyo y amor incondicional, por haberme enseñado a valorar todo lo que tengo con un ejemplo de superación, humildad y sacrificio y porque sin duda su presencia en mi vida es una gran fortuna para mí.

A mis compañeros y amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimientos, alegrías y tristezas conmigo y en especial a mis amigos de la Fes Zaragoza; David, Hugo, Luis, Michel, Ángel, Marcos, Gilberto, Oscar, Stephany a quienes siempre recordare por todas aquellas angustias, aventuras, risas y anécdotas. Simplemente gracias por hacer de esta etapa algo maravilloso.

Y finalmente gracias a todas las personas que a lo largo de mi vida me han brindado toda su ayuda y apoyo tanto en mi formación académica como personal.



ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	XIII
GLOSARIO.....	XV
RESUMEN.	17
OBJETIVOS	18
HIPÓTESIS	19
INTRODUCCIÓN	20
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	22
CAPÍTULO 2. GENERALIDADES	26
2.1 Polímeros.....	26
2.1.1 Definición.....	26
2.1.2 Ventajas de los polímeros.....	26
2.2 Clasificación de los polímeros.....	27
2.3 Reacciones de polimerización.....	29
2.3.1 Polimerización por adición.....	29
2.3.2 Polimerización por condensación.....	31
2.4 Estructura de los polímeros.....	32
2.4.1 Estereoregularidad.....	32
2.4.2 Ramificaciones y entrecruzamientos.....	33
2.4.3 Copolímeros.....	35
2.5 Morfología.....	36
2.5.1 Estado amorfo.....	36
2.5.2 Estado cristalino.....	36
2.6 Propiedades térmicas.....	38
2.6.1 Temperatura de fusión.....	38



2.6.2 Temperatura de transición vítrea.....	38
2.6.3 Temperatura de degradación.....	39
2.7 Peso Molecular.....	40
2.8 Poliésteres.....	43
2.9 Politereftalato de etileno.....	44
2.9.1 Historia.....	44
2.9.2 Propiedades.....	45
2.9.3 Método general de síntesis.....	46
2.9.4 Usos.....	50
2.9.5 Proceso de reciclado del Politereftalato de etileno.....	50
2.10 Policarbonato.....	55
2.10.1 Historia.....	55
2.10.2 Propiedades.....	56
2.10.3 Método general de síntesis.....	57
2.10.4 Usos.....	61
2.10.5 Proceso de reciclado del Policarbonato.....	62
2.11 Modificadores de polímeros (aditivos).....	67
2.11.1 Definición.....	68
2.11.2 Selección de aditivos.....	68
2.11.3 Tipos de aditivos.....	69
2.12 Aditivos inorgánicos.....	70
2.12.1 Rellenos.....	70
2.12.1.1 Carbonato de calcio.....	71
2.13 Aditivos orgánicos.....	74
2.13.1 Extensores de cadena molecular.....	75
2.13.1.1 Extensión de cadena del Politereftalato de etileno.....	76
2.13.1.2 Efecto de los grupos finales.....	77
2.13.1.3 Esquema de reacción del Politereftalato de etileno con un extensor de cadena.....	78
2.14 Mezclas poliméricas.....	80
2.14.1 Miscibilidad.....	80
2.14.2 Clasificación de mezclas.....	82
2.14.3 Mezclas Politereftalato de etileno/Policarbonato.....	83



2.14.4 Transesterificación.....	84
2.14.4.1 Reacciones de transesterificación en mezclas Politereftalato de etileno/Polycarbonato.	84
2.14.5 Agente compatibilizante o extensor.	88
2.14.5.1 Interacción entre la mezcla de Politereftalato de etileno / Polycarbonato con el extensor de cadena.	89
2.15 Ultrasonido.....	90
2.16 Procesamiento de polímeros.....	91
2.16.1 Proceso de extrusión.	91
2.16.2 Moldeo por inyección.....	93
2.17 Caracterización y análisis de polímeros.....	95
2.17.1 Análisis térmico.....	95
2.17.2 Pruebas mecánicas	97
2.17.3 Espectroscopia infrarrojo.	102
2.17.4 Reología	106
2.17.5 Índice de fluidez.....	114
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	115
3.1 Metodología.	116
3.2 Materiales.....	117
3.3 Equipo.....	117
3.4 Procedimiento experimental.....	120
3.5 Pruebas mecánicas.....	126
3.6 Análisis térmico.....	128
3.7 Índice de fluidez.	128
3.8 Reología y espectro infrarrojo.	128
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	129
4.1 Pruebas mecánicas.....	129
4.2 Pruebas térmicas.	133
4.3 Índice de fluidez.	136
4.4 Espectroscopia infrarrojo.....	138
4.5 Reología.....	146



CONCLUSIONES.	152
BIBLIOGRAFÍA.	154
ANEXOS	157



LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Propiedades del Politereftalato de etileno.
Tabla 2.2	Requerimientos mínimos para las hojuelas de PET-R para ser reprocesadas.
Tabla 2.3	Propiedades del policarbonato.
Tabla 2.4	Clasificación de aditivos.
Tabla 2.5	Breve descripción del efecto del carbonato de calcio sobre las propiedades de los compuestos plásticos.
Tabla 2.6	Posiciones de algunas bandas características de absorción.
Tabla 2.7	Comportamiento reológico de diferentes fluidos según su respuesta a un ciclo de flujo.
Tabla 3.1	Primeras muestras del estudio.
Tabla 3.2	Muestras para determinar el porcentaje de aditivo idóneo.
Tabla 3.3	Muestras realizadas de PET/PC, aditivo extensor y carbonato de calcio.
Tabla 3.4	Muestras realizadas mediante extrusión mono husillo con ultrasonido.
Tabla 4.1	Propiedades mecánicas obtenidas para la formulación de PET y PET con aditivo extensor.
Tabla 4.2	Propiedades mecánicas obtenidas para las diferentes mezclas de PET/PC con y sin aditivo extensor.
Tabla 4.3	Propiedades mecánicas obtenidas para las diferentes mezclas de PET/PC con y sin aditivo extensor, al adicionarles CaCO_3 .
Tabla 4.4	Propiedades mecánicas obtenidas para mezclas procesadas por extrusión mono husillo asistidas por ultrasonido.
Tabla 4.5	Resultados de la prueba de DSC.
Tabla 4.6	Resultados del índice de fluidez.
Tabla 4.7	Grupos encontrados en el espectro infrarrojo del PET.
Tabla 4.8	Grupos encontrados en el espectro infrarrojo del PC.
Tabla 4.9	Grupos encontrados en el espectro infrarrojo del aditivo extensor de cadena.
Tabla 4.10	Grupos encontrados en el espectro infrarrojo de las distintas muestras seleccionadas.
Tabla 4.11	Muestras a las que se les realizó pruebas de reología.



LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Representación de la polimerización del estireno.
- Figura 2.2 Clasificación de polímeros.
- Figura 2.3 Clasificación de polímeros según su estructura molecular.
- Figura 2.4 Síntesis del polietileno a partir de monómeros de etileno: 1) n monómeros de etileno producen 2a) cadena de polietileno de longitud n ; 2b) notación concisa para ilustrar la estructura del polímero de cadena de longitud n .
- Figura 2.5 Modelo de polimerización por adición (cadena): 1) inicio, 2) adición rápida de monómeros (propagación) y 3) molécula resultante de polímero de cadena larga con n meros al terminar la reacción.
- Figura 2.6 Grupos reactivos para polímeros de condensación.
- Figura 2.7 Arreglos posibles de los grupos de átomos.
- Figura 2.8 Varias estructuras de polímeros: a) lineal; b) ramificado; c) entrecruzado; y d) en red.
- Figura 2.9 Distintas estructuras de copolímero: a) alternante, b) aleatorio, c) bloque y d) inserción o copolímeros de injerto.
- Figura 2.10 a) Sistema amorfo, b) semicristalino y c) cristalino.
- Figura 2.11 Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea en función del peso molecular.
- Figura 2.12 Modelo de distribución del peso molecular en una muestra polidispersa.
- Figura 2.13 Nomenclatura del Politereftalato de etileno.
- Figura 2.14 Reacciones para la obtención del Politereftalato de etileno.
- Figura 2.15 Reacción común en los procesos de esterificación.
- Figura 2.16 Mecanismo del inicio de las reacciones de transesterificación.
- Figura 2.17 Reacción en un lado del tereftalato de dimetilo (Transesterificación).
- Figura 2.18 Obtención del Tereftalato bis (2-hidroxietyl).
- Figura 2.19 Reacción de síntesis del Politereftalato de etileno (reacción de transesterificación).
- Figura 2.20 Comparación estructural de los componentes resultantes de los procesos de despolimerización del Politereftalato de etileno.
- Figura 2.21 Proceso para el reciclaje físico del Politereftalato de etileno.
- Figura 2.22 Reacciones de degradación del PET-R; a) reacciones de hidrólisis del PET-R, b) reacciones de degradación térmica.
- Figura 2.23 Nomenclatura del Policarbonato.
- Figura 2.24 Síntesis del bisfenol-A.
- Figura 2.25 Reacciones del bisfenol-A con NaOH.
- Figura 2.26 Reacciones entre la sal de bisfenol-A y el fosgeno.
- Figura 2.27 Reacciones del cloroformato con la sal de bisfenol-A.
- Figura 2.28 Estructura del policarbonato.
- Figura 2.29 Mecanismo de degradación química del policarbonato.



Figura 2.30	Reacciones de degradación térmica del policarbonato.
Figura 2.31	Fórmula química del carbonato de calcio.
Figura 2.32	Representación esquemática de la reacción de extensión de cadena.
Figura 2.33	Estructura general de un extensor de cadena multifuncional en base epoxi donde de R1 hasta R5 son H, CH ₃ grupos alquilos o una combinación de ellos, R6 es un grupo alquilo.
Figura 2.34	Reacción de grupos finales carboxilo con grupos finales glicol.
Figura 2.35	Reacciones de extensor de cadena con los grupos terminales carboxilo del Politereftalato de etileno.
Figura 2.36	Condiciones de miscibilidad.
Figura 2.37	Reacción general de transesterificación.
Figura 2.38	Esquema de las reacciones de transesterificación entre Policarbonato y el Politereftalato de etileno.
Figura 2.39	Formación de grupo dietilén carbonato por reacción del PET con grupos éster aromáticos.
Figura 2.40	Efecto del compatibilizador en las mezclas de polímeros inmiscibles.
Figura 2.41	a) Estructura del copolímero formado con el extensor, el politereftalato de etileno y el policarbonato a partir de los grupos terminales carboxilo, b) copolímero formado a partir de los grupos terminales hidroxilo.
Figura 2.42	Representación esquemática de una extrusora.
Figura 2.43	Representación esquemática de una inyectora.
Figura 2.44	Gráfica de DSC típica.
Figura 2.45	Máquinas de pruebas de tensión.
Figura 2.46	Curva esfuerzo-deformación.
Figura 2.47	Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento.
Figura 2.48	Dispositivo utilizado para la realización de la prueba de impacto Izod.
Figura 2.49	Región infrarrojo del espectro electromagnético.
Figura 2.50	Esquema del experimento descrito por Newton.
Figura 2.51	La curva de fluidez y la curva de viscosidad para un fluido Newtoniano.
Figura 2.52	La curva de fluidez y la curva de viscosidad para un fluido plástico.
Figura 2.53	Curva de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico.
Figura 2.54	La curva de fluidez y la curva de viscosidad para un fluido dilatante.
Figura 2.55	Medidor del índice de fluidez.
Figura 3.1	Extrusor TW-100 Haake Rhecord 90.
Figura 3.2	Máquina de moldeo por inyección.
Figura 3.3	Extrusor mono husillo y piezoeléctricos.
Figura 3.4	Molino de cuchillas de alta velocidad.
Figura 3.5	Máquina de pruebas universales INSTRON.
Figura 3.6	Aparato para pruebas de impacto Izod.



Figura 3.7	Materias primas: a) Politereftalato de etileno, b) Policarbonato.
Figura 3.8	Comparación del proceso de extrusión del: a) PET y b) PET + aditivo extensor de cadena.
Figura 3.9	Comparación de la extrusión de las muestras: a) PET90-PC10 + 0.3 % aditivo y b) PET70-PC30 + 0.3 % aditivo.
Figura 3.10	Muestras de PET70-PC30 + 0.3 % aditivo extensor + 40 % CaCO ₃ .
Figura 3.11	Proceso de extrusión mono husillo con ultrasonido de la muestra PET70-PC30 + 0.3 % aditivo.
Figura 3.12	Probeta para ensayo de tensión.
Figura 3.13	Probeta para ensayo de impacto.
Figura 3.14	Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Nicolet, modelo 510P Ft-IR spectrometer. Software OMNIC.
Figura 4.1	Termograma correspondiente al PET.
Figura 4.2	Termograma correspondiente al PC.
Figura 4.3	Espectro infrarrojo del PET.
Figura 4.4	Espectro infrarrojo del PC.
Figura 4.5	Espectro infrarrojo del aditivo extensor de cadena.
Figura 4.6	Espectro infrarrojo de: B) Aditivo, C) Policarbonato, D) PET70+PC30+0.3%A+40%CaCO ₃ (US), E) PET70+PC30+0.3%A+40%CaCO ₃ , F) PET70+PC30+0.3%A (US), G) PET70+PC30+0.3%A, H) PET.
Figura 4.7	Reograma de viscosidad cortante vs la rapidez de corte del: PET, PC, PET90-PC10, PET90-PC10+Aditivo.
Figura 4.8	Figura 4.8 Reograma de viscosidad cortante vs la rapidez de corte del: PET, PC, PET70-PC30+0.3%A, PET70-PC30, PET70-PC30+0.3%A+40%CaCO ₃ (US), PET70-PC30+0.3%A (US), PET70-PC30+0.3%A+40% CaCO ₃ .
Figura 4.9	Curva de G', G'' y tanδ contra frecuencia angular para las muestras de PET, PC y PET70-PC30+0.3%A.



LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

PET	Politereftalato de etileno.
PC	Policarbonato.
CaCO ₃	Carbonato de calcio.
H ₂ O	Agua
HCl	Ácido clorhídrico
T _m	Temperatura de fusión
T _g	Temperatura de transición vítrea
T _d	Temperatura de degradación
MPa	Mega pascales
°C	Grados Celsius
J	Joule
EG	Etilenglicol
DMT	Tereftalato de dimetilo
TA	Ácido tereftálico
BHET	Bis (2-hidroxietil) tereftalato
ppm	Partes por millon
PVC	Policloruro de vinilo
NaOH	Hidróxido de sodio
TCE	Tetracloroetileno
h	Horas
PET-R	Politereftalato de etileno reciclado
°F	Grados Fahrenheit
NaCl	Cloruro de sodio
pH	Potencial de hidrógeno
BPA	Bisfenol-A
IPEP	Isopropenil fenol
PC-R	Policarbonato reciclado
CO ₂	Dióxido de carbono
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
PCC	Carbonato de calcio precipitado
CaO	Óxido de calcio o cal viva
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio.
PM	Peso molecular
ΔG _m	Energía libre de Gibbs de la mezcla.
Par	Poliarilatos



EC	Etilén carbonato
Hz	Hertz
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ASTM	American Society of Testing and Materials.
E	Módulo de elasticidad o de Young.
ΔH_f	Entalpía de fusión
$T_{prom f}$	Temperatura promedio de fusión
T_{if}	Temperatura inicial de fusión
T_{ff}	Temperatura final de fusión
X_c	Grado de cristalinidad
μm	Micrométrico
η	Viscosidad
G'	Módulo elástico o de almacenamiento.
G''	Módulo viscoso o de pérdidas.
δ	Diferencia de fase (desfase entre el esfuerzo y deformación)
$\tan \delta$	Tangente de pérdidas o tangente del ángulo de fase.
MFI	Índice de fluidez (Melt Flow Index)
IFMF	Índice de fluidez del material fundido
RPM	Revoluciones por minuto
US	Ultrasonido
IR	Espectro infrarrojo
A	Aditivo extensor de cadena



GLOSARIO

Aditivos	Sustancias que se dispersan dentro de los materiales poliméricos con el fin de modificar su comportamiento en el curso del procesamiento y para mejorar las propiedades deseadas de los productos finales.
Aditivo extensor de cadena molecular	Son una clase de aditivos que se utilizan principalmente para mejorar las propiedades reológicas en el procesamiento de poliésteres. Se caracterizan por ser reactivos con los grupos funcionales que forman los extremos de las cadenas del poliéster.
Amorfo	Son moléculas filamentosas y ramificadas que están en completo desorden. Este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son transparentes o generalmente translúcidos.
Biodegradable	Producto o sustancia que puede descomponerse en elementos químicos naturales por la acción de agentes biológicos, como el sol, el agua, las bacterias, las plantas o los animales.
Carga	Fuerza aplicada a un material durante un ensayo mecánico.
Compuesto	Son aquellos materiales que se forman por la unión de dos materiales para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en materiales originales.
Copolímero	Se le llama así cuando dos tipos de monómeros están unidos en la misma cadena del polímero.
Cristalinidad	Se presenta cuando las cadenas del polímero están en forma de láminas ordenadas, presentando un cuerpo opaco impidiendo el paso de la luz por medio de ellas.
Dispersión.	Esparcimiento de una sustancia en el seno de otra que es mucho más abundante que la primera.
Distribución.	División de una cosa en partes dando a cada una de ellas un destino o posición con el objetivo de evitar que algo quede concentrado en un solo sitio.
Ductilidad	Capacidad del material a deformarse de manera permanente sin romperse, cuando se le aplica una fuerza.
Energía de impacto	Energía requerida para fracturar una probeta estándar cuando la carga se aplica súbitamente.
Ensayo de impacto	Da una medida de la energía necesaria para romper una muestra con una entalla en condiciones normalizadas
Ensayo de tensión	Mide la respuesta de un material a una fuerza uniaxial aplicada lentamente.
Entalpía de fusión	Es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento que se encuentra en su punto de fusión pase del estado sólido al líquido, a presión constante. En otras palabras, es la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno.
Entrecruzamiento	Proceso que se produce cuando las cadenas de polímeros individuales se unen entre sí, para la formación de una molécula gigante.
Esterificación	Reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol, con eliminación de una molécula de agua, con la finalidad de formar un éster.
Extrusión	Proceso continuo en el que un polímero es fundido por acción de temperatura y fricción. Este es forzado a pasar por un dado que le proporciona forma definida y que finalmente es enfriado para evitar deformaciones permanentes.
Extrusión reactiva	Es el proceso en donde se lleva a cabo el injerto de grupos funcionales a polímeros con una diversidad de reacciones químicas que pueden suceder, con el objetivo de obtener las características deseadas del producto, como son las propiedades físicas, químicas y mecánicas.



Funcionalización	Es una modificación química de un polímero, en donde se unen grupos funcionales a los polímeros y a la vez confieren sus propiedades físicas y químicas al polímero modificado.
Grupo funcional	Es un átomo o conjunto de átomos que forman parte de una molécula, determinando el comportamiento físico y químico de un grupo de compuestos.
Hidrólisis	Es la rotura de las moléculas (degradación) bajo la influencia de agua, catalizado por ácidos y/o bases.
Homopolímero	Es un polímero obtenido de un solo tipo de monómero.
Módulo de elasticidad	También llamado Módulo de Young, Se trata de una cantidad proporcional a la rigidez de un material cuando se somete a una tensión externa de tracción o compresión.
Monómero	Molécula que puede reaccionar químicamente para unirse con otras del mismo tipo, llegando a formar una cadena larga de gran peso molecular llamada polímero.
Oligómero	Una molécula constituye un oligómero cuando los radicales asociados son distintos entre sí.
Pirolisis	La descomposición térmica de material orgánico a través de la aplicación de calor en la ausencia de oxígeno.
Plástico	Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos, únicamente auxiliados con una elevación de la temperatura.
Poliésteres	Se refiere a muchos grupos éster presentes en la molécula del polímero.
Polímero	Es una molécula con dos o más radicales de la misma especie.
Polimerización	Encadenamiento de las moléculas de los monómeros por uno o más de los enlaces que estos tienen bajo la influencia del calor o de un catalizador.
Reciclaje	Proceso de recuperación de materiales que se transforman en nuevos productos.
Resistencia al impacto	Propiedad que describe la capacidad del material a absorber golpes y energía sin romperse cuando se le aplica una fuerza rápidamente.
Resistencia a la tensión.	Máximo esfuerzo de tensión que puede soportar un material antes de llegar a su límite de destrucción.
Rigidez	Capacidad de resistencia de un cuerpo a doblarse o torcerse (deformarse) por la acción de fuerzas exteriores que actúan sobre su superficie.
Transesterificación	Reacción entre un éster y un alcohol para transformar un éster en uno nuevo.
Viscosidad	Resistencia a fluir de un material.



RESUMEN.

La preocupación por el medio ambiente y los recursos naturales ha constituido una de las inquietudes más destacables de la sociedad contemporánea a nivel mundial. Por ello, el reciclado de los materiales surge como una opción que implica beneficios de mejoramiento ecológico tanto en la reducción de residuos como en la conservación de los recursos naturales. Los sistemas que han tenido mayor atención son aquellos en los que los constituyentes presentan reactividad entre sí, tal como las mezclas de Politereftalato de etileno (PET) con Policarbonato de bisfenol A (PC).

En el presente trabajo se desarrollaron mezclas a partir de PET y PC provenientes de residuos posconsumo formuladas con la incorporación de un aditivo extensor de cadena molecular, mediante el proceso de extrusión reactiva, con el objetivo de revitalizar el material reciclado y compatibilizar a los dos polímeros. El estudio se dividió en cuatro etapas: 1) formulaciones base, 2) porcentaje de aditivo extensor idóneo, 3) porcentaje de relleno idóneo y 4) extrusión mono husillo con ultrasonido. Se evaluaron indirectamente las modificaciones estructurales de los productos obtenidos a través de la determinación de propiedades fisicomecánicas, caracterizándolos mediante pruebas mecánicas, calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia infrarroja, índice de fluidez y determinaciones reológicas.

Se encontró que la adición del aditivo extensor de cadena provoca un aumento en la viscosidad en estado fundido de la mezcla de ambos polímeros debido al mayor peso molecular producido. Así mismo, se encontró que un 0.3 % de aditivo extensor de cadena mejora la compatibilidad entre el PET y el PC efecto que se le atribuye al copolímero generado por la transesterificación. Adicionalmente, por calorimetría diferencial de barrido, se encontró que este copolímero contribuye a la miscibilidad de la muestra PET70-PC30+0.3%A+40%CaCO₃ observado por el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea con respecto a la del PET solo.

La adición de un material de relleno como lo es el CaCO₃ conduce a valores mayores del módulo de Young, también el uso de ultrasonido influye significativamente en las propiedades y en los casos en los que se empleó CaCO₃ influyó en la dispersión de las partículas.

En general, considerando las propiedades mecánicas y el procesamiento las mejores formulaciones fueron PET70-PC30+0.3% A con y sin ultrasonido y la mezcla PET70-PC30+0.3% A+40 % CaCO₃ con ultrasonido.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

Producir un compuesto a base de politereftalato de etileno y policarbonato reciclados.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- Determinar los parámetros de procesamiento para la producción de compuestos PET/PC/CaCO₃/extensor de cadena.
- Determinar la concentración de carga-extensor de cadena que mejoren las propiedades del polímero.
- Determinar el efecto de la aplicación de ultrasonido en las mezclas de ambos polímeros.
- Obtener un material de PET/PC/CaCO₃/extensor de cadena con mejores propiedades que las de PET/PC.



HIPÓTESIS

La mezcla en fundido de PET/PC y el extensor de cadena provocarán que los grupos epoxi del extensor reaccionen con los grupos hidroxilo y carboxilo terminales de las cadenas moleculares de PET y PC obteniendo cadenas más largas, lo que se traducirá en un incremento en la viscosidad, mejores propiedades mecánicas y fácil manejo en el procesamiento. Así mismo, las partículas de carbonato de calcio serán distribuidas y dispersadas de una manera homogénea en el procesamiento de extrusión-ultrasonido lo que permitirá una mayor área de contacto entre las fases.



INTRODUCCIÓN

Durante décadas, el gran aumento de la población en todo el mundo junto con la necesidad de la gente de adoptar mejores condiciones de vida condujo a un aumento espectacular del consumo de polímeros (principalmente plásticos). Los cuales han encontrado una gran variedad de usos en campos tan diversos como electrodomésticos, embalajes, construcción, medicina, electrónica y componentes de automoción y aeroespacial. Sin embargo un aumento continuado de estos materiales ha llevado a aumentar la cantidad en el flujo de residuos.

En los últimos años se han venido presentando cambios en el esquema de utilización y aprovechamiento de los materiales plásticos, ya que en la mayoría de ellos, al ser derivados de hidrocarburos, producen un grado de contaminación ambiental importante. Esto último, unido a la aparición de nuevas regulaciones ambientales, incremento de precios de combustibles fósiles y agotamiento alarmante de las reservas petroleras, han generado nuevos esfuerzos por desarrollar productos y procesos más compatibles con el medio ambiente, con costos de producción relativamente bajos y que su obtención no dependa directamente de la actividad petrolera.

De esta forma surge el reciclado o reciclaje, término definido como el proceso donde un producto ya utilizado o de posconsumo (vidrio, papel, cartón, aluminio o plástico, entre otros) es reintroducido a un ciclo de tratamiento parcial: separación, molienda, fusión, etc., con el objetivo de obtener una materia prima o un producto nuevo. Además, ofrece beneficios económicos ya que los costos del proceso de transformación de los materiales reciclados se consideran, en algunos casos, menores que el del material virgen.

En sus inicios, los esfuerzos en el reciclado se dirigieron hacia los empaques, películas plásticas y envases, principalmente, mientras que en la actualidad la prioridad se dirige a campos con mayor aplicación tecnológica como el reciclado automotriz, alfombras textiles y carcasas de computadoras, las cuales implican un mayor valor agregado.

Así también, se observa el desarrollo de compatibilizantes que permiten mezclar diferentes plásticos mejorando su comportamiento durante el procesado y sus propiedades de aplicación, en la medida que la incompatibilidad de la mezcla o la presencia de aditivos como cargas, pigmentos, retardantes a la flama y estabilizadores, entre otros, pueden interferir con la calidad del producto o limitar su reciclaje.



Uno de los sistemas que ha tenido mayor atención son aquellos en los que los constituyentes presentan reactividad entre sí, tal como las mezclas de Politereftalato de etileno (PET) con Policarbonato de bisfenol A (PC).

La mayoría de los trabajos encontrados en la literatura se han centrado en el estudio de las reacciones de transesterificación y el efecto en propiedades térmicas, siendo escasos aquellos relacionados con propiedades mecánicas y comportamiento a fractura.

El objetivo principal de este trabajo es la preparación y caracterización de mezclas Policarbonato (PC)/ Politereftalato de etileno (PET) proveniente de residuos posconsumo formuladas con la incorporación de agentes reactivos que promuevan la polimerización (extensión de cadena) durante el proceso de extrusión reactiva. Se evaluarán indirectamente las modificaciones estructurales a través de la determinación de propiedades fisicomecánicas para observar si los materiales reciclados son revitalizados y compatibilizados para mejorar las propiedades de los materiales originales.



CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES

Los polímeros han existido en forma natural desde el inicio de la vida y así, como el ácido desoxirribonucleico (ADN), el ácido ribonucleico (ARN) y proteínas polisacáridos, estos también desempeñan papeles cruciales en la vida vegetal y animal. Desde los tiempos más remotos, el hombre ha explotado polímeros como materiales de origen natural para proporcionar ropa, decoración, refugio, herramientas, armas, materiales de escritura y otros requisitos. ⁽¹⁾

Los primeros plásticos de la historia procedían de las proteínas de las carnes duras envejecidas o cocinadas, o de la proteína de huevo, conocida como albumina, que se encuentra en la clara del huevo, y que se obtenía a través de su calentamiento con la mezcla de vinagre.

Los primeros seres humanos, a través de prueba y error, aprendieron a procesar, teñir y tejer fibras que se basaban en proteínas naturales, tales como la lana, seda y fibras de hidratos de carbono mejor conocidas como el lino y algodón. La cultura azteca también se adentró con grandes avances en los inicios y usos de los materiales plásticos, tal es el caso del caucho para fabricar utensilios elásticos o impermeabilizar tejidos. ⁽²⁾

Sin embargo, los orígenes de la industria de los polímeros de hoy comúnmente se aceptan como en el siglo XIX, cuando se hicieron importantes descubrimientos en relación con la modificación de ciertos polímeros naturales. ⁽¹⁾

Observaciones realizadas por el químico sueco J. J. Berzelius llevó, en 1833, a la producción de uno de los primeros compuestos sintéticos que contienen varias miles de moléculas. ⁽³⁾

En 1820 Thomas Hancock descubrió que cuando masticaba (someter repetidamente el material a altas fuerzas de cizallamiento), el caucho natural se volvía más fluido lo que facilita la mezcla con aditivos. Algunos años más tarde, en 1839, Charles Goodyear encontró que las propiedades elásticas del caucho natural se podrían mejorar, y su pegajosidad se elimina, calentando con azufre. Las patentes de este descubrimiento fueron emitidas en 1844 a Goodyear, y un poco más temprano para Thomas Hancock, quien bautizó el proceso de la vulcanización. En 1851 Nelson Goodyear, patentó la vulcanización del caucho natural con grandes cantidades de azufre para producir un material duro más comúnmente conocido como goma dura, ebonita o vulcanita. ⁽¹⁾



El término polímero fue utilizado por primera vez por el químico H. V. Regnault, cuando, en 1835, sintetizó plásticos de cloruro de vinilo, proponiendo que un polímero es una sustancia que tiene moléculas grandes por unirse muchas moléculas pequeñas de una o varias sustancias.

El primer uso comercial conocido de material polimérico se produjo en 1843, por el Dr. George IV William Montgomerie, un cirujano Malaya. Señaló que los Malayas utilizaban un polímero natural, *gutta percha*, para hacer mangos de cuchillos y látigos.

Michael Faraday, un pionero de la electricidad, encontró que *gutta percha* era un buen aislante eléctrico en agua, por lo que se utilizó como aislante para el primer cable transatlántico. Cables submarinos modernos todavía utilizan plásticos de bases, carcasas, escudos y núcleos.

En 1862, Alexander Parkes de Birmingham, Inglaterra, presentó un nuevo plástico en la Exposición Internacional de Londres. Llamado *Parkesine*, este plástico se hizo a partir de nitrocelulosa que contiene menos de 12 % de nitrógeno. Cuando el contenido de nitrógeno en la nitrocelulosa, una combinación de ácido nítrico y celulosa, es más de un 13 %, el material es conocido como algodón pólvora, un explosivo utilizado en la Guerra Civil de Estados Unidos y la Primera Guerra Mundial.

John W. Hyatt, una impresora de Nueva York, comenzó la producción de plásticos sintéticos en los Estados Unidos. En 1868, Hyatt respondió a un anuncio para encontrar un sustituto de *gutta percha* y para el marfil utilizado para las bolas de billar. No hay constancia de que Hyatt alguna vez recibió el premio, pero él tuvo éxito en la producción de un nuevo plástico.

Hyatt mezcló accidentalmente alcanfor con un poco de piroxilina (una nitrocelulosa con bajo contenido de nitrógeno), y dio lugar al Celuloide. Este material nuevo, fácilmente moldeable fue menos explosivo que los plásticos de nitrocelulosa anteriores.

Al final de la Guerra Civil de Estados Unidos, había enormes cantidades de excedentes de nitrocelulosa. Hyatt y su hermano compraron una gran cantidad de este excedente para su uso como materia prima y se les concedió más de 75 patentes en Estados Unidos para la producción de plásticos.

En 1897, W. Kricheldorf encontró que la proteína de la leche podría ser utilizada para hacer un nuevo material plástico llamado caseína. Adolf Spitteler, de Baviera, encontró que el tratamiento de las hojas de proteínas comprimidos con formaldehído mejora su resistencia al agua. Plásticos Caseína encontró poco apoyo en los Estados Unidos, excepto como adhesivos.



Basado en el trabajo anterior de un químico alemán, Adolf von Baeyer, Leo Hendrik Baekeland de los Estados Unidos produjo una nueva resina de fenol-formaldehído, que avanzó el uso comercial y la aceptación de los plásticos. En 1909, Baekeland obtuvo patentes para comenzar a producir productos de plástico usando el nombre comercial *Baquelita*.⁽³⁾

Uno de los pasos importantes que dio la industria fue el reciclaje de materiales. No obstante, no existe una evidencia documental en lo que al reciclado de plásticos se refiere, aunque probablemente el reciclado, en una de sus variantes, comenzó a practicarse paralelamente al desarrollo en la fabricación de plásticos sintéticos. Ya que puede deducirse fácilmente que los desechos en buen estado provenientes del ciclo productivo eran materiales aprovechables y valiosos. De este modo, el pequeño porcentaje de residuos generados en las operaciones de inicio, purga, lavado, paro, etc., de las maquinas, que ronde del 1 al 3 % según la tecnología empleada, se empezó a reprocesar con el fin de incluirlo de nuevo en dicho ciclo productivo; proceso que, según la terminología ampliamente utilizada, recibe el nombre de reciclado primario.

Hasta el final de la Segunda Guerra Mundial éste fue el único modo de reciclado de plásticos empleado, cuyo único fin era la optimización de la materia prima. Al mismo tiempo, la industria de fabricación de plásticos emergía y crecía, año tras año las cifras de producción aumentaban así como la generación de nuevos plásticos. Por ejemplo, en EEUU, en 1969, la producción de plásticos fue de 333,000 toneladas, de las cuales solo 107,000 toneladas fueron de plásticos sintéticos. Es a partir de entonces, a mitad del siglo XX, cuando aparecen los primeros reprocesadores independientes (los que han utilizado tecnología propia con el fin de revalorizar los residuos plásticos, es decir, lo que se ha llamado reciclaje secundario); cuyos productos han tenido que competir en el mercado con los vírgenes, producidos por las compañías ya establecidas.

El primer esfuerzo importante por parte de la industria está directamente encaminado al reciclaje de residuos plásticos, a parte del reciclaje de los residuos propios, esto aparece a finales de los años sesenta y principios de los setenta, como consecuencia de diversos factores. En primer lugar, a la importante cifra de producción (333,000 toneladas, en 1969 en EEUU); en segundo lugar, a las importantes tasas de generación de residuos plásticos en el ambiente urbano (1,800 toneladas por año, en 1969 en EEUU); y por último, por el considerable aumento de los precios de las materias vírgenes, debido sobre todo al embargo del petróleo y el consiguiente aumento del precio del barril. Esta combinación de factores tiene como consecuencia el refuerzo de la industria del reciclaje, con el fin de obtener productos de calidad a un costo razonable.



Es, por tanto, en esta época cuando se realizan las investigaciones y los desarrollos tecnológicos que han formado las bases de la industria del reciclaje de hoy en día.

La década de los setenta es prolífica en cuanto a adelantos y presentaciones de nuevos desarrollos tecnológicos, exhibiendo cada una de las grandes compañías establecidas en el sector su peculiar sistema de tratamiento de residuos plásticos encaminado a la obtención de nuevas fuentes de materia prima, así como de otros productos. En consecuencia, aparecen novedosos sistemas de pirolisis, hidrólisis, etc., de donde se obtienen monómeros para la fabricación de nuevos plásticos (en la fracción ligera) y aceites y asfaltos (en la fracción pesada) aprovechados para otros fines. También la incineración con y sin recuperación de energía comienza a utilizarse en esta década. Tanto en EEUU, como en Japón y en Alemania se empieza a generar una industria, apoyada por instituciones públicas, que implanta sistemas con la finalidad de revalorizar la incipiente masa de residuos plásticos que comienza a amontonarse en vertederos. Es probable que la primera compañía en desarrollar un programa de reciclaje de botellas de leche fabricadas con polipropileno fue Golden Arrow Dairy Company (San Diego).⁽³⁸⁾

Las nuevas tecnologías en electrónica, telecomunicaciones, medicina, etc., y la creciente preocupación por el reciclado de los materiales han disparado la demanda de polímeros con propiedades cada vez más específicas en condiciones de trabajo más extremas.

Las mezclas de policarbonato con tereftalato de polietileno, han sido objeto de mucha atención por parte de los investigadores, así como escuelas científicas. Esto se explica sobre todo por la posibilidad de desarrollar la ingeniería de materiales de las mezclas politereftalato de etileno (PET)/ policarbonato (PC), sus propiedades son mucho más ventajosas que las de los dos homopolímeros. Además, al hacer mezclas, parece posible utilizar - al menos como uno de los componentes de la mezcla - residuos industrial y/o domésticos, por ejemplo, se utilizan botellas de PET (posconsumo). Como resultado, la producción comercial de materiales similares se hace muy rentable.⁽³⁹⁾



CAPÍTULO 2.

GENERALIDADES

2.1 Polímeros.

2.1.1 Definición.

La palabra polímero viene del griego, *poli*, que significa muchos, y *meros*, que indica partes ⁽⁴⁾. Un polímero es una macromolécula, es decir, una molécula con masa molecular relativamente grande, formada esencialmente por la repetición múltiple de unidades derivadas de otras moléculas de masa molecular más pequeñas denominados monómeros mediante el proceso de polimerización ⁽⁵⁾. Ver Figura 2.1.

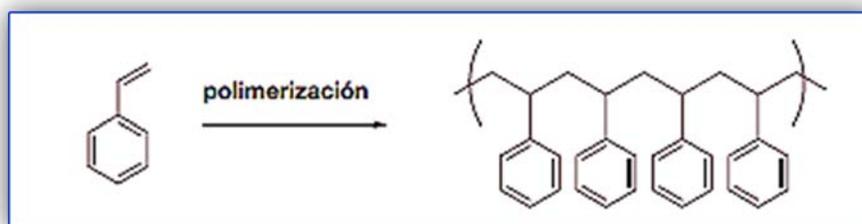


Figura. 2.1 Representación de la polimerización del estireno.

2.1.2 Ventajas de los polímeros.

- Los materiales poliméricos, tanto los plásticos como los cauchos, se moldean fácilmente, lo cual permite la obtención de formas complejas con un mínimo de operaciones de fabricación.
- Su baja densidad da como resultado productos ligeros.
- Son resistentes a la corrosión y a los ataques químicos.
- Comúnmente son aislantes eléctricos.
- La flexibilidad natural de los polímeros los hace útiles. En el caso de los cauchos son usados en resortes y montajes absorbentes de impacto por su elasticidad y amortiguamiento.
- Aunque los valores de la resistencia mecánica absoluta y del módulo de elasticidad de los polímeros son bajos, los valores son con frecuencia favorables. De aquí el uso de materiales poliméricos especialmente en proyectos aeroespaciales como sustitutos de metales. ⁽¹⁰⁾



2.2 Clasificación de los polímeros.

Los polímeros se clasifican de diversas formas, una clasificación se muestra en la Figura 2.2. ⁽⁴⁵⁾

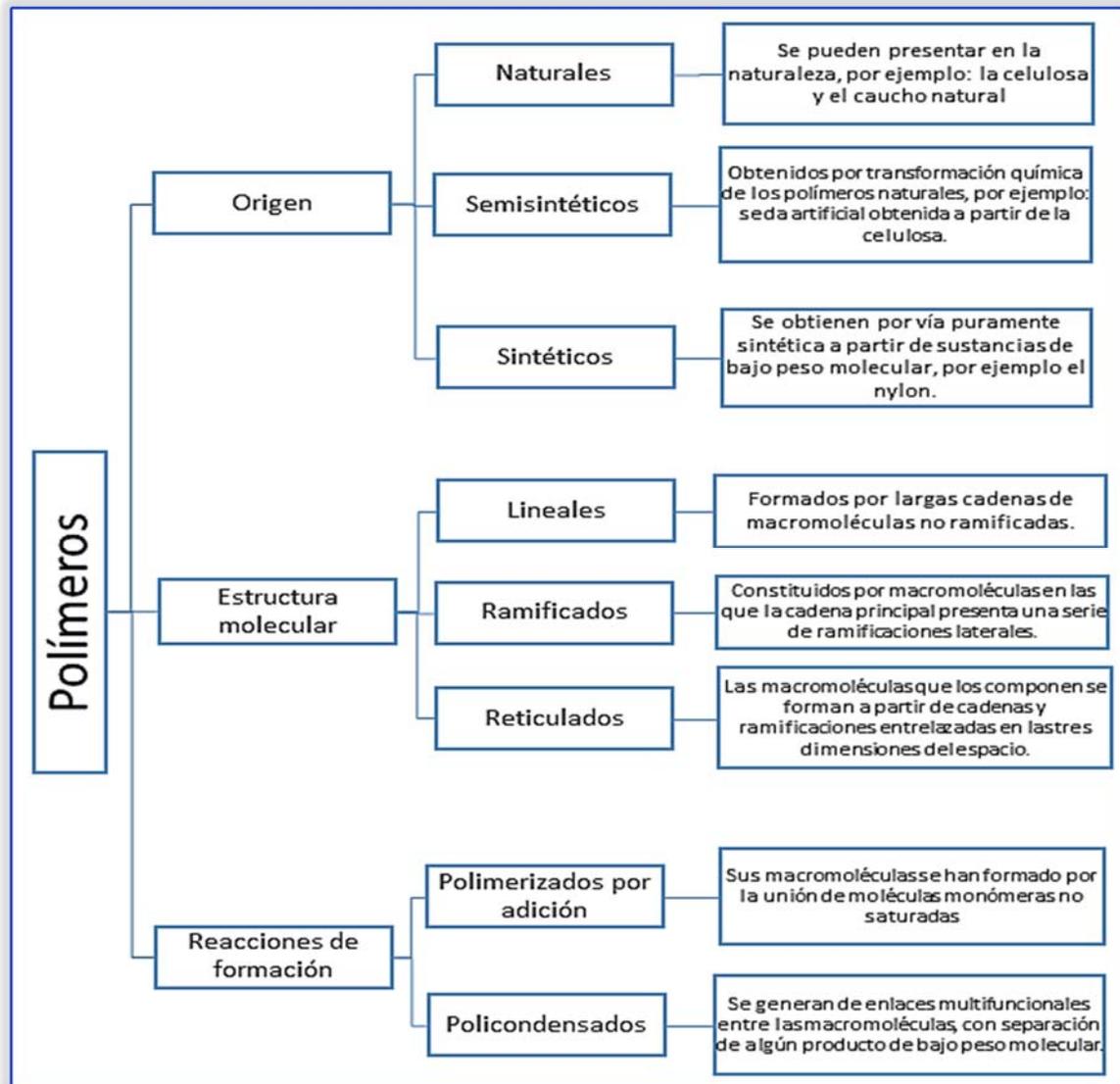


Figura 2.2 Clasificación de polímeros.

Las diferencias en la estructura química básica de diferentes polímeros y el mecanismo de unión entre las moléculas que los comprenden causan una diferencia en las propiedades físicas que hacen que sea posible separar estos materiales en tres clases: termoplásticos, elastómeros y termoestables. Los termoplásticos se separan a continuación aún más en aquellos que son cristalinos y los que son amorfos (es decir, no cristalino), Figura 2.3. Este método de clasificación tiene una ventaja en comparación con otros ya que se basa esencialmente en la estructura molecular subyacente de los polímeros. ^{(1) (14)}

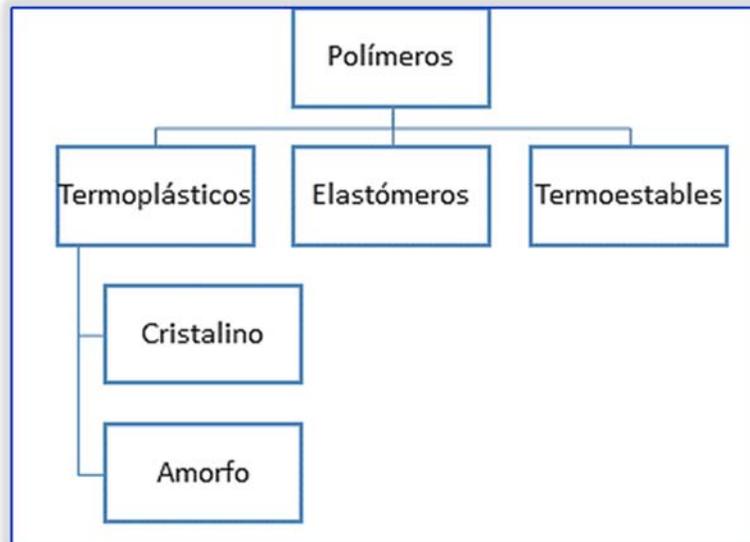


Figura 2.3 Clasificación de polímeros según su estructura molecular.

- **Termoplásticos**, a menudo denominados simplemente como plásticos, son polímeros lineales o ramificados que se pueden fundir tras la aplicación de calor. Pueden ser ablandados y por lo tanto pueden ser moldeados (y reciclados) mediante técnicas de procesamiento tales como moldeo por inyección y extrusión, y ahora constituyen, por mucho, la mayor proporción de los polímeros utilizados en la industria.
- **Los elastómeros**, son polímeros de caucho (es decir, redes de caucho reticuladas) que pueden ser estirados fácilmente a altas extensiones y que recuperan sus dimensiones originales cuando se libera la tensión aplicada. Esta propiedad extremadamente importante y útil es un reflejo de su estructura molecular en la que la red es de baja densidad de reticulación.
- **Los termoestables**, normalmente se forman produciendo primero cadenas lineales y después ligándolas en forma cruzada para producir una estructura tridimensional (red). Estos polímeros no pueden ser reprocesados después de que han sido conformados. Comúnmente, los materiales poliméricos termoestables se obtienen en forma de dos resinas líquidas. Cuando las partes son mezcladas se inicia la reacción de entrelazamiento. La mayoría de los polímeros termoestables tienen alta resistencia, baja conductividad, alto módulo de elasticidad y baja resistencia al impacto, en comparación con otros polímeros. ⁽¹⁾



2.3 Reacciones de polimerización.

Existen muchos procedimientos químicos para la manufactura de los polímeros, sin embargo dos son los procedimientos más ampliamente utilizados. Estos procedimientos son: la polimerización por adición y la polimerización de crecimiento gradual (o por condensación).

2.3.1 Polimerización por adición.

La mayoría de los polímeros que se utilizan actualmente son producidos por el método de adición.

En el método de adición para elaborar polímeros se utiliza el monómero como materia prima. En este proceso, que ejemplifica el polietileno, ver Figura 2.4, se induce a los enlaces dobles existentes entre los átomos de carbono de los monómeros de etileno, para que se abran de modo que se unan con otras moléculas de monómero. Las conexiones ocurren en ambos extremos de la macromolécula que se expande, con lo que se crean cadenas largas de meros repetitivos. Debido a la manera en que se forman las moléculas también se conoce al proceso como polimerización en cadena. ⁽¹²⁾

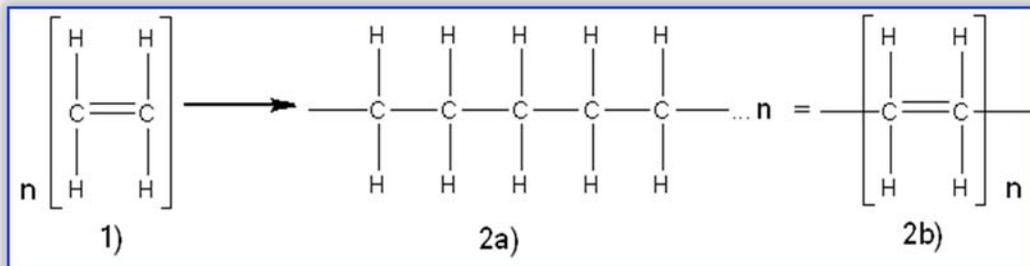


Figura 2.4. Síntesis del polietileno a partir de monómeros de etileno: 1) n monómeros de etileno producen 2a) cadena de polietileno de longitud n ; 2b) notación concisa para ilustrar la estructura del polímero de cadena de longitud n .

El mecanismo de reacción de polimerización por adición implica tres fases básicas: (a) iniciación, (b) propagación, y (c) terminación.

La iniciación, es una fase en la que los monómeros son motivados a abrir el doble enlace del carbono con la ayuda de una fuente de energía alta, tal como un catalizador o calor. Éstos, que ahora son muy reactivos debido a sus electrones impares, capturan a otros monómeros para comenzar a formar cadenas reactivas.



En la fase de propagación, las cadenas se propagan con la captura de aún más monómeros, uno a la vez, hasta que se han producido moléculas largas. El proceso ocurre como se ilustra en la Figura 2.5.

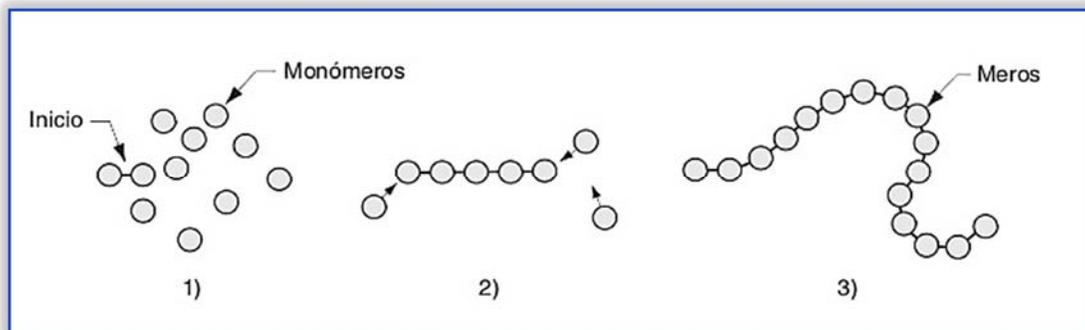


Figura 2.5 Modelo de polimerización por adición (cadena): 1) inicio, 2) adición rápida de monómeros (propagación), y 3) molécula resultante de polímero de cadena larga con n meros al terminar la reacción.

La polimerización por adición continúa su propagación hasta que algo provoca que termine. Esta terminación puede ser la acción de otro radical libre o bien la reacción entre sí de dos cadenas en su etapa de propagación. Las cantidades minúsculas de algún contaminante también pueden terminar las cadenas poliméricas, lo que da por resultado un peso molecular bajo.

En teoría, no hay límite a la longitud de un polímero de adición lineal. Sin embargo, la longitud rara vez supera los varios miles de átomos enlazados. Si cada cadena se pudiera colocar de modo que un sitio de unión estuviera disponible para el siguiente extremo de la cadena del monómero, se formaría una cadena molecular sin fin. Desafortunadamente, esto no es posible. Los monómeros están constantemente vibrando y moviéndose, haciendo que las cadenas se enreden como un plato de espaguetis. ⁽³⁾⁽¹²⁾



2.3.2 Polimerización por condensación.

Los polímeros de condensación se obtienen mediante una serie de reacciones químicas. Estas reacciones se basan en dos centros activos que pueden unirse para formar un enlace químico. Muchas de estas reacciones producen desprendimiento de sustancias secundarias.

Si se usan moléculas di-funcionales, las reacciones pueden repetirse, formándose una cadena polimérica larga. Las reacciones típicas de esta clase desprenden subproductos tales como H_2O , HCl , o metanol.

Existen muchos compuestos capaces de reaccionar de esta manera. Algunos de los grupos reactivos más comunes en los polímeros de condensación se muestran en la Figura 2.6.

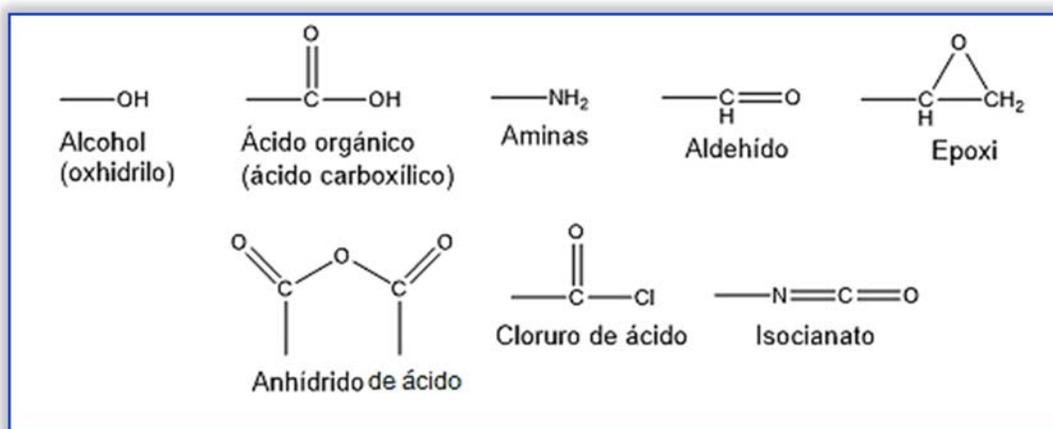


Figura 2.6 Grupos reactivos para polímeros de condensación.

Varios de estos grupos reaccionan entre sí para formar polímeros con propiedades muy diversas.

Se ha logrado desarrollar varias reacciones que no desprenden subproductos. Estas reacciones resultan muy útiles para procesos de encapsulamiento y otras aplicaciones en las que los subproductos degradarían las propiedades. ⁽¹¹⁾



2.4 Estructura de los polímeros.

Existen diferencias estructurales entre las moléculas de los polímeros, incluso entre las del mismo polímero, entre estas diferencias se pueden mencionar: 1) estereoregularidad, 2) ramificación y cruzamiento y 3) copolímeros.

2.4.1 Estereoregularidad.

La estereoregularidad se define como las diferentes disposiciones espaciales posibles de los átomos y sus grupos en las unidades repetitivas de las moléculas del polímero. Son posibles tres arreglos tácticos, como se ilustra en la Figura 2.7:

a) Isotáctico, exhibe una configuración en la que todos los sustituyentes de un tipo se encuentran hacia un lado y es la disposición más regular.

b) Sindiotáctico, en el que los grupos de átomos alternan en los lados opuestos.

c) Atáctico, en el que los grupos se encuentran en cualquier lado, aleatoriamente. ⁽¹²⁾

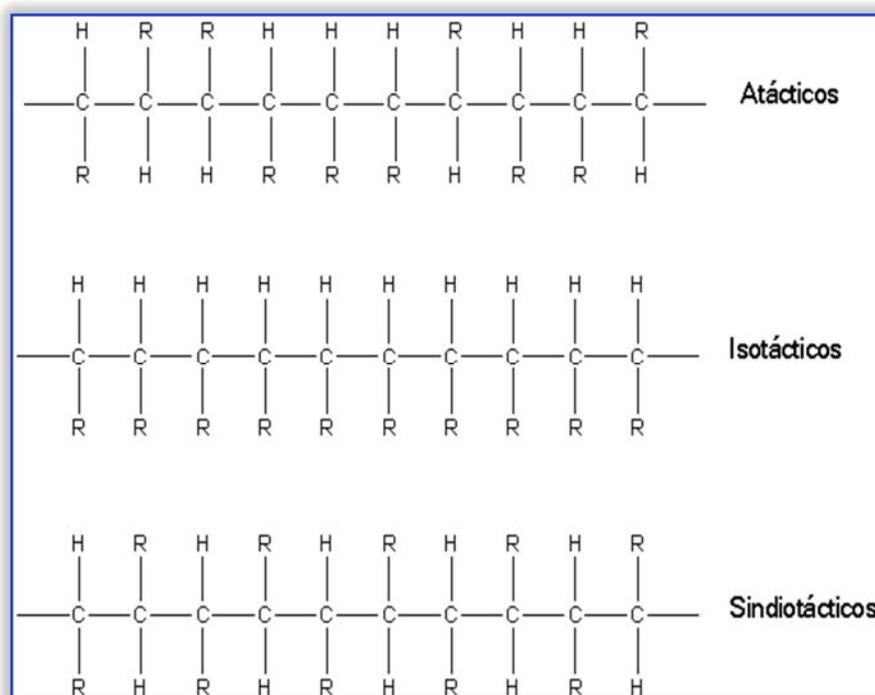


Figura 2.7 Arreglos posibles de los grupos de átomos.



La estereoregularidad es un factor importante ya que los polímeros que difieren en cuanto a su estereoregularidad (tacticidad), tendrán distintos espectros de infrarrojos, patrones de difracción de rayos X, solubilidades, densidad, punto de transición térmica y mecánica, entre otras propiedades. ⁽²⁾

2.4.2 Ramificaciones y entrecruzamientos.

La similitud entre algunos materiales poliméricos puede ser más fácilmente comprendido a partir de una consideración de las estructuras de las macromoléculas. Tales estructuras pueden ser extremadamente complicadas, pero algunas generalizaciones ayudan a la comprensión de la estrecha alianza entre los polímeros. Los principales tipos estructurales se pueden dividir en cuatro clases generales: lineal, de cadena ramificada, entrecruzados y estructura de red como se puede ver en la Figura 2.8. ⁽¹⁴⁾

Polímero lineal. Se da a partir de la generación de macromoléculas, tiene una estructura semejante a una larga cadena de moléculas, algo así como una cuerda. Esta es la estructura característica de un polímero termoplástico.

Polímero ramificado. Este caso se da cuando ramas laterales se forman a lo largo de la cadena es decir son ramificaciones tridimensionales de la cadena lineal.

Polímeros entrecruzados. En este tipo de polímeros ocurren enlaces primarios entre las ramas y otras moléculas en ciertos puntos de conexión. El entrecruzamiento sucede porque cierta proporción de los monómeros que se usan para formar el polímero son capaces de enlazarse con otros adyacentes en más de los dos lados, lo que permite que se agreguen las ramas de otras moléculas. Las estructuras entrecruzadas flojas son características de los elastómeros.

Estructura de red. Cuando el polímero está muy entrecruzado tiene esta estructura, en realidad, la masa entera es una macromolécula gigante. Los plásticos termofijos adoptan esta estructura después de la polimerización.

La presencia de la ramificación y el entrecruzamiento en los polímeros tiene un efecto significativo sobre sus propiedades. Es la base de la diferencia entre las tres categorías de polímeros: termoplásticos, termofijos y elastómeros.

Los polímeros termoplásticos siempre poseen estructuras lineales o ramificadas, o una mezcla de las dos. Las ramificaciones incrementan la relación de las moléculas, lo que generalmente hace que el polímero sea más fuerte en estado sólido y más viscoso a una temperatura dada en estado líquido o plástico.

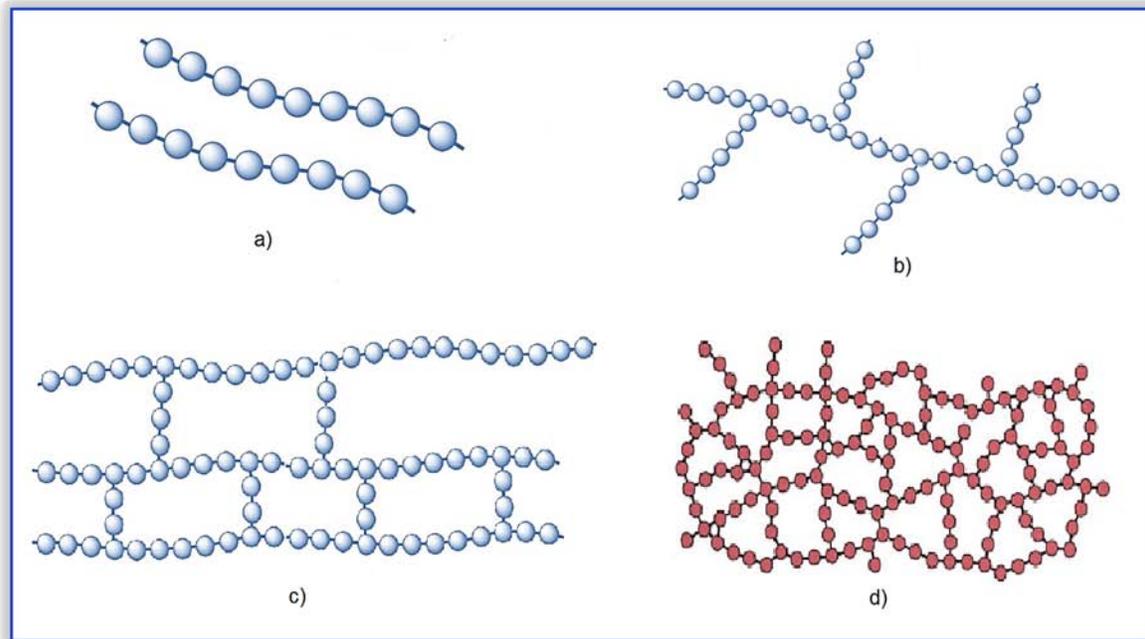


Figura 2.8 Varias estructuras de polímeros: a) Lineal; b) ramificado; c) entrecruzado; y d) en red.

Los plásticos termofijos y los elastómeros son polímeros entrecruzados. El entrecruzamiento ocasiona que el polímero sea químicamente estable; la reacción no puede revertirse. Su efecto es cambiar de manera permanente la estructura del polímero; si se calienta, se degrada o quema, en lugar de fundirse. Los termofijos poseen un grado alto de entrecruzamiento, mientras que los elastómeros poseen un grado bajo. Los termofijos son duros y frágiles, en tanto que los elastómeros son elásticos. ⁽¹²⁾



2.4.3 Copolímeros

Los homopolímeros consisten en meros repetidos que son todos del mismo tipo así mismo los copolímeros son polímeros cuyas moléculas están hechas de unidades repetidas de dos (u ocasionalmente tres) tipos diferentes para obtener propiedades especiales.

Los copolímeros poseen arreglos diferentes de sus meros constitutivos, los cuales se muestran en la Figura 2.9.

- Copolímero alternante.** Si los meros alternan de manera simple.
- Aleatorio.** En el que los meros se hallan al azar, y la frecuencia depende de las proporciones relativas de los monómeros de inicio.
- Bloque.** En el que meros del mismo tipo tienden a agruparse por sí mismos en segmentos largos en la longitud de la cadena.
- Inserción o copolímeros de injerto.** En el que los meros de un tipo se unen como ramas a un tronco principal de meros del otro tipo. ⁽¹²⁾

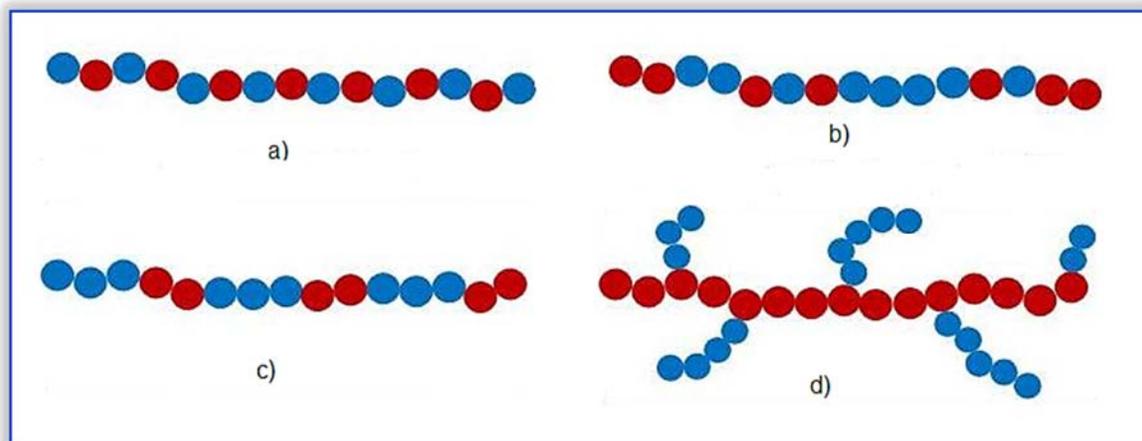


Figura 2.9 Distintas estructuras de copolímeros: a) alternante, b) aleatorio, c) bloque y d) inserción o copolímeros de injerto.



2.5 Morfología.

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La Figura 2.10 muestra un esquema de un sistema: a) amorfo, b) semicristalino y c) cristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en lugar de semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino. ⁽²¹⁾

2.5.1 Estado amorfo.

Los materiales que son amorfos, que significa "sin forma", tienen átomos o moléculas que no son cristalinos y sin orden de largo alcance. Una analogía de un polímero amorfo es una masa de espagueti cocido. Físicamente los polímeros amorfos poseen temperatura de transición vítrea pero no de fusión además de no ofrecer un patrón de difracción de rayos X claro. Los polímeros son amorfos en un estado fundido. Un enfriamiento rápido puede preservar la mayor parte de este estado amorfo. Polímeros amorfos son por lo general menos rígido que los cristalinos. Los polímeros son transparentes si la mayor cristalinidad se puede prevenir. ⁽²⁾

2.5.2 Estado cristalino.

La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. Las sustancias moleculares constituidas por pequeñas moléculas (por ejemplo: agua y metano) generalmente son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfas (en estado líquido). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (o semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo.

En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena.

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos pueden variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta = 95 %).



La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Durante la cristalización, las cadenas enmarañadas y situadas al azar en el líquido viscoso asumen una configuración ordenada. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Las ramas interfieren en la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva puede prevenir toda la cristalización. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad.

Por regla general, los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas tienen mayor tendencia al estado amorfo. Los copolímeros alternos y en bloque siempre presentan cristalización. Los copolímeros aleatorios y con injertos normalmente son amorfos.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico. ⁽²¹⁾

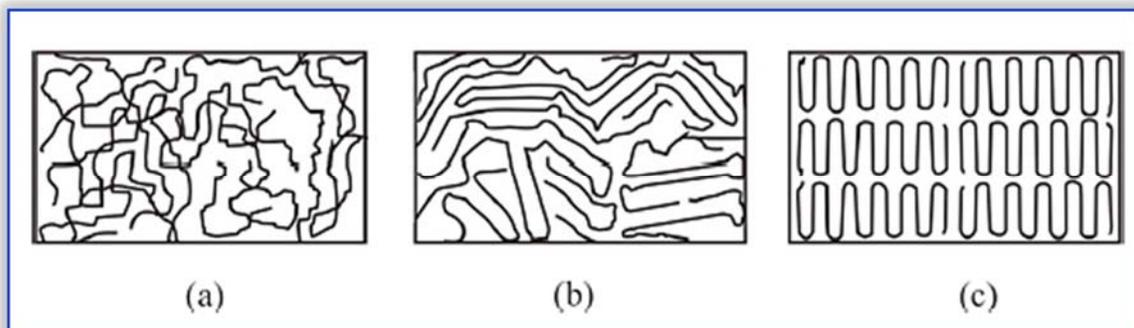


Figura 2.10 a) Sistema amorfo, b) semicristalino y c) cristalino.



2.6 Propiedades térmicas.

El efecto de la temperatura en los polímeros es de suma importancia, ya que repercute en su estructura y por ende en su comportamiento. En el caso de los termoplásticos podemos identificar etapas claras de su comportamiento dependiendo de la temperatura; es así como se encuentran los conceptos de temperatura de transición vítrea, de fusión y de degradación.

2.6.1 Temperatura de fusión.

La temperatura de fusión (T_m) es la temperatura a la cual un polímero pasa de un estado sólido a un estado líquido (fundido). En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión. La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. La temperatura de fusión disminuye al aumentar el grado de ramificación de las cadenas. Por el contrario, la temperatura de fusión aumenta al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. ⁽²¹⁾

2.6.2 Temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros amorfos corresponde (cuando se calientan) a la transformación de un sólido rígido en un sólido que tiene las características de la goma. La temperatura de transición vítrea depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta. Cuando más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando la temperatura aumenta es menor y, por tanto, el valor de T_g es mayor.

El entrecruzamiento o reticulación entre cadenas también disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g .

En la Figura 2.11 se muestra la dependencia de T_g y T_m con el peso molecular. Ambas temperaturas aumentan al aumentar el peso molecular. En la misma figura se destaca la influencia de la temperatura y del peso molecular en la naturaleza del polímero. A temperaturas relativamente elevadas los materiales de bajo peso molecular están en estado líquido fluido; mientras que para los de pesos



moleculares intermedios y altos prevalecen los estados líquidos, viscosos y sólido elástico, respectivamente. Los polímeros cristalinos aparecen a baja temperatura y a pesos moleculares bajos: al aumentar el peso molecular aumenta el carácter amorfo. ⁽²¹⁾

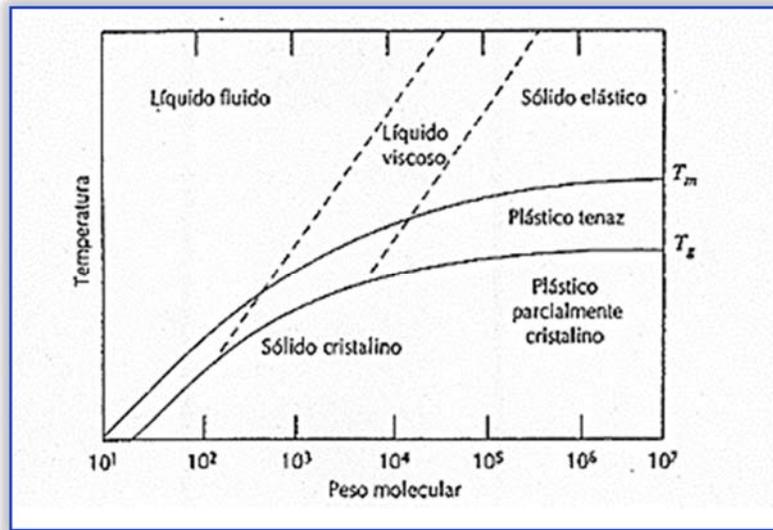


Figura 2.11 Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea en función del peso molecular.

2.6.3 Temperatura de degradación.

A muy alta temperatura los enlaces covalentes entre los átomos de la macromolécula pueden destruirse (el polímero se quema o carboniza). La temperatura a partir de la cual se manifiesta este deterioro, es conocida como temperatura de degradación, T_d , limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en forma útil. ⁽²⁹⁾



2.7 Peso Molecular.

El peso molecular de un polímero es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable. ⁽¹²⁾

Debido a que una muestra de polímeros está formado por una mezcla de cadenas de distintas longitudes y pesos moleculares, el peso molecular de los polímeros se tiene que dar en valores promedio y se define en términos estadísticos. El peso molecular promedio (\bar{M}) puede calcularse en función de diversas variables, siendo las más usuales el número de moléculas (n), y el peso (w) de las distintas fracciones. Los valores obtenidos difieren según el método empleado, salvo en polímeros con cadenas de longitud uniforme (monodispersos). El uso simultáneo de distintos valores promedio permite obtener una representación más aproximada de la distribución de los tamaños moleculares (Figura 2.12).

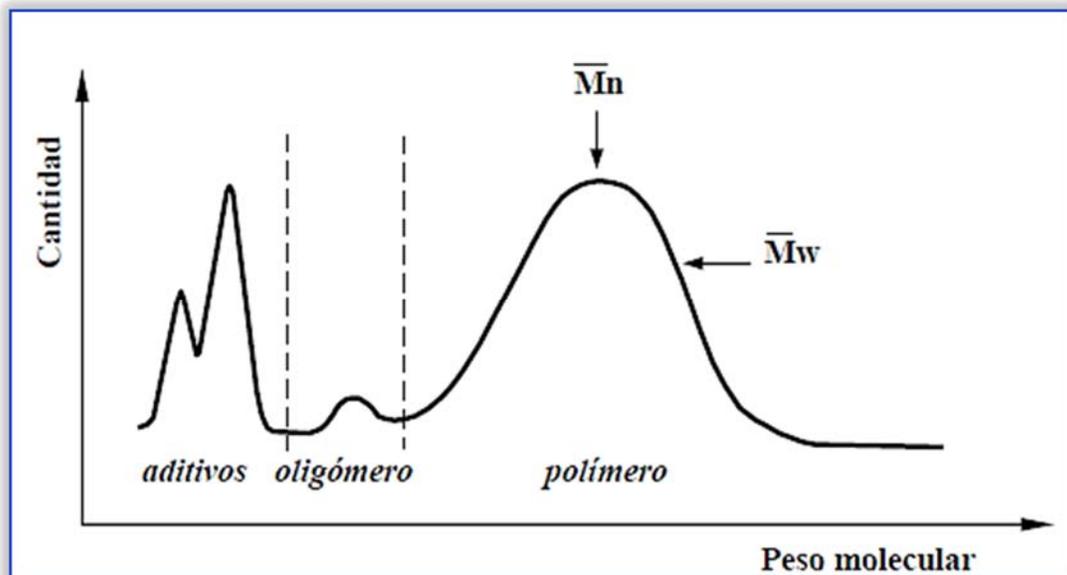


Figura 2.12. Modelo de distribución del peso molecular en una muestra polidispersa.

El promedio numérico relaciona la longitud total de la cadena del polímero con el número de cadenas individuales presentes.



Existen varias maneras de definir el peso molecular medio. Para el caso del peso molecular medio numérico, \bar{M}_n se encuentra el peso total de la cadena polimérica que hay y se divide entre el número de cadenas presentes. Considérese una cadena individual de longitud i . Su peso molecular es M_i y las cadenas de este tamaño constituyen la fracción X_i del total de cadenas presentes. Si se consideran ahora todos los valores de i , la sumatoria de sus pesos multiplicados por sus fracciones es \bar{M}_n .

$$\bar{M}_n = \sum M_i X_i$$

Pero la fracción X_i es también el número de cadenas de tamaño i relacionado con N , que es la cantidad total de cadenas. Si hay N_i cadenas de tamaño i .

$$X_i = \frac{N_i}{N}$$

Y, por tanto

$$\bar{M}_n = \sum \frac{M_i N_i}{N}$$

Pero $N = \sum N_i$, o sea, la suma correspondiente a todos los valores de i , y, entonces,

$$\bar{M}_n = \sum \frac{M_i N_i}{N_i}$$

Por lo cual el peso molecular medio numérico, \bar{M}_n se basa en el número de cadenas, sin considerar sus diferentes tamaños.

El peso molecular medio másico \bar{M}_w , también utiliza el peso total de las cadenas pero en este caso se usa, para cada cadena, la masa de cada una w_i .

$$\bar{M}_w = \sum M_i w_i$$



La razón \bar{M}_w/\bar{M}_n es la dispersividad y es una medida de la distribución del peso molecular. Es igual a la unidad únicamente cuando todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, o sea, cuando el polímero es monodisperso. Los polímeros comunes que se usan en el comercio, nunca son monodispersos, sino que tienen una distribución del peso molecular que varía de acuerdo al método de manufactura y al producto terminado, así como a las necesidades de la transformación. ⁽¹⁰⁾

La magnitud del peso molecular afecta a varias características del polímero. La temperatura de fusión o la temperatura de ablandamiento es una de estas características. Para polímeros con (\bar{M}) superior a 100000 g/mol, la temperatura de fusión aumenta al incrementarse el peso molecular. Los polímeros de cadena muy corta con pesos moleculares del orden de 100 g/mol, son líquidos o gases a temperatura ambiente. Los de pesos moleculares de aproximadamente 1000 g/mol son sólidos cerosos (cera de parafina) o resinas blandas. Los polímeros más interesantes como materiales son los de pesos moleculares comprendidos entre 10000 y varios millones g/mol; a veces se denominan altos polímeros, en donde la temperatura de fusión se incrementa al aumentar las fuerzas intermoleculares. En general, al prolongarse la longitud de la cadena se incrementa el grado de enlace entre las moléculas. Los enlaces intermoleculares generalmente son del tipo van der Waals y/o de hidrógeno. ⁽²¹⁾



2.8 Poliésteres.

Los poliésteres tienen una larga historia desde el siglo XIX, y han experimentado un amplio desarrollo a partir de la década de 1920.

Son polímeros con el grupo funcional éster (-COO-) en su estructura molecular. Se utiliza no sólo en el campo de los termoplásticos, sino también en los termofijos.

Los poliésteres termoplásticos son plásticos con propiedades específicas, en función del peso molecular y la cristalinidad, y son empelados para fabricar fibras, películas, láminas, envases, etc. Mientras que los poliésteres termofijos son materiales rígidos con estructura molecular compleja parecida a una red.

Los poliésteres se sintetizan a través de lo que se denomina polimerización por condensación, esta implica una reacción entre ácidos o derivados de ácidos y alcoholes en la cual los dos grupos funcionales reaccionan uno con otro para eliminar una molécula neutra pequeña, normalmente el agua. En esta polimerización se puede controlar el límite de longitud de la cadena dando lugar a polímeros de bajo peso molecular.

Entre los poliésteres se encuentran el politereftalato de etileno (PET) y el politereftalato de butileno (PBT) los cuales son materiales de ingeniería termoplástica de gran importancia comercial debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas tales como alta resistencia, rigidez, tenacidad y resistencia al calor. Es por eso que los poliésteres aromáticos como el PET y PBT han asumido un papel central en la ingeniería de los plásticos. ^{(6) (32)}



2.9 Politereftalato de etileno

El politereftalato de etileno comúnmente llamado PET, es un poliéster aromático sintético que tiene unidades de ácido tereftálico y etilenglicol en la cadena principal como se puede observar en la Figura 2.13, en la unidad repetitiva que constituye al PET. Ésta tiene grupos terminales $-\text{COOH}$ (grupo carboxilo) y $-\text{OH}$ (hidroxilo). Pertenece a la familia de los termoplásticos, es decir, aquellos materiales que pueden ser moldeados cuando se calientan, pudiendo repetir este ciclo infinitas veces. ⁽⁷⁾

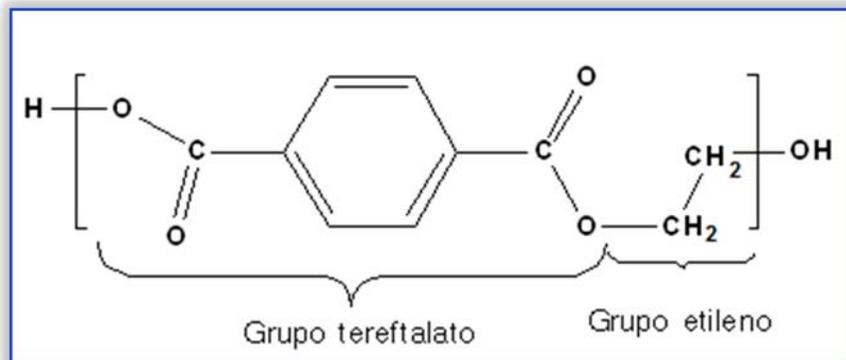


Figura 2.13 Nomenclatura del Politereftalato de etileno.

2.9.1 Historia

El politereftalato de etileno, mejor conocido como PET, fue el primer poliéster termoplástico en ser inventado, fue patentado como un polímero para fibra por los científicos británicos John Rex Whinfield y James Tennant Dickson. Ellos investigaron los poliésteres termoplásticos en los laboratorios de la Asociación Calico Printer durante el período de 1939 a 1941. Su país estaba en plena guerra y existía una apremiante necesidad de buscar sustitutos para el algodón proveniente de Egipto. A partir de 1946 se empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha proseguido hasta el presente. En 1952 se comenzó a emplear en forma de filme para envasar alimentos. Pero la aplicación que le significó su principal mercado fueron los envases rígidos, a partir de 1976. En los Estados Unidos se produjo por primera vez en el año de 1977 por DuPont, y fue en este año que aparecen los primeros envases de PET en el mercado y desde su inicio hasta nuestros días han sido los envases ideales para la distribución de diversos productos. ⁽²²⁾



2.9.2 Propiedades

El PET tiene un alto punto de fusión ($T_m=250^\circ\text{C}$), y relativamente alta la temperatura de transición vítrea ($T_g=69^\circ\text{C}$).

El PET puede ser amorfo o estar cristalizado parcialmente (hasta cerca de 30 %), lo que depende de cómo se enfrió después de darle forma. El enfriamiento rápido favorece el estado amorfo, que es muy transparente. ⁽¹²⁾

Tiene una baja capacidad de absorción de la humedad de 0.35 %-0.8 % por 24 h, pero se debe dejar secar antes de la transformación para reducir su contenido de agua hasta menos de 0.005 %.

Las propiedades mecánicas del PET dependen de su velocidad de cristalización. Tiene buena resistencia a los ácidos débiles y minerales alcalinos pero es susceptible al ácido sulfúrico concentrado y al ácido nítrico. Tiene muy buenas propiedades físicas y de aislamiento eléctrico a temperatura ambiente (por debajo de su T_g). Es transparente, fuerte, duro y rígido, ver Tabla 2.1. ⁽¹⁵⁾

Tabla 2.1. Propiedades del Politereftalato de etileno.

Propiedad	Unidad	Valor
Gravedad específica		1.41
Peso molecular (unidades frecuentes)	g/mol	192
Peso molecular promedio \bar{M}_w	g/mol	30,000-80,000
Temperatura de fusión (T_m)	$^\circ\text{C}$	255
Temperatura de procesamiento	$^\circ\text{C}$	270-290
Temperatura de transición vítrea (T_g)	$^\circ\text{C}$	69
Temperatura de descomposición	$^\circ\text{C}$	457
Densidad	g/cm ³	1.41
Resistencia al impacto	J/m	90
Resistencia a la tensión (módulo de Young)	MPa	1700

El PET también se utiliza en el moldeo por inyección y se distingue por su buena capacidad de procesamiento. ⁽⁶⁾



2.9.3 Método general de síntesis

El PET se produce comercialmente a partir de los monómeros correspondientes: etilenglicol (EG) y, tereftalato de dimetilo (DMT) o bien ácido tereftálico (TA). Ambos DMT y TA son sólidos a temperatura ambiente; su punto de fusión del DMT es de 140°C y TA sublima. Anteriormente, DMT estaba disponible en la pureza requerida pero TA no lo era. Por lo tanto, el proceso de DMT fue el primero en ser comercializado.

Hoy en día, tanto el proceso de DMT como el de TA son utilizados debido a que TA pura está disponible. En ambos procesos, se genera primero el monómero de bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET), acompañado por la eliminación de cualquiera de los subproductos metanol (proceso DMT) o agua (proceso de TA), en la Figura 2.14 se muestran las reacciones a partir del cual se obtiene el PET.

Las propiedades y utilidades del PET dependen de la estructura mediante un control apropiado de las variables del proceso durante la polimerización y el procesamiento posterior en productos. El control de temperatura y la elección de catalizadores de polimerización son importantes para evitar reacciones secundarias desfavorables. La producción de polímeros de alto peso molecular requiere la eliminación completa del agua o metanol generado en el proceso de policondensación. ⁽⁷⁾

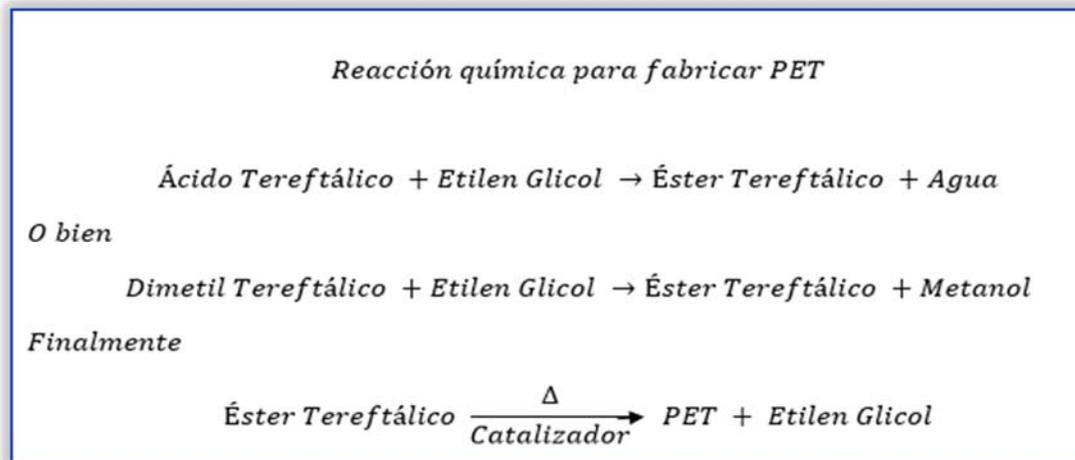


Figura 2.14 Reacciones para la obtención del Politereftalato de etileno.

En el primer proceso, el PET se sintetiza en dos etapas. En una primera etapa de esterificación se prepara el monómero bis-(2-hidroxietil)-tereftalato, haciendo reaccionar ácido tereftálico con etilen glicol bajo unas condiciones de temperatura y presión determinadas.



A continuación hay una segunda reacción de policondensación del monómero bajo elevada temperatura y reducida presión. Al final de esta reacción se obtiene un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0.65 dl/g. Aproximadamente este valor corresponde a 100 unidades repetidas de la molécula, ver Figura 2.15.

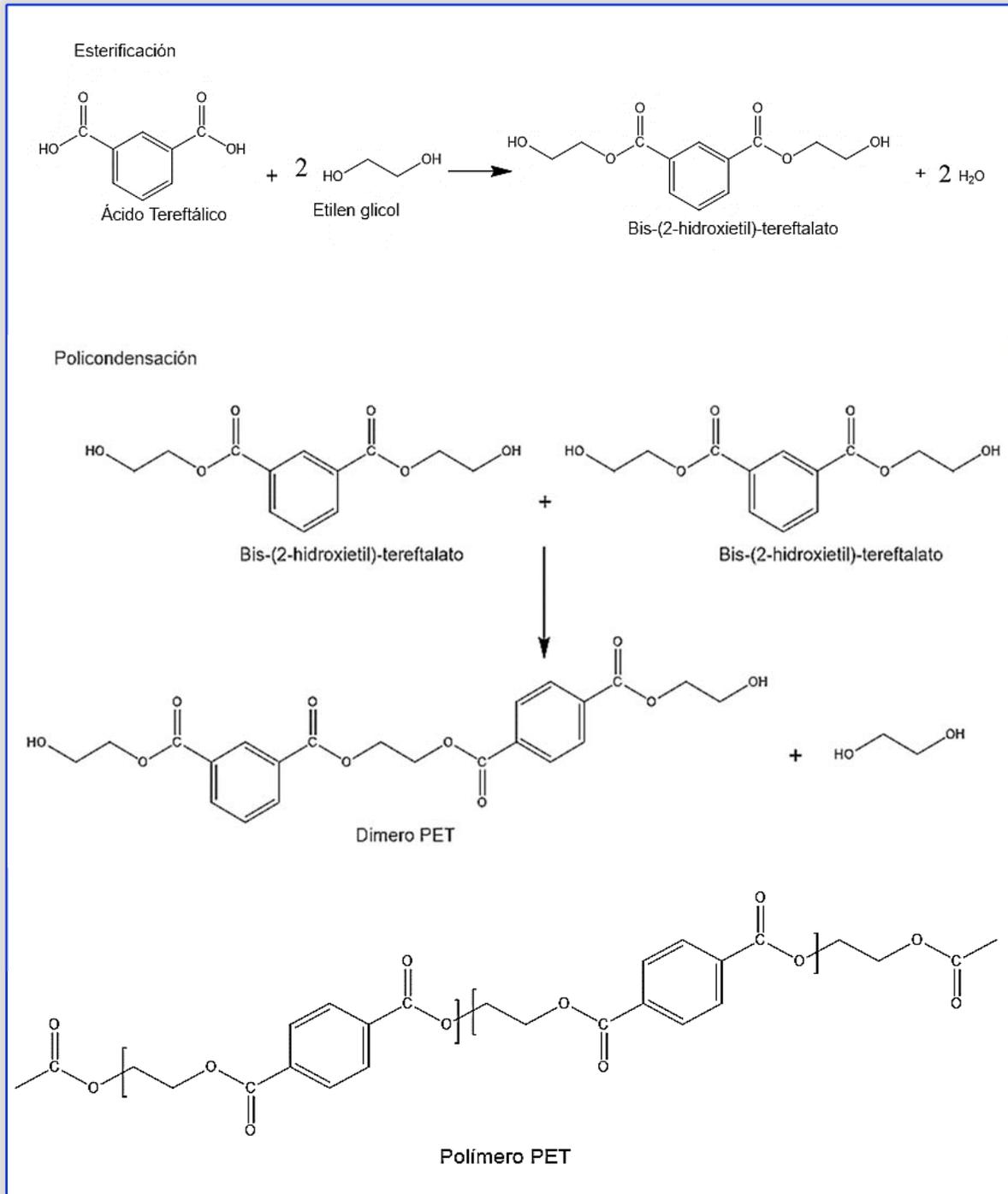


Figura 2.15. Reacción común en los procesos de esterificación.



Para asegurar que el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la formación del polímero, en esta reacción de policondensación debe eliminarse de la fase fundida el glicol que se ha generado lo más rápidamente posible. ⁽²⁴⁾

El segundo proceso consiste en una mezcla de dimetiltereftalato con etilen glicol a un calentamiento desde 150°C hasta 210°C. El metanol formado se va retirando en forma de vapor y el producto obtenido por esta reacción es bis (2-hidroxi-etil)-tereftalato, las reacciones se muestran en las Figuras 2.16, 2.17 y 2.18.

Reacción en un lado del dimetil tereftalato

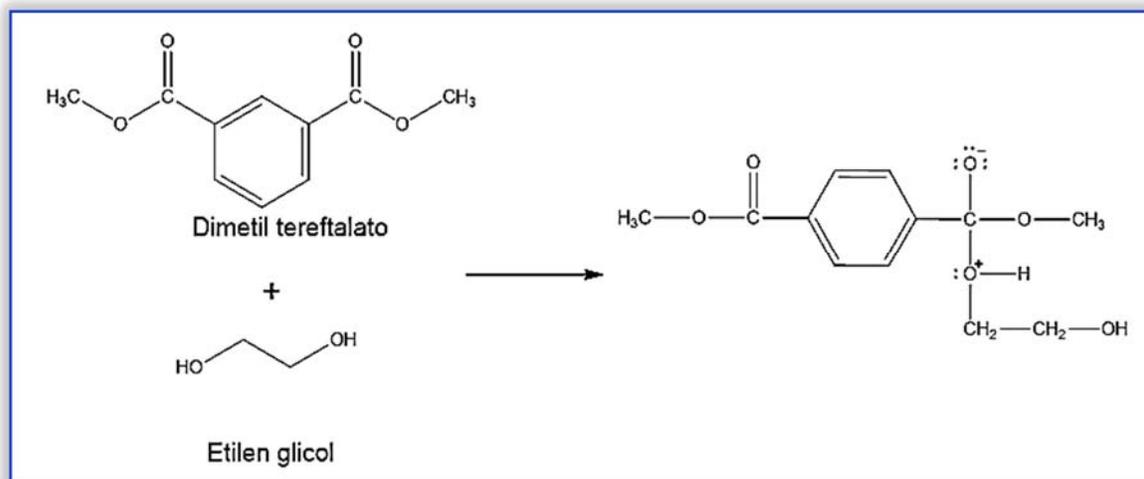


Figura 2.16. Mecanismo del inicio de la reacción de transesterificación.

Ataque nucleofilo del hidroxilo del etilen glicol al grupo éster.

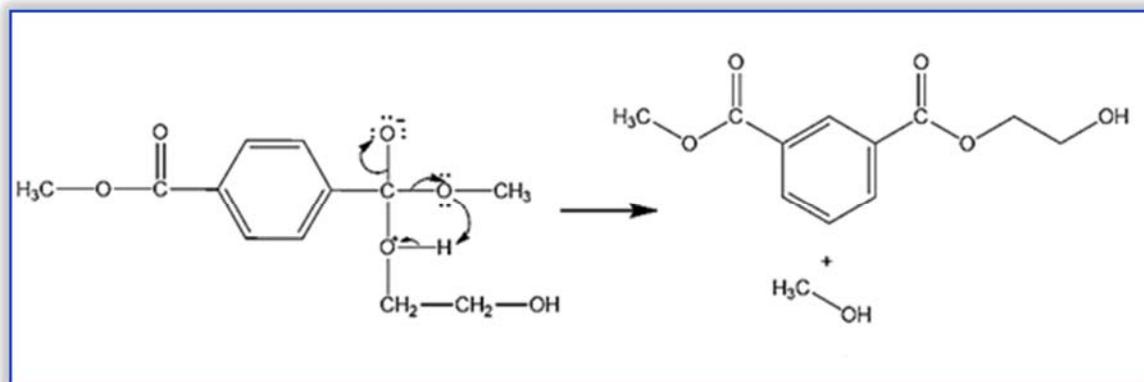


Figura 2.17. Reacción en un lado del tereftalato de dimetilo (Transesterificación).



Reacción de los dos lados.

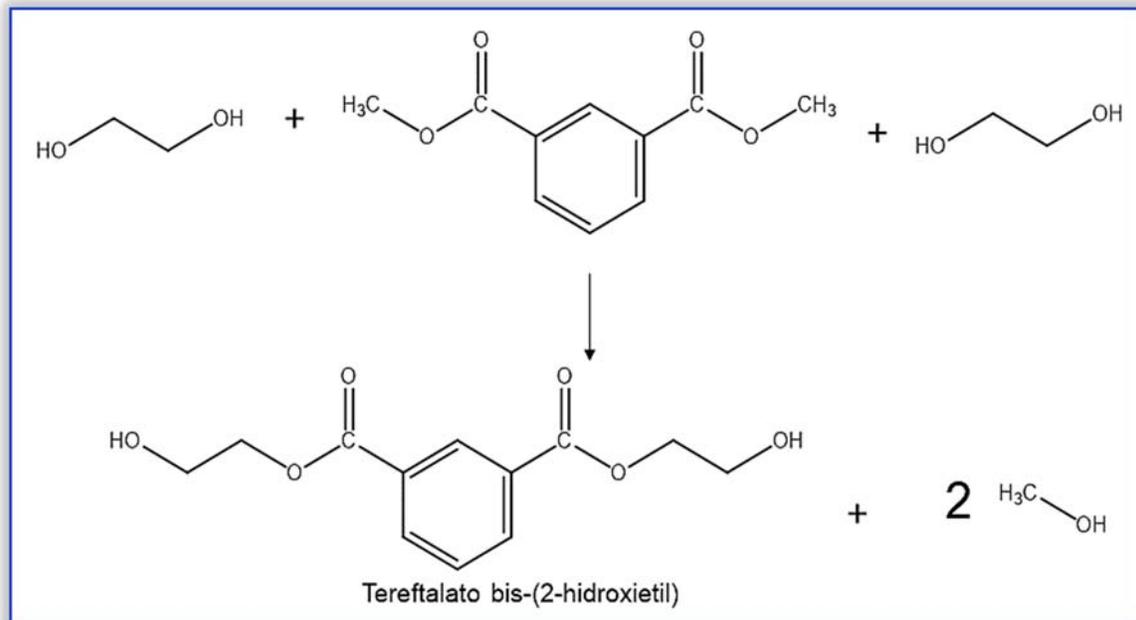


Figura 2.18. Obtención del Tereftalato bis-(2-hidroxietil)

Una vez obtenido el tereftalato bis-(2-hidroxietil) este sigue reaccionando por medio de reacciones de transesterificación y el producto puede reaccionar nuevamente y así se ira formando una molécula más grande hasta obtener un PET de alto peso molecular, como se observa en la Figura 2.19.

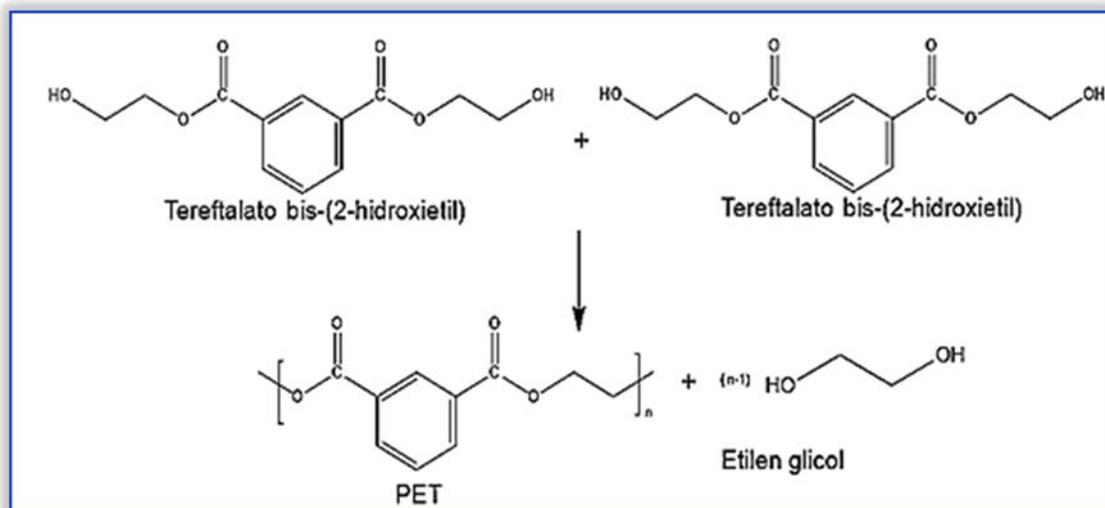


Figura 2.19. Reacción de síntesis del Politereftalato de etileno (reacción de transesterificación).



2.9.4 Usos

- Botellas desechables, envases para alimentos y productos lácteos.
- Películas fotográficas.
- Cintas magnéticas de grabación.
- Fibras para telas.
- Películas de rayos x.
- Cintas de audio y vídeo.
- Películas de paneles solares.
- Forros de ranura para motores, tapas de distribuidor.
- Farmacéuticos y envases de cosméticos. ⁽¹⁵⁾

2.9.5 Proceso de reciclado del Politereftalato de etileno.

La industria del reciclaje del PET inicio como resultado de una influencia ambiental para mejorar el manejo de desperdicios. El reciclaje de PET se ha convertido en un proceso importante desde el punto de vista ambiental, y ha dado oportunidad comercial debido al uso generalizado y la disponibilidad de botellas de PET, paquetes, y fibras. ⁽⁷⁾

La naturaleza química del PET permite un fácil reciclaje por algunos métodos, el problema de reciclar este material es que contiene muchos contaminantes.

Muchos investigadores reportaron que con el propósito de conseguir un reciclaje del PET satisfactorio, las hojuelas de PET deben tener ciertos requerimientos mínimos, como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Requerimientos mínimos para las hojuelas de PET-R para ser reprocesado.

Propiedades	Valores
Contenido de agua	< 0.02%
Tamaño de hojuelas	0.4 mm < D < 8 mm
T _m	> 240 °C
Contenido de tintas	< 10 ppm
Índice de amarillamiento	< 20
Contenido de metal	< 3 ppm
Contenido de PVC	< 50 ppm
Contenido de poliolefinas	< 10 ppm



Hay dos tipos de procesos para reciclar el PET, uno es el reciclado químico y otro el reciclado mecánico.

2.9.5.1 Reciclado químico.

El reciclado químico (quimiólisis) del PET se consigue mediante la despolimerización total en monómeros o despolimerización parcial en oligómeros. Los productos químicos utilizados para la despolimerización de PET incluyen agua (hidrólisis), metanol (metanólisis) y EG (glucólisis). Las estructuras de los compuestos resultantes de la despolimerización del PET con respecto a la estructura del polímero se muestran en la Figura 2.20. Aunque la principal desventaja de la quimiólisis del PET es su alto costo. ⁽³⁰⁾

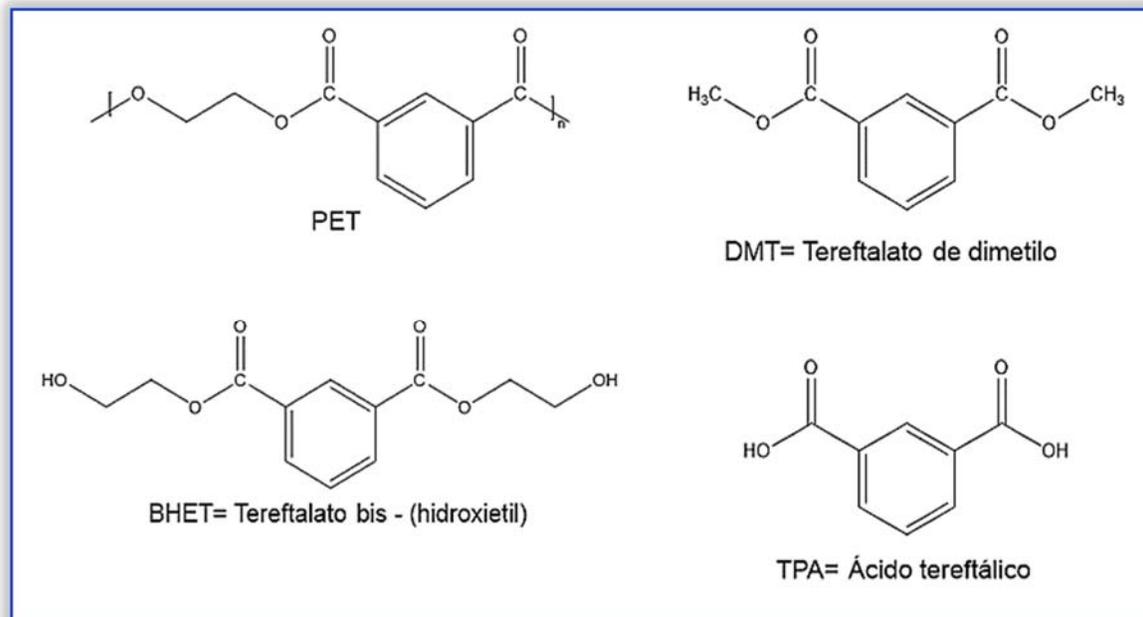


Figura 2.20. Comparación estructural de los componentes resultantes de los procesos de despolimerización del Politereftalato de etileno.



2.9.5.2 Reciclado mecánico.

El reciclado mecánico del PET normalmente consiste en la eliminación de contaminantes por clasificación, lavado y secado, Figura 2.21.

a) Eliminación de contaminantes.

La eliminación de contaminantes del PET es un paso vital en el proceso de reciclado mecánico. La eliminación de contaminantes se compone de varios procesos en que se clasifican las botellas de PET. El proceso de clasificación es, básicamente, separando las botellas de PET a partir de PVC, polietileno y otros envases de plástico. La clasificación de las botellas de PET es un paso importante y crítico, ya que los altos niveles de contaminación por otros materiales causan un gran deterioro del PET durante el procesamiento. El PVC puede ser retirado manualmente antes del proceso de molienda; sin embargo, no más del 90 % del PVC total se retira manualmente. Si bien no hay separación al 100 % de PVC, la separación se puede dar utilizando métodos basados en la diferencia de propiedades físicas y químicas del PET y el PVC. Por ejemplo el método de separación automática basado en la detección de átomos de cloro que ayudan a identificar PVC. Después de la clasificación, se muele en forma de copos con el fin de volver a procesarse fácilmente.

b) Lavado

Las escamas de PET se lavan después de la molienda. Existen dos formas en las que las escamas de PET se lavan:

1. El lavado acuoso que consisten en dos etapas; un lavado en caliente con una solución de 2 % de NaOH y un detergente a 80°C seguido de un lavado en frío con sólo agua.
2. Lavado con disolventes para los que el tetracloroetileno (TCE) se ha reportado ser adecuado para copos de lavado de PET.

c) Secado

El secado se considera como un paso esencial en el reciclaje. Reducir al mínimo el contenido de humedad reduce el efecto de la degradación hidrolítica y conduce a una mayor resistencia del PET-R en estado fundido. La mayoría de fabricantes utilizan condiciones de secado que van desde 140 hasta 170°C y de 3 a 7 h. En condiciones típicas de funcionamiento, no más de 50 ppm de agua se permiten estar presente en el PET y esto se consigue normalmente mediante el uso de secadores que operan a 170°C durante 6 h antes de la alimentación a la extrusora.

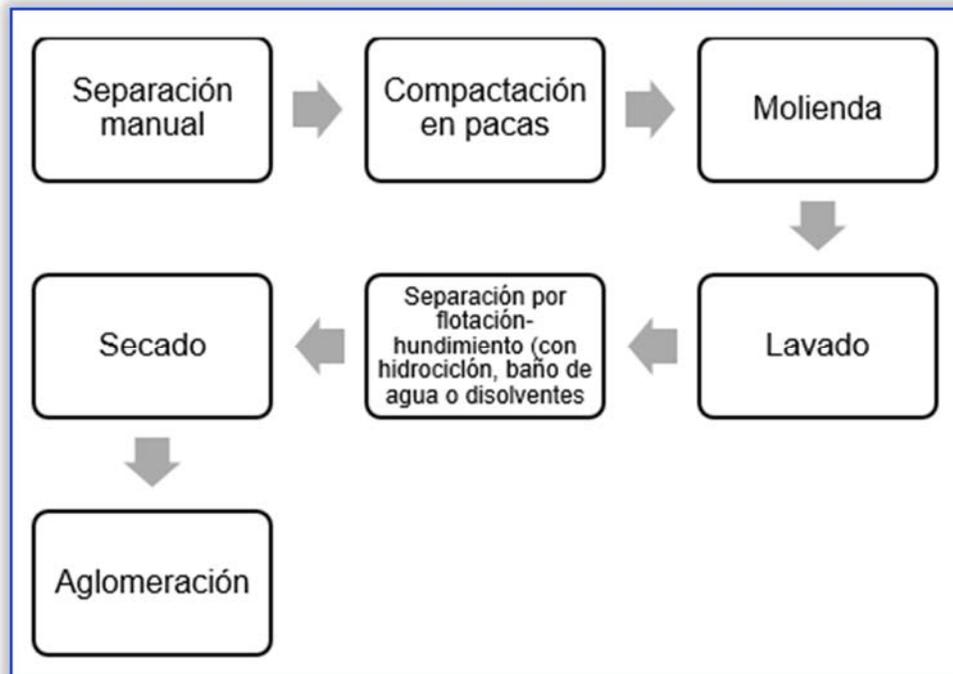


Figura 2.21 Proceso para el reciclaje físico del Politererftalato de etileno.

La principal ventaja del reciclaje mecánico del PET es que es relativamente simple, ambientalmente amigable y requiere baja inversión. La principal desventaja del reciclado mecánico es la reducción del peso molecular durante el procesamiento, también se le conoce como reducción de la viscosidad. El PET-R sufre una caída en el peso molecular cuando es reciclado en un sistema normal de extrusión debido a las reacciones de degradación térmica e hidrolítica durante el procesamiento. La presencia de agua y PVC en las hojuelas de PET-R promueven los cortes de cadenas del PET durante una extrusión normal.

A la temperatura de procesamiento (280°C), ocurren reacciones de hidrólisis entre agua y PET dando como resultado cadenas cortas. La división térmica de los enlaces PET-éster también produce cadenas cortas de PET-R con grupos finales ácido y vinil éster.



Degradación del PET-R.

Las reacciones de degradación térmica e hidrólisis del PET-R son mostradas en la Figura 2.22. ⁽³⁰⁾

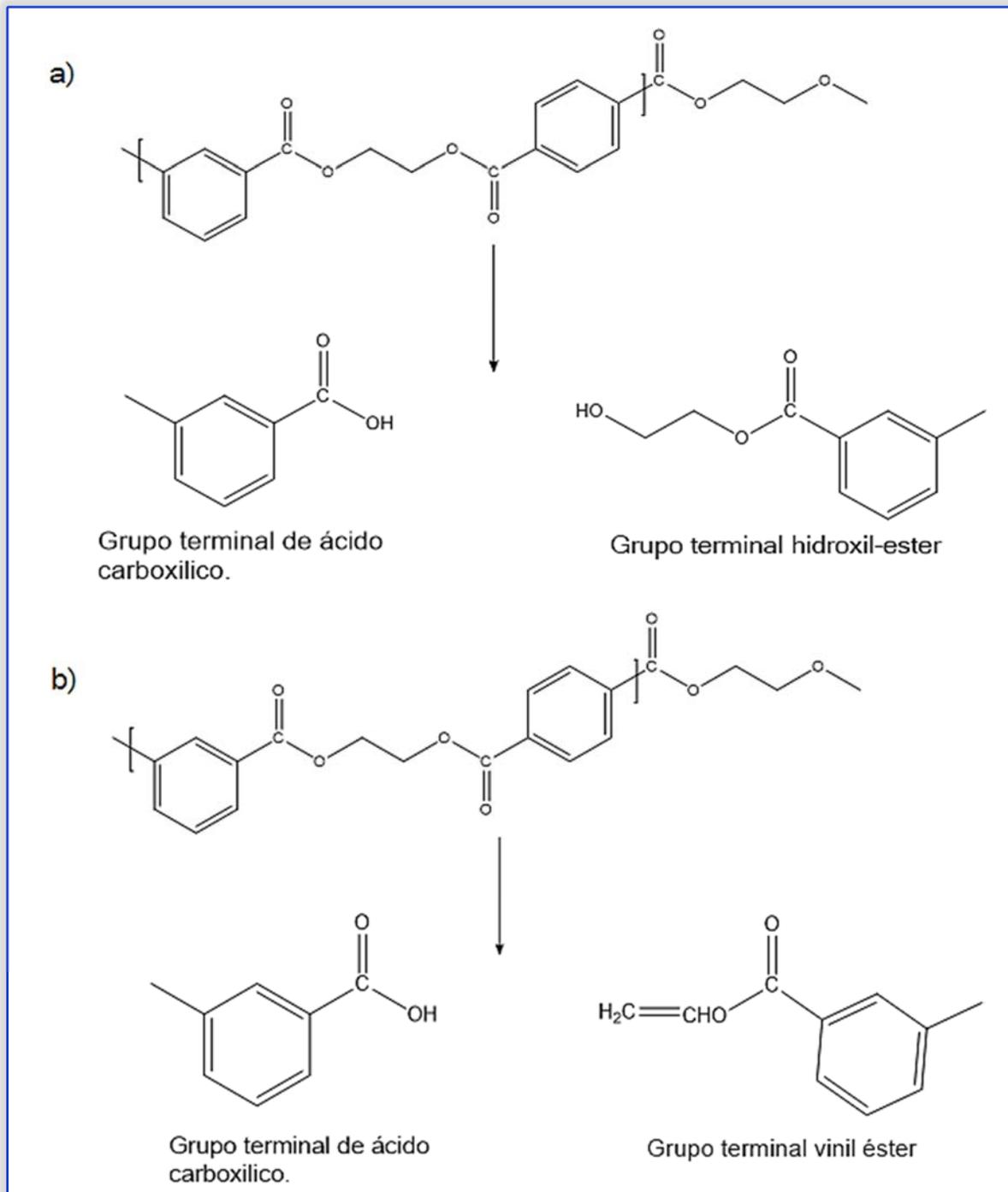


Figura 2.22 Reacciones de degradación del PET-R, a) reacciones de hidrólisis del PET-R, b) reacciones de degradación térmica.



2.10 Policarbonato

El policarbonato (PC) es un poliéster con estructura química repetitiva de moléculas de bisfenol-A ligada a otros grupos carbonatos (-O-CO-O-) en una molécula larga como se muestra en la Figura 2.23. Son de los polímeros termoplásticos más versátiles con aplicaciones que van desde ingeniería hasta biomateriales. El nombre “policarbonato” se basa en los grupos carbonatos en su cadena principal.

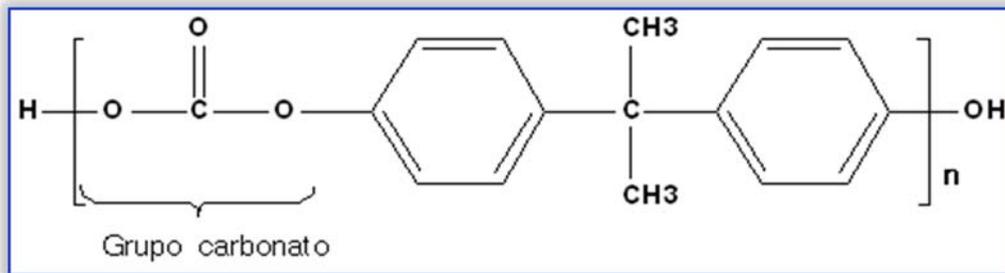


Figura 2.23 Nomenclatura del Policarbonato

2.10.1 Historia

La historia del policarbonato se remota a finales de 1890 con los primeros trabajos reportados con sistemas de PC. A. Einhorn realizó un trabajo que consistió en la preparación de PC por reacción de resorcinol e hidroquinona y fosgeno en un disolvente de piridina pero la resina de PC cristalino producido era frágil y carecía de la facilidad de procesamiento. Tanto W. H. Carothers y F. J. Natta siguieron la investigación utilizando reacciones éster. La investigación continuó después de la Segunda Guerra Mundial en Alemania por Farbenfabriken Bayer y en los Estados Unidos por General Electric. La invención de la resina de PC se atribuye a Daniel W. Fox de polímeros de GE (ahora SABIC). En 1953 el Dr. Fox, después de su trabajo experimental en el esfuerzo por desarrollar un nuevo material de aislamiento del cable desarrolló el PC. Bayer AG Alemania, también estaba trabajando en PC, y en 1958 recibió la primera patente de Estados Unidos en el método de fosgeno interfacial para la fabricación de PC. Mobay (ahora Bayer América) siguió con la próxima patente de PC. GE Polímeros (SABIC) recibió su patente en 1960 en el proceso de transesterificación para PC, y también desarrollaron el proceso de fosgeno interfacial. La NASA comenzó a usar resina de PC Lexan para cascos para astronautas. Y fue hasta 1960 que el policarbonato se introdujo al mercado. ⁽¹⁵⁾



2.10.2 Propiedades

El policarbonato es notable por sus propiedades mecánicas excelentes en general, que incluyen tenacidad elevada. Es uno de los mejores termoplásticos en cuanto a resistencia al calor, Tabla 2.3. ⁽¹²⁾

La molécula es muy rígida, haciendo que tenga una estructura amorfa, una baja contracción en el moldeamiento (tanto transversal como paralela al flujo) y es transparente. Su regularidad y los grupos laterales polares ofrecen un alto valor de T_g al policarbonato (150°C), con esto posee elevados valores para las propiedades térmicas, y estabilidad dimensional muy buena.

La cadena polimérica del policarbonato es simétrica. Por eso, el policarbonato posee buenas propiedades dieléctricas a través de una ancha banda de frecuencia. Las propiedades químicas del policarbonato son las de un polímero levemente polar.

Los grupos carbonatos son extremadamente sensibles a la hidrólisis y como están en la cadena principal, pueden provocar degradación en las propiedades del termoplástico. Es por causa de esta reacción que el policarbonato debe siempre estar seco para el proceso, de otra forma el material tiene su peso molecular reducido drásticamente y las propiedades y apariencia deterioradas. ⁽²⁵⁾

Tabla 2.3. Propiedades del policarbonato.

Propiedad	Valor
Grado de cristalinidad.	Amorfo
Módulo de elasticidad	2 500 MPa
Resistencia a la tensión.	65 MPa
Elongación.	110 %
Gravedad específica	1.2
Temperatura de transición vítrea	150°C
Temperatura de fusión.	230°C
Participación aproximada en el mercado	Menos de 1 %



2.10.3 Método general de síntesis.

Los policarbonatos son sintetizados principalmente por los siguientes métodos: (1) interfacial y (2) polimerizaciones de condensación. En este caso se mostrará el primero método por ser el más utilizado.

En el método interfacial el policarbonato de bisfenol-A se sintetiza mediante la adición de fosgeno a una suspensión agitada de hidróxido de sodio acuoso.

1. La materia prima para la producción del policarbonato es el bisfenol-A y su síntesis se muestra continuación en la Figura 2.24.

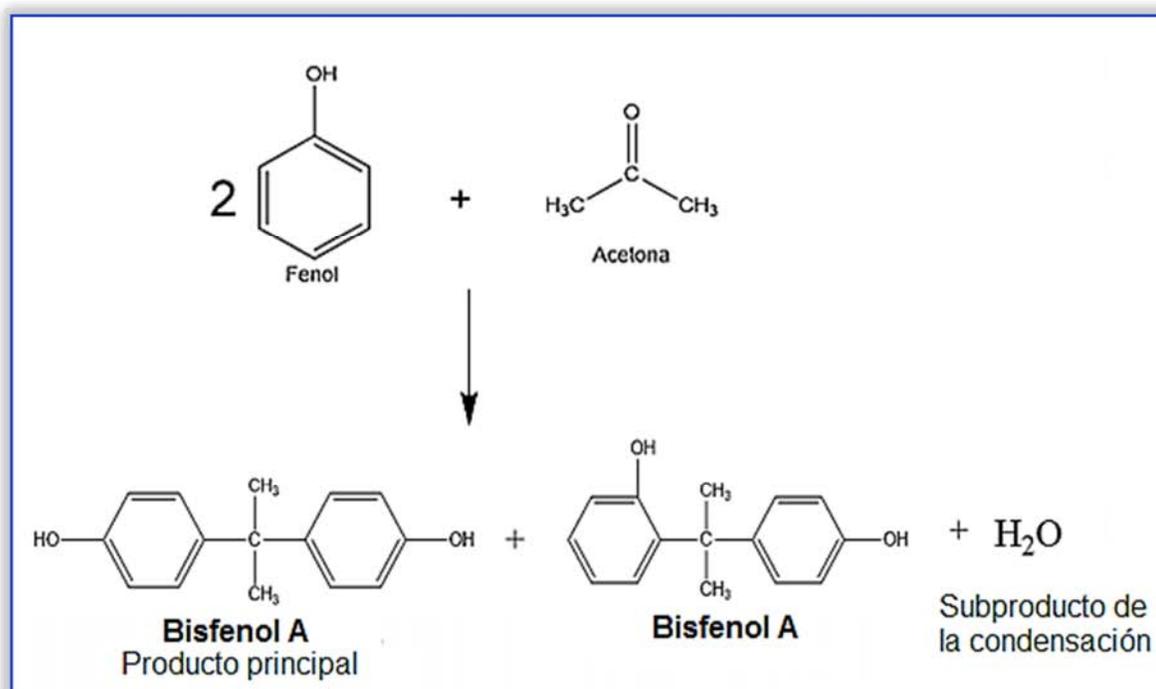


Figura 2.24. Síntesis del bisfenol-A

2. Posteriormente el bisfenol-A se trata con NaOH. El grupo del hidroxilo eliminará un protón de bisfenol A, produciendo una molécula de agua y el bisfenol-A será entonces una sal de sodio. La misma reacción luego ocurre otra vez en el otro grupo alcohol del bisfenol-A, Figura 2.25.

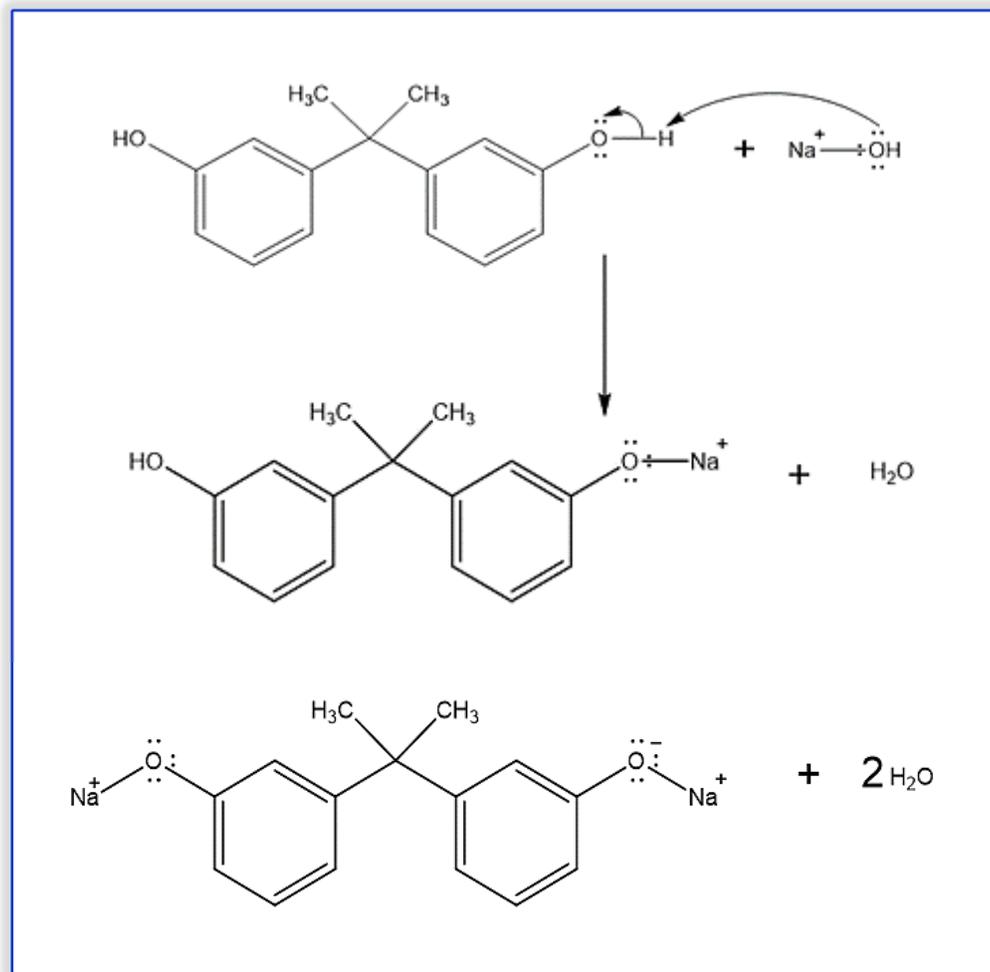


Figura 2.25. Reacciones del bisfenol-A con NaOH.

3. Ahora el bisfenol-A es una sal, y puede reaccionar con el fosgeno. El oxígeno tiene una carga negativa en él y puede donar un par de electrones al átomo de carbono del fosgeno. Posteriormente los electrones en el oxígeno vuelven al carbono, para así reformar el doble enlace carbono-oxígeno. El átomo de cloruro recoge el electrón extra y se separa de la molécula, en seguida el ion de cloro interacciona con el ion de sodio formando NaCl. La molécula que queda se llama clorofornato. Las reacciones del mecanismo se muestran en la Figura 2.26.

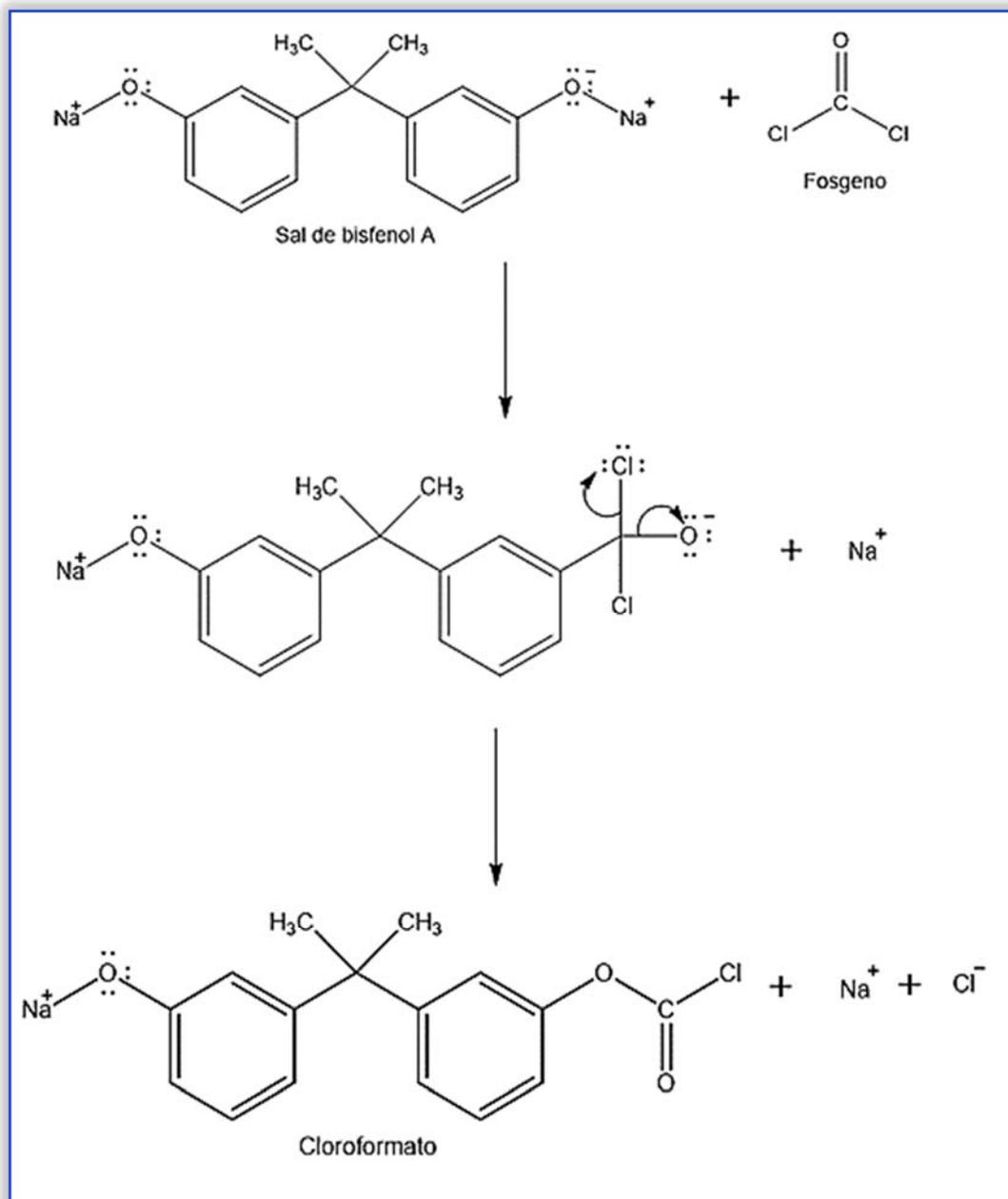


Figura 2.26. Reacciones entre la sal de bisfenol-A y el fosgeno.

Este cloroformato puede seguir reaccionando con otra molécula de bisfenol-A igual que el fosgeno. Esto mediante el mismo proceso que se mencionó con anterioridad. Los siguientes pasos del mecanismo se pueden ver en la Figura 2.27.

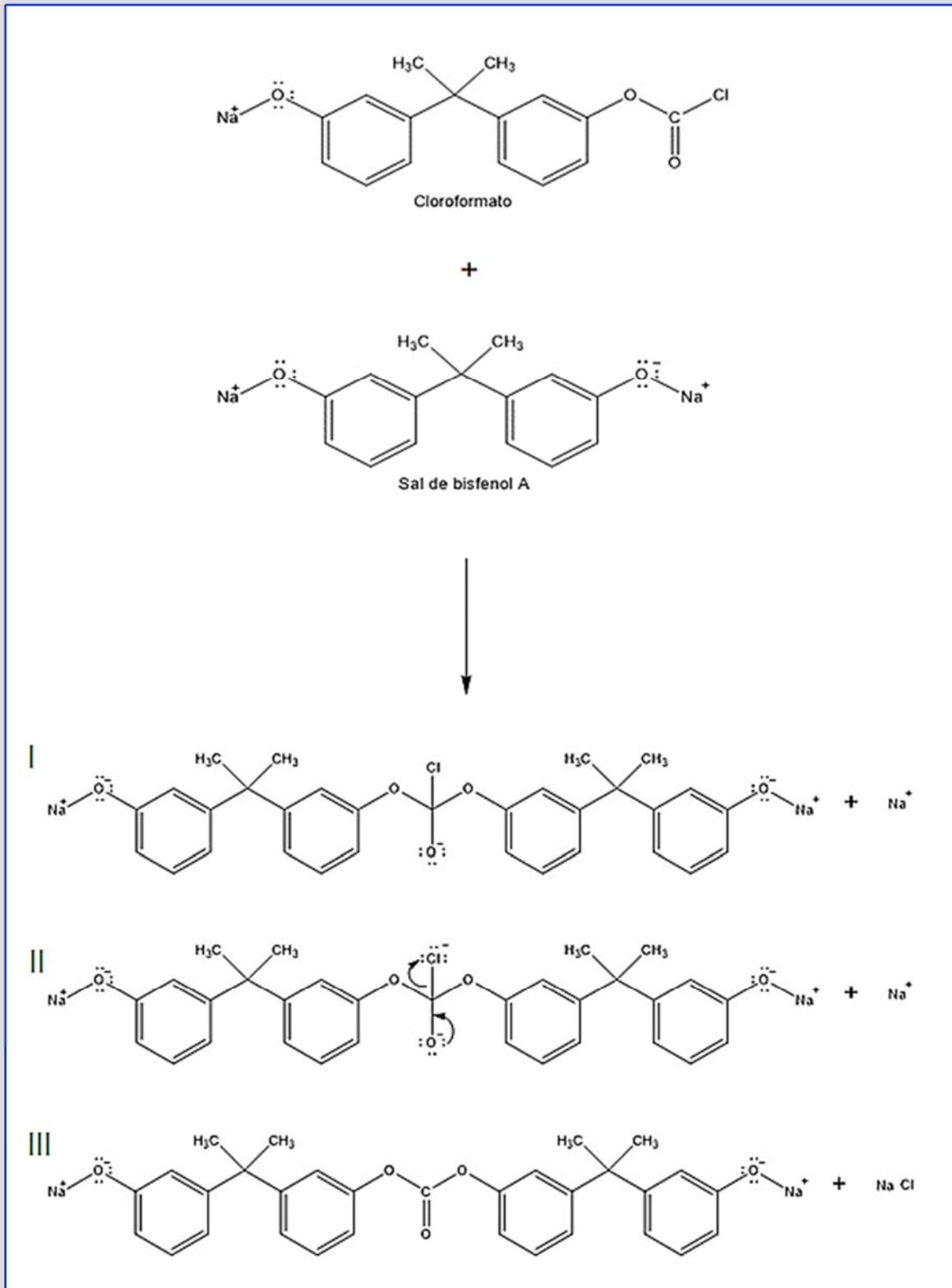


Figura 2.27. Reacciones del cloroformato con la sal de bisfenol-A



Después los grupos salinos reaccionan con más fosgeno y la molécula crece hasta obtener el policarbonato, Figura 2.28. es necesario controlar el pH durante toda la reacción.

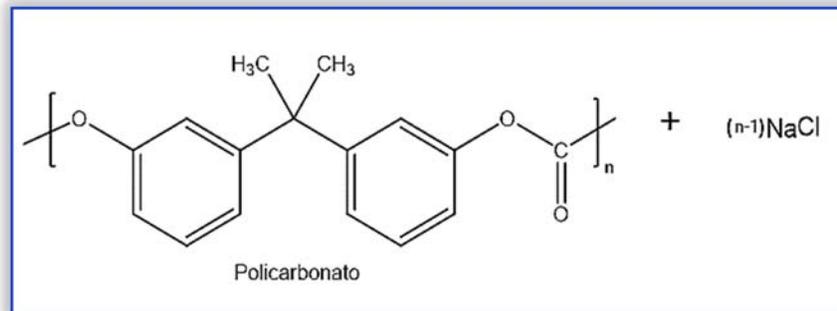


Figura 2.28 Estructura del policarbonato.

Finalmente el policarbonato disuelto sintetizado es purificado mediante la separación de la disolución de sal acuosa, mediante un proceso de lavado con una disolución de ácido clorhídrico y agua, para finalmente eliminar el disolvente. Una amplia gama de técnicas para la síntesis ha hecho posible preparar diversos materiales de policarbonato con un uso a gran escala. Sin embargo, la toxicidad del fosgeno y los disolventes clorados siguen siendo un desafío para la producción respetuosa del policarbonato hacia el medio ambiente. ⁽⁷⁾

2.10.4 Usos

- Garrafrones para agua.
- Bolígrafos y reglas.
- Cascos de seguridad.
- Lentes de difusión para lámparas de hospitales.
- Juguetes.
- Materia prima para CD y DVD.
- Cristales antibalas y escudos para policías.
- Binoculares y lentes para todo tipo de gafas.
- Piezas de vehículos y ventanas. ⁽³⁾



2.10.5 Proceso de reciclado del Policarbonato.

Hoy en día un proceso de reciclaje es importante tanto por los beneficios ambientales como económicos. El reciclaje de policarbonato se puede realizar de tres formas diferentes: **el reciclaje directo** (reciclado mecánico o mezcla con otros materiales), **el reciclaje a través de métodos químicos** y **reciclaje termoquímico** (pirolisis).

El policarbonato obtenido del reciclado mecánico exhibe una serie de propiedades deterioradas debido a los distintos tipos de plásticos que pueda llevar. Una solución a este problema puede abordarse mediante la mezcla con otros materiales o con la adición de aditivos que hagan falta para la obtención de nuevos productos de buena calidad.

2.10.5.1 Reciclado químico

Basado en la literatura para la descomposición del PC, se ha informado de varios estudios de los posibles procesos de despolimerización, la mayoría de los cuales conducen a su monómero original, bisfenol-A.

La solvolisis (degradación en fase líquida)

Se ha estudiado la fase líquida de craqueo de tipos de bisfenol-A de las resinas epoxi y de PC y se encontró que a 440°C en presencia de disolventes tales como tetralina, decalina o ciclohexanol, se recupera más del 40 % en peso de fenol e isopropenil fenol como monómeros. Por otro lado, el bisfenol-A, que era monómero común a partir de resinas epoxi y resinas de policarbonato, también se puede recuperar con alto rendimiento, cuando la reacción se realiza a temperaturas más bajas de 300 y 350°C. Después de estudiar una serie de sistemas de disolventes y catalizadores potenciales, se ha sugerido que el craqueo térmico en disolventes polares, tales como ciclohexanol, a menor temperatura es recomendable para la recuperación de bisfenol-A de la resina de PC.



La metanólisis y alcoholólisis (el uso de metanol y etanol, respectivamente, para la descomposición del material polimérico) ha sido sugerido como un método apropiado utilizado para recuperar el monómero puro BPA. Sin embargo, debido a la baja solubilidad de policarbonato en los dos disolventes, la mayoría de los investigadores recomiendan ya sea la introducción en condiciones críticas (temperaturas y presiones muy altas) o la presencia de grandes cantidades de ácidos o bases como catalizadores concentrados.

La degradación después del tratamiento químico puede producir un alto porcentaje de monómero; por lo tanto, se requiere un dispositivo de separación del producto el cual está relacionado con una serie de problemas medioambientales y de seguridad, debido a la utilización de disolventes orgánicos tóxicos.

Mecanismo de degradación de policarbonato en solución acuosa

En un medio acuoso, es conocido el esquema de reacción de las conversiones de PC y de BPA, como se muestra en la Figura 2.29. En agua a alta temperatura y a alta presión, el BPA se descompone en fenol e isopropenil fenol (IPEP) en la primera etapa de la reacción, y posteriormente, el IPEP descompone en acetona y fenol. Un paso determinante en el reciclaje de PC en el agua es la descomposición o la estabilidad del BPA y este ha sido el objetivo de estudio para varios grupos de investigación. Se ha sugerido que la reacción se ve favorecida por altas temperaturas y presiones, y también por la presencia de compuestos ácidos o básicos. Con respecto al efecto del etanol como un disolvente, sugieren que el mecanismo consiste en una reacción aleatoria a lo largo de la cadena polimérica del enlace éster con el disolvente, la producción de dos cadenas de polímero más pequeñas, que todavía pueden reaccionar por reacción de intercambio de éster hasta que el polímero este completamente convertido a BPA. Este podría descomponerse en productos moleculares pequeños por reacciones secundarias.

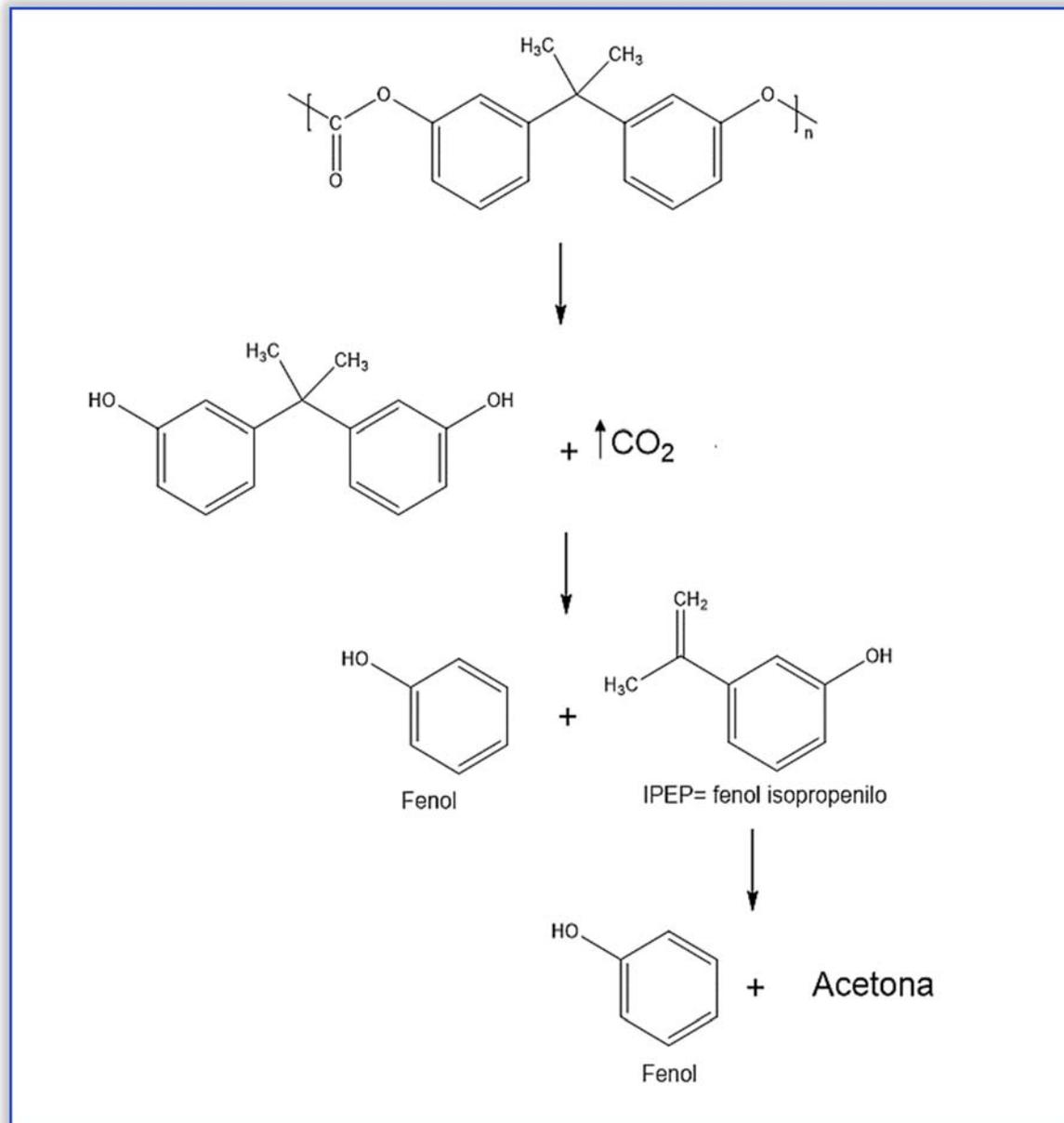


Figura 2.29. Mecanismo de degradación química del policarbonato.

2.10.5.2 Reciclaje termoquímico.

El proceso de pirolisis es una tecnología de conversión termoquímica avanzada que tiene la capacidad de producir un valor calorífico alto y productos valiosos a partir de una amplia variedad de residuos. La pirolisis se lleva a cabo típicamente en el intervalo de temperatura de 300 a 1000°C en una atmósfera inerte



(ausente de oxígeno). Las macromoléculas orgánicas grandes se descomponen en productos carbonosos sólidos, líquidos y gaseosos de varias composiciones.

Después de enfriarse, una parte de los vapores se convierte en una mezcla de condensado (alquitrán). Los productos gaseosos son típicamente CO_2 , CO , H_2 , CH_4 y otros hidrocarburos de bajo peso molecular.

La relación entre los productos sólidos, líquidos y gaseosos depende de las condiciones de la pirolisis en términos de temperaturas y tiempos de residencia. La fracción líquida se puede utilizar directamente para la recuperación de energía (combustible) o para la producción de productos químicos de importancia económica. En el caso del policarbonato se puede recuperar el monómero (BPA) o bien una fracción de compuestos fenólicos. Los estudios experimentales y teóricos en la degradación térmica del policarbonato son de particular interés, ya que dan información acerca de su estabilidad térmica y se pueden aplicar en la confección de los plásticos de policarbonato para diferentes propósitos.

La pirolisis ha sido sugerida por varios grupos de investigación como una de las posibles rutas para el reciclaje de PC, incluso desde los años noventa. Se informa que la mayor parte de la descomposición ocurre en un intervalo de temperatura de 300 a 500°C, mientras que el residuo restante se encuentra entre un 20 y 30 % en peso.

Investigadores han sugerido el siguiente esquema de la Figura 2.30 para describir las reacciones de degradación térmica de PC. En la etapa inicial de la degradación térmica de PC (400 a 500°C) oligómeros cíclicos se forman por una reacción de intercambio intermolecular (Figura 2.30a).

Las reacciones de hidrólisis producen grupos terminales fenólicos y CO_2 (Figura 2.30b). La formación de puentes de éter por descarboxilación de los grupos carbonato es también responsable de la liberación de CO_2 (Figura 2.30c). A temperaturas más altas (500-700°C) otras reacciones de descomposición que implican reordenamientos moleculares o descomposición de los policarbonatos se observan:

- I. Una reacción de desproporción del BPA y los puentes isopropilideno del PC para producir fenilo y grupos terminales de isopropenilo (Figura 2.30d);
- II. La formación de unidades de dibenzofurano por la deshidrogenación de unidades de éter (Figura 2.30c);
- III. La formación de compuestos que contienen xantonas y las unidades de fluorenona, muy probablemente generado por isomerización de los grupos funcionales de carbonato aromáticos y condensación sucesiva (Figura 2.30e).



La degradación termoquímica se ha sugerido como una alternativa prometedora para el tratamiento de polímeros, ya que puede hacer frente a moléculas orgánicas de masa molar alta, mientras que sus desventajas están relacionadas con la baja selectividad en términos de monómero y la gran cantidad de subproductos. ⁽³⁷⁾

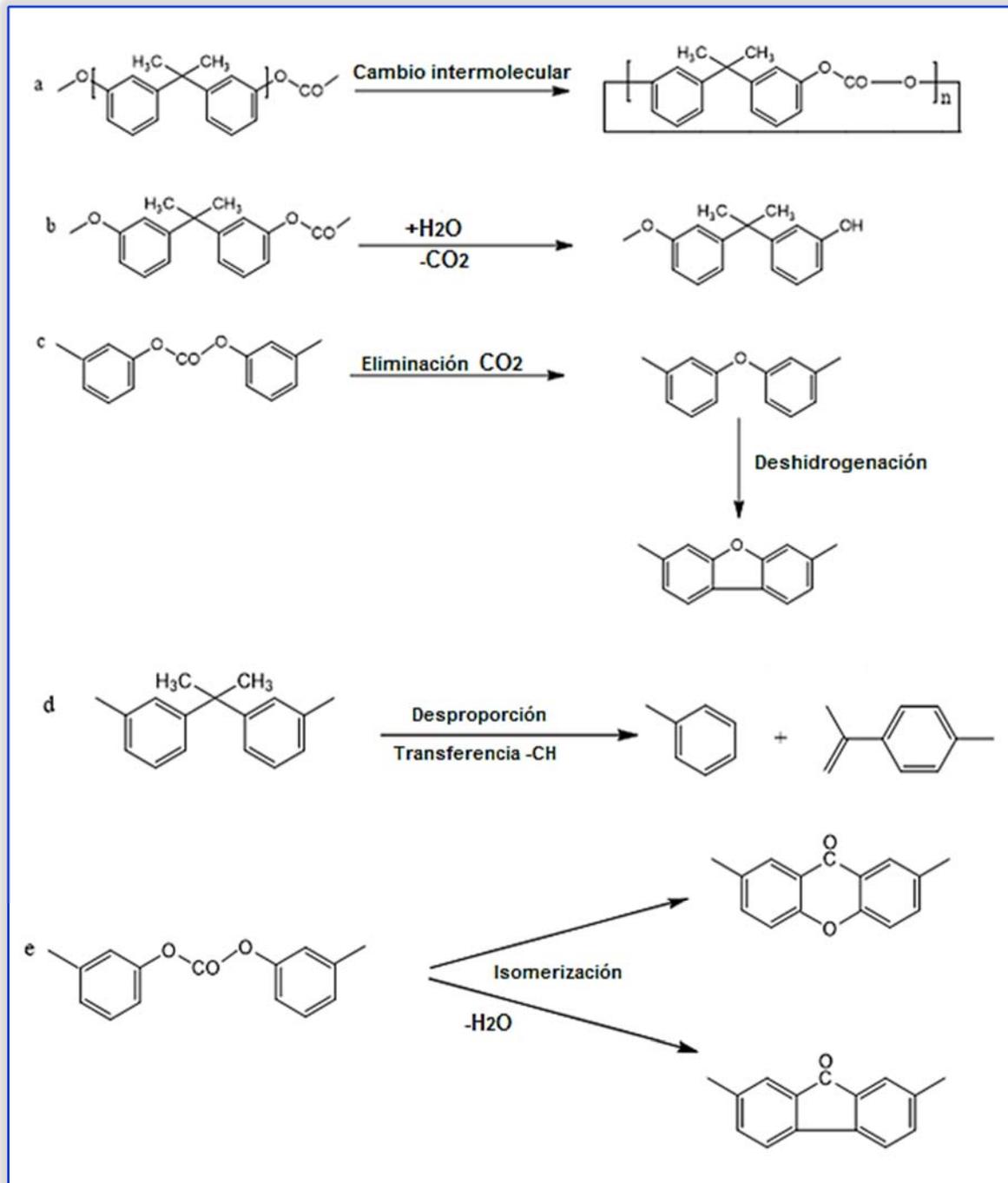


Figura 2.30 Reacciones de degradación térmica del policarbonato.



2.11 Modificadores de polímeros (aditivos)

Las propiedades de los plásticos pueden mejorarse o modificarse por la adición de diversos materiales de carga, aditivos o refuerzos. Desde las primeras etapas del desarrollo de la industria de los polímeros se dio cuenta que los productos útiles sólo podían ser obtenidos al incorporar ciertos aditivos a la matriz polimérica. Este proceso se conoce normalmente como "composición". El uso de aditivos no es nuevo: En 1839 Charles Goodyear utilizó negro de humo como pigmento de caucho natural; A. F. Critchlow utilizó harina de madera como material de relleno para la goma laca; y unos treinta años más tarde John W. Hyatt utilizó alcanfor como un agente de flexibilización o plastificante para el nitrato de celulosa.

Recientemente los fenoles se han utilizado como antioxidantes para muchos termoplásticos; fibras de vidrio, tratadas con silanos de alquilo y otros agentes de acoplamiento, se han usado como refuerzos para poliésteres insaturados; y otras fibras, tales como boro grafito y aramida, se han usado como refuerzos para resinas epoxi. ⁽⁴⁴⁾⁽¹⁷⁾

Los aditivos juegan un papel de liderazgo importante en la conversión de plásticos en productos. Permiten una fabricación rentable de productos masivos como perfiles, tuberías y productos moldeados. Los aditivos se utilizan principalmente en procedimientos de mezcla en estado fundido para influir en el procesamiento por moldeo por inyección, termo formado, extrusión, etc.

El uso de aditivos en tonelada depende de la aplicación y la naturaleza de los plásticos. Los aditivos pueden mejorar las condiciones de procesamiento de plásticos mediante la modificación de una amplia gama de características. Puesto que la mayoría de las tecnologías de procesamiento en la industria del plástico moderno implican flujo de fusión en caliente, la influencia de los aditivos sobre las propiedades reológicas de plástico fundido es de gran importancia tanto desde el punto de vista científico como ingenieril. ⁽⁶⁾



2.11.1 Definición

La palabra aditivo se deriva de adición y significa simplemente “materiales añadidos”. El término “aditivos” se utiliza para describir aquellas sustancias que se dispersan dentro de los materiales poliméricos con el fin de modificar su comportamiento en el curso del procesamiento y para mejorar las propiedades deseadas de los productos finales; esto se hace con un mínimo o ningún cambio de la estructura molecular del polímero. ⁽¹⁸⁾

2.11.2 Selección de aditivos

La eficacia de los aditivos no sólo depende de su estructura química, sino también de parámetros físicos, tales como la fusión, peso molecular, etc. Por lo tanto, la selección de aditivos debe asegurar:

- No tener un efecto negativo ya sea con otros aditivos o con materias plásticas.
- Estabilidad térmica durante el procesamiento o servicio ya como productos.
- No ocurrencia de cualquier olor o decoloración.
- Compatibilidad con los plásticos.
- Seguro de usar en los productos industriales y de consumo.
- Rentable con un buen rendimiento.
- No reducir la función del polímero durante el procesamiento o uso final.⁽⁶⁾



2.11.3 Tipos de aditivos

Los aditivos se pueden clasificar en diferentes tipos según sus diferentes aplicaciones. Pueden ser de materiales inorgánicos u orgánicos y de origen sintético o natural. Los aditivos pueden subdividirse aún más de acuerdo con su función más precisa como se muestra en la Tabla 2.4. ⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾

Tabla 2.4. Clasificación de aditivos.

FUNCIÓN	TIPOS
1. Los aditivos que ayudan a procesar.	<ul style="list-style-type: none"> a) Estabilizadores de procesamiento. b) Lubricantes: interna y externa. c) Las ayudas de procesamiento y promotores de flujo. d) Los agentes tixotrópicos.
2. Los aditivos que modifican las propiedades mecánicas a granel.	<ul style="list-style-type: none"> a) Plastificantes o flexibilizantes. b) Cargas reforzantes. c) Agentes de endurecimiento.
3. Aditivos usados para reducir los costos de formulación	<ul style="list-style-type: none"> a) Cargas de partículas b) Los diluyentes y extensores
4. Los modificadores de las propiedades de superficie.	<ul style="list-style-type: none"> a) Los agentes antiestáticos b) Aditivos de deslizamiento c) Los aditivos anti-desgaste d) Los aditivos anti-bloque e) Los promotores de adhesión
5. Modificadores de las propiedades ópticas.	<ul style="list-style-type: none"> a) Pigmentos y colorantes b) Agentes de nucleación
6. Los aditivos anti-envejecimiento	<ul style="list-style-type: none"> a) Los antioxidantes b) Estabilizadores UV c) Los fungicidas
7. Otros	<ul style="list-style-type: none"> a) Los agentes de expansión b) Los retardantes de llama



2.12 Aditivos inorgánicos.

Los productos químicos inorgánicos han existido desde que la tierra se solidificó. La mayoría de los silicatos y aluminosilicatos, incluyendo mica, arcilla y material complejo, son los componentes de la litosfera. Estos materiales se han utilizado desde la prehistoria hasta la actualidad para las necesidades de la humanidad.

Los materiales inorgánicos se han usado para una variedad de aplicaciones en aditivos para plásticos. Los rellenos se encuentran entre los más simples, y más ampliamente utilizados. Las cargas tales como talco, caolín, carbonato de calcio, y otros silicatos no sólo mejoran la economía de los plásticos, si no también se suman a la estabilidad y propiedades del producto, tales como térmicas o mecánicas. De este modo, mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas y físicas provocan que los aditivos inorgánicos aumentan su uso en la industria del plástico. La adición de los aditivos inorgánicos es uno de los métodos más comunes y económicos utilizados en la modificación de las propiedades de los plásticos. ⁽⁶⁾

2.12.1 Rellenos

Los rellenos son aditivos inorgánicos que juegan un papel importante en las aplicaciones técnicamente exigentes. Mejoran la rigidez, módulo de elasticidad, dureza y resistencia a la tensión a la rotura y la viscosidad de fusión a un nivel óptimo de adición. También reducen la resistencia al impacto e índice de fluidez. Muchas de las propiedades se cambian por una buena adhesión del relleno con la matriz polimérica. Los rellenos inorgánicos representan una clase importante de materiales de ingeniería. Los rellenos tienden a aglomerarse para obtener una buena dispersión de partículas en los plásticos.

En la actualidad se producen más plásticos hechos con la adición de cargas con nuevas y mejoradas propiedades con respecto a la matriz sin llenar. Para lograr cambios significativos en el comportamiento macroscópico, se requiere un alto volumen de relleno con partículas de tamaño micrométrico.

Los efectos de las cargas sobre las propiedades dependen en gran medida de:

- Su origen;
- Forma y tamaño de las partículas;
- Características de la superficie;
- Grado de dispersión.



2.12.1.1 Carbonato de calcio.

El carbonato de calcio también llamado carbonato cálcico, es un compuesto ternario formado por: Calcio, Carbono y Oxígeno, representado por la fórmula química CaCO_3 (ver Figura 2.31). Es una sustancia muy abundante en la naturaleza ya que es el componente principal de algunas rocas y también esqueletos y valvas de ciertos organismos como los corales y conchas.

El carbonato de calcio se clasifica como material de carga no reforzante inerte. Es la carga más utilizada en el sector de los plásticos y polímeros, debido a su bajo precio y a su amplia disponibilidad de tamaño de partícula. Cuando está presente en concentraciones mayores que 10 %, hace aumentar las propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, módulo elástico y resistencia al impacto, principalmente, Tabla 2.5. El carbonato de calcio se utiliza ya sea para llenar los materiales plásticos o para modificar alguna propiedad física.

Hay por lo menos tres fases minerales del CaCO_3 (calcita, aragonito y dolomita), pero la calcita es la más ampliamente encontrada en la naturaleza. En contraste con el carbonato de calcio precipitado, la tierra calcita natural es por lo general de tamaño micrométrico (más fácil de dispersar) con una amplia distribución de tamaño y forma irregular. ⁽⁶⁾

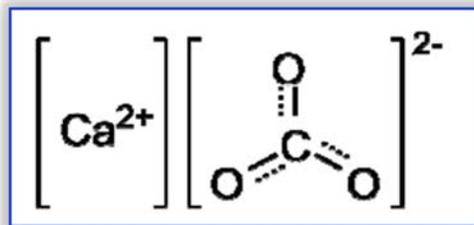


Figura 2.31 Fórmula química del carbonato de calcio.

2.12.1.1.1 Propiedades.

Una de las propiedades importantes que caracterizan al carbonato de calcio es el color que presenta debido a su alta pureza, está disponible en una gama de tamaños que van desde el micrométrico hasta el nanométrico. Tiene una gravedad específica de 2.71 a 23°C. El carbonato de calcio es un material relativamente blando con una dureza de Mohs de 3. Reacciona con el calor a aproximadamente 900°C. ⁽²⁰⁾



Tabla 2.5. Breve descripción del efecto del carbonato de calcio sobre las propiedades de los compuestos plásticos.

Propiedades	Efecto
Resistencia a la tracción	Disminuye
Módulo de tracción	Aumenta ligeramente
Resistencia a la flexión	Disminuye
Módulo de flexión	Aumenta ligeramente
Fuerza de impacto	Mejora
Retención de propiedades a temperaturas elevadas	Poco efecto
Estabilidad dimensional	Mejora
Durabilidad térmica	Mejora
Conductividad térmica	Reduce ligeramente
Coefficiente lineal de expansión térmica	Disminuye
Aspecto de superficie y textura	Usualmente mejora
Propiedades eléctricas	Poco efecto
Propiedades químicas posibles	Reducción de la resistencia a los ácidos.

2.12.1.1.2 Método general de síntesis.

Comercialmente el carbonato de calcio se presenta de dos formas: molido y precipitado. El carbonato de calcio obtenido por molienda requiere de un proceso menos complejo al obtenido por precipitación ya que solo es necesaria la transformación física de la materia prima.

1. Molido.

A partir de la piedra caliza los trozos son colocados en la trituradora para reducir su tamaño, el producto obtenido de la trituración es reducido aún más en tamaño por medio de molinos de acuerdo a granulometrías esperadas. El carbonato es separado de acuerdo a su granulometría y además se descartan las impurezas.

El producto final ya clasificado es envasado en bolsas de papel o plásticas para su distribución y venta.



2. Carbonato de calcio precipitado.

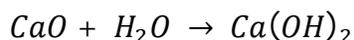
También denominado como PCC, es aquel que se obtiene por precipitación del calcio en forma de carbonato. Esta precipitación requiere de procesos físico-químicos como la calcinación, hidratación y carbonatación.

Calcinación: Primero la piedra caliza es calcinada en un horno de cal a temperaturas mayores de 900°C:

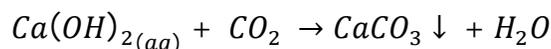


Los productos resultantes de la calcinación son el óxido de calcio o cal viva (CaO) y dióxido de carbono (CO₂) en forma de gas que será utilizado luego en la carbonatación.

Hidratación: La cal (óxido de calcio) se hidrata con agua para obtener una suspensión de hidróxido de calcio.



Carbonatación: El CO₂ se inyecta en la suspensión donde reacciona con el hidróxido de calcio obtenido previamente, para formar carbonato de calcio que precipita en agua por ser insoluble. ⁽¹⁹⁾



2.12.1.1.3 Ventajas y desventajas

Las principales ventajas que ofrece el uso de carbonato de calcio como carga son las siguientes:

1. Su costo es inferior al del resto de las cargas.
2. No es tóxico, ni irritante y es inodoro.
3. Es blanco, con bajo índice de refracción, y fácilmente coloreable.
4. Se obtienen en una gran variedad de tamaños de partículas; en este aspecto es quizás la carga con un rango más amplio de tamaños de partícula disponible en el mercado.
5. La distribución de tamaños de partícula puede controlarse para optimizar el grado de interacción en cada sistema polimérico.
6. Puede incorporarse sin dificultad en las formulaciones, y permiten añadir otros ingredientes (no presentan problemas de compatibilidad).
7. Son estables en un amplio rango de temperatura.



Algunas limitaciones al incorporarse en los polímeros son:

1. En presencia de ácidos se desprende CO_2 . Sin embargo, los epoxis y poliésteres que contienen CaCO_3 , aún con altos niveles de carga, pueden resistir el ataque de ácidos.
2. Cuando se calientan entre 800 y 900°C desprenden CO_2 y se transforman en CaO .
3. Muchas aplicaciones pueden necesitar un secado previo y exhaustivo del CaCO_3 , ya que el contenido en humedad del carbonato de calcio purificado suele ser de 0.06-0.20 %. ⁽¹⁶⁾

2.12.1.1.4 Dispersión del carbonato de calcio en las mezclas.

El carbonato de calcio es uno de los refuerzos más comúnmente usados en termoplásticos. Desafortunadamente, las partículas del refuerzo tienden a unirse unas a otras, resultando en agregados y aglomerados.

El objetivo de la dispersión es reducir esos agregados y aglomerados a un tamaño aceptable y a un costo razonable. Por esta razón, la dispersión del refuerzo es un parámetro importante para obtener un producto terminado homogéneo y con mejores propiedades. ⁽³⁴⁾

2.13 Aditivos orgánicos.

Productos químicos orgánicos han desempeñado un papel cada vez mayor en la industria del plástico como aditivos. Su presencia y el crecimiento se han debido a ventajas tales como una mayor eficiencia de procesamiento, la rigidez, flexibilidad, dureza, la lubricidad de amplio alcance, propiedades térmicas y eléctricas, la claridad y el color, y sobre todo, sus ventajas económicas. En base a estas propiedades combinadas, los aditivos orgánicos han crecido a 75 % del total del mercado.

Durante 1950 los aditivos orgánicos se utilizaron para el procesamiento de más materiales plásticos debido a que el desarrollo de estos materiales para fines de producción y aplicación resultó viable económicamente. ⁽⁶⁾



2.13.1 Extensores de cadena molecular.

Los extensores de cadena son una clase de aditivos que se utilizan principalmente para mejorar las propiedades reológicas en el procesamiento de poliésteres. Ellos se caracterizan por ser reactivos con los grupos funcionales que forman los extremos de las cadenas del poliéster (alcoholes y ácidos carboxílicos) y que tiene al menos dos sitios reactivos. Cuando se mezcla con un poliéster, un extensor de cadena está destinado a conectar los extremos de dos cadenas diferentes para crear una cadena de peso molecular más alto. Los extensores de cadena emplean una variedad de mecanismos para explotar una amplia gama de condiciones de reacción, especificaciones del producto y la química de polímeros.

Los extensores de cadena caen en una de dos categorías generales, que son extensores de cadena de tipo activación y extensores de cadena de tipo adición. Los extensores de cadena de tipo activación se componen de un sitio electrofílico conectado a sustituyentes adecuadamente lábiles. Actúan como intermediarios para una reacción de sustitución que une los extremos de dos cadenas de polímero, pero en última instancia no se convierten en parte de la cadena extendida. Por el contrario, los extensores de cadena de tipo de adición contienen al menos dos sitios electrofílicos y están destinadas a formar un puente permanente entre al menos dos cadenas de polímero, Figura 2.32. ⁽²⁸⁾

Los extensores de cadena son generalmente polifuncional, térmicamente estables y fácilmente disponibles. Algunos de los extensores reportados en la literatura son di y multi-funcionales epóxidos, compuesto de diisocianato, dianhídrido, bis oxazolona, tris (nonil-fenil) fosfato (TNPP) y policarbodiimida (PCDI). ⁽³¹⁾

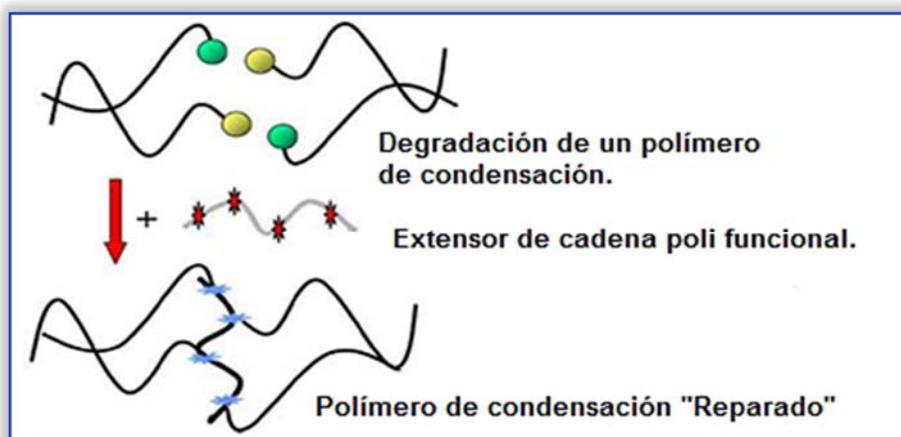


Figura 2.32 Representación esquemáticamente de la reacción de extensión de cadena.



2.13.1.1 Extensión de cadena del Politereftalato de etileno.

Es conocido que los extensores de cadena son componentes de bajo peso molecular que pueden ser usados para incrementar el peso molecular del polímero.

La extensión de la cadena del PET reciclado o del PET es un proceso donde un material de bajo peso molecular (PM) di o poli funcional reacciona con los grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo del PET para incorporarse a las cadenas rotas que resultan durante el procesamiento en estado fundido.

El mecanismo de la reacción de extensión de cadena de PET fue introducido por Inata y Matsumura. Sugirieron que para un extensor de cadena de 2,2-bis (2-oxazolina) hay tres tipos de reacciones con PET:

- 1) Una reacción de bloqueo, en la que una molécula del extensor de cadena reacciona con una cadena de PET.
- 2) Una reacción de acoplamiento, donde una molécula del extensor de cadena se une a dos cadenas de PET. Este es el objetivo óptimo para el proceso de extensión de la cadena.
- 3) No hay ninguna reacción en donde la molécula del extensor de cadena no reaccione.

El proceso de extrusión reactiva es rápido pero hay que controlar de manera cuidadosa los parámetros de trabajo, en particular la concentración del extensor de cadena, el tiempo de residencia del polímero en el extrusor y el perfil de temperaturas a lo largo del cañón del extrusor.

Dependiendo de la estructura del extensor de cadena usado, ver Figura 2.33, la reacción de extensión puede estar acompañada por ramificación, o incluso entrecruzamiento. ⁽³⁰⁾

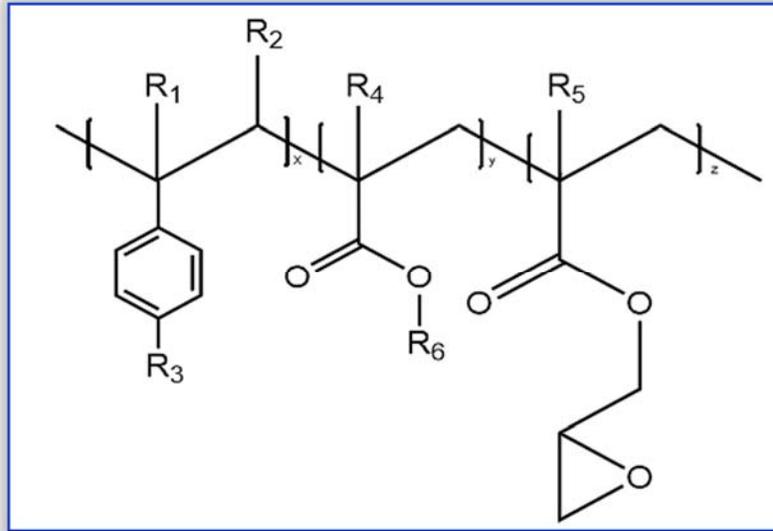


Figura 2.33 Estructura general de un extensor de cadena multifuncional en base epoxi, donde de R1 hasta R5 son H, CH₃ grupos alquilo o una combinación de ellos, R6 es un grupo alquilo.

2.13.1.2 Efecto de los grupos finales.

Los grupos terminales hidroxilo y carboxilo contenido en el PET-R juegan un papel vital en el aumento o disminución del peso molecular durante el procesamiento. Los grupos terminales carboxilo son uno de los principales productos de degradación térmica del PET, por lo tanto el contenido de carboxilo del PET-R es una buena indicación de la tasa de reacciones de degradación térmica durante el procesamiento. Investigaciones reportan que el peso molecular del PET disminuye cuando la cadena carboxílico terminal aumenta; atribuyeron el aumento a la degradación térmica. La oxidación del PET durante el procesamiento es promovido por el contenido de grupos terminales carboxilo.

La disminución de grupos carboxílicos en la cadena extendida del PET incrementa la estabilidad termo-oxidativa del PET. Los grupos carboxilo terminales se consumen en una reacción de extensión de cadena durante el proceso de fusión por una reacción de esterificación, donde reaccionan con el grupo final glicol del PET como se muestra en la Figura 2.34.

El propósito de los procesos de extensión de cadena del PET es mejorar el acoplamiento lineal. Sin embargo, las reacciones de entrecruzamiento o ramificación son inevitables y necesitan ser minimizadas. ⁽³⁰⁾

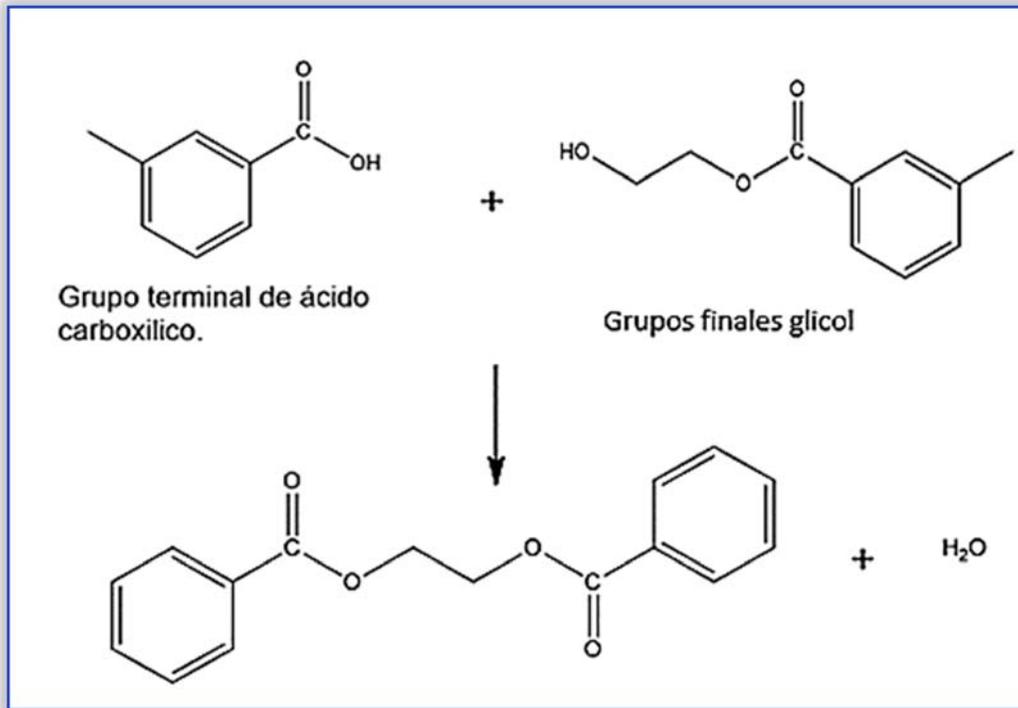


Figura 2.34 Reacción de grupos finales carboxilo con grupos finales glicol.

2.13.1.3 Esquema de reacción del Politereftalato de etileno con un extensor de cadena.

La degradación de los termoplásticos de condensación a través de hidrólisis, alcoholisis, disociación térmica y otros mecanismos conocidos pueden ser graves, ya que estas reacciones de degradación dan como resultado pérdida severa de peso molecular y de propiedades mecánicas y térmicas, lo que reduce las posibilidades para la regeneración de grandes cantidades de material molido posindustrial o reciclado posconsumo en las exigentes aplicaciones de ingeniería. (23)

La extensión de la cadena macromolecular es el resultado de reacciones particulares de condensación entre el polímero degradado y extensores de cadena seleccionados. Los grupos epoxi del aditivo pueden reaccionar con los grupos terminales carboxilo o hidroxilo de la cadena del PET. Los acoplamientos resultantes implican reacciones de apertura del anillo del grupo epoxi.

Se ha demostrado que la reactividad del epóxido con poliéster es mayor con grupos carboxilo que con los grupos hidroxilo. (43)

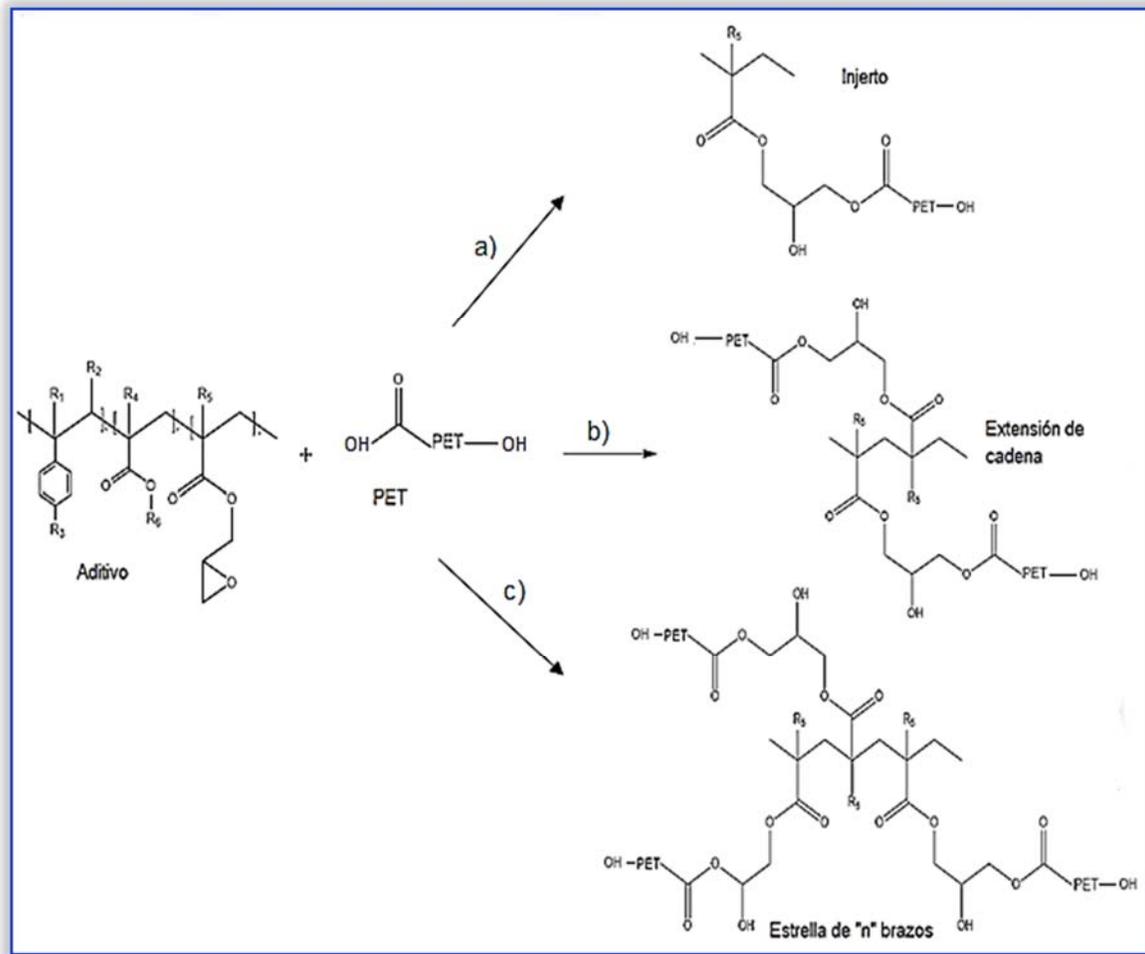


Figura 2.35 Reacciones del extensor de cadena con los grupos terminales carboxilo del Politereftalato de etileno.

Según investigaciones anteriores relacionadas con reacciones entre poliésteres y epóxidos, se puede obtener un polímero con diferentes tipologías como se muestra en la Figura 2.35. Para ello, en una primera etapa, los grupos carboxilos e hidroxilo del PET abren el anillo del grupo epoxi del extensor, y se produce una reacción de: a) injerto, seguidamente pueden darse reacciones de b) extensión de cadena o c) formarse estructuras más complejas con ramificaciones en forma de estrella. ⁽¹³⁾



2.14 Mezclas poliméricas.

En ocasiones, deseamos que un material tenga algunas propiedades de un polímero y otras propiedades de otro. En lugar de ir al laboratorio y tratar de sintetizar un nuevo polímero con todas las propiedades que deseamos, tratamos de mezclar dos polímeros para formar una mezcla que tendrá algunas propiedades de ambos. Posteriormente y siempre que los polímeros lo permitan, se funden. Al enfriarlos, se obtiene un material más o menos homogéneo que combina las características de ambos. Este proceso es más económico que la polimerización pero las características mecánicas que se obtienen no son comparables a las obtenidas por copolimerización.

En los últimos años se ha venido trabajando en mezclas de polímeros por la versatilidad que presentan. En general cuando se incorpora un polímero en pequeñas cantidades, se tiene una buena compatibilidad ya que hay una fase mayoritaria que marca el comportamiento de la mezcla, si se mezclan en proporciones mayores, se vuelven incompatibles. Una forma de evitar la inmiscibilidad es agregando un tercer componente que cumpla con la función de un puente, ligando a la matriz con la fase dispersa obteniendo así una mezcla con características miscibles. ⁽²⁹⁾

2.14.1 Miscibilidad

Aunque parezca sencillo, la mezcla de dos clases diferentes de polímeros puede ser un tema realmente delicado. Es decir, es muy raro que dos polímeros diferentes se mezclen.

La razón de por qué no se mezclan tiene que ver con la entropía y la segunda ley de la termodinámica. Esta ley de la termodinámica dice que cuando las cosas cambian, lo hacen de un estado ordenado a otro desordenado. Lograr que las cosas cambien en un sentido ordenado es muy difícil.

Consideremos un tipo de polímero, en el estado amorfo. Cuando se encuentra aislado, todas sus cadenas están entrelazadas mutuamente, y al azar. La entropía gobierna ampliamente en un polímero amorfo.



Esto presenta un problema si se trata de hacer mezclas poliméricas. Una de las mayores razones por las cuales dos compuestos existen mezclados, es que se encuentran más desordenados así que cuando están separados. O sea que la mezcla está favorecida por la segunda ley de la termodinámica. Pero un polímero amorfo de por sí se encuentra tan desordenado que no ganará mucha entropía cuando sea mezclado con otro polímero. Por lo tanto la mezcla está desfavorecida. Para lograr que dos polímeros se mezclen, se considera la primera ley de la termodinámica que dice que cuando las cosas cambian, lo hacen de un estado de mayor energía a otro de menor energía. Entonces, debemos hacer que éstos tengan menos energía cuando están mezclados que cuando están separados. ⁽²⁵⁾

La cuestión de miscibilidad a veces llamada compatibilidad sólo se puede entender en un contexto termodinámico. En la Figura 2.36 se muestra tres posibles modelos de conducta de la energía libre de Gibbs para una mezcla binaria y las condiciones necesarias para un sistema binario miscible.

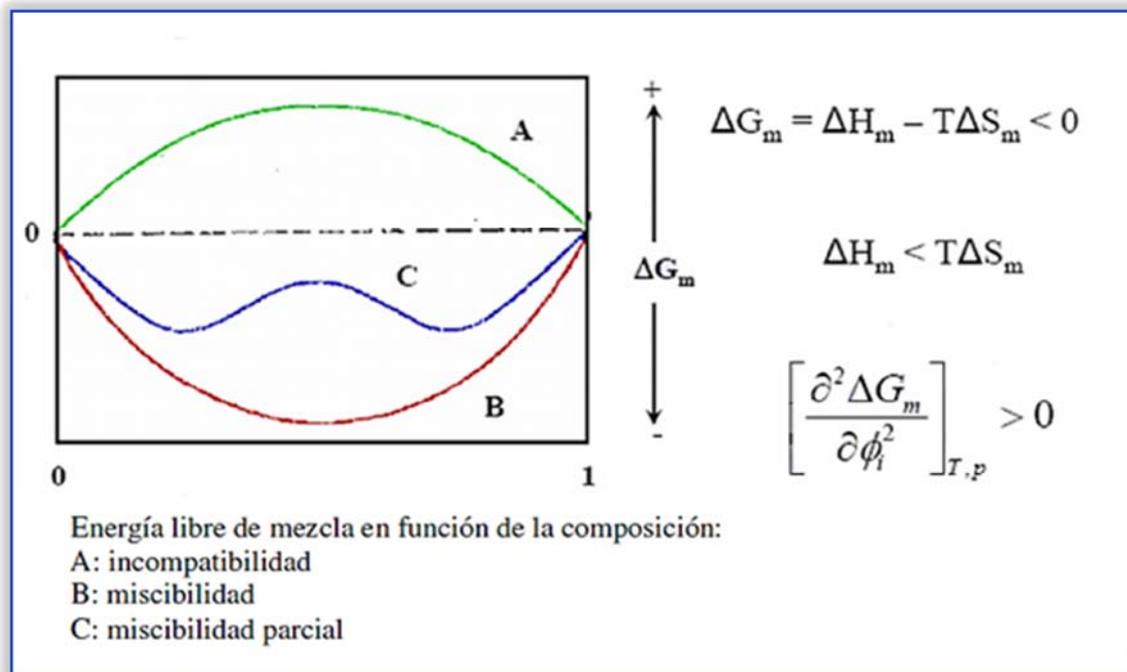


Figura 2.36 Condiciones de miscibilidad.

Donde ΔG_m es la energía libre de Gibbs de la mezcla por unidad de volumen y ϕ^2 es la fracción de volumen de uno de los componentes. Siendo una condición para que exista miscibilidad que ΔG_m sea negativo para una temperatura y presión dadas.



En la Figura 2.36 la curva B satisface ambos criterios en cualquier composición lo que concluye en una completa miscibilidad a una cierta temperatura, mientras que la curva A, teóricamente es posible en el límite de pesos moleculares infinitos, pero no satisface ninguno de los criterios señalados. El sistema descrito por la curva C tiene un hueco de miscibilidad en la región media de la composición debido a que la segunda condición no se cumple. ⁽²⁹⁾

Pero en la mayoría de los casos, los dos polímeros que se desean mezclar, no serán miscibles. Es decir que deberá poner en práctica algunos trucos para lograr que se mezclen. Una es usar copolímeros. Por ejemplo, el poliestireno no se mezcla con muchos polímeros, pero si usamos un copolímero constituido por estireno y p-(hexafluoro-2- hidroxisopropil) estireno, la mezcla es mucho más fácil. ⁽²⁵⁾

2.14.2 Clasificación de mezclas.

La combinación de propiedades de las mezclas poliméricas condiciona el desarrollo de éstas. Por tanto es de gran interés el conocimiento de la dependencia de las propiedades más importantes con la composición. Las mezclas de polímeros pueden ser clasificadas desde el punto de vista termodinámico siguiendo el criterio de energía libre (ΔG):

Mezclas miscibles ($\Delta G < 0$) involucra solubilidad térmica y se caracterizan por la presencia de una fase y una sola temperatura de transición vítrea. En estas mezclas encontramos polímeros que son solubles entre sí, es decir que al mezclarlos en fundido, se pueden obtener una sola fase estable que constituye la mezcla, las propiedades similares a las que se pueden obtener mediante reacción de copolimerización. La miscibilidad depende de la polaridad de la cadena del polímero, por lo que pueden ser polímeros no polares o polímeros polares. Por ejemplo, se podría predecir que el módulo mecánico sería más grande en este tipo de mezclas que al predicho por aditividad simple. Por la misma razón, las propiedades más relacionadas con la deformación, como son la ductilidad y fuerza de impacto, deberían ser menores que los valores promedio.



Mezclas inmiscibles ($\Delta G > 0$), son de dos o más fases separadas, exhibiendo las temperaturas de transición vítrea y/o las temperaturas de fusión de cada componente de la mezcla. El desempeño no es predecible con facilidad. Las fases que se forman pueden presentarse como gotas o fibras contenidas en una matriz, y pueden estar agrupadas o distribuidas formando estructuras continuas y estructuras que son generalmente inestables. Para mejorar las propiedades de este tipo de mezclas inmiscibles es necesario la incorporación de un copolímero para aumentar su miscibilidad.

Aunque la termodinámica es muy complicada, hay otras categorías, la de las mezclas parcialmente miscibles. Estas aparecen cuando se presenta más de una fase en la mezcla y la energía libre global es positiva, pero al menos en una de las fases hay interacción a nivel microscópico ($\Delta G < 0$ en al menos una fase).^{(25) (29)}

2.14.3 Mezclas Politereftalato de etileno/Policarbonato.

La miscibilidad entre estos polímeros tiene varios aspectos que se pueden establecer:

- a) Estas mezclas son totalmente inmiscibles, sin embargo, cierta interacción química puede presentarse cuando el contenido de PET es alto (>60 % en peso).
- b) La miscibilidad total o parcial sólo se alcanza al promover reacciones de intercambio químico, ocasionando la modificación en mayor o menor grado tanto de la T_g respecto a los componentes individuales como reduciendo la capacidad de cristalización del PET.
- c) Pueden presentarse reacciones colaterales, asociadas a grupos inestables producto de la transesterificación que van en detrimento de las propiedades finales del producto. Entre estas se pueden citar: Descarboxilación del grupo terminal hidrófilo del PC, liberación de etilén carbonato cíclico, degradación por pirolisis del grupo etilencarbonato formado, formación de geles, etc.
- d) El producto directo de la transesterificación es un copolímero (injerto o al azar) que presenta una alta irregularidad estructural, que actúa como agente emulsificante/compatibilizante de las fracciones sin reaccionar de los polímeros.
- e) Una de las desventajas del PET/PC es su baja resistencia al impacto medido en muestras con muescas.⁽³⁵⁾



2.14.4 Transesterificación.

Hay tres tipos de reacciones de intercambio que pueden ocurrir en poliésteres que tienen cadenas terminadas por grupos carboxilo o hidroxilo. Estas reacciones incluyen alcoholisis, acidólisis y el intercambio de éster mejor conocido como transesterificación.

La transesterificación es el intercambio del grupo alcoxi de un éster por otro alcohol, como se muestra en la Figura 2.37. La reacción de transesterificación se lleva alrededor de la temperatura de fusión. ⁽³³⁾

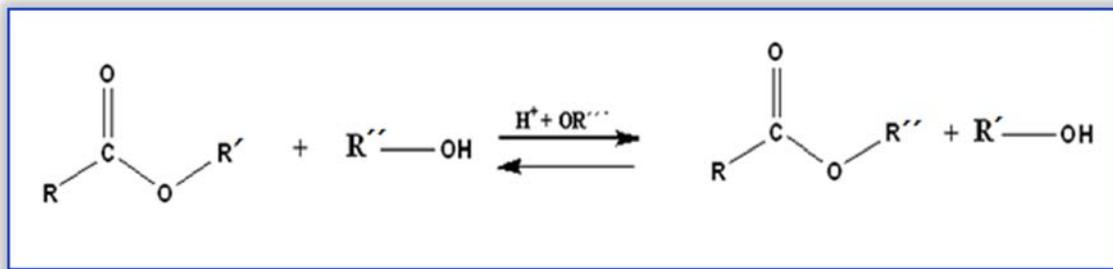


Figura 2.37 Reacción general de transesterificación.

2.14.4.1 Reacciones de transesterificación en mezclas Politereftalato de etileno/Policarbonato.

Las reacciones de intercambio o transesterificación que pueden ocurrir en mezclas binarias de poliéster con PC, pueden generar copolímeros al azar o de injerto.

Existen por lo menos 10 tipos posibles de reacciones durante el mezclado en el fundido de PET y PC, las cuales pueden clasificarse en dos grupos: principales y colaterales.

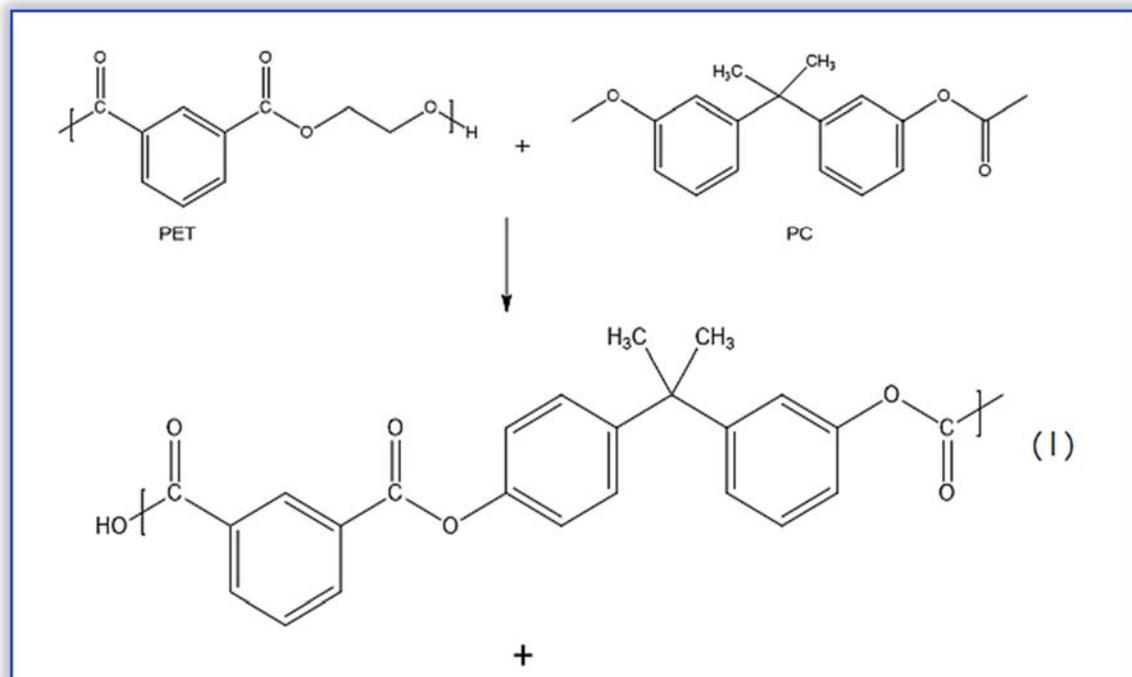


REACCIONES PRINCIPALES.

a) TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE GRUPOS INTERNOS DE LOS POLÍMEROS.

El tratamiento aplicado a las mezclas de PC/PET provoca reacciones de transesterificación que conducen a la formación de copolímeros. La reacción principal ocurre entre los grupos ésteres de la cadena del PET y los grupos carbonatos del PC, formando un segmento rígido típico de los poliarilatos (Par), ver Figura 2.38. Esta reacción tiene un efecto autocatalítico debido a que el grupo etilén carbonato formado es inestable y conduce a otra reacción que genera productos volátiles como CO₂. Una temperatura de procesamiento de 270°C favorece la reacción. ^{(25) (36)}

En el fundido en su estado inicial, existe una separación de fases entre el PET y PC, por lo que en ambos dominios la probabilidad de que el PET y el PC reaccionen es baja. A medida que se desarrolla la transesterificación (formación de copolímero) se reduce la separación de fases y se favorece la homogenización, aumentando la frecuencia de contacto entre grupos reactivos, acelerando la velocidad de reacción.



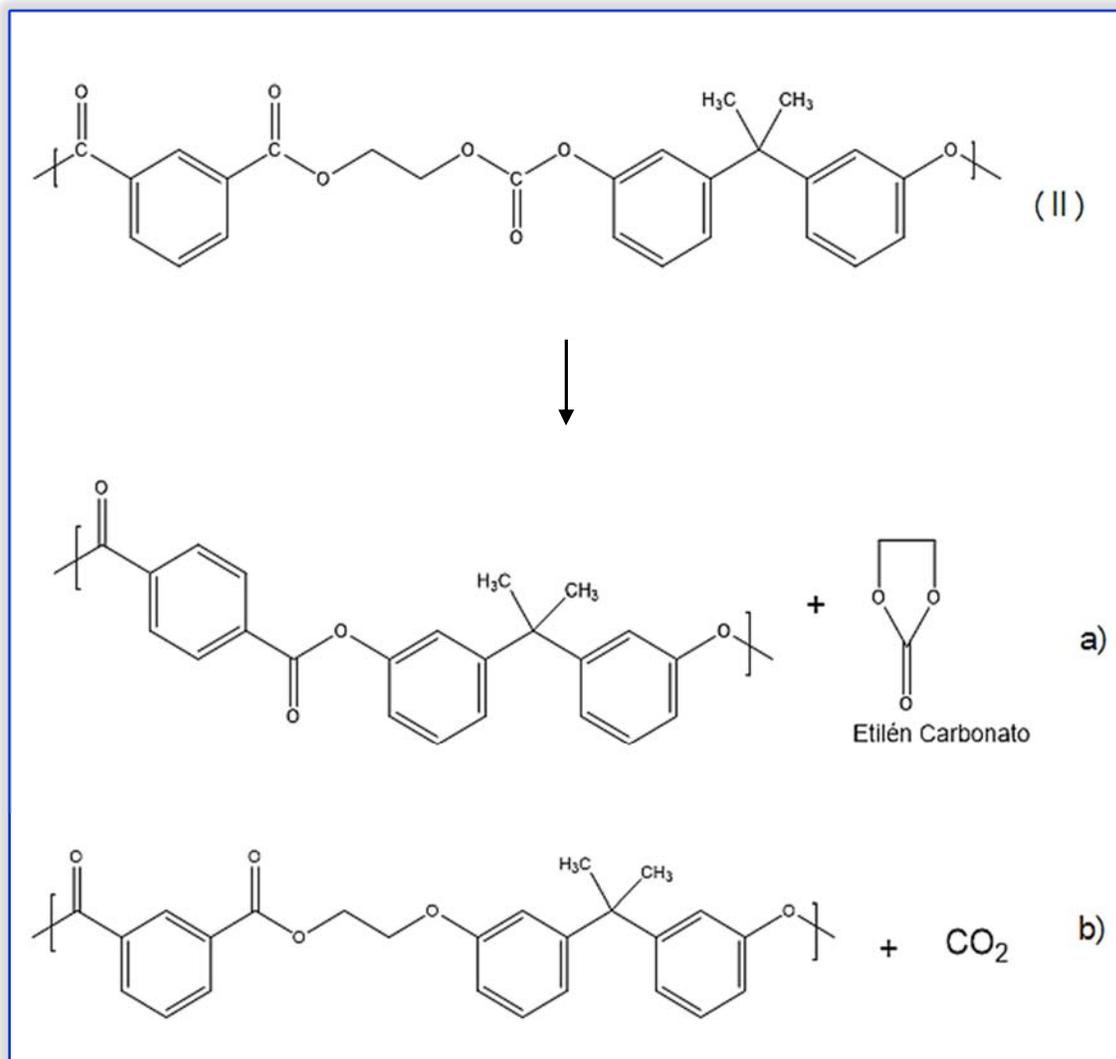


Figura 2.38 Esquema de las reacciones de transesterificación entre Policarbonato y Politereftalato de etileno.

REACCIONES SECUNDARIAS.

Formación de dietilén carbonato. Son formados vía transesterificación de los grupos etilén carbonato (EC), por la reacción de los grupos ésteres de la cadena del PET con el carbonilo del grupo EC del copolímero PET-PC, que se ha formado en la reacción principal de transesterificación (Figura 2.39).

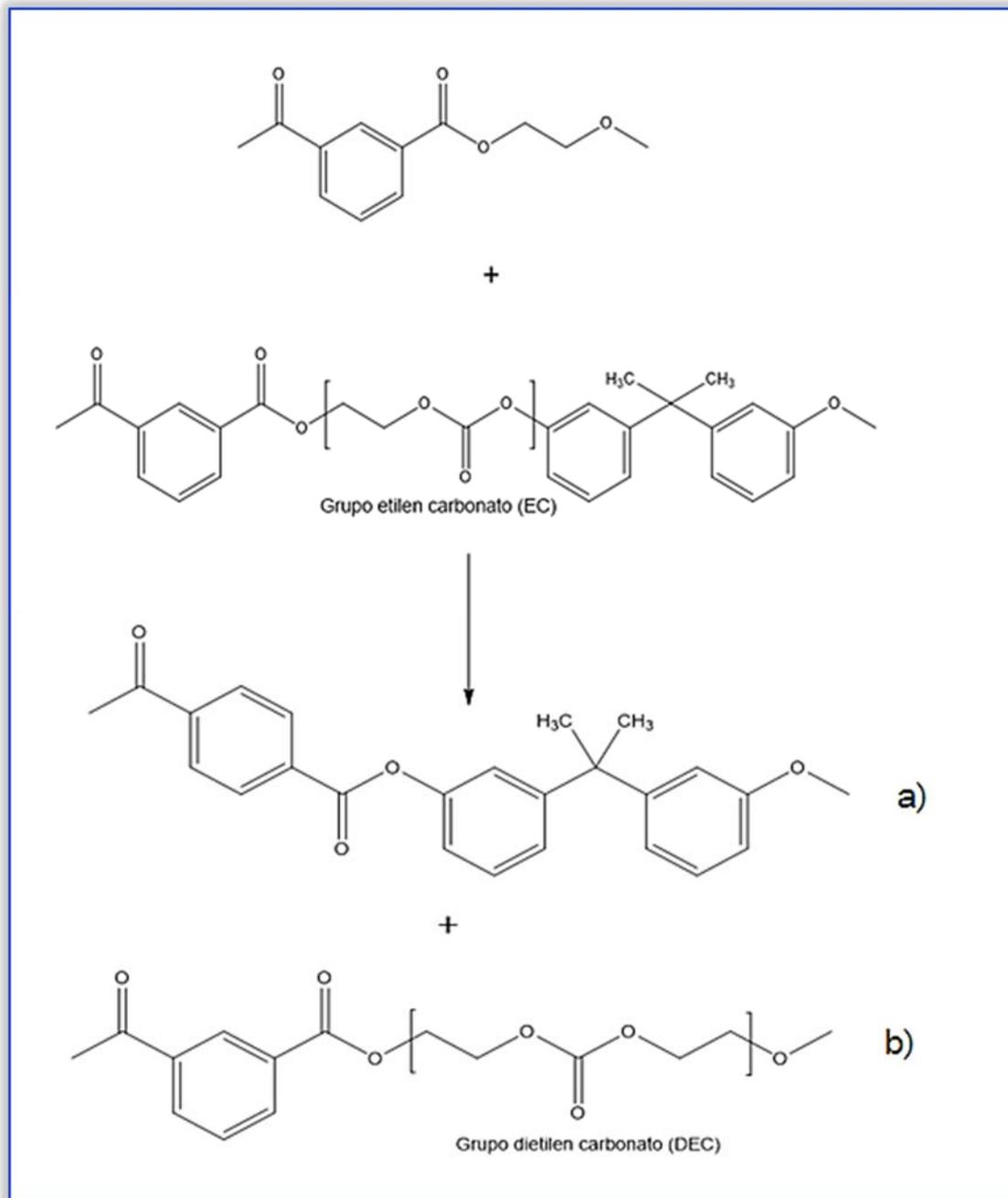


Figura 2.39 Formación de grupos dietilén carbonato por reacción del PET con grupos éster aromático.



2.14.5 Agente compatibilizante o extensor.

Un compatibilizante es cualquier sustancia que ayuda a unir las fases con más fuerza ya que en las mezclas inmiscibles las fases no están fuertemente unidas, una a la otra, ya que difieren en polaridades por lo que no hay interacciones en la interface, y presenta morfología no uniforme. El compatibilizante ayuda a la transferencia de energía y esfuerzos por medio de una fase de unión que se sitúa en la interface y que conecta a las fases. Estos copolímeros incorporados en pequeñas cantidades en la mezcla permiten que cada uno de los polímeros se sitúe en el bloqueado compatible (Figura 2.40), constituyendo una estructura bastante homogénea con una estructura similar a un copolímero de injerto donde la cadena principal es el copolímero compatibilizador y los injertos son las cadenas de los componentes de la mezcla. Cabe mencionar que el aditivo extensor de cadena puede ser usado como compatibilizador. ⁽²⁹⁾

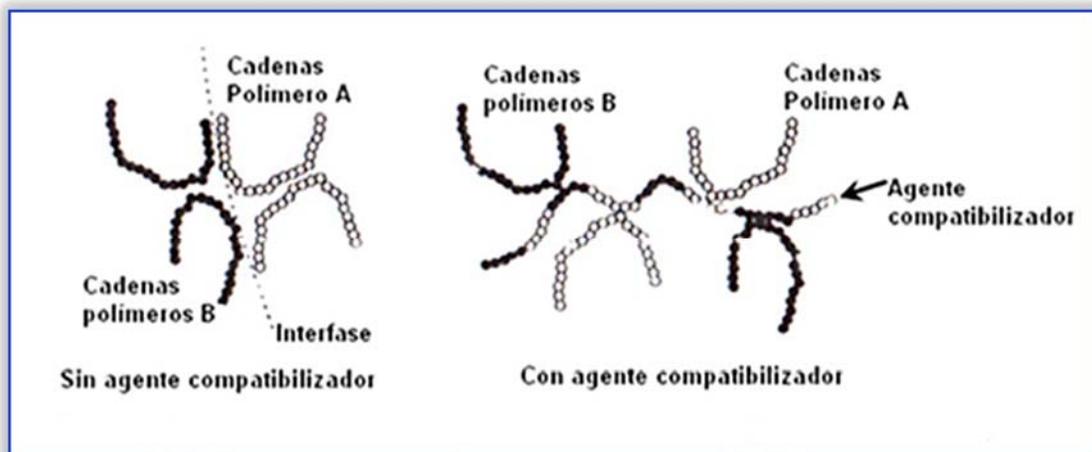


Figura 2.40 Efecto del compatibilizador en las mezclas de polímeros inmiscibles.



2.14.5.1 Interacción entre la mezcla de Politereftalato de etileno / Policarbonato con el extensor de cadena.

A pesar de no haber muchos estudios sobre cuál es el papel jugado por el extensor de cadena en mezclas de poliéster tales como las mezclas es PET/PC en la Figura 2.41 se muestra la posible estructura del copolímero formado por el PET, PC y el extensor.

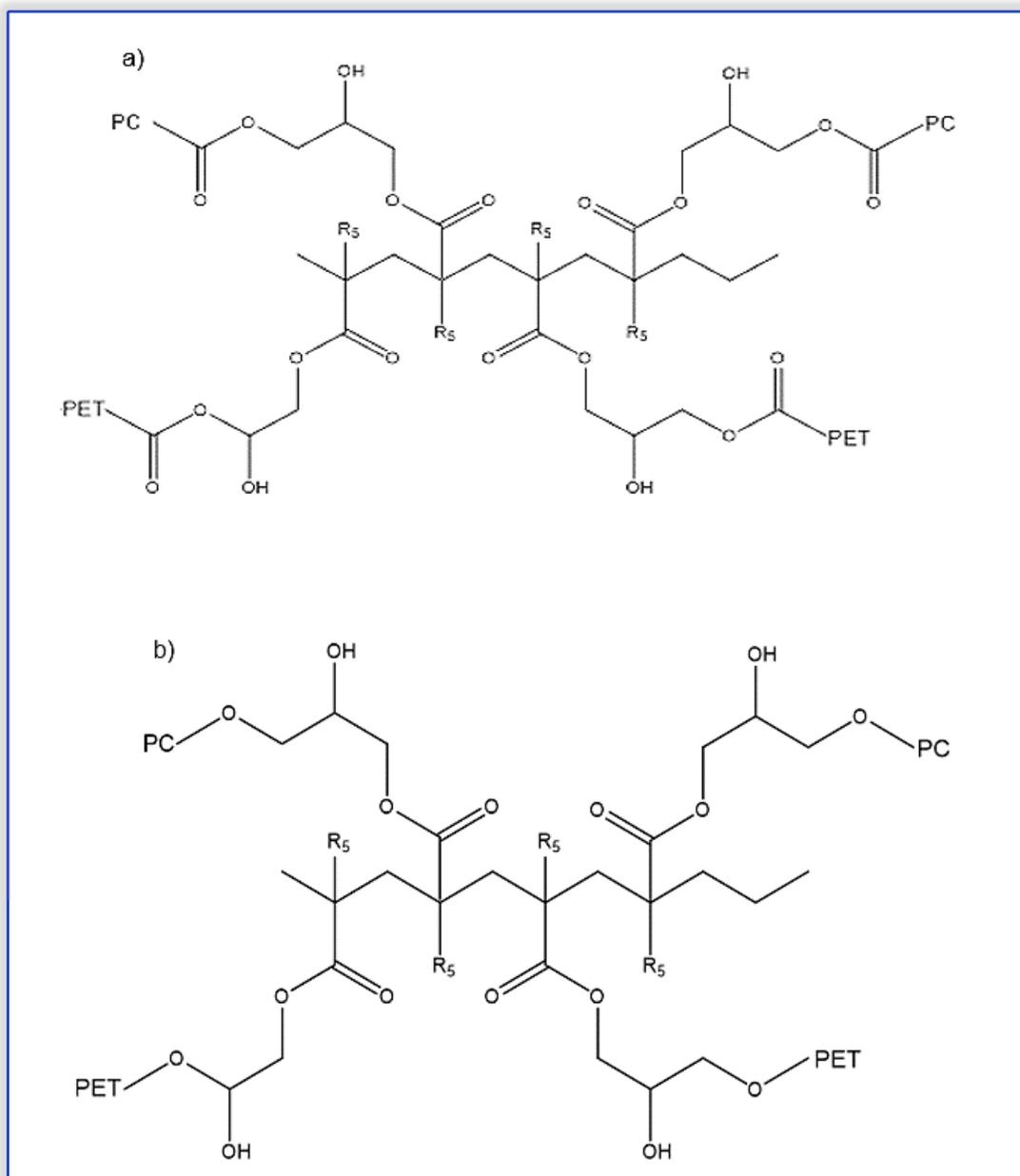


Figura 2.41 a) Estructura del copolímero formado con el extensor, el politereftalato de etileno y el policarbonato a partir de los grupos terminales carboxilo, b) copolímero formado a partir de los grupos terminales hidroxilo.



2.15 Ultrasonido.

Hoy en día, la rápida difusión de los materiales poliméricos en nuevos mercados requiere no solo la innovación de nuevos procesos tecnológicos, sino también la mejora y creación de nuevas tecnológicas. El procesamiento de polímeros es uno de los campos más importantes en la industria del plástico ya que las necesidades de estos materiales han ido aumentando.

La extrusión es una de las operaciones principales en el procesamiento de polímeros, esta operación es determinante en la productividad y la calidad del producto. Sin embargo, la resistencia al flujo a lo largo del extrusor es un impedimento, por lo que en la última década se ha puesto interés en los beneficios de la extrusión asistida por ultrasonido para diferentes mezclas de polímeros para reducir esta resistencia y la viscosidad del polímero y así hacer más eficiente el proceso. ⁽³³⁾

El oído humano es capaz de percibir ondas de sonido con frecuencias de 15 a 15,000 Hz, sobre este rango las vibraciones emitidas son conocidas como ultrasonido. Existen diversas formas para generar ultrasonido, una de las más usadas es utilizando piezoeléctricos. Los piezoeléctricos convierten la energía eléctrica a energía mecánica, la energía eléctrica es proveniente de un generador de onda cuadrada, en el cual la frecuencia y amplitud de onda pueden ser libremente manipuladas.

La radiación ultrasónica es una alternativa para la reducción de tamaño, incluso para obtener tamaños en escala nanométrica. Las ondas ultrasónicas son generadas y aplicadas con el fin de producir efectos permanentes en el medio tratado, los efectos producidos por las ondas se deben a la variación de la presión de gran amplitud, tales como la presión de radiación, cavitación, agitación, calor, fricción, difusión y rotura mecánica.

En particular las bajas frecuencias de ultrasonido (20-100 KHz) favorecen la aparición de efectos físicos, como la reducción de tamaño, las ondas de choque, eficiencia, mezclado y transporte de masa a través de la cavitación. La cavitación es generada por campos acústicos muy intensos produciendo un violento colapso de las burbujas generadas, el cual es causante de la erosión, dispersión y ruptura mecánica. ⁽⁴²⁾



2.16 Procesamiento de polímeros.

2.16.1 Proceso de extrusión.

En primer lugar, la operación o procedimiento de extrusión es la acción de forzar, por medio de presión, a pasar a través de un “dado” o “boquilla” un plástico o material fundido. Además de los plásticos, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicos o alimentos, obteniéndose productos muy variados como son marcos de ventanas de aluminio o PVC, tuberías, pastas alimenticias, etc. Desde el punto de vista de los plásticos, la extrusión es claramente uno de los procesos más importantes de transformación. El proceso de extrusión de plásticos se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras o extrusores, Figura 2.42. ⁽¹⁰⁾

Las extrusoras de husillo, gracias a su universalidad de aplicación, gran producción, grado de automatización y continuidad del proceso han obtenido un campo de aplicación muy extenso en la industria del plástico.

Los parámetros principales de una extrusora de husillo son: el diámetro del husillo, la relación de su longitud con el diámetro ($L: D$) y la velocidad de giro del husillo. Generalmente se clasifican, en primer orden, por el diámetro del husillo.

Por otro lado, suelen encontrarse extrusoras de uno o varios husillos, de una o varias etapas y de uno o varios cilindros. Se distinguen también por el perfil o configuración del husillo, que puede ser simple (husillo cilíndrico de paso y profundidad del canal fijos o variables) y complejo (escalonado, interrumpido, cónico, parabólico), con paletas formando espiral, de levas, etc.

Una de las grandes diferencias entre un extrusor mono husillo y un doble husillo es que los extrusores de doble husillo proporcionan un empuje mucho mayor que el de un solo husillo; aceleraciones de material mucho mayores. Así mismo para algunos materiales el proceso por doble husillo es demasiado agresivo, por lo que resulta inadecuado.

En general la operación consiste de la alimentación de polvo de moldeo plástico seco o material granular a través de la tolva dentro de la parte trasera del cilindro calentado y el tornillo revolvedor. Esta sección es llamada la “sección de alimentación” del tornillo. Con la rotación del tornillo, el material es movido continuamente hacia adelante a medida que se funde y se mezcla. En la zona central de calentamiento funde la mayoría del plástico y esta parte del tornillo es llamada “sección de transferencia”.



A medida que el plástico fundido es empujado hacia adelante, entra en la “sección de compresión o medición” del tornillo donde es compactado y finalmente forzado hacia afuera a través de la pequeña abertura del dado donde es formado en el contorno deseado. Como la forma plástica puede ser cualquiera desde un mono o multifilamento delgado a uno grande, varilla o tubería gruesa, dependiendo del tamaño y forma del dado formador, debe ser sometida apropiadamente hasta que pueda ser enfriada en un sólido firme, de otra manera puede deformarse, colapsarse o torcerse. Usualmente es recolectada a través de una banda transportadora o sostenida por varillas o rodillos a través de un baño de agua donde es enfriada, ya sea por aire frío de sopladores o por inmersión en el agua fría y finalmente enrollada en un carrete o cortada en las longitudes convenientes. ⁽⁴⁰⁾

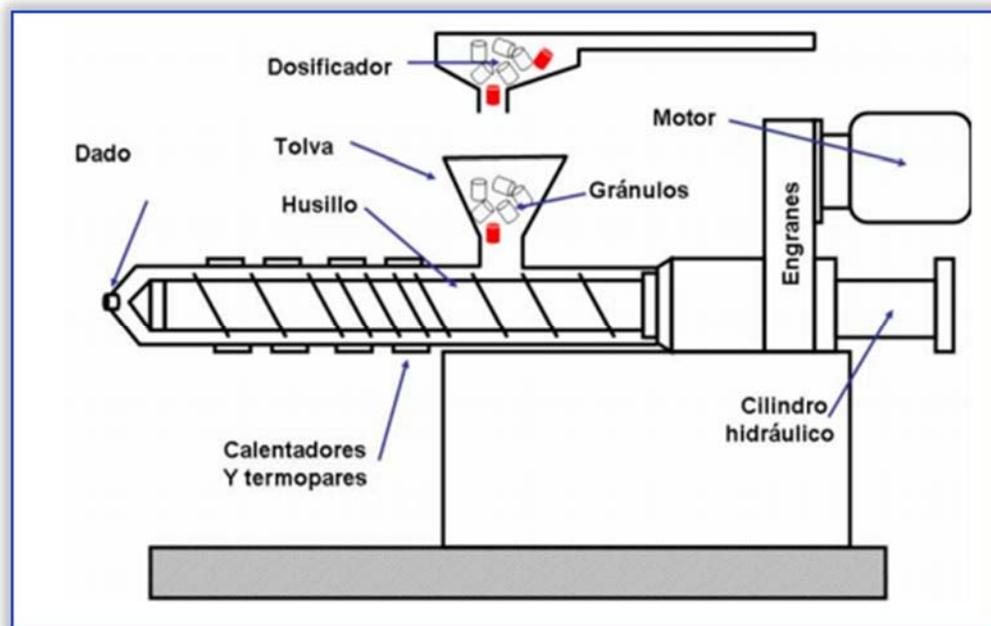


Figura 2.42 Representación esquemática de una extrusora.

Extrusión reactiva.

La extrusión reactiva es donde se lleva a cabo el injerto de grupos funcionales en polímeros o monómeros, con una diversidad de reacciones químicas que se pueden presentar, con el objetivo de obtener características superiores a un polímero relativamente puro. La funcionalización de polímeros por extrusión reactiva permite hacer nuevos materiales para un mejor y mayor valor agregado. ⁽⁴¹⁾



2.16.2 Moldeo por inyección.

El moldeo por inyección es uno de los métodos de procesamiento más importantes para dar forma a los materiales termoplásticos. El fundamento del moldeo por inyección es inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío, donde solidifica para dar el producto. La pieza moldeada se recupera al abrir el molde para sacarla, Figura 2.43.

La secuencia de operación para producir piezas moldeadas por inyección es como sigue:

1. El molde está cerrado. En esta etapa está vacío. La unidad de inyección está llena de material fundido.
2. Se inyecta el material. La válvula abre y el tornillo, que actúa como un pistón, fuerza el paso del material fundido por la boquilla hacia el molde.
3. Etapa de “retención”, donde se mantiene la presión mientras el material se enfría para evitar la contracción. Una vez que se inicia la solidificación, puede eliminarse la presión.
4. La válvula cierra y se inicia la rotación del tornillo. La presión se aplica a la boquilla cerrada y el tornillo se mueve hacia atrás para acumular una nueva carga de material fundido frente a él.
5. Mientras tanto, la pieza moldeada se enfría en el molde; cuando está lista, la prensa y el molde se abren y se bota la pieza moldeada.
6. El molde cierra de nuevo y se repite el ciclo ⁽¹⁰⁾.

Ventajas de moldeo por inyección.

1. Niveles de producción altos.
2. Las cargas y los injertos pueden ser utilizados.
3. Las piezas pequeñas y complejas pueden ser moldeadas.
4. Más de un material puede ser inyectado en el molde (moldeo por co-inyección).
5. Las piezas requieren poco o ningún acabado.
6. Los termoplásticos de la chatarra pueden ser molidos y reutilizados.
7. El proceso puede ser altamente automatizado.



Desventajas de moldeo por inyección.

1. Los altos costos de los moldes (moldes de cavidades múltiples).
2. Los altos costos de equipo.
3. La calidad puede verse afectada por la mano de obra, control de proceso, y otras variables.
4. La competencia es intensa. ⁽³⁾

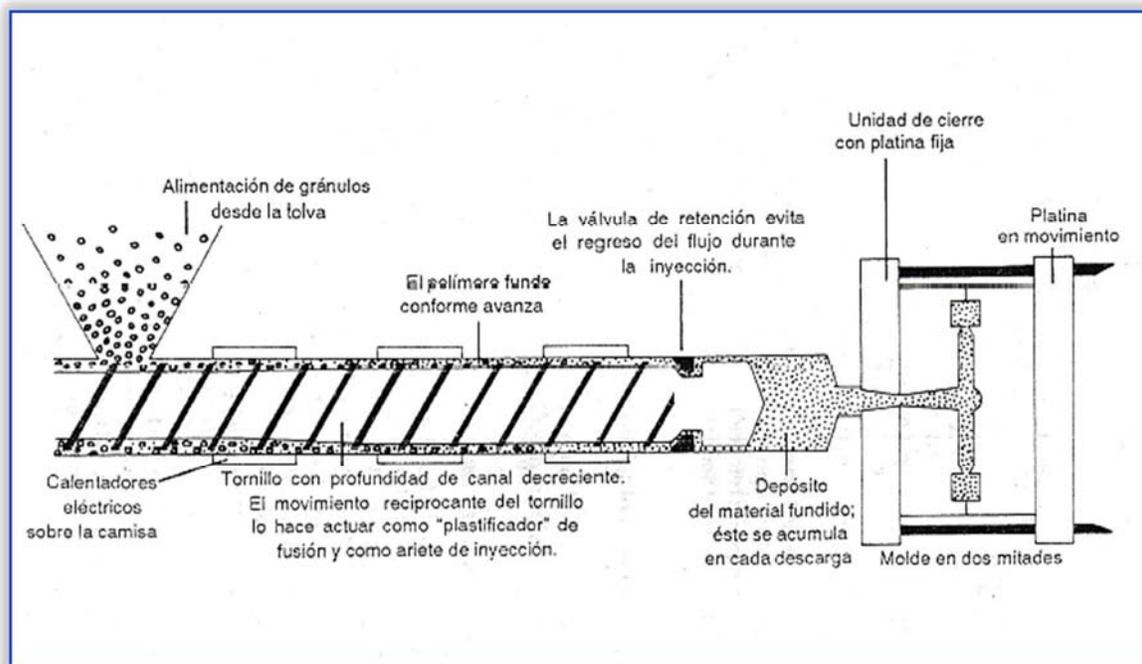


Figura 2.43 Representación esquemática de una inyectora.



2.17 Caracterización y análisis de polímeros.

2.17.1 Análisis térmico

Análisis térmico es el término utilizado para cubrir un conjunto de técnicas en la que las propiedades físicas de una sustancia y/o su producto (s) de reacción se miden como una función de la temperatura.

2.17.1.1 Análisis termogravimétrico, TGA.

Por definición, un análisis termogravimétrico es una técnica en la que la masa de una sustancia se mide como una función del tiempo o de la temperatura. Este análisis utiliza calor para conducir reacciones y cambios físicos en el material. Proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de masa en el polímero o el material asociado con una transición de la degradación térmica. El TGA puede grabar directamente el cambio en la masa debido a la deshidratación, descomposición, o la oxidación de un polímero con el tiempo y la temperatura.

La muestra se coloca en un horno mientras está suspendido de un brazo en una balanza de precisión. El cambio en el peso de la muestra se registra mientras que la muestra se mantiene a una temperatura de interés o se somete a un calentamiento programado. La curva de TGA se puede trazar en: la pérdida de peso de la muestra o en forma diferencial (el cambio de peso de la muestra con el tiempo), como función de la temperatura. ⁽⁹⁾

2.17.1.2 Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy útil para seguir la evolución de cualquier proceso exo o endotérmico, permitiéndonos determinar parámetros cinéticos y termodinámicos, tales como la entalpía de reacción, la constante de velocidad, el orden de reacción, la velocidad de polimerización, la energía de activación del proceso, la temperatura de transición vítrea, etc.



Cuando un material experimenta un cambio en su estado físico (fusión, transición cristalina, etc.) o reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados aumentando la temperatura del material. Basándose en este principio general aparecieron los calorímetros diferenciales de barrido que determinan las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener la muestra del material y la referencia inerte a la misma temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido tiene muchas ventajas que han contribuido a su amplio empleo, como por ejemplo, tiempo de análisis cortos (menores que 30 minutos), sencillez en la preparación de las muestras, utilización en líquidos y sólidos, amplio intervalo de temperatura y una excelente capacidad para obtener resultados cuantitativos. Una serie de cambios físicos importantes en un polímero se puede medir por DSC. Éstos incluyen la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m), y la degradación de la temperatura de descomposición. Los cambios químicos debido a las reacciones de polimerización, reacciones de degradación, y otras reacciones que afectan a la muestra se pueden determinar. Una gráfica de DSC típica que muestra estas transiciones se muestra en la Figura 2.44. ⁽⁹⁾

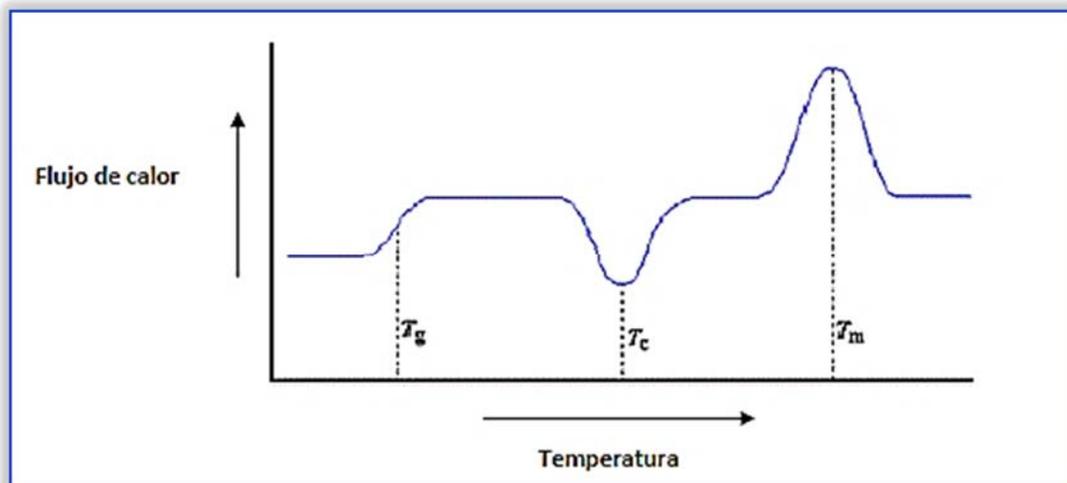


Figura 2.44 Gráfica de DSC típica.



2.17.2 Pruebas mecánicas

2.17.2.1 Ensayos de tensión

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. Un dispositivo de ensayo aparece en la Figura 2.45. La probeta se coloca en la máquina de pruebas, mediante un cabezal móvil se aplica una fuerza unidireccional (F), que se conoce como carga. Para medir el alargamiento del material causado por la aplicación de fuerza en la longitud calibrada se utiliza un extensómetro.

Para un material dado, los resultados de un solo ensayo son aplicables a todo tamaño y formas de muestras, si se convierte la fuerza en esfuerzo y la distancia entre marcas calibradas en deformación. El esfuerzo y la deformación se definen como:

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

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

Donde A_0 es el área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciarse el ensayo, l_0 es la distancia original entre marcas calibradas y l es la distancia entre las mismas, después de haberse aplicado la fuerza F . La curva esfuerzo-deformación (Figura 2.46) se utiliza para registrar los resultados del ensayo de tensión.

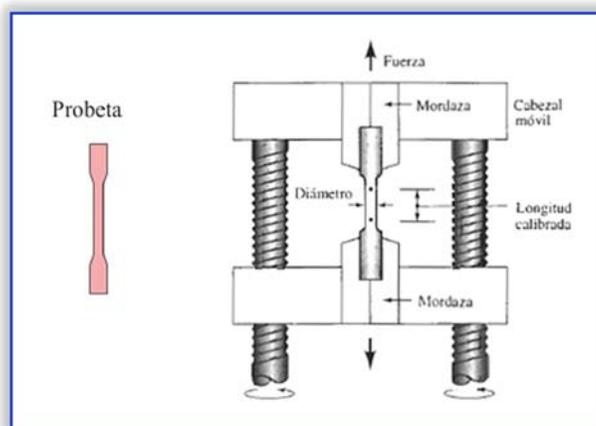


Figura 2.45. Máquina de pruebas de tensión.

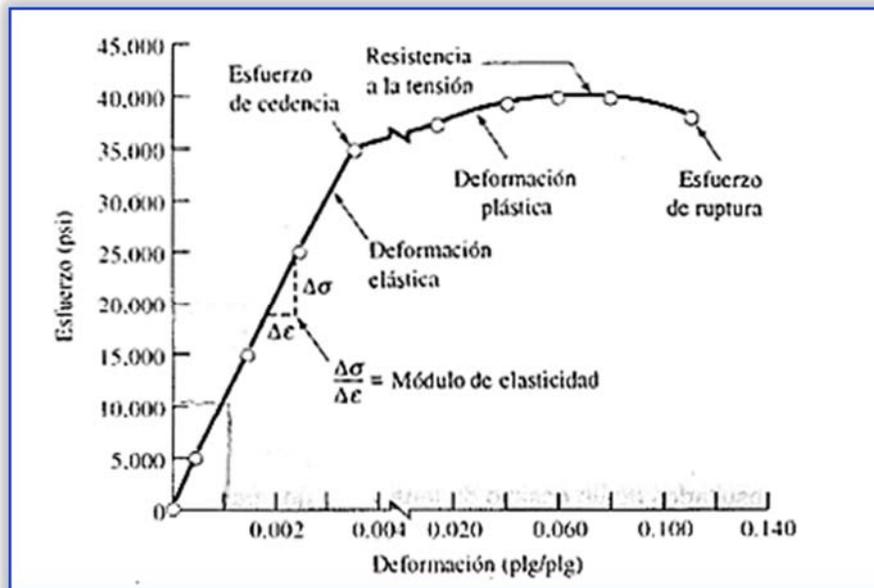


Figura 2.46. Curva esfuerzo-deformación.

A partir de un ensayo de tensión se puede obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material.

Esfuerzo de cedencia. El esfuerzo de cedencia es el esfuerzo al cual la deformación plástica se hace importante, es por tanto, el esfuerzo que divide los comportamientos elástico y plástico del material. Si se desea diseñar un componente que no se deforme plásticamente, se debe seleccionar un material con un límite elástico elevado, o fabricar el componente de tamaño suficiente para que la fuerza aplicada produzca un esfuerzo que quede por debajo del esfuerzo de cedencia.

Resistencia a la tensión. El esfuerzo obtenido de la fuerza más alta aplicada es la resistencia a la tensión, que es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación ingenieril. En muchos materiales dúctiles, la deformación no se mantiene uniforme. En cierto momento, una región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta, Figura 2.47. Esta región localmente deformada se conoce como zona de estricción o encuellamiento. Dado que el área de la sección transversal en este punto se hace más pequeña, se requiere una fuerza menor para continuar su deformación, y se reduce el esfuerzo ingenieril, calculado a partir del área original A_0 . La resistencia a la tensión es el esfuerzo al cual se inicia este encuellamiento.

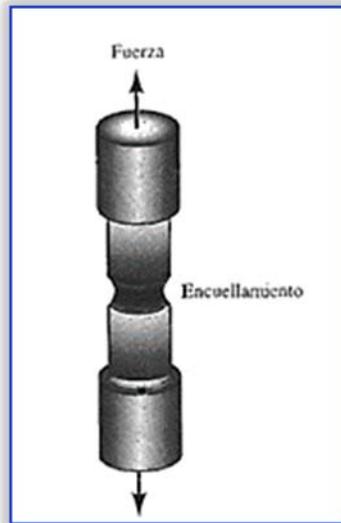


Figura 2.47 Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento.

Propiedades elásticas. El módulo de elasticidad o módulo de Young, E, es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica. Esta relación es la ley de Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requiere de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un módulo de elasticidad alto. Las fuerzas de enlace y el módulo de elasticidad, por lo general son mayores en materiales de punto de fusión alto.

El módulo es una medida de la rigidez del material. Un material rígido, con alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica.

El módulo de resistencia (Er), que es el área que aparece bajo la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación, es la energía elástica que un material absorbe o libera durante la aplicación y liberación de la carga aplicada respectivamente.



Ductilidad. Mide el grado de deformación que puede soportar un material sin romperse. Se puede medir la distancia entre las marcas calibradas en una probeta antes y después del ensayo. El % de elongación representa la distancia que la probeta se alarga plásticamente antes de la fractura:

$$\% \text{ de elongacion} = \frac{l_f - l_0}{l_0} * 100$$

Donde l_f es la distancia entre las marcas calibradas después de la ruptura del material.

La ductilidad es importante tanto para los diseñadores como para los fabricantes. El diseñador de un componente preferirá un material que tenga por lo menos cierta ductilidad, de manera que si el esfuerzo aplicado resulta demasiado alto, el componente se deforme antes de romperse. Los fabricantes también prefieren un material dúctil, a fin de manufacturar formas complicadas sin que se rompa durante el proceso. ⁽⁸⁾



2.17.2.2 Resistencia al impacto (Izod)

La resistencia al impacto es una medida de la energía necesaria para romper una muestra; no es una medida del esfuerzo necesario para romper el material. El término tenacidad se emplea habitualmente para representar la resistencia al impacto de un material.

El ensayo de impacto de Izod (ASTM D256) da una medida de la energía necesaria para romper una muestra con una entalla en condiciones normalizadas. La muestra se sujeta en la base de un aparato de ensayo de péndulo de forma que extienda hacia arriba con la entalla en la dirección del impacto. Se suelta el péndulo desde una altura determinada, repitiéndose la operación hasta que se rompa la muestra, Figura 2.48. La fuerza necesaria para romper la muestra se calcula entonces a partir de la altura y del peso del péndulo necesario para romperla. El valor de Izod 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. El ensayo Izod puede indicar la necesidad de evitar esquinas en el producto acabado. ⁽²⁾

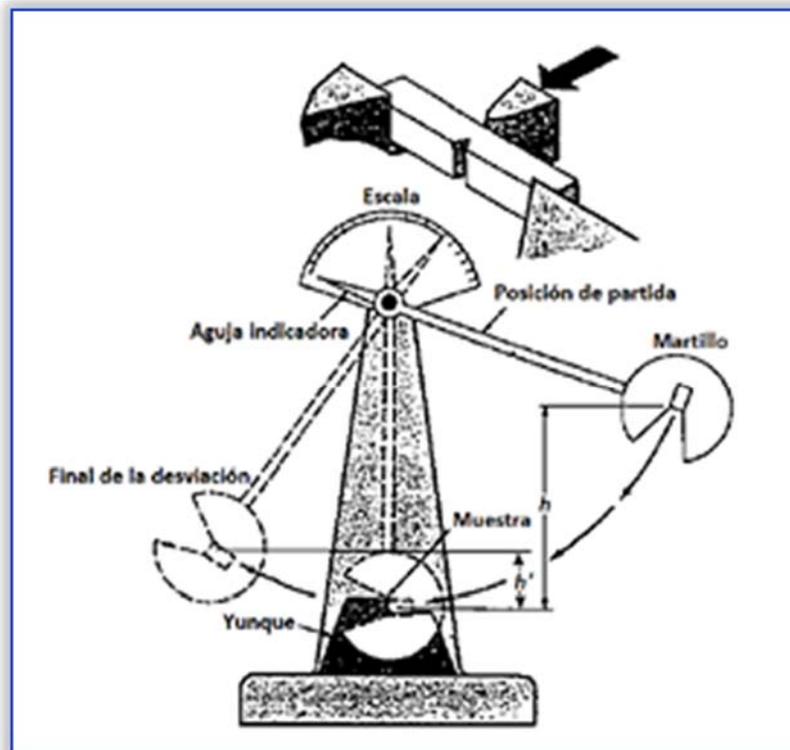


Figura 2.48 Dispositivo utilizado para la realización de la prueba de impacto Izod.



2.17.3 Espectroscopia infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja (IR) es, probablemente, el método más ampliamente utilizado para la investigación de la estructura de polímeros y el análisis de grupos funcionales. Esta técnica es capaz de identificar cualitativamente la estructura de los materiales desconocidos, así como la medición cuantitativa de los componentes en una mezcla compleja.

La interacción entre las moléculas y la radiación electromagnética es la base de la espectroscopia infrarroja, cuando una molécula absorbe energía de la radiación infrarroja o microondas ve alterado su estado dinámico: en el caso de la radiación infrarroja cuando la molécula absorbe esta radiación vibra.

El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes separaron emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrogeno en las moléculas estudiadas.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopia son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizados e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varios componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopia como una herramienta de análisis no destructiva.



7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

La energía infrarroja se puede expresar en función de la absorbancia o en función de la transmitancia. La absorbancia (% A) se define como el logaritmo decimal del cociente entre la intensidad de la luz incidente y la intensidad de luz transmitida, mientras que la transmitancia (% T) es la relación inversa.

La región de la radiación infrarroja se divide a grandes rasgos en tres regiones: del infrarrojo cercano, del infrarrojo mediano y del infrarrojo lejano.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo al final del espectro visible hasta las microondas entre 0.7 y 500 μm , en números de onda, entre 1400 cm^{-1} y 20 cm^{-1} . El intervalo espectral de mayor uso es la región del infrarrojo medio, que cubre la frecuencia de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (50 a 2.5 μm). En la Figura 2.49 se muestran las regiones del espectro. La espectroscopia infrarroja implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de la molécula. Al interactuar con la radiación infrarroja, algunas porciones de la radiación incidente se absorben a determinadas longitudes de onda.

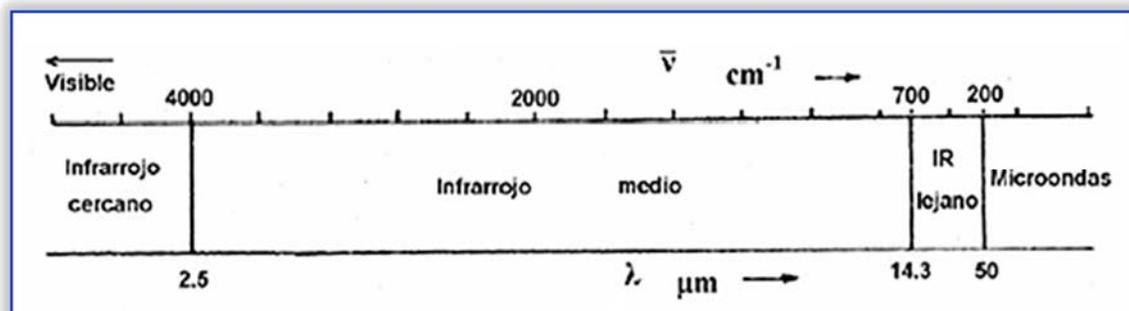


Figura 2.49 Región infrarrojo del espectro electromagnético.

En la Tabla 2.6 se muestran las posiciones de algunas bandas características de absorción. De esta manera se pueden identificar con rapidez los homopolímeros más comunes por simple comparación estándar. Algunas bandas se corren por cambios del ambiente. Las bandas del OH y del NH se mueven por los enlaces de hidrógeno. ⁽²⁹⁾



Tabla 2.6. Posiciones de algunas bandas características de absorción.

Grupo	Rango de frecuencia, cm^{-1}
Vibraciones por es el estiramiento OH	
Libre OH	3610-3645(aguda)
Enlace de hidrógeno intramoleculares	3450-3600(aguda)
Enlace de hidrogeno intermoleculares	3200-3550(amplio)
Compuestos quelato	2500-3200(muy amplio)
Vibraciones por estiramiento NH	
Libre	3300-3500
NH enlazado con hidrogeno	3070-3350
Vibraciones por estiramiento CH	
$\equiv\text{C-H}$	3280-3340
$=\text{C-H}$	3000-3100
C-CH_3	$2872 \pm 10, 2962 \pm 10$
O-CH_3	2815-2832
N-CH_3 (aromático)	2810-2820
N-CH_3 (alifático)	2780-2805
CH_2	$2853 \pm 10, 2926 \pm 10$
CH	2880 – 2900
Vibraciones por estiramiento SH	
Libre SH	2550-2600
Vibraciones por estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$	
No conjugado	2240-2260
Conjugado	2215-2240
Vibraciones por estiramiento $\text{C}\equiv\text{C}$	
$\text{C}\equiv\text{CH}$ (terminal)	2100-2140
$\text{C-C}\equiv\text{C-C}$	2190-2260
$\text{C-C}\equiv\text{C} \text{ -C}\equiv\text{CH}$	2240; 2200
Vibraciones por estiramiento $\text{C}=\text{O}$	
No conjugado	1700-1900



Conjugado	1590-1750
Amidas	1650
Vibraciones por estiramiento C=C	
No conjugado	1620-1680
Conjugado	1585-1625
Vibraciones flexiones CH	
CH ₂	1405-1465
CH ₃	1355-1395, 1430-1470
Vibraciones en ésteres C-O-C	
Formatos	1175
Acetatos	1240, 1010-1040
Benzoatos	1275
Vibraciones por estiramiento C-OH	
Alcoholes cíclicos secundarios	990-1060
Vibraciones flexionantes fuera de plano en sistemas etilénicos substituidos por CH	
-C=CH ₂	905-915, 985-995
-CH=CH-(cis)	950-750
-CH=CH-(trans)	960-970
C=C ₂	885-895
$\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} = \overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$	790-840



2.17.4 Reología

La palabra “reología”, que etimológicamente significa estudio del flujo (del griego reos=fluir y logos=tratado, ciencia), fue aceptada en el año 1929, cuando se fundó la American Society of Rheology. El nacimiento de la reología como una ciencia diferenciada tuvo lugar como consecuencia de un creciente interés suscitado a nivel industrial por materiales de diversos tipos: adhesivos, alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, fluidos biológicos, asfaltos, aceites, combustibles, etc., materiales cuyo comportamiento no podía ser explicado únicamente por las leyes de la física clásica.

Aunque se podría decir que el estudio del comportamiento de los fluidos nace en la antigüedad (se remota a los antiguos egipcios) hasta prácticamente el siglo XVII no se crearon las bases de lo que hoy en día se conoce como reología.

En 1678 Robert Hooke publicó “True Theory of elasticity”, donde estableció la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado a un muelle. De esta forma gran parte de los sólidos se han venido clasificando como sólidos de Hooke, por su capacidad de deformarse y recuperar su forma al cesar el esfuerzo, de la misma manera que sucede con un muelle. Posteriormente, en 1687 Isaac Newton prestó atención a los líquidos en el escrito “Principia”, donde aparece el concepto de viscosidad (como un sinónimo de fricción interna), siendo la viscosidad una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación. Así los fluidos que se comportan de acuerdo con esta ley se denominan fluidos de Newton o Newtonianos.

Durante casi 200 años se clasificaron los materiales como sólidos de Hooke o fluidos de Newton. En el siglo XVIII comenzaron las primeras dudas respecto a dicha clasificación ya que se observaban materiales que según las condiciones experimentales podían clasificarse como sólidos de Hooke o fluidos de Newton.

En 1867 J. C. Maxwell estableció un modelo matemático en el que propuso que las propiedades de una sustancia son una combinación de una componente elástica y otra viscosa. Este modelo es la base de los utilizados en la actualidad y es importante porque dio lugar al concepto de viscoelasticidad.

Considerando hoy en día la reología en su sentido más amplio, se constata que casi no hay campo de actividad humana donde no desempeñe una función importante. Las medidas reológicas se están convirtiendo en métodos importantes para el control de calidad y de especificaciones en varias industrias.

En la industria petrolera se utilizan medidas reológicas para clasificar aceites, alquitranes y materias bituminosas. Se han hecho muchos estudios de reología de



materiales textiles, pinturas tintas de imprenta y materiales de recubrimiento. Las industrias de los plásticos emplean medidas reológicas en el control de la construcción y las construcciones mismas son examinadas por métodos reológicos. Por ejemplo, la velocidad y la amortiguación de ondas elásticas generadas por unidad móvil de prueba se utilizan para comprobar el estado de los pavimentos de hormigón. En la preparación de alimentos se utilizan tradicionalmente las observaciones reológicas empíricas y subjetivas; sin embargo, en las últimas décadas se han estado empleando métodos cuantitativos y semicuantitativos, especialmente en la industria lechera, harinera y de alimentos preparados.

Existen otros muchos campos donde la reología se aplica cada vez más (pinturas, adhesivos, productos farmacéuticos, etc.), mostrando el gran interés que despierta esta técnica experimental hoy día.

VISCOSIDAD.

El concepto de viscosidad nació con Newton, cuando intentó explicar la manera de separar dos placas paralelas entre las que había un fluido (Figura 2.50). Newton estableció que el esfuerzo (F) por unidad de área (A), es decir F/A , necesario para producir la deformación de las dos placas paralelas de un fluido era proporcional al gradiente de velocidades, siendo la constante de proporcionalidad función de “la capacidad de deslizamiento del fluido” (más tarde esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad).

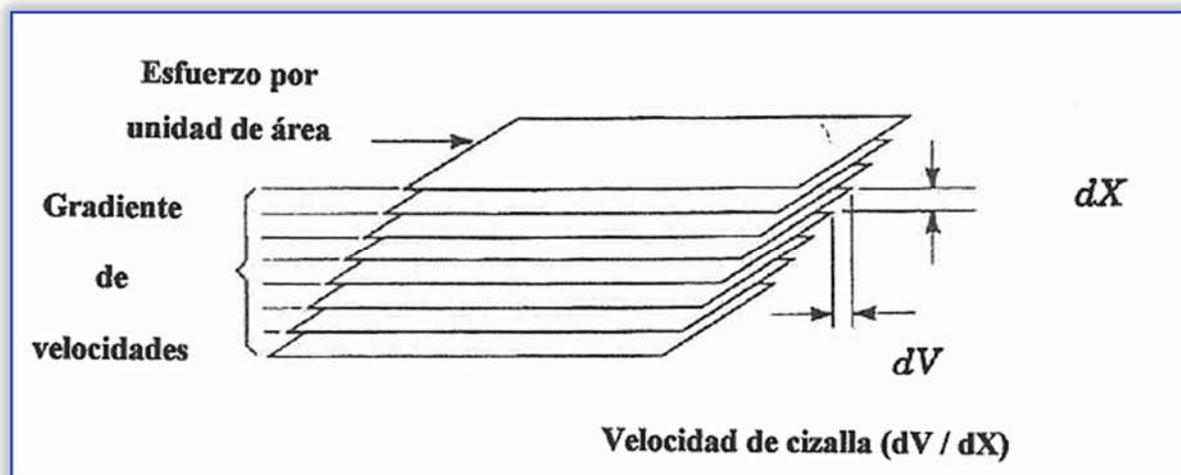


Figura 2.50 Esquema del experimento descrito por Newton.



Con base a lo expuesto, se puede definir lo que se conoce como fluido Newtoniano, es decir un fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, es único para cualquier velocidad de cizalla, siendo independiente del tiempo de aplicación de la cizalla. Las desviaciones posibles de este comportamiento se pueden incluir en dos grupos:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla.
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como la velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque entre todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más relevante desde un punto de vista reológico.

La ecuación de Newton puede ser escrita como:

$$\sigma = \eta \frac{dy}{dt}$$

Donde σ es el esfuerzo por unidad de área o esfuerzo de cizalla (F/A), $\frac{dy}{dt}$ es el gradiente de velocidades, también llamado velocidad de deformación o velocidad de cizalla (dV/dX), y η es la viscosidad.

TIPOS DE SISTEMAS SEGÚN EL FLUJO.

Sistema newtoniano.

En un fluido newtoniano la viscosidad es constante independientemente del esfuerzo de corte al cual se somete el fluido. 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. Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante, la rapidez de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que el término " η " (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Se debe tener en cuenta 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 una mejor comprensión de este tipo de fluido se representa en dos tipos de gráficas, la “curva de fluidez” y la “curva de viscosidad”. En la curva de fluidez se grafica el esfuerzo cortante frente a la rapidez de corte (τ vs $\dot{\gamma}$), mientras que la curva de viscosidad se representa la viscosidad en función de la rapidez de corte (η vs $\dot{\gamma}$). Para un fluido newtoniano se obtienen las curvas de la Figura 2.51.

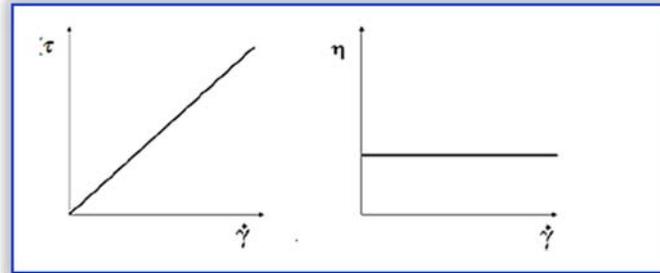


Figura 2.51 La curva de fluidez y la curva de viscosidad para un fluido Newtoniano.

Sistema no-newtoniano.

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la rapidez de corte no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo. Las Figuras 2.52, 2.53 y 2.54 son de fluidos independientes del tiempo.

Flujo plástico. El reograma es lineal pero no pasa por el origen, los materiales plásticos no fluyen hasta alcanzar una fuerza de corte que supere el valor de cedencia. A bajas fuerzas de corte el material se comporta como un sólido (elástico). Se encuentra en dispersiones con estructuras intermoleculares con elevadas fuerzas de unión como en las suspensiones floculadas.

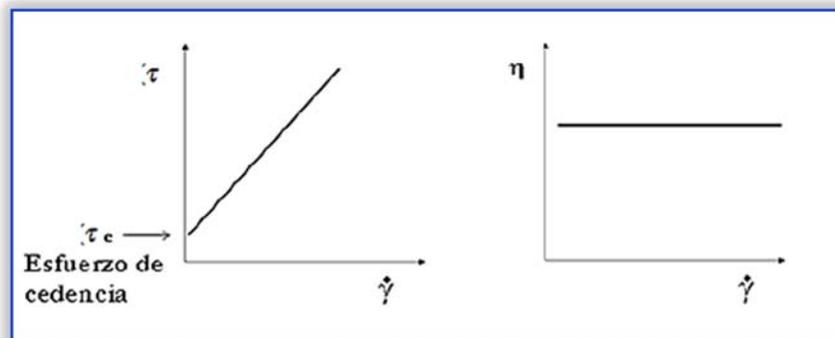


Figura 2.52 La curva de fluidez y la curva de viscosidad para un fluido plástico.



Flujo pseudoplástico. Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la rapidez de corte. Su comportamiento se puede observar en la Figura 2.53.

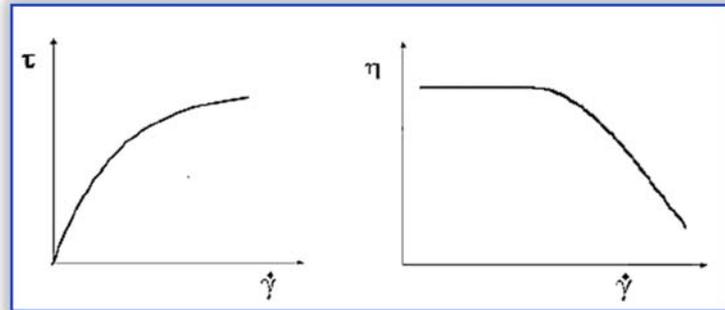


Figura 2.53 Curva de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico.

Esta es la respuesta más común para muchas disoluciones de polímeros y polímeros fundidos. No se puede especificar la viscosidad del material sin especificar la rapidez de corte y la temperatura.

Flujo dilatante. Son los fluidos donde la viscosidad se incrementa al aumentar la rapidez de corte, Figura 2.54. Este aumento está provocado por la reorganización de la microestructura del material. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.

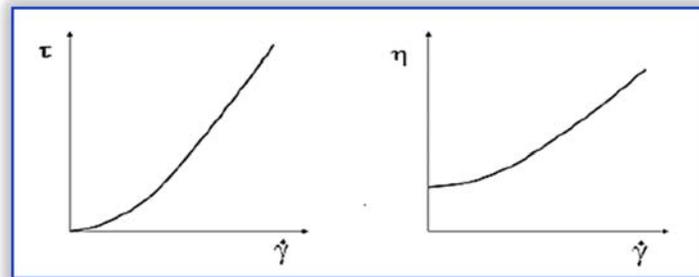


Figura 2.54 La curva de fluidez y la curva de viscosidad para un flujo dilatante.

En la Tabla 2.7 se resumen los distintos comportamientos reológicos de distintos fluidos, caracterizados por curvas de flujo obtenidas mediante perfiles de ensayo consistentes en una rampa de deformación ascendente y otra descendente.



Tabla 2.7. Comportamiento reológico de diferentes fluidos según su respuesta a un ciclo de flujo.

Comportamiento	Variación de $\eta^{(a)}$ al Aumentar $y^{(b)}$	Variación de $\eta^{(a)}$ con el tiempo.
NEWTONIANO	Constante	-
PSEUDOPLÁSTICO	Disminuye	-
DILATANTE	Aumenta	-
TIXOTRÓPICO		Disminuye
REOPÉCTICO		Aumenta

$\eta^{(a)}$ = Viscosidad.

$y^{(b)}$ = Velocidad de cizalla.

Además de las curvas de flujo, las medidas oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar un material polimérico tanto viscosa como elásticamente, además de una forma no destructiva. En este tipo de ensayos la deformación aplicada (y) varía sinusoidalmente con el tiempo:

$$y = y^{\circ} \sin \omega t$$

Mientras que el esfuerzo (σ) varía con la misma frecuencia (ω) pero presentando un desfase (δ) respecto a la deformación:

$$\sigma = \sigma^{\circ} \sin(\omega t + \delta)$$

Parte de la energía dada al sistema mediante la deformación oscilatoria es almacenada y recuperada en cada ciclo, mientras que parte de esta energía es disipada en forma de calor.

Para el caso de esfuerzos y deformaciones infinitesimales se puede aplicar la ecuación de la viscosidad lineal y en ese caso las energías vienen determinadas por los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G''), respectivamente. La técnica consiste en la imposición de una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra. Entonces las propiedades reológicas se describen en términos de un módulo complejo G^* :

$$G^* = \frac{\sigma}{y} = \frac{G'}{iG''}$$

Donde (σ) es el esfuerzo aplicado y (y) es la amplitud de la deformación producida: (G') es el módulo elástico, que es una medida de la energía que puede ser recuperada tras la deformación producida en el material y (G'') es el módulo viscoso, relacionado con la energía disipada por el material viscoelástico.



$$G' = G^* \cos \delta$$

$$G'' = G^* \sin \delta$$

La diferencia de fase (δ), viene dada por la relación entre (G') y (G''), mediante la llamada tangente de pérdidas.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Estos parámetros pueden ser obtenidos mediante la realización de diversos ensayos reológicos; sin embargo, los ensayos más utilizados para la caracterización de polímeros son los barridos de temperatura y los barridos de frecuencia.

- Barridos de temperatura. Son ensayos que se realizan a frecuencias de oscilación constante, y son aplicados al estudio de miscibilidad de polímeros, procesos de gelificación, curado y cristalización, entre otros.
- Barridos de frecuencia. Son ensayos realizados a temperatura constante y normalmente son empleados en la caracterización de muchos materiales. Teniendo en cuenta el principio de equivalencia tiempo (frecuencia) temperatura se supone que la forma de las curvas obtenidas mediante un barrido de temperaturas o un barrido de frecuencias será muy semejante. Así, los valores de módulos a alta temperatura corresponderán a los obtenidos a pequeña frecuencia de oscilación.

De esta manera, un material totalmente elástico, capaz de recuperar toda la deformación, almacena toda la energía y no hay desfase entre esfuerzo y deformación. La respuesta contraria corresponde a un material viscoso puro, que disiparía en forma de calor toda la energía consumida en el proceso de deformación, siendo el desfase entre el esfuerzo y deformación (δ) de $\pi/2$. Por eso al módulo de almacenamiento se le llama módulo elástico y al módulo de pérdidas se le denomina módulo viscoso.

El comportamiento de los polímeros y adhesivos en general es intermedio, denominándose viscoelástico, ya que una parte de la energía es disipada y el resto almacenada (es decir δ está comprendido entre 0 y $\pi/2$).



CARGA COMO ADITIVOS REOLÓGICOS.

La adición de cargas a polímeros permite, entre otras cosas, el control reológico de los mismos. Una propiedad reológica que se afecta de manera importante por la adición de cargas es la viscosidad, la cual suele aumentar al aumentar la cantidad de carga añadida. Hay que tener en cuenta que una viscosidad excesiva incrementaría el “yield point” (esfuerzo necesario para que un material comience a fluir) dando propiedades de procesado no deseables para algunas aplicaciones. Además las cargas también pueden proporcionar pseudoplasticidad y tixotropía. Estos efectos pueden favorecer las condiciones de procesado de los polímeros (por ejemplo, cuando se inyectan) y, en el caso de los adhesivos de contacto, permiten una mejor y más fácil aplicación del mismo (pistola, bombeo, brocha, etc.); además las cargas evitan la dispersión excesiva del adhesivo una vez que ha sido aplicado y evitan la sedimentación de las propias cargas en el seno de las disoluciones.

La carga debe interactuar con el polímero para conseguir una adecuada efectividad. La estructura que forma la propia carga, así como la constituida con la matriz polimérica debida a esta interacción, produce un aumento de los módulos elástico y viscoso, el cual es mucho más acusado en la región fluida (baja frecuencia o temperatura alta). Este comportamiento reológico depende en gran medida de la cantidad adicionada, pudiendo llegar a ser el módulo elástico independiente de la frecuencia o de la temperatura.

Las pruebas reológicas se usan para obtener información acerca del comportamiento de flujo del polímero cuando se encuentra en estado fundido. Las condiciones de las pruebas son parecidas a las del procesamiento.

La operación fundamental en todas las pruebas reológicas es aplicar una fuerza al material que se investiga y medir su deformación o, equivalentemente aplicar una deformación y medir la resistencia. ⁽¹⁶⁾⁽²⁶⁾



2.17.5 Índice de fluidez

El llamado índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI), está definido como “la cantidad de material (gramos) que fluye a través de un dado capilar en un tiempo de 10 minutos, bajo condiciones estándar de temperatura y presión”.

El medidor del índice de fluidez se puede considerar como un viscosímetro (reómetro) capilar que opera a presión (fuerza) constante. Fundamentalmente, está comprendido por un cilindro que contiene un polímero fundido, el cual se carga desde arriba por medio de un pistón que soporta un peso. Hay un dado capilar en el fondo del cilindro, Figura 2.55. El método consiste en hacer fluir el material fundido a través del dado y medir el producto al cortar y pegar secciones del material extruido a tiempos determinados. Se conocen las dimensiones del dado y el peso motor, de modo que podría calcularse una viscosidad en un solo punto. Sin embargo, el índice de fluidez del material fundido (IFMF) de un polímero es el peso expedido, en gramos, en 10 minutos.

El índice de fluidez del material fundido puede variar mucho entre las clases de un tipo polimérico dado. Un valor de MFI alto tendrá un peso molecular bajo y, por tanto, las propiedades mecánicas del producto obtenido serán pobres (impacto y tracción). Sin embargo, los materiales con un MFI excesivamente bajo no son adecuados para moldeo por inyección, presentan viscosidades altas y son excelentes para los procesos de producción de perfiles y tubería por extrusión. ⁽²⁷⁾



Figura 2.55 Medidor del índice de fluidez.

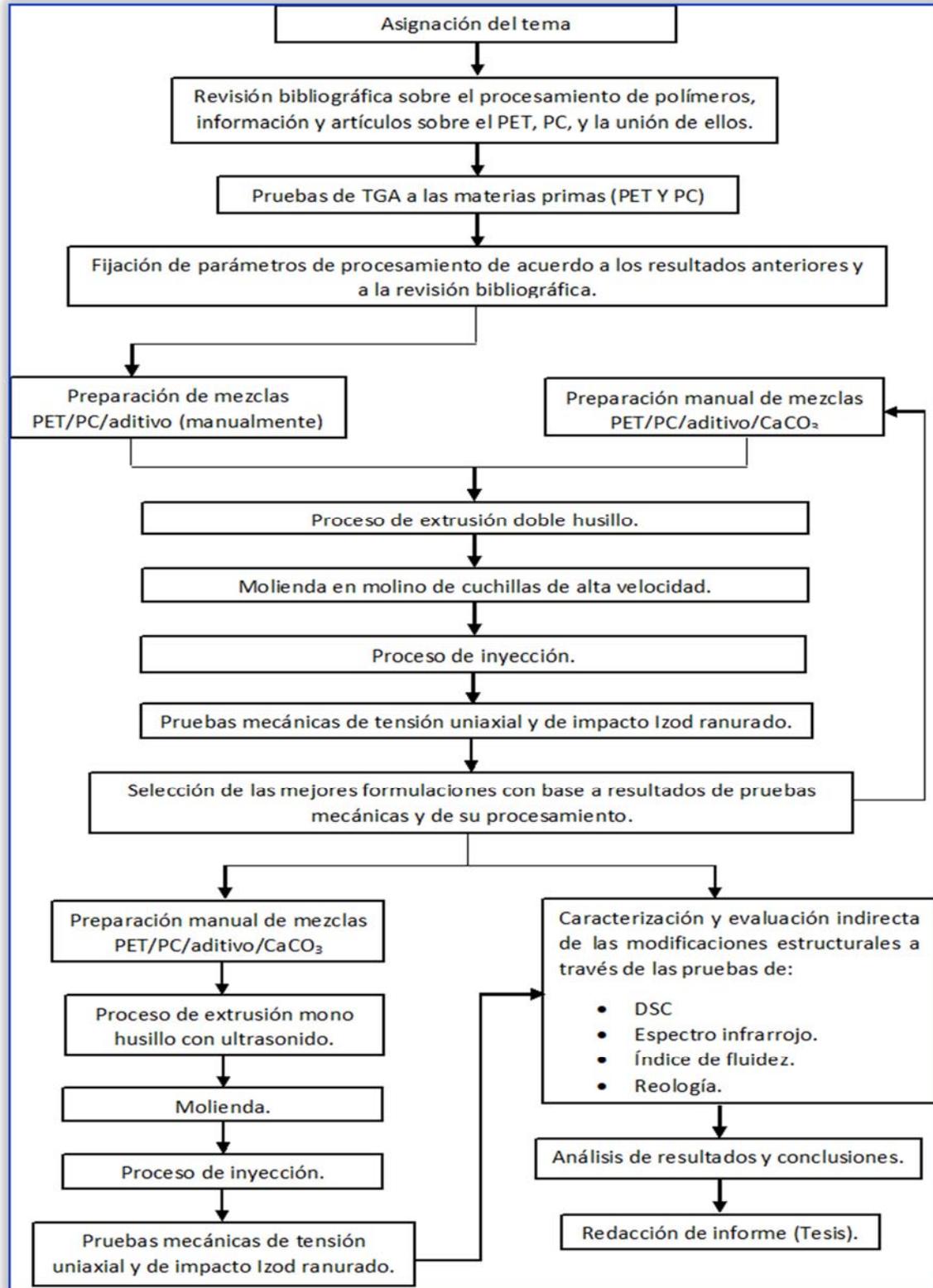


CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se mencionan los materiales y el equipo utilizado para la experimentación, así como la descripción del procesamiento y las pruebas realizadas para la caracterización de los nuevos materiales obtenidos. A continuación se muestra la metodología planteada para conseguir los objetivos del trabajo, mencionados al inicio.



3.1 Metodología.





3.2 Materiales.

- Politereftalato de etileno reciclado (PET). Provisto por la empresa Plarmexa proveniente de botellas posconsumo.
- Policarbonato reciclado (PC). Provisto por la empresa Plarmexa proveniente de botellas posconsumo.
- Aditivo extensor de cadena.
- Microcarbonato de calcio. Recubierto con ácido esteárico marca OMYACARB 2T CG. Tiene una blancura de 92.9 %, densidad 2.93 g/ml, un tamaño promedio de partícula de 2-3 micras, punto de ebullición de 2850°C y una humedad de 0.1-0.2 %.

3.3 Equipo.

- Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contra rotatorio con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm. Barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm, Figura 3.1.



Figura 3.1 Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90.



- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20, Figura 3.2.



Figura 3.2 Máquina de moldeo por inyección

- Extrusor mono husillo adaptado con un cabezal de 4 piezoeléctricos para ultrasonido de 200 Watts, Figura 3.3.



Figura 3.3 Extrusor mono husillo y piezoeléctricos.



- Generador de ultrasonido, marca TECSON, con un máximo potencia de salida de 1200 W.
- Molino de cuchillas de alta velocidad, Figura 3.4.



Figura 3.4 Molino de cuchillas de alta velocidad.

- Máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125. Para los ensayos de tensión empleando la norma ASTM D638, Figura 3.5.



Figura 3.5 Máquina de pruebas universales INSTRON.



- Equipo para medición de impacto Izod, bajo la norma ASTM D256-97, Figura 3.6.



Figura 3.6 Aparato para pruebas de impacto Izod.

- Calorímetro diferencial de barrido TA Instruments, marca DSC 2910 Modulated DSC.
- Reómetro.
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915. Thermogravimetric Analyser.
- Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Nicolet, modelo 510P Ft-IR spectrometer. Software OMNIC.
- Medidor de índice de fluidez de la marca Dynisco, modelo 4000.

3.4 Procedimiento experimental.

Se formularon diferentes mezclas de PET/PC variando las concentraciones tanto de las materias primas, Figura 3.7¹, como del carbonato de calcio y del aditivo extensor de cadena empleado. Las diferentes muestras se han dividido por etapas de acuerdo a las modificaciones realizadas. Los datos de las diferentes mezclas se registran en % en peso.

¹ A partir de esta sección se le llamará PET y PC al politereftalato de etileno y policarbonato reciclados respectivamente.

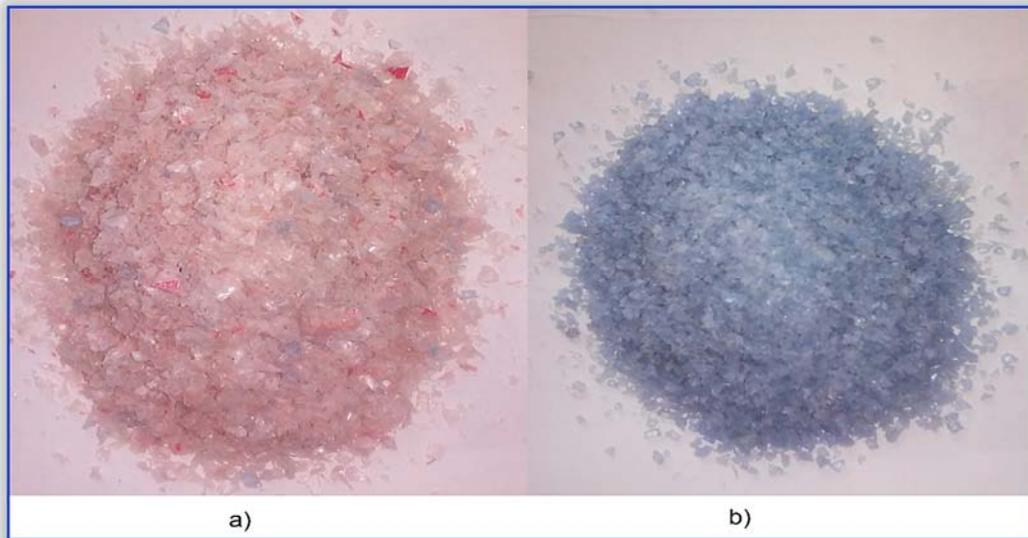


Figura 3.7 Materias primas: a) Politereftalato de etileno, b) Policarbonato.

Primera etapa. Se realizaron las siguientes formulaciones como base del estudio, Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Primeras muestras del estudio.

Número de muestra	PET (%)	PC (%)	Aditivo (%)
1	100	0	0
2	0	100	0
3	100	0	0.5
4	0	100	0.5

En la Figura 3.8, se muestra el efecto del aditivo extensor en la conducta de jalado del material fundido.



Figura 3.8 Comparación del proceso de extrusión del: a) PET y b) PET+ aditivo extensor de cadena.

Segunda etapa. Para conocer el porcentaje de aditivo extensor idóneo, se elaboraron las siguientes muestras (ver Tabla 3.2), variando la cantidad de dicho aditivo con base en dos diferentes formulaciones de PET/PC.

Tabla 3.2 Muestras para determinar el porcentaje de aditivo idóneo.

Número de muestra	PET (%)	PC (%)	Aditivo (%)
1	70	30	0
2	70	30	0.3
3	70	30	0.5
4	90	10	0
5	90	10	0.3
6	90	10	0.5

En la Figura 3.9, la mezcla por extrusión de PET y PC en relación de 90-10 y 70-30 en peso respectivamente más 0.3 % de aditivo extensor se muestra.

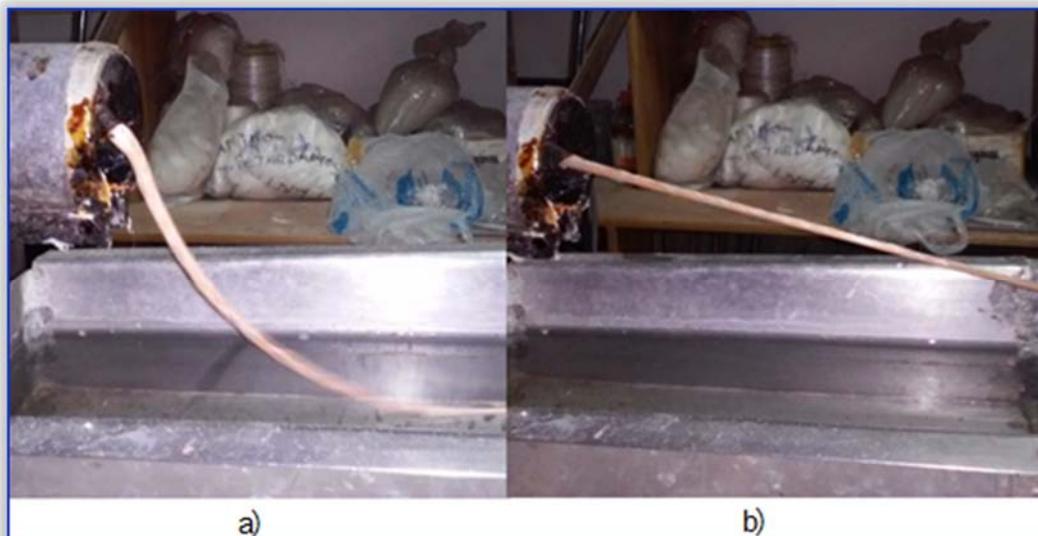


Figura 3.9 Comparación de la extrusión de las muestras: a) PET90-PC10 + 0.3 % aditivo y b) PET70-PC30 + 0.3 % aditivo.

Tercera etapa. Con los mismos porcentajes de PET/PC de la etapa anterior y teniendo el porcentaje idóneo de aditivo extensor, se prosiguió a agregar el material de relleno para esto se realizaron muestras con dos diferentes porcentajes, ver Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Muestras realizadas de PET/PC, aditivo extensor y carbonato de calcio.

Número de muestra	PET (%)	PC (%)	Aditivo (%)	Relleno (Carbonato de calcio) (%)
1	70	30	0.3	20
2	70	30	0.3	40
3	70	30	0	40
4	90	10	0.3	20
5	90	10	0.3	40
6	90	10	0	40

En la Figura 3.10, la adición de carbonato de calcio hace a la mezcla una formulación más barata y con el esfuerzo al jalado suficiente para ser procesada en equipos convencionales de transformación de plásticos.

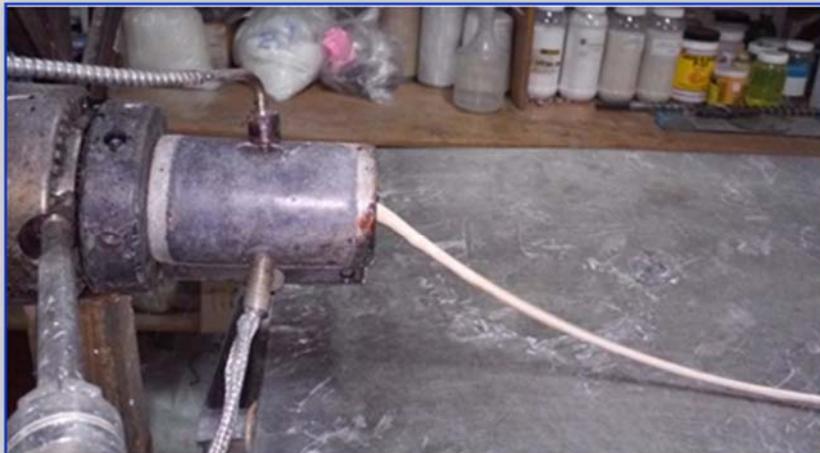


Figura 3.10 Muestra de PET70-PC30 + 0.3 % aditivo extensor +40 % CaCO_3 .

Las diferentes muestras se procesaron en el extrusor doble husillo, por medio de un dosificador, el perfil de temperaturas empleado se muestra a continuación.

1. Zona de alimentación (T_1)= 240°C
2. Zona de compresión (T_2)= 250°C
3. Zona de dosificación (T_3)= 255°C
4. Dado (T_4)= 260°C

Con una velocidad del motor de 30 RPM y una velocidad de alimentación a través del dosificador de 30 RPM.

Cuarta etapa. En esta última parte teniendo una formulación de PET/PC, el porcentaje de aditivo y de CaCO_3 se empleó un extrusor mono husillo asistido por ultrasonido, las mezclas realizadas se muestran en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.11 se observa el proceso de extrusión y jalado de la muestra número 2.



Tabla 3.4 Muestras realizadas mediante extrusión mono husillo con ultrasonido.

Número de muestra	PET (%)	PC (%)	Aditivo (%)	Relleno (Carbonato de calcio) (%)
1	70	30	0	0
2	70	30	0.3	0
3	70	30	0	40
4	70	30	0.3	40

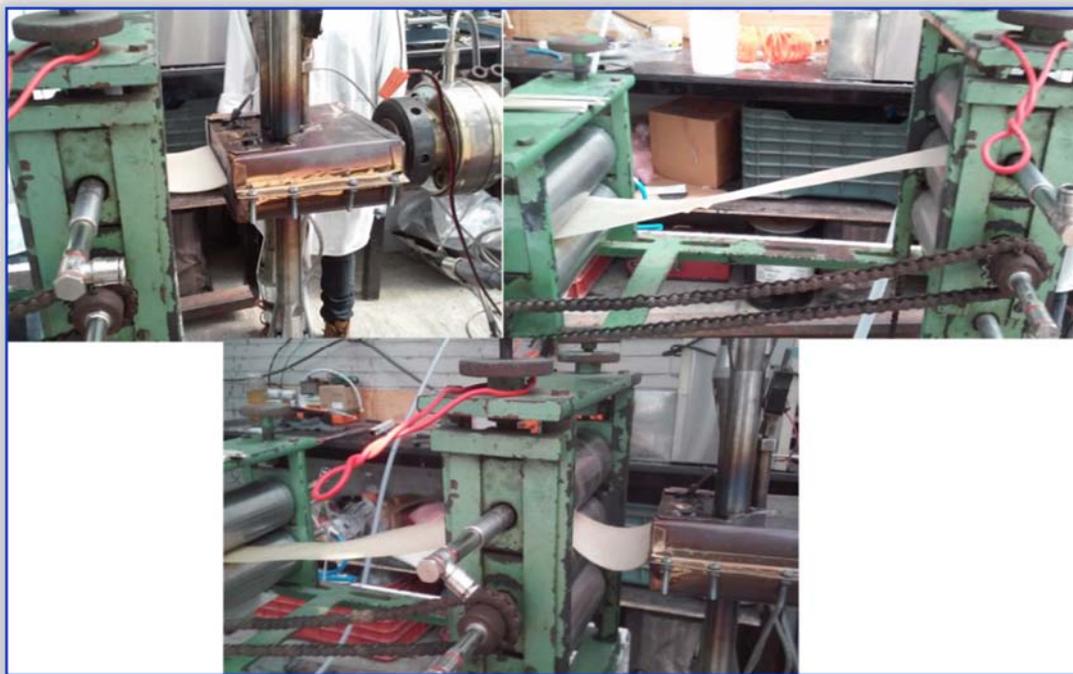


Figura 3.11 Proceso de extrusión mono husillo con ultrasonido de la muestra PET70-PC30 + 0.3 % aditivo.

El perfil de temperatura para estas últimas muestras es el siguiente:

Zona 1 = 200°C

Zona 2 = 240°C

Zona 3 = 245°C

Zona 4 = 250°C

Zona 5 = 250°C



Con una velocidad del motor de 50 RPM.

Al concluir el proceso de extrusión, todas las muestras fueron molidas en el molino de cuchillas de alta velocidad y posteriormente inyectadas bajo las siguientes condiciones:

DH: temperatura en la zona de alimentación = 260°C

MH3: temperatura en la zona de compresión= 250°C

MH2: temperatura en la zona de dosificación = 250°C

MH1: boquilla = 240°C

Velocidad de inyección= 70 cm³/s

Tiempo de enfriamiento=35 s

Parada de dosificador= 70 cm³

Posteriormente las diferentes muestras se caracterizaron para conocer sus propiedades.

3.5 Pruebas mecánicas.

Pruebas de tensión uniaxial.

A las probetas obtenidas en la etapa de inyección se les realizaron ensayos de tensión a una deformación constante de 50 mm/min y 23°C, por medio de una máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125. Las dimensiones de las probetas bajo la norma ASTM D638 fueron: longitud inicial 60 mm, espesor 2.8 mm y ancho de 12.9 mm. Para cada mezcla se analizaron 5 probetas de las cuales se obtuvo un promedio representativo. En la Figura 3.12 se muestra un esquema de las medidas de la probeta.

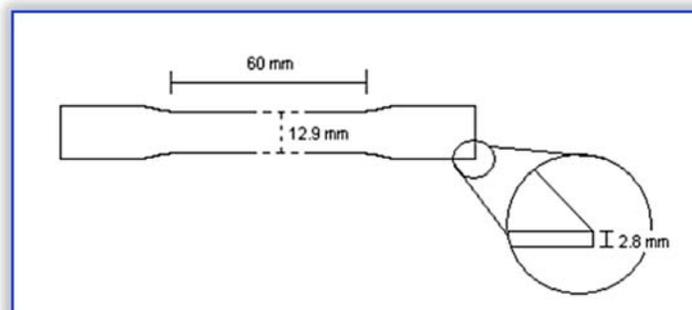


Figura 3.12 Probeta para ensayo de tensión.



Pruebas de impacto Izod ranurado.

De la parte de inyección se obtienen piezas rectangulares las cuales se emplean para pruebas de impacto. Para llevar a cabo esta prueba fue necesario preparar las muestras conforme a la norma ASTM D256-97. En base a ésta, las probetas fueron cortadas a la mitad y se les hizo una muesca en la parte central. En la Figura 3.13 se muestra el esquema.

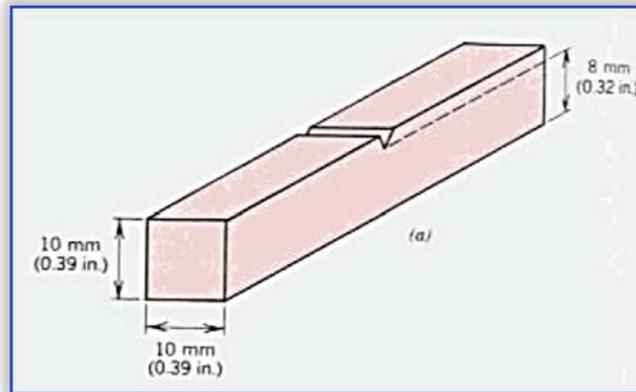


Figura 3.13 Probeta para ensayo de impacto.

Ya en el equipo, primero es necesario calibrarlo elevando el martillo a 60° con respecto a la vertical, posteriormente se calibra hasta los 120° . Cuando el equipo ya se encuentra calibrado se coloca la muestra de tal manera que la muesca de la probeta esté de frente al martillo del péndulo y finalmente se deja caer el péndulo sobre la muestra de esto resultará un ángulo, el cual tomaremos como base para nuestros resultados.

La energía que absorbe la probeta para lograr fracturarse se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Resistencia } (J/m) = \frac{\text{longitud de la barra} * \text{peso del martillo} * \text{gravedad} * (\cos(\frac{\theta \text{ de inercia} * \pi}{180}) - \cos(\frac{\theta \text{ resultante} * \pi}{180}))}{\text{Espesor de la muestra}}$$



3.6 Análisis térmico.

Análisis termogravimétrico.

Esta prueba le fue realizada a una muestra de PET y PC reciclado, operando en un intervalo de temperatura de 25°C a 500°C. A una velocidad de calentamiento de 10°C/min y a una atmósfera de nitrógeno.

Calorimetría diferencial de barrido.

Esta prueba fue realizada solamente a un grupo de muestras de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas. Las pruebas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 25°C a 320°C y una atmósfera de nitrógeno.

3.7 Índice de fluidez.

El índice de fluidez se determinó según la norma ASTM D1238 mediante el método A empleando una temperatura de 250°C con un peso total del pistón de 2.16 Kg.

3.8 Reología y espectro infrarrojo.

Las pruebas de reología se realizaron para conocer el efecto del extensor en la conducta del flujo del PET y el PC. La prueba de espectrometría por infrarrojo se empleó para identificar la estructura del polímero. El equipo se muestra en la Figura 3.14.

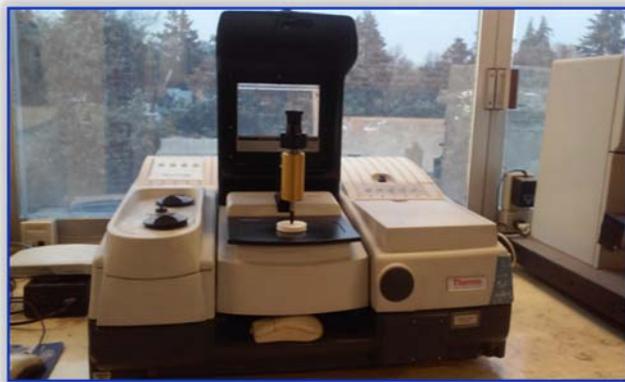


Figura 3.14 Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Nicolet, modelo 510P Ft-IR spectrometer. Software OMNIC



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas de caracterización realizadas en la parte experimental así como un análisis de los datos y graficas obtenidas, cabe mencionar que las pruebas fueron seleccionadas para poder evaluar las modificaciones estructurales, así como las mejoras en las propiedades fisicomecánicas.

4.1 Pruebas mecánicas.

Los ensayos mecánicos permiten la determinación de datos específicos de los termoplásticos (resistencia y módulo elástico) necesarios para su aplicación en el diseño de ingeniería o en el control de calidad.

En la primera etapa de pruebas se tuvo como objetivo visualizar el comportamiento del PET reciclado y del aditivo extensor de cadena. El aditivo se mezcló con el PET para determinar la mejora en las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Propiedades mecánicas obtenidas para la formulación de PET y PET con aditivo extensor.

Muestra	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a la fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m
PET	41.6	4.3	987	41.6	4	1	42-5
PET + 0.5%A	51.4	5.9	1079	25.3	40	10	71-7

Las pruebas de politereftalato de etileno con el aditivo fueron exitosas ya que comparando los resultados con los del politereftalato de etileno solo todas las propiedades aumentaron a excepción de la resistencia a la fractura que disminuyó aproximadamente en un 60 %.



Cabe mencionar que fue imposible inyectar tanto el policarbonato como el policarbonato con aditivo extensor. Se experimentaron algunos cambios en las condiciones de procesamiento de la inyectora como el perfil de temperaturas, la presión de inyección y velocidad de inyección sin embargo no se tuvo éxito, esto podría ser a consecuencia de que el policarbonato empleado al ser un material reciclado contiene una variedad de materiales que impiden que a esas condiciones se inyecte y se llene la cavidad del molde de una manera adecuada.

En la segunda etapa de pruebas y teniendo como base los resultados de la formulación PET+0.5 %A se tenía la certeza que la adición del aditivo traería cambios en las propiedades por lo cual se prosiguió a realizar mezclas con diferentes cantidades tanto de PET como de PC y así mismo de aditivo. Los resultados de dichas pruebas aparecen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Propiedades mecánicas obtenidas para las diferentes mezclas de PET/PC con y sin aditivo extensor.

Muestra	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a la fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m
PET70+PC30	56.1	6.5	1168	27.6	41	14	116-25
PET70-PC30+0.3%A	60.7	7.5	1167	33.9	47	17	51-5.5
PET70-PC30+0.5%A	58.3	6.5	1232	37.1	67	26	154-23
PET90-PC10	56.1	6.5	1193	24.6	357	97	144-33
PET90-PC10+0.3%A	57.2	6.8	1100	26.3	256	95	99-22
PET90-PC10+0.5%A	57.4	6.7	1210	25	205	59	102-50

En las formulaciones de PET/PC sin aditivo extensor fue un poco complicado el procesamiento, debido a la baja viscosidad de las muestras, en contraste con las mezclas con aditivo extensor en donde el resultado fue bueno ya que fue posible tanto extruir como inyectar sin problema, así mismo aumentó la viscosidad en comparación del PET solo, con esto se comprobó la compatibilización entre los dos polímeros gracias al aditivo para formar una extensión de cadena.

En base a la Tabla 4.2 se puede analizar que para las mezclas con PET70-PC30 con una cierta cantidad de aditivo las propiedades fueron mejores que para las mezclas con PET90-PC10



En cuestión del aditivo en la mayoría de los casos las mejores propiedades son para las formulaciones en las que se empleó un porcentaje de aditivo a excepción de la deformación a la fractura (%) y de la tenacidad en las que se observó un incremento en su valor en la muestra PET90-PC10.

La tercera etapa de pruebas fue necesaria para determinar si la adición de un relleno a las mezclas anteriores mejoraría las propiedades, tanto de tensión como de impacto, en la Tabla 4.3 se muestran los resultados. Para esto se agregaron dos cantidades diferentes de carbonato de calcio 20 % y 40 %. Estas pruebas se realizaron con un 0.3 % de aditivo y sin aditivo. El porcentaje de aditivo seleccionado fue elegido con base a la facilidad de procesamiento.

Tabla 4.3 Propiedades mecánicas obtenidas para las diferentes mezclas de PET/PC con y sin aditivo extensor, al adicionarles CaCO₃.

Muestra	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a la fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m
PET70-PC30+0.3%A+ 20% CaCO ₃	52.8	5.3	1236	39.4	15.3	5.7	76-11
PET70-PC30+ 0.3%A+ 40% CaCO ₃	62.2	5.2	1227	40.8	12	5.5	67-13
PET70-PC30 +40% CaCO ₃	62.5	5.2	1227	50.2	9.4	4.3	60-11
PET90-PC10 + 0.3% A+ 20% CaCO ₃	53.4	6	1164	23	19	6	104-7
PET90-PC10 + 0.3%A+ 40% CaCO ₃	57.8	5.1	1175	36.7	11	5	99-11
PET90-PC10+ 40% CaCO ₃	54.2	5.2	1051	27.1	15	6	144-11

Al agregar el relleno la propiedad que se corrige notoriamente es el módulo de Young ya que los valores se incrementan en comparación con las formulaciones sin relleno con una excepción de la muestra de PET90-PC10+40%CaCO₃, en donde el valor disminuyó, también se incrementaron los valores de resistencia a la fractura con excepción de la mezcla PET90-PC10+20%CaCO₃, en donde disminuyó el valor.

Las demás propiedades son muy similares a excepción de la deformación a la fractura y la tenacidad, las cuales disminuyeron, lo que podría atribuirse a una



aglomeración de partículas de CaCO_3 en la matriz polimérica, la cual se corrobora con la fractura frágil en las probetas.

En la cuarta etapa para determinar los efectos que tiene el ultrasonido en las propiedades mecánicas y en la dispersión de las partículas en la matriz del polímero, se llevaron a cabo diferentes mezclas en un extrusor mono husillo asistido con ultrasonido, estas mezclas fueron una selección de las anteriormente procesadas en un extrusor doble husillo, los resultados se muestran en la Tabla 4.4. La selección de estas mezclas se basó tanto en la facilidad de procesamiento como en las propiedades obtenidas en la etapa anterior en donde se agregó el relleno, así mismo las dos primeras muestras se realizaron para fines didácticos puesto que fue el porcentaje de PET/PC seleccionado.

Tabla 4.4 Propiedades mecánicas obtenidas para mezclas procesadas por extrusión mono husillo asistidas por ultrasonido.

Muestra	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a la fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m
PET70-PC30	50.3	6.2	1034	33.5	14.9	5.2	69-5
PET70-PC30+ 0.3%A	57.9	7.7	1030	34.9	54.08	20	79-10
PET70-PC30 +40% CaCO_3	58.6	6.1	1332	49.4	9.6	3.9	69-5
PET70-PC30 + 0.3% A+ 40% CaCO_3	60.7	6.4	1415	51.3	9.8	4.3	54-12

La formulación con mejores resultados fue la de PET70-PC30+0.3%A en la que de acuerdo con los resultados de la Tabla 4.4 se observó una mejora en todas las propiedades en comparación con los obtenidos por medio del proceso de extrusión doble husillo a excepción del módulo de Young en donde el valor bajo.

Así también se notó un incremento considerable de la resistencia a la fractura y del módulo de Young para el caso de PET70-PC30+0.3%A+40% CaCO_3 , en donde se observó un incremento de más del 85 % en comparación con la mezcla procesada en el extrusor doble husillo.

En general la mejora de las propiedades sirvió para obtener un material más rígido (con mayor módulo de Young) y con mínimo incremento en la deformación a la fractura.



4.2 Pruebas térmicas.

Las propiedades térmicas describen el comportamiento de los polímeros frente a la acción del calor, algunas de ellas extremadamente considerables, por ello la importancia de este tipo de pruebas.

Análisis termogravimétrico.

Se empleó el análisis termogravimétrico para la evaluación de la pérdida de masa con respecto a la temperatura de las muestras de PET y PC solos, como se muestra en la Figura 4.1 y 4.2 respectivamente. El rango de temperaturas estudiado fue de 20 a 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Todas las medidas fueron realizadas bajo una atmósfera de nitrógeno empleando muestras de 20 mg aproximadamente.

En las curvas de evolución de pérdida de peso con respecto a la temperatura se puede apreciar que la temperatura de inicio de degradación del PET es de 395°C mientras que la del PC es de 464°C con lo cual se muestra que el PET presenta una resistencia térmica más baja que la del PC.

Como la temperatura de trabajo se encuentra entre 240 y 260 es de interés conocer la estabilidad térmica en ese rango. Se observa que el PET pierde 0.34 % a 255°C mientras que el PC pierde solamente 0.21 % a la misma temperatura. Por lo tanto se puede decir que el PC tiene una mayor estabilidad térmica a la temperatura de procesamiento.

Otra propiedad de interés es la rapidez de degradación, la cual está asociada con la estructura del material. A baja rapidez de degradación se obtiene un mejor material. Por lo tanto de los valores obtenidos de dicha propiedad se destaca que el PET tiene una rapidez de degradación de 1.885 %/°C mayor que la del PC con un valor de 1.077 %/°C lo que indica que el PC empleado tiene una mejor estructura y por lo tanto mejores propiedades que el PET.

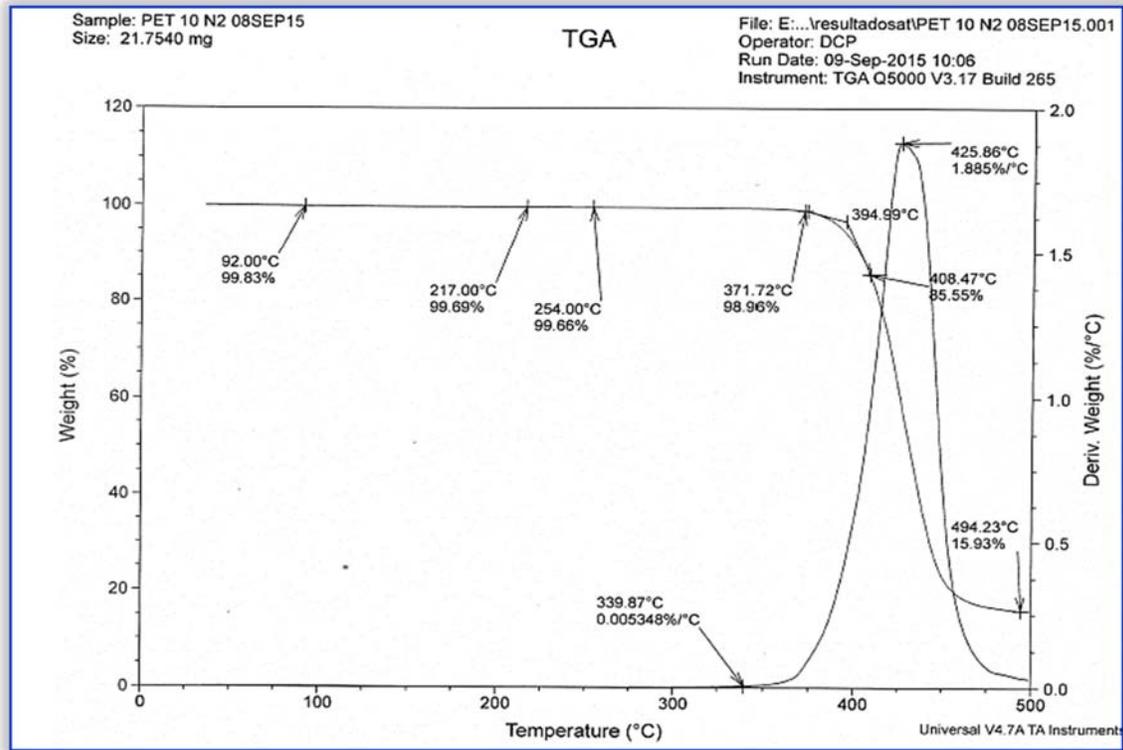


Figura 4.1 Termograma correspondiente al PET.

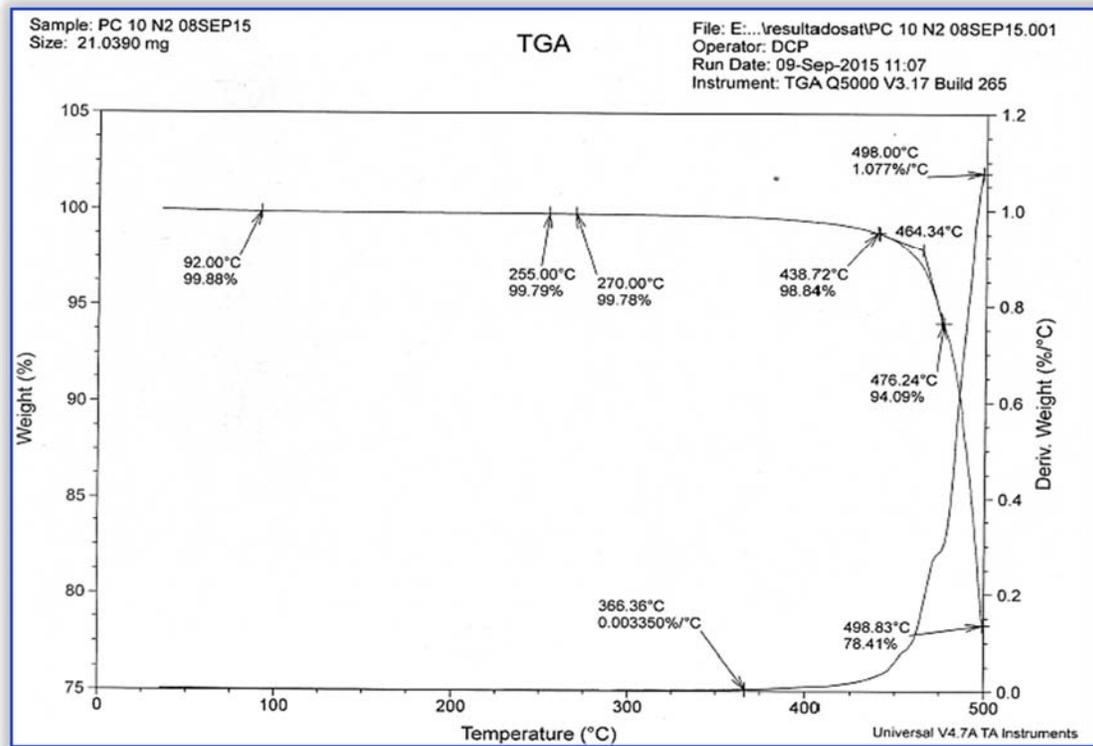


Figura 4.2 Termograma correspondiente al PC.



Calorimetría diferencial de barrido.

Se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido, con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la entalpía de fusión, en el Anexo 1 se muestran los termogramas correspondientes. Las muestras se calentaron desde 20 hasta 320°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

El grado de cristalinidad (X_c) se puede estimar a cada transición térmica de acuerdo con la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_{teórico}}} * 100$$

Tomando en cuenta el 100 % de cristalinidad, la entalpía de fusión del PET es de $\Delta H_{f_{teórico}} = 135.8$ J/g. Los resultados se pueden ver en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resultados de la prueba de DSC.

MUESTRA	T _g (°C)	T _{if} (°C)	T _{prom f} (°C)	T _{ff} (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PET	81.5	217.8	227.5	254.3	31.7	23.3
PC	154.4	-	-	-	-	-
PET70-PC30+0.3%A	83.35	227.2	230.3	248	10.04	7.4
PET70-PC30+0.3%A (US)	88.6	218.8	224.13	247.1	14.97	11
PET70-PC30 + 0.3%A+40%CaCO ₃	82.9	222.22	225.95	245.3	6.626	4.8
PET70-PC30 + 0.3%A+40%CaCO ₃ (US)	82.24	215.7	225.46	249.3	10.75	7.91

Las mediciones de DSC muestran que la temperatura de transición vítrea en todas las mezclas es más alto que en el caso del PET solo.

En las mezclas la temperatura de transición vítrea se encuentra entre 82 y 88°C, mientras que la T_g del PET solo es de alrededor de 81°C. Esto demuestra que ocurre una reacción de transesterificación en las mezclas, ya que de acuerdo con datos en la literatura se ha demostrado que un aumento de la T_g correspondería a una cantidad de intercambio del grupo éster de al menos 5 %. Tal cantidad de reacción es suficiente para una mejora de la compatibilidad del polímero y la homogeneización de la mezcla, esta compatibilidad entre los polímeros se le puede atribuir al extensor de cadena, que traerá como resultado un incremento del peso



molecular, de esta forma las propiedades mecánicas se pueden mejorar en comparación con la mezcla que no ha reaccionado o el PET solo. Es decir al aumentar el peso molecular la temperatura de transición vítrea aumenta.

El uso de un relleno afecta en la cristalinidad. Ya que en los casos en los que se agregó CaCO_3 el % de cristalinidad de las mezclas bajo en comparación con las mismas mezclas en las que solo se agregó el aditivo (extensor). Las formulaciones sin CaCO_3 tienen una mayor cristalinidad, lo cual se ve reflejado en las propiedades de impacto. En donde los resultados más altos de cristalinidad produjeron una resistencia al impacto baja, esto para las mezclas procesadas por extrusión doble husillo.

El proceso de extrusión mono husillo asistido con ultrasonido también tiene efecto sobre el comportamiento de cristalización ya que las mezclas en las que no se empleó este proceso tienen una menor cristalización.

4.3 Índice de fluidez.

El análisis se realizó con base a la norma ASTM D1238 de acuerdo al método A donde básicamente se mide el flujo del material a través de un orificio después de un tiempo de precalentamiento a determinada temperatura y con una carga específica.

Como ya se mencionó el índice de fluidez es un indicador indirecto del peso molecular, esto debido a que las cadenas poliméricas de corta longitud y geometría simple se deslizan una sobre otra con relativa facilidad lo que provoca una poca resistencia al flujo. Por otra parte, las cadenas con estructuras complejas y que por lo tanto tienen un peso molecular mayor ofrecen mayor resistencia al flujo. Es por esto que se puede decir que el índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del material.

En la Tabla 4.6 se muestra el índice de fluidez de las muestras procesadas, en donde se observa que para todas las muestras se tiene un índice de fluidez menor que los del PET y PC solos, o lo que es equivalente, una viscosidad superior. Para el caso del PET se puede inferir que al tener un alto índice de fluidez, las cadenas podrían estar siendo separadas en partes tan pequeñas que no permiten su procesamiento.

En general, el hecho de que la viscosidad de la mezcla supera la de los componentes puros indica un aparente aumento de masa molecular, bien sea por “extensión de cadena”, entrecruzamiento o enmarañamiento de las cadenas. El



hecho de que aumente la longitud de la cadena implica que hay más enredos moleculares.

También puede traducirse en la ocurrencia de reacciones de transesterificación entre el PC y el PET, llegando al enmarañamiento de las cadenas o a la formación de un copolímero de PET/PC que conduce a un aumento del tamaño molecular.

Para las mezclas 5 y 6 procesadas con extrusión mono husillo-ultrasonido se modifica el índice de fluidez, es decir aumenta comparado con el de las muestras 3 y 4, lo que indica que con la aplicación de ultrasonido las cadenas poliméricas pudieron sufrir desenmarañamiento y ruptura de cadenas moleculares.

Así mismo en las mezclas 4 y 6 en donde se agregó CaCO_3 también se incrementó el índice de fluidez lo que provocó que fluyera más fácilmente. Esta propiedad puede ser aprovechada para producir con estos materiales artículos de geometrías complejas, por el proceso de inyección, ya que llenarían mejor los moldes.

La muestra 3 que contiene PET/PC y 0.3 % aditivo tiene un valor de 4.08 g/10 min; después de someterse a un proceso de extrusión doble husillo, refleja una apropiada estructuración de las cadenas, por lo que hay una mayor resistencia al flujo.

Tabla 4.6 Resultados del índice de fluidez.

Número de muestra	Muestra	MFI (g/10 min) 250 °C/2.16 Kg
1	PET	52.92
2	PC	13.5
3	PET70-PC30 + 0.3%A	4.08
4	PET70-PC30 + 0.3%A + 40% CaCO_3	8.94
5	PET70-PC30 + 0.3%A (US)	9.6
6	PET70-PC30 + 0.3%A + 40% CaCO_3 (US)	10.86



4.4 Espectroscopia infrarrojo.

Se realizó esta prueba debido a la gran utilidad para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

a) Polímeros puros.

Politereftalato de etileno.

En la Figura 4.3, se muestra el espectro obtenido para el PET y la asignación de bandas de absorción infrarroja asociadas a los grupos químicos característicos del polímero.

Tras realizar un análisis de las bandas presentes se detecta los principales grupos de la molécula del PET, estos son mostrados en la Tabla 4.7.

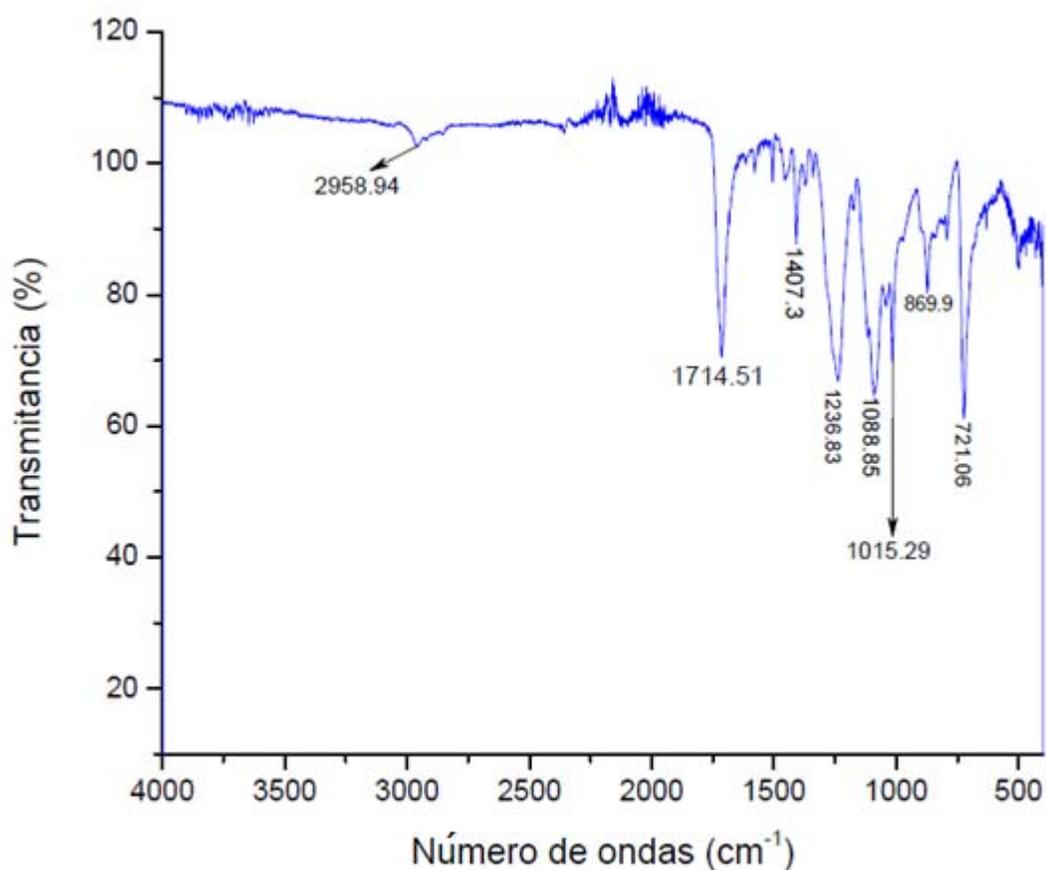


Figura 4.3 Espectro infrarrojo del PET.



Tabla 4.7 Grupos encontrados en el espectro infrarrojo del PET.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
2959	Grupos O-CH ₃
1715	Grupo carbonilo (>C=O) de éster alifático-aromático
1407	Grupo - CH ₂
1237, 1089	Enlaces C-O del éster (-COO-)
1015	Vibraciones de ésteres C-O-C (Acetatos)
870	Enlaces C-H
721	Enlaces C-H de anillos aromáticos.

Policarbonato.

A continuación se muestran en la Tabla 4.8 los grupos detectados según las bandas presentes en el espectro, en donde se observa la presencia de los principales grupos de la molécula del policarbonato, así como algunos grupos de sus materias primas.

Analizando el espectro para el PC de la Figura 4.4, se detecta una señal bien definida, aunque de baja intensidad, a 2964 cm⁻¹ asignada al estiramiento del enlace O-H de un grupo fenólico.

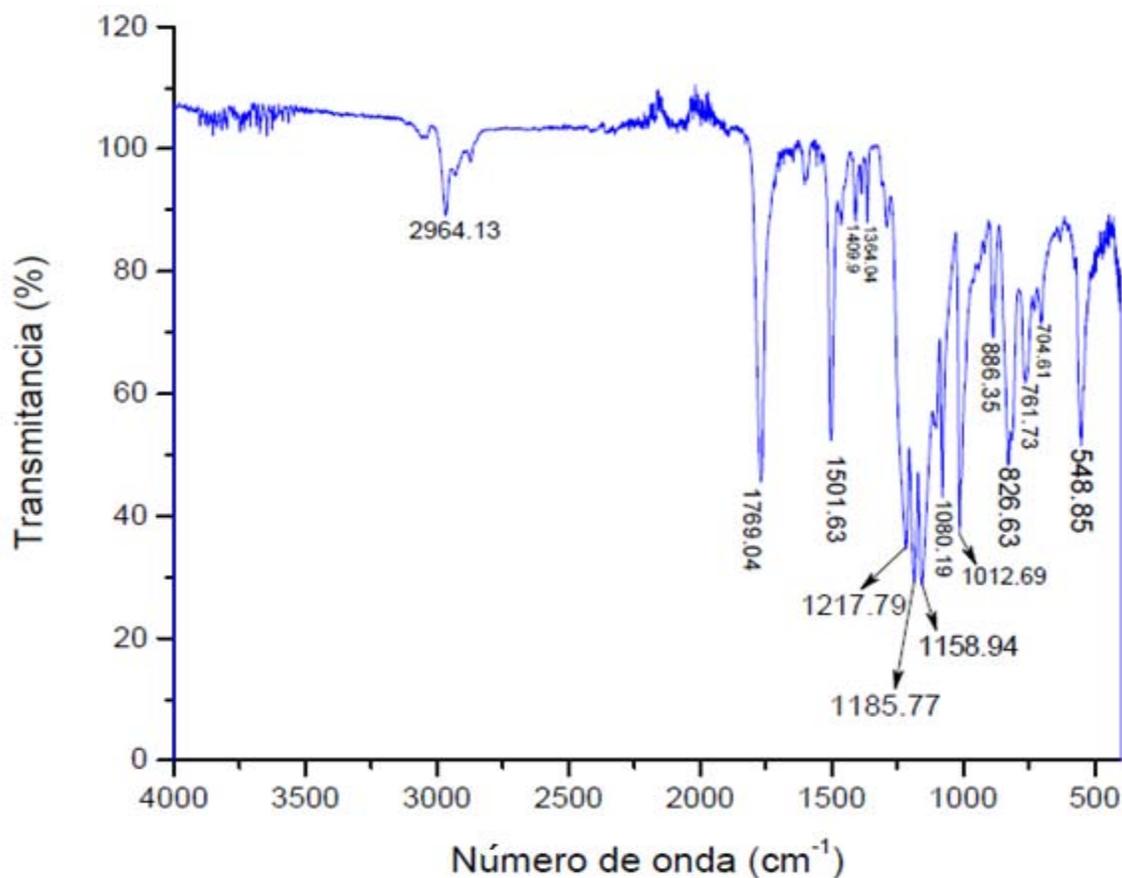


Figura 4.4 Espectro infrarrojo del PC.

Tabla 4.8 Grupos encontrados en el espectro infrarrojo del PC.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
2965	Vibraciones por estiramiento OH
2872	Grupo C-CH ₃
1770	Grupo carbonilo del carbonato (>C=O)
1502	Enlaces C-C del anillo aromático
1410	Vibraciones flexiones CH (grupo CH ₂)
1365	Vibraciones flexiones CH (grupo CH ₃)
1218	Enlace C-O unido al anillo aromático



1185, 1159	Vibraciones en ésteres C-O-C
1080	Vibraciones por estiramiento C-OH
1012	Vibraciones en ésteres C-O-C (acetatos)
886, 827, 762	Enlaces C-H de anillos aromáticos
705	Vibraciones flexionantes fuera de plano en sistemas etilénicos sustituidos por CH (Enlaces CH=CH)

Aditivo extensor de cadena.

A continuación en la Figura 4.5 se presenta el espectro infrarrojo del aditivo. En el espectro se observan las señales de éster carboxílico, éster y grupos alquilo presentadas en la Tabla 4.9. También las bandas características de la función estireno: $3000-3100\text{ cm}^{-1}$, $2000-1800\text{ cm}^{-1}$, y $800-600\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente se aprecia claramente otra banda cerca de 1250 cm^{-1} característico de la función epoxi.

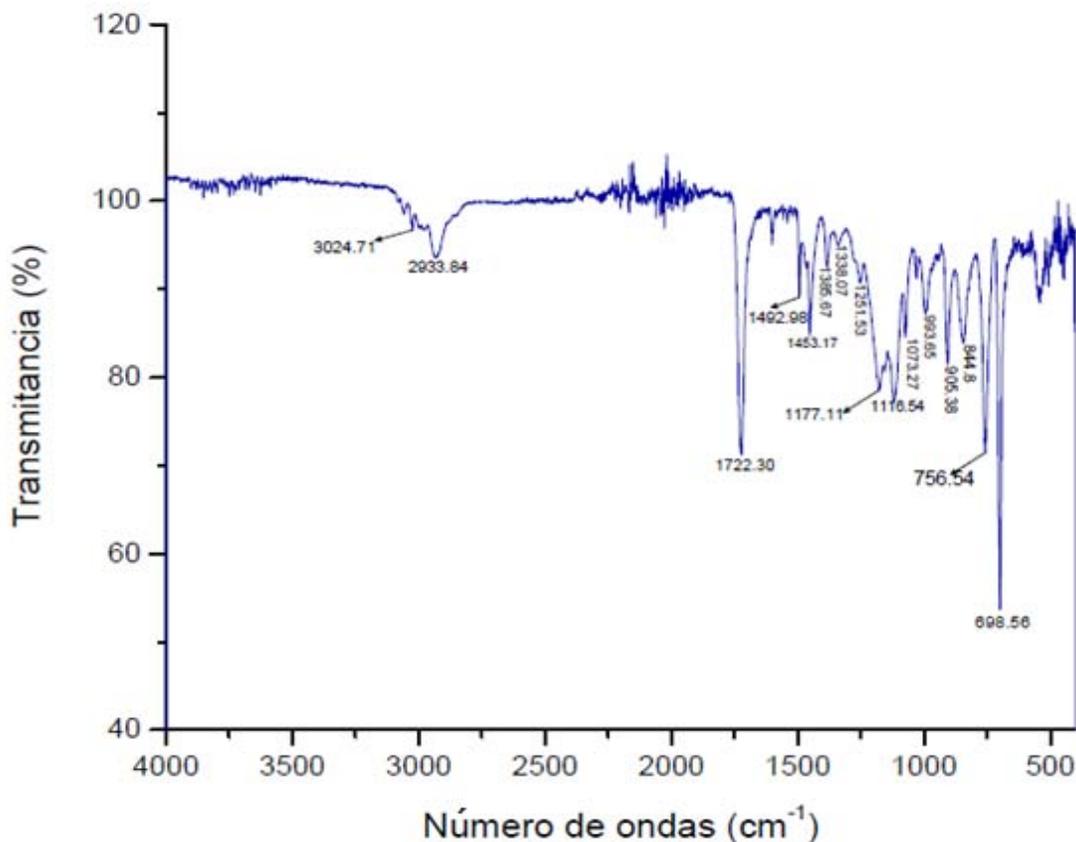


Figura 4.5 Espectro infrarrojo del aditivo extensor de cadena.



Tabla 4.9 Grupos encontrados en el espectro infrarrojo del aditivo extensor de cadena.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3025	Vibraciones por estiramiento CH (=C-H)
2934	Vibraciones por estiramiento CH (C-CH ₃)
1722	Grupo C=O
1493	Vibraciones flexiones CH (CH ₃)
1453	Vibraciones flexiones CH (CH ₂)
1386	Vibraciones flexiones CH (CH ₃)
1338	Enlace C-O del éster (-COO-)
1177	Vibraciones en ésteres C-O-C
1117	Enlaces C-O del éster (-COO-)
1073	Vibraciones por estiramiento C-OH
994, 905	Enlaces -C=CH ₂
845, 757	Enlaces C-H de anillos aromáticos.
699	-CH=CH

b) Mezclas PET/PC

En el estudio de las reacciones de transesterificación en estos sistemas, se han considerado tanto las bandas de absorción características de los componentes puros así como las bandas que se originan como consecuencia de las nuevas estructuras químicas que son formadas, ver Tabla 4.10.

En la Figura 4.6 y en el Anexo 2 se muestran los espectros IR obtenidos para los diferentes sistemas, donde se observa un desplazamiento de 1715 del PET hasta 1770 cm⁻¹ en los casos D, E, F y G esto por la adición de PC, de acuerdo a estudios estos resultados pueden ser explicados por la producción de una cadena larga del PC conectado con el PET mediante una reacción de intercambio de éster.



El copolímero de injerto resultante (principal producto de la transesterificación) se mezcla con el resto de los polímeros PET y PC sin reaccionar.

Otra observación es la aparición de una banda en 1406 cm^{-1} en los casos D y E, esto podría ser con la adición del carbonato de calcio. También se observa un desplazamiento y aparición de nuevas bandas entre la región de 1237 cm^{-1} y 1089 cm^{-1} del PET para los casos D, E, F, y G esto por la adición de PC o podría darse por el aditivo, aunque no se podría asegurar.

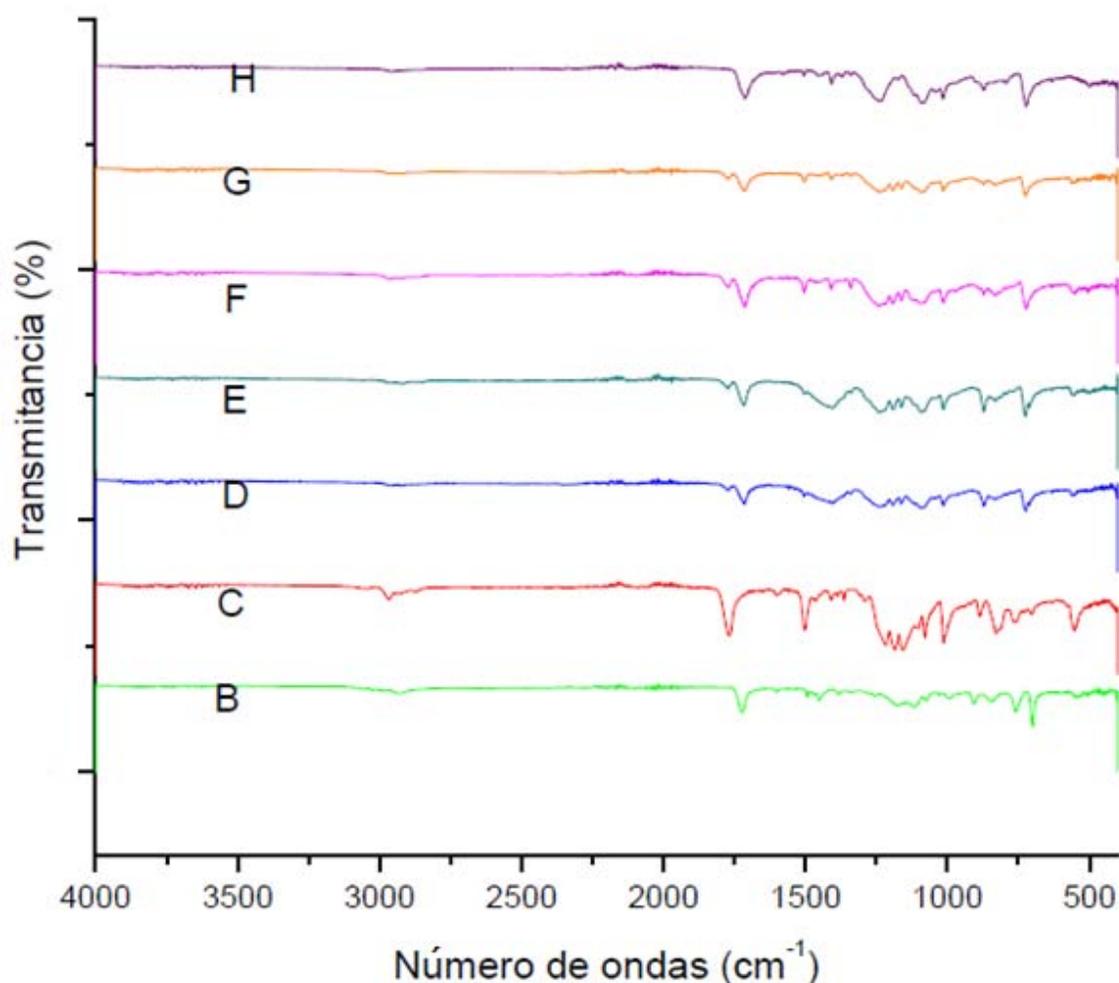


Figura 4.6 Espectro infrarrojo de: B) Aditivo, C) Policarbonato, D) PET70+PC30+0.3%A+40%CaCO₃ (US), E) PET70+PC30+0.3%A+40%CaCO₃, F) PET70+PC30+0.3%A(US), G) PET70+PC30+0.3%A, H) PET.



Así mismo la aparición de una nueva banda en $1091-1093\text{ cm}^{-1}$ se puede interpretar como una indicación de un éster aromático. Estos resultados están de acuerdo con varias investigaciones en la que según estos, la aparición de esta señal indica que se ha alcanzado una alta homogeneización como resultado de una fuerte ampliación de reacciones de transesterificación. En otras palabras, en la fase inicial del proceso de mezcla, la inmiscibilidad inherente entre el PET y el PC no favorece la cinética de transesterificación de las reacciones, pero como la fracción de copolímero formado aumenta e intensifica su acción como compatibilizador/emulsionante, lo que promueve la miscibilidad y / o la interacción entre las fases del sistema, lo que contribuye a un aumento de la velocidad de reacción.

La poca claridad en la presencia de la banda 1070 cm^{-1} puede ser consecuencia de la alta proporción de PET.

Otras bandas de absorción a considerar en estas mezclas son las de la región ($1780-1715\text{ cm}^{-1}$) señales correspondientes a grupos éster provenientes de cinco tipos diferentes de carbonilo: los grupos éster aromáticos y alifáticos y los grupos carbonatos aromáticos, alifáticos y aromáticos-alifáticos.

Se puede resumir que dichos desplazamientos y aparición de nuevas bandas indican un cambio del entorno químico de estos grupos, que pudieran ser consecuencia de la transesterificación que ocurre en el sistema.

Tabla 4.10 Grupos encontrados en el espectro infrarrojo de las distintas muestras seleccionadas.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación	Origen	Mezcla donde se encuentra la banda
3025	Vibraciones por estiramiento CH (=C-H)	Propia del aditivo	aditivo
2968	Vibraciones por estiramiento OH	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US)
2964	Vibraciones por estiramiento CH (C-CH ₃)	Propias del PC	PET70-PC30+0.3%A+CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+CaCO ₃ (US)
2959	Grupos O-CH ₃	Propia del PET	
2921	Vibraciones por estiramiento OH	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A+CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+CaCO ₃ (US)



1770	Grupo carbonilo del carbonato (>C=O)	Propia del PC	PC PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1715-1717	Grupo carbonilo (>C=O) de éster alifático-aromático	Propia del PET	PET PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1507	Enlaces C-C del anillo aromático.	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US)
1406	Enlaces CH ₂	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1342	Grupo CH ₃	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A (US)
1237, 1239	Enlaces C-O del éster (-COO-)	Propia del PET	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1191, 1194	Grupo >C(CH ₃) ₂	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1161	Vibración de ésteres C-O-C	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1091, 1093	Vibración de ésteres C-O-C	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
1013, 1015	Vibraciones en ésteres C-O-C (acetatos)	Propias del PET/PC	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)



872	Enlaces C-H	Propia del PET	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
832	Enlaces C-H de anillos aromáticos.	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)
829	Enlaces C-H de anillos aromáticos.	Propia del PC	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US)
724	Vibración de los grupos tereftálicos.	Del copolímero formado por la transesterificación.	PET70-PC30+0.3%A PET70-PC30+0.3%A (US) PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ PET70-PC30+0.3%A+ CaCO ₃ (US)

4.5 Reología

El análisis del comportamiento reológico de las mezclas, se realizó en un reómetro con una geometría de dos platos paralelos circulares de 25 mm de diámetro a una temperatura de 270°C, la distancia entre los platos fue de 0.75 mm.

En la Figura 4.7 se muestran los resultados de viscosidad contra la rapidez de corte del PET, PC, PET90-PC10 y PET90-PC10+0.5%A, en el que se aprecia que el PC, presenta mayor viscosidad que las muestras de PET90-PC10, PET90-PC10+0.5%A y PET. En ambas mezclas se presenta el fenómeno de adelgazamiento, es decir, la viscosidad disminuye drásticamente con la rapidez de corte. A rapidez de corte mayores a 10/s las mezclas serán difícilmente procesables en equipos de transformación convencionales. Este comportamiento es característico de los materiales pseudoplásticos.

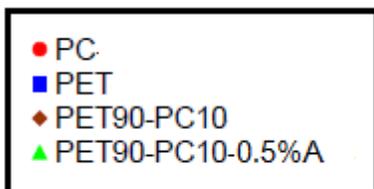
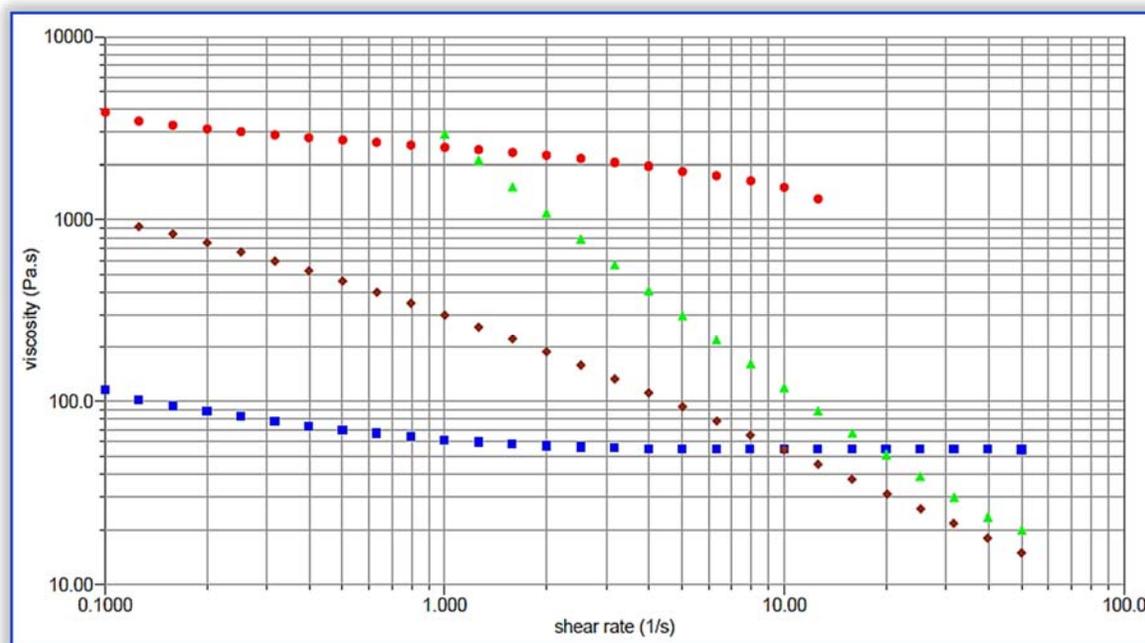


Figura 4.7 Reograma de viscosidad cortante vs la rapidez de corte del: PET, PC, PET90-PC10, PET90-PC10+0.5%A.

En la Figura 4.8 se muestran los resultados de viscosidad contra la rapidez de corte de las mezclas de la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Muestras a las que se les realizó pruebas de reología.

Muestra	Nombre
1	PET
2	PC
3	PET70-PC30
4	PET70-PC30+0.3%A
5	PET70-PC30+0.3%A (US)
6	PET70-PC30+0.3%A+40% CaCO ₃
7	PET70-PC30+0.3%A+40% CaCO ₃ (US)

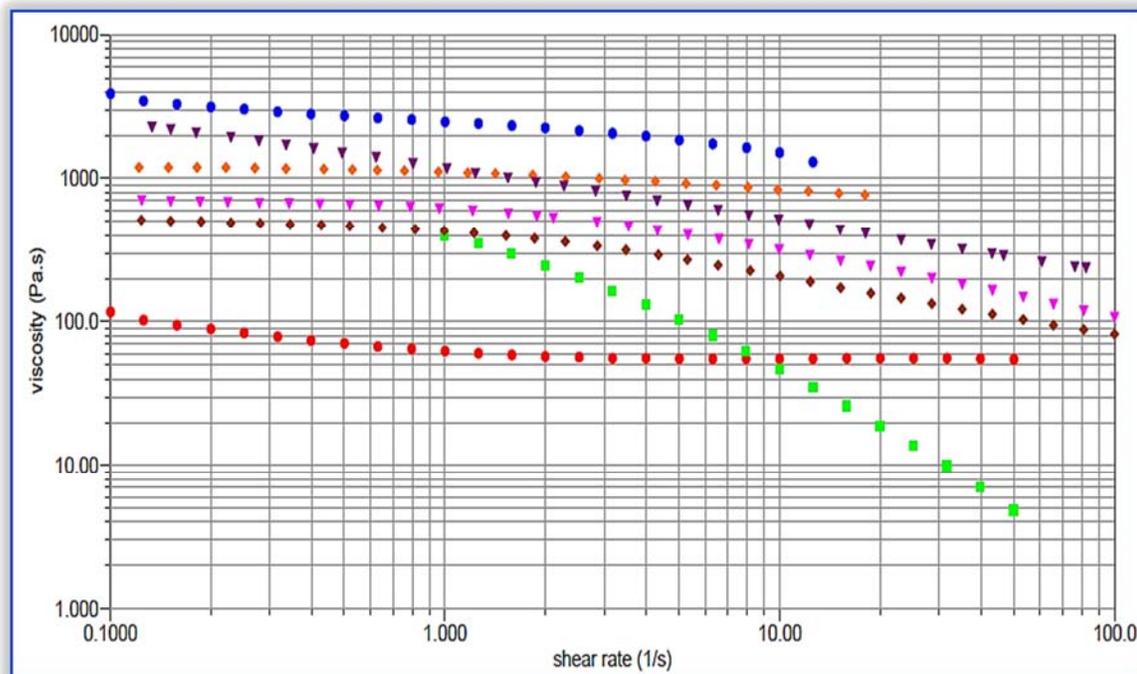


En este caso también se observa que el policarbonato puro es el que presenta mayor viscosidad y que todas las muestras tienen valores de viscosidad mayores a las del politereftalato de etileno solo.

Las muestras PET70-PC30+0.3%A y PET70-PC30+0.3%A+40%CaCO₃ tienen valores de viscosidad mayores del resto de las muestras. Lo anterior puede ser debido al efecto del extensor de cadenas y que tienen como consecuencia el aumento en la viscosidad.

A diferencia de las muestras de la Figura 4.7 estas muestras también tienden a disminuir la viscosidad con la rapidez de corte aunque de una manera más estable a excepción de la mezcla PET70-PC30 en la que la viscosidad disminuye de manera drástica con la rapidez de corte.

Las formulaciones procesadas por extrusión monohusillo asistido por ultrasonido muestran viscosidades menores a las mismas muestras procesadas por extrusión doble husillo, lo cual se puede explicar por el rompimiento de cadenas a causa del ultrasonido que provoca un menor peso molecular o mayor desenmarañamiento de cadenas y por lo tanto una menor viscosidad.



- PET
- PC
- ◆ PET70PC30-0,3A
- PET70-PC30
- ▼ PET70PC30-0,3A+ CaCO₃ (US)
- ◆ PET70PC30-0,3A (US)
- ▼ PET70PC30-0,3A + CaCO₃

Figura 4.8 Reograma de viscosidad cortante vs la rapidez de corte del: PET, PC, PET70-PC30+0.3%A, PET70-PC30, PET70-PC30+0.3%A+40%CaCO₃ (US), PET70-PC30+0.3%A (US), PET70-PC30+0.3%A+40% CaCO₃.

En la Figura 4.9 se muestra el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G'') del PET solo, PC solo y de la mezcla PET70-PC30+0.3%A, la cual presentó buenas propiedades y buen procesamiento.

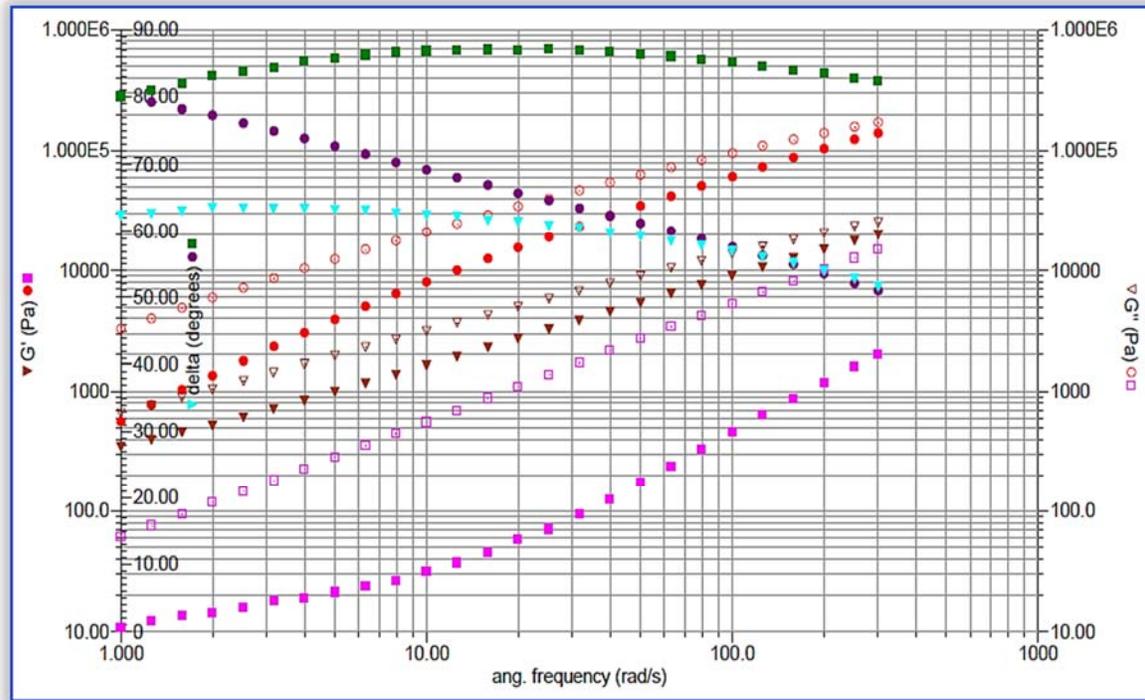
Se observa que ambos módulos son dependientes de la frecuencia angular a la que se someten. En los tres casos el módulo viscoso es superior al módulo elástico ($G'' > G'$) lo que indica que se comportan predominantemente como un fluido viscoso como consecuencia de la aportación de la energía necesaria para producir un aumento en la movilidad de las cadenas del polímero. Así también se observa que los módulos viscoelásticos de la mezcla PET70-PC30+0.3%A se encuentran entre los módulos del PET y PC esto como resultado de la interacción del aditivo con los dos polímeros, obteniendo una mayor estructuración.



En esta misma Figura en las curvas del módulo de almacenamiento (G') tanto del PET como del PC solos, se observa un cambio notable en las pendientes, es decir se presentan dos regiones. El valor de la frecuencia donde se lleva a cabo el paso de una región a otra se le conoce como zona de transición que se puede visualizar como el tiempo que necesita el polímero para reorganizar su estructura y alcanzar un nuevo estado de equilibrio tras haber sido perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo. En la zona de frecuencias bajas se produce una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y en la zona de frecuencias altas se alcanza un estado de comportamiento “gomoso” es decir el movimiento de las cadenas es muy limitado esto puede ser debido a los enmarañamientos.

En la Figura 4.9 también se muestra la tangente delta o tangente del ángulo de desfaseamiento ($\tan\delta$) resultado de pruebas de oscilación, la cual representa la relación entre la energía disipada y la energía almacenada, siendo esto un indicativo de la naturaleza elástica (respuesta inmediata a un esfuerzo donde δ es igual a 0°) o viscosa del material (respuesta retardada, comportamiento Newtoniano, donde δ es igual a 90°). En la gráfica se observa que el PET tiene una $\tan\delta$ mayor a la del PC y la mezcla, obteniendo un valor máximo de 86° lo que indica que es un fluido viscoelástico con una respuesta mayormente viscosa, mientras que el PC también presenta un comportamiento viscoelástico pero en este caso se nota que a mayor frecuencia angular el material tiende a comportarse mayormente elástico.

Así mismo la $\tan\delta$ es un parámetro que puede indicar los cambios en la naturaleza de las interacciones presentes entre los componentes de una mezcla, esto se observa en la muestra PET70-PC30+0.3 %A en donde la unión de los dos polímeros con el aditivo produce un descenso en la $\tan\delta$ y al mismo tiempo se mantiene constante en un intervalo de frecuencias, indicando la compatibilización, lo que se traduce en una mayor resistencia a los movimientos de las cadenas. Obteniendo en este caso también un comportamiento viscoelástico.



- ○ PC
- □ PET
- ▼ ▽ PET70PC30-0,3A

Figura 4.9 Curva de G' , G'' y $\tan \delta$ contra frecuencia angular para las muestras de PET, PC y PET70-PC30+0.3



CONCLUSIONES.

La hipótesis del trabajo se cumplió.

Las mejores condiciones de procesamiento en el extrusor doble husillo para las mezclas PET/PC con y sin un extensor de cadena y carga fueron: Zona de alimentación (T_1)= 240 °C, zona de compresión (T_2)= 250 °C, zona de dosificación (T_3)= 255 °C y dado (T_4)= 260 °C. Con una velocidad del motor de 30 RPM y una velocidad de alimentación a través del dosificador de 30 RPM.

Las mejores condiciones de procesamiento en el extrusor mono husillo para las mezclas PET/PC con y sin un extensor de cadena y carga fueron: Temperatura en la zona de alimentación = 260 °C, temperatura en la zona de compresión= 250 °C, temperatura en la zona de dosificación = 250 °C, boquilla = 240 °C, con una velocidad de inyección= 70 cm³/s.

La adición de un 0.3 % de aditivo extensor de cadena ofrece buenas propiedades tanto mecánicas, reológicas y de procesamiento.

Considerando las propiedades mecánicas, se aprecia un efecto positivo en la adición de PC y aditivo extensor de cadena a la muestra de PET aumentando prácticamente todas las propiedades respecto al PET solo.

Con respecto a las propiedades de las mezclas con CaCO₃ la propiedad que se corrige notoriamente es el módulo de Young ya que los valores se incrementaron en comparación con las formulaciones sin carga, valores más ampliamente notados en las muestras con composición de PET70-PC30

Respecto a las propiedades de impacto los resultados obtenidos muestran una alta dispersión, sin embargo, comparando los resultados de la etapa 1 y 2 con las muestras que contienen CaCO₃, estas últimas tienen valores menores.

En general considerando tanto las mejoras en las propiedades mecánicas y en su procesamiento las mejores formulaciones fueron las mezclas PET70-PC30+0.3% A con y sin ultrasonido y la mezcla con esta misma composición más un 40% de relleno de CaCO₃ con ultrasonido.

De acuerdo al estudio reológico en las formulaciones PET90-PC10 la viscosidad disminuye con la rapidez de corte por lo que a rapidezces de corte grandes las mezclas serán difícilmente procesables en equipos de transformación convencionales, a diferencia de las muestras de PET70-PC30-0.3 % A, en las que no se nota este comportamiento ya que son más estables a rapidezces de corte elevados.



De las pruebas térmicas se puede decir que las materias primas empleadas para el estudio son estables a las temperaturas de trabajo. Así mismo, mediante las pruebas de DSC se encontró que en la formulación PET70-PC30+0.3 % A+40 % CaCO₃ los dos polímeros son solubles entre sí, es decir que al mezclarlos en fundido, se obtiene una sola fase y por lo tanto una sola temperatura de transición vítrea, lo que demuestra que es una mezcla miscible.

Así mismo se puede concluir que ocurre una reacción de transesterificación entre los dos polímeros debido a un aumento en la temperatura de transición vítrea de las mezclas con respecto a la del PET, lo que corresponde al intercambio del grupo éster.

De las pruebas de índice de fluidez se concluye que la muestra de PET70-PC30+0.3% A presenta mayor resistencia al flujo lo que es equivalente a una viscosidad superior y un aparente aumento en la masa molecular, resultado de la interacción química de las cadenas de los dos polímeros. Así mismo en las mezclas a las que se les agregó CaCO₃ el índice de fluidez incrementó su valor más del 40 %, con respecto a la muestra anterior, propiedad que puede ser aprovechada para producir artículos de geometría compleja por el proceso de inyección puesto que llenaría mejor los moldes.

De acuerdo con la evidencia obtenida a través de las pruebas de espectroscopia infrarrojo se puede concluir que la presencia del aditivo extensor de cadena promueve más reacciones de enlace entre el PC y el PET

El uso de ultrasonido se vio reflejado en las propiedades principalmente mecánicas en las que hubo un incremento en el módulo de Young, con lo cual se puede concluir que el uso de ultrasonido si afecta la estructura de los polímeros, ya que estos pueden sufrir rupturas de cadenas, también en los casos en los que se empleó CaCO₃ influyó a una mejora en la dispersión de las partículas.

Al utilizar materiales reciclados se buscaba el mejoramiento de las propiedades revirtiendo los efectos que causa la degradación. En este trabajo se obtuvieron excelentes resultados ya que al agregar el aditivo extensor de cadena a las mezclas de PET/PC las propiedades cambiaron, esto se observó en el aumento de la viscosidad y el mejoramiento de las propiedades mecánicas.

Al agregar un elemento de carga o relleno hará que las formulaciones sean más baratas, sin afectar el procesamiento en equipos de transformación de plásticos convencionales, lo que resultará en un proceso rentable y amigable con el medio ambiente.



BIBLIOGRAFÍA.

1. Robert, J. Young and Peter A. Lovell. "Introduction to Polymers", Third Edition. Ed. Taylor & Francis Group. New York. 2011
2. Seymour, B. Raimond. "Introducción a la química de los polímeros", 2a. reimpresión. Ed. Reverté. España. 2002. Págs. 710.
3. Richardson, T. "Industrial plastics: theory and application". Ed. South-Western Publishing Co. USA. 1983
4. Martínez, V. A. "Materiales avanzados", Instituto de investigaciones en materiales UNAM, México, 1(1), agosto, 2003.
5. Calvo, G. F. and Joaquín Isac. "Introducción a la química de los polímeros biodegradables". Real Sociedad Española de Química 109(1), 2013, 38-44
6. Muralisrinivasan, N. S. "Plastics Additives and Testing". Ed. Wiley. United States of America. 2013. Págs. 240.
7. Kobayashi, S., K. Müllen (Eds.). "Encyclopedia of polymeric nanomaterials". Ed. Peptide library. 2015, págs.1509-1516.
8. Askeland R. Donald, "Ciencia e ingeniería de los materiales", ed. 3a. Ed. Internacional Thomson Editores. México, 1998. Págs. 552.
9. Sandler, R. S., et. al., "Polymer synthesis and characterization", Ed. Academic Press. United States of America, 1998.
10. Morton-Jones, H. D. "Polymer processing". Ed. Chapman and Hall. London. 1989, Págs. 260.
11. Driver, W. E., "Química y tecnología de los plásticos". Ed. Compañía editorial continental. México. 1982, págs.306.
12. Groover, M.P., "Fundamentos de manufactura moderna". 3a edición. Ed. Mc Graw Hill. México. 2007, Págs. 1038.
13. Colmenares V. Rubén, Tesis de licenciatura "Estudio reológico de láminas de poliácido láctico modificadas a través del proceso de extrusión reactiva con calandrado simultáneo", Universidad Central de Venezuela, (2015), págs. 123.
14. Winding, C. C and Gordon H., "Polymeric materials". Ed. Mc Graw Hill. New York. 1961, págs. 406.
15. Gerald, D. Andrews. "Emerging technologies in plastics recycling". Ed. American Chemical Society. Washington. 1992, págs. 322.
16. Sepulcre Guilabert Jose, Tesis doctoral "Adición de carbonatos de calcio naturales micronizados y ultramicronizados a adhesivos termofusibles en base EVA", Universidad de Alicante, (2000), págs. 311.
17. Macias L., "Lecturer in plastics technology". Ed. Universidad de Aston en Birmingham. 1974



18. Stepek, J. and H. Daoust. "Additives for plastics". Ed. Springer-Verlag. United States American, (1983). Págs. 243.
19. Sebastian Teir, Sanni Eloneva, Carl-Johan Fogelhol, Ron Zevenhoven, "Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production", *Energy* 32(2007) 528-539.
20. Irvin I., "Handbook of plastic materials and technology". Ed. Wiley-Interscience, USA (1990). Págs. 693-695.
21. Harper, C. A., *Handbook of plastics and Elastomers*. Copyright 1975. Mc Graw-Hill.
22. Reyes Carcaño Josué Ricardo. Tesis de licenciatura, "Estudio de factibilidad para la instalación de una planta recicladora de envases de PET", Instituto Politécnico Nacional.(2009), Págs. 104
23. Yves-Marie Corre, Jannick Duchet, Joel Reignier, Abderrahim Maazouz. "Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains", *Rheol Acta* 50(2011) 613-629.
24. Unidad de negocio Químico-Plástico. "Polímeros PET". Grupo SEDA
25. Cornement Frédéric, Tesis de licenciatura, "Comportamiento térmico y mecánico de mezclas de PC/PET con altos contenidos de PC", Escuela técnica superior de ingeniería industrial de Barcelona. (2006), págs. 89.
26. Espinosa Guzmán Oscar Gabriel, tesis de licenciatura "Estudio del efecto de un extendedor de cadena sobre las propiedades de nanocompuestos de politereftalato de etileno", Universidad Nacional Autónoma de México, (2008), págs. 98
27. Ramos de Valle Luis Francisco, "Extrusión de plásticos, principios básicos", ed. 3ª reimpresión. Ed. Limusa, S.A. de C.V., México, D.F., 2002.
28. Bosfield Glenn, "Effect of chain extension on rheology and tensile properties of PHB and PHB-PLA blends", Universidad de Montreal. (2014), págs. 93.
29. Villegas Villegas Eva, Tesis de licenciatura "Funcionalización en mezclas de polipropileno-polietilentereftalato de desecho para el mejoramiento de sus propiedades", Universidad Nacional Autónoma de México, (2013), págs. 79
30. A. Firas, P. Dumitru, "Recycling of PET", *European polymer journal*, 41(2005) 1453-1477.
31. Racha Al-Itry, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz. "Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy". *Polymer Degradation and Stability* 97(2012) 1898-1914.
32. Otera Junzo and Joji Nishikido, "Esterification, methods, reactions, and applications", ed. 2ª. Ed. Wiley-VCH. Alemania, 2002.



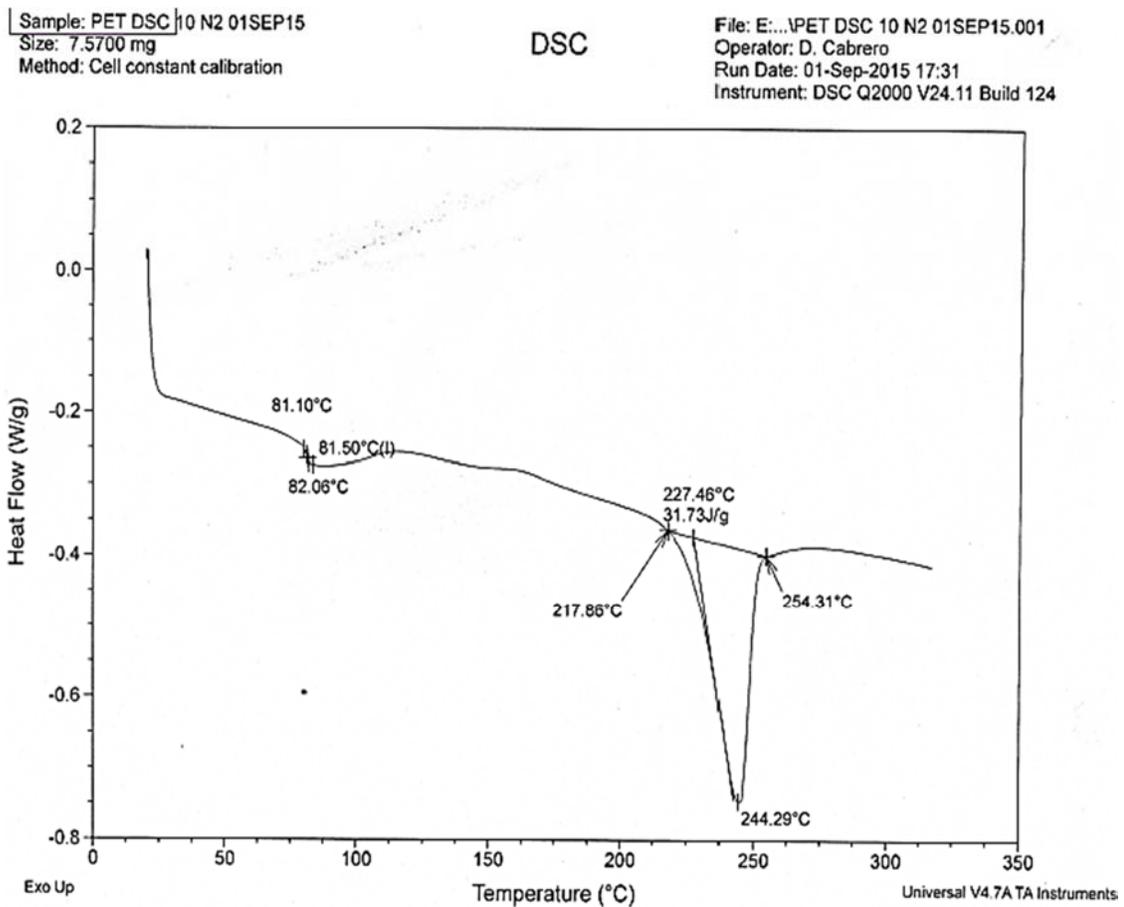
33. Pérez Chávez Ricardo, Tesis licenciatura “Estudio del efecto de ultrasonido en nanocompuestos de polietilen tereftalato-polinaftalato de etileno y arcillas”, Universidad Nacional Autónoma de México, (2013), págs.78
34. Tomás Lozano Ramírez, et. al., “Mecanismos de dispersión de partículas reforzantes para PP en un extrusor de doble-husillo”, Facultad de ingeniería, Universidad Autónoma de Tamaulipas, 9(2006), 38-43
35. A. Al-Jabareen, S. Illescas, M. Sánchez-Soto y O. O. Santana, “Trabajo esencial de fractura de láminas de policarbonato modificado mediante extrusion reactiva con PET”, Anales de Mecánica de la fractura, 1(2008) 275-280.
36. B. Swoboda, S. Buonomo, E. Leroy, J. M. López Cuesta, “Reaction to fire of recycled poly(ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends”, Polymer Degradation and Stability 92(2007) 2247-2256.
37. E.V. Antonakou, D. S. Achilias, “Recent Advances in Polycarbonate Recycling: A review of Degradation Methods and Their Mechanisms”, Waste Biomas Valor, 4(2013) 9-21.
38. Crawford, R. J. (1998). “Plastics Engineering”, Ed. Butterworth and Heinemann, Oxford.
39. S. Pesetskii, O. Filimonov, V. Koval, V. Golubovich, “Structural features and relaxation properties of PET/PC blends containing impact strength modifier and chain extender”, eXPRESS Polymer Letters, 3(2010) 606-614.
40. Simonds, R. H. y James M. C., “Plásticos, formulación y moldeo”, ed. 2ª. Ed. Compañía editorial continental, S. A., México, D.F., 1964.
41. Neri del Castillo Lizbeth, Tesis de licenciatura “Estudio del efecto de fibras de politereftalato de etileno (PET) reciclado como agentes de refuerzo en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE)”, Universidad Nacional Autónoma de México, (2013), págs. 81
42. Ponce Sánchez Aurora Criseyda. Tesis de licenciatura “Formulación y caracterización mecánica, eléctrica, térmica y microscópica de un nanocompuesto a base de polipropileno” Universidad Nacional Autónoma de México, (2015), págs. 96.
43. M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter. “Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics”. Energy 31(2006) 3227-3234.
44. Seymour, R. B., et al., “Structure-property relationships in polymers”. Ed. Plenum Press. New York. 1984, págs. 232.
45. Durán V., Jorge A.; Morales G., Mónica Andrea; Yusti L., Roland, “Formulación para la obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca”. Redalyc 3(2005) 127-133.



ANEXOS

ANEXO 1.

TERMOGRAMAS DE PRUEBAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).



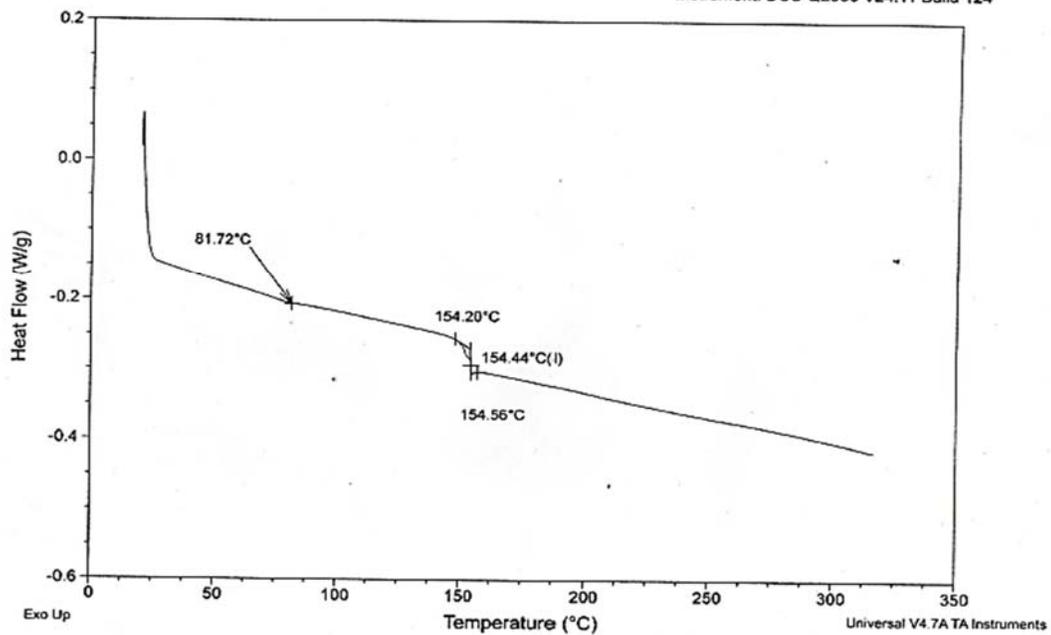
DSC correspondiente al PET puro.



Sample: PC DSC 10 N2 01SEP15
 Size: 5.7200 mg
 Method: Cell constant calibration

DSC

File: E:\...PC DSC 10 N2 01SEP15.001
 Operator: D. Cabrero
 Run Date: 01-Sep-2015 18:09
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

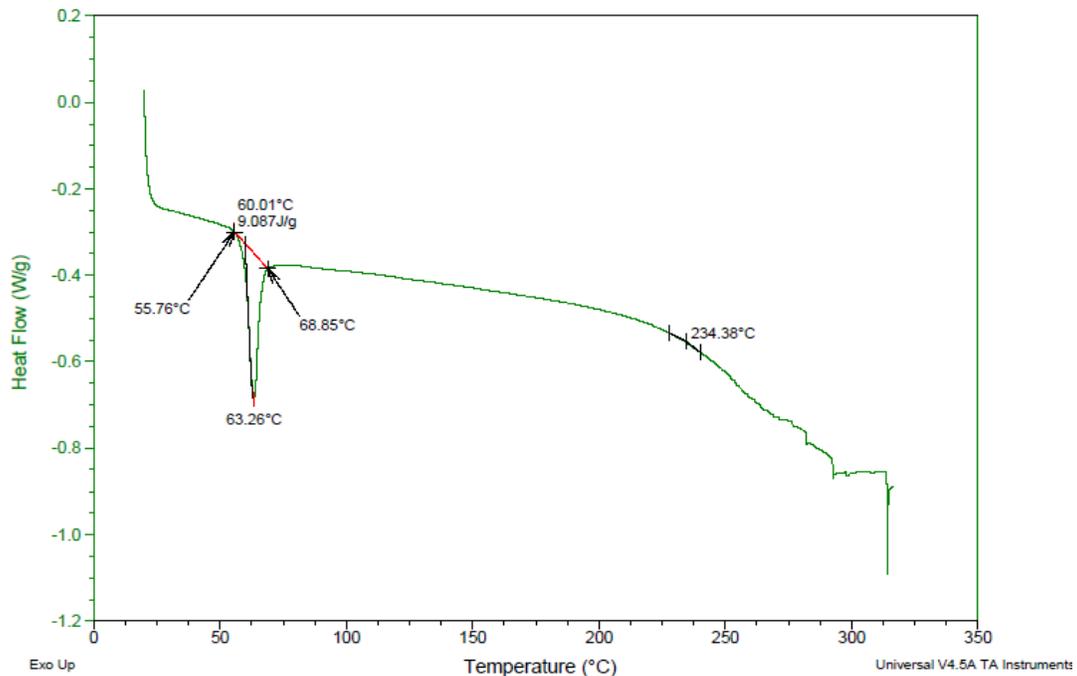


DSC correspondiente al Policarbonato puro.

Sample: ADITIVO DSC 10 N2 20ENE16
 Size: 7.1000 mg
 Method: Cell constant calibration

DSC

File: C:\...ADITIVO DSC 10 N2 20ENE16.001
 Operator: D. Cabrero
 Run Date: 20-Jan-2016 16:41
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



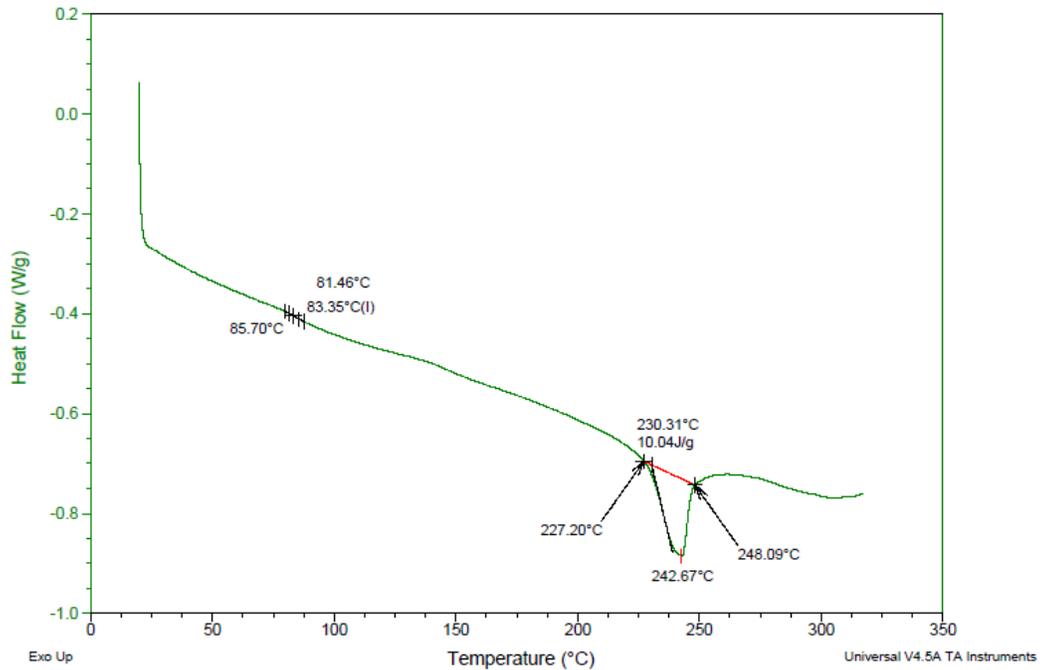
DSC correspondiente al aditivo Joncryl ADR 4368



Sample: PETPCA DSC 10 N2 20ENE16
 Size: 2.5100 mg
 Method: Cell constant calibration
 Comment: PET 70 + PC30 + 0.3% A

DSC

File: C:\...PETPCA DSC 10 N2 20ENE16.001
 Operator: D. Cabrero
 Run Date: 20-Jan-2016 16:02
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

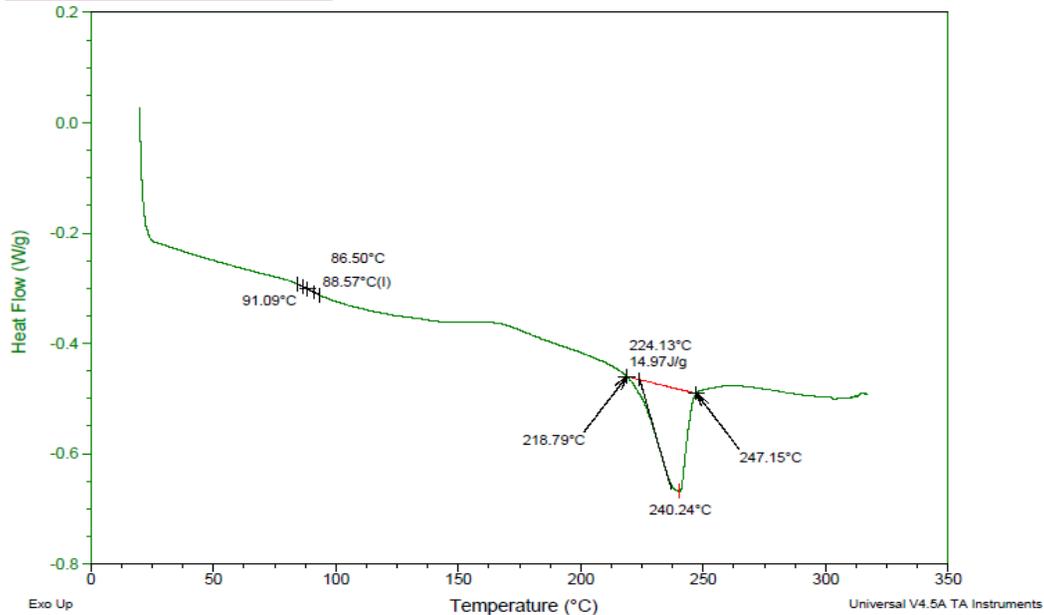


DSC correspondiente a la mezcla PET70-PC30+0.3%A

Sample: PETPCAUS DSC 10 N2 20ENE16
 Size: 5.1200 mg
 Method: Cell constant calibration
 Comment: PET 70 + PC30 + 0.3% A (US)

DSC

File: C:\...PETPCAUS DSC 10 N2 20ENE16.001
 Operator: D. Cabrero
 Run Date: 20-Jan-2016 14:46
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



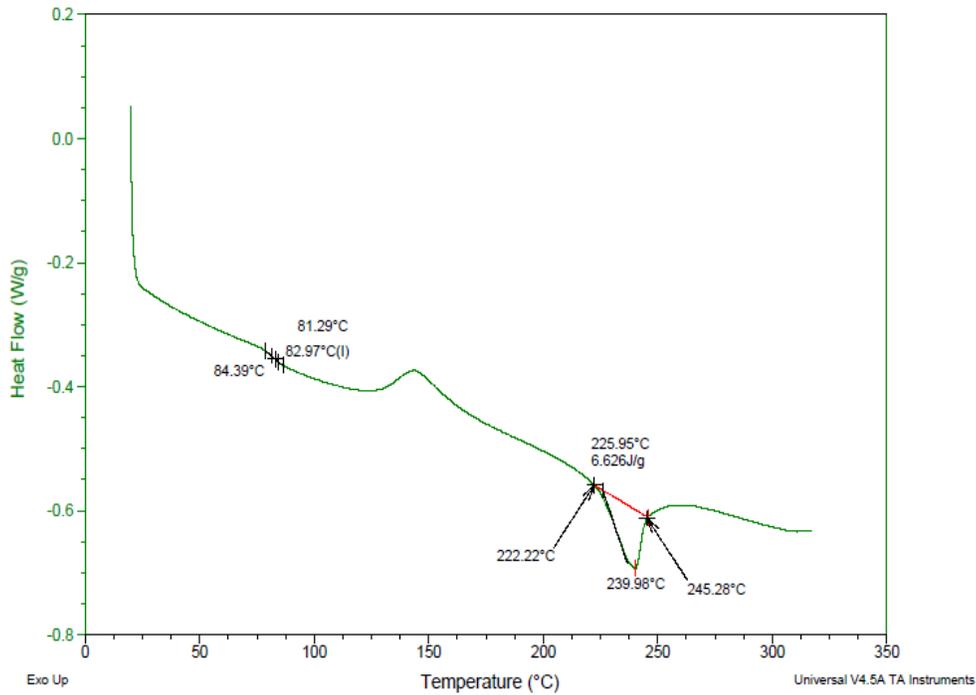
DSC correspondiente a la mezcla PET70-PC30+0.3%A (US)



Sample: PETPCAMC DSC 10 N2 20ENE16
 Size: 3.2200 mg
 Method: Cell constant calibration
 Comment: PET 70 + PC30 + 0.3% A + MC

DSC

File: C:\...PETPCAMC DSC 10 N2 20ENE16.001
 Operator: D. Cabrero
 Run Date: 20-Jan-2016 15:24
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

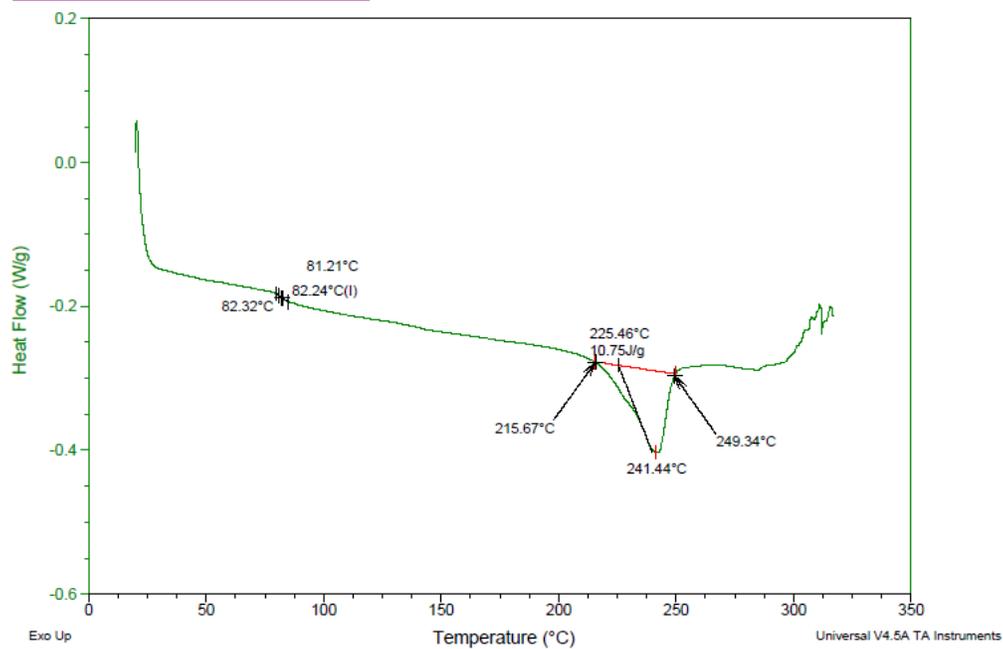


DSC correspondiente a la mezcla PET70-PC30+0.3%A + 40% CaCO₃

Sample: PETPCAMCUS DSC 10 N2 20ENE16
 Size: 13.7800 mg
 Method: Cell constant calibration
 Comment: PET 70 + PC30 + 0.3% A + MC (US)

DSC

File: C:\...PETPCAMCUS DSC 10 N2 20ENE16.001
 Operator: D. Cabrero
 Run Date: 20-Jan-2016 14:08
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



DSC correspondiente a la mezcla PET70-PC30+0.3%A + 40% CaCO₃ (US)



ANEXO 2.

RESULTADOS DEL ESPECTRO INFRARROJO.

