



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA-MATERIALES

OBTENCIÓN DE POLITEREFTALATO DE ETILENO DE ALTO IMPACTO Y SU
CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. ISIS CASTRO CABRERA

TUTORES:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. SÁNCHEZ SOLÍS ANTONIO
Secretario: M. en C. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS
Vocal: DR. CRUZ GÓMEZ MODESTO JAVIER
1^{er.} Suplente: M. C. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO
2^{do.} Suplente: DR. MANERO BRITO OCTAVIO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, Laboratorio de procesamiento de Polímeros, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México.

TUTOR DE TESIS:

I.Q. ISIS CASTRO CABRERA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Octavio Manero Brito y al Dr. Antonio Sánchez Solís, por su invaluable apoyo y asesoría a lo largo de estos dos años.

Al Dr. Omar Novelo Peralta y Fis. Josué Romero Ibarra por su apoyo en el manejo del microscopio electrónico de barrido.

Al M. en C. e I. Eliezer Hernández Mecinas por su apoyo durante la realización de las pruebas mecánicas.

A la M. en C. e I. Angélica Cruz y al Dr. Emilio Bucio por su invaluable ayuda en la caracterización por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier.

A la I.Q. Eriseth Reyes Morales por su ayuda en la realización de las pruebas de caracterización térmicas.

Al M. en C. e I. Leonardo Moreno Morales por su ayuda en la realización de la caracterización reológica.

Al jurado por la revisión de este trabajo, sus críticas y sugerencias.

A mis queridos compañeros de laboratorio Leo, Rubén, Ricardo, Liz, Vianey, Jazmín y Diana, sin su apoyo

Al proyecto de PAPIIT “Técnicas reométricas para la determinación de colesterol y triglicéridos de la sangre en diferentes mezclas biológicas” IN118414/27

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de este proyecto. Número de becario 338418, apoyo número 394982.

Al Instituto de Investigaciones en Materias, a la Facultad de Química y a la coordinación de estudios de posgrado por brindarme la oportunidad y los medios para la culminación de este proyecto y mi superación profesional.

Y a mi querida Universidad Nacional Autónoma de México de quien he sido alumna desde hace diez años y me permitió desarrollarme física, socia, moral y académicamente.

A mi familia, por su inmenso amor, cariño y comprensión.

Abstract

Improvement in the mechanical behavior of a blend made of polyethylene terephthalate (PET) and polyisoprene (PIP) with glycidyl methacrylate (GMA) grafted, is analyzed in detail in this work. PET is an important engineering thermoplastic because its performances such as good thermal and chemical resistances. Nonetheless, the notched impact strength is very low, therefore several strategies to improve this property have been explored, and the most important is the incorporation of an elastomeric material or rubber. When a rubber is added, are four the factors that can be modified to improve the notched impact strength of PET, there are: 1) rubber compatibility with PET, 2) amount of rubber added to the blend, 3) rubber particle size and 4) interparticular distance, the points 3 and 4 are attributable to process speed. Another strategy to improve the notched impact resistance is the treatment assisted by ultrasound which has showed to improve the dispersion of solids in a polymeric matrix so that mechanical properties of a polymeric blends increase.

In the present work the four variables linked to rubber employment were explored by twin screw extrusion, followed by single screw extrusion assisted by ultrasound. SEM, TGA, FTIR, mechanical and rheological test evaluate the notched impact resistance, thermal degradation, morphology, size and dispersion of particles. The use of a new elastomeric material with dry PET mixed by twin screw extrusion process showed an improvement in the notched impact strength of PET under low processing speed while the mixing under ultrasonic treatment and single screw extrusion displayed a behavior completely different.

Resumen

La mejora en el comportamiento mecánico de una mezcla hecha de tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés) y poli (isopreno) (PIP por sus siglas en inglés) con metacrilato de glicidilo (GMA por sus siglas en inglés) injertado, se analiza en detalle en este trabajo. El PET es un importante termoplástico de ingeniería debido a su buen desempeño tanto térmico como resistencia química. Sin embargo la resistencia al impacto es muy baja, por lo que varias estrategias para mejorar esta propiedad han sido exploradas, la más importante es la incorporación de un material elastomérico o hule. Cuando un hule es añadido, son cuatro los factores que pueden ser modificados para mejorar la resistencia al impacto del PET, estos son: 1) la compatibilidad del hule con el PET, 2) la cantidad de hule añadida a la mezcla, 3) el tamaño de la partícula de hule y 4) la distancia interparticular, los puntos 3 y 4 son atribuidos a la velocidad de procesamiento. Otra estrategia para mejorar la resistencia al impacto es el tratamiento asistido por ultrasonido el cual ha mostrado mejorar la dispersión de sólidos en una matriz polimérica de manera que las propiedades mecánicas de una mezcla polimérica aumentan.

En el presente trabajo las cuatro variables relacionadas al empleo del hule fueron explorados bajo extrusión con doble husillo, seguidas por extrusión con monohusillo asistida por cabezal ultrasónico. Evaluaciones de SEM, TGA, FTIR, pruebas mecánicas y reológicas fueron empleadas para evaluar la resistencia al impacto, la degradación térmica, morfología, tamaño y dispersión de las partículas. El uso de un nuevo material elastomérico mezclado con PET seco por extrusión doble husillo mostró una mejora en la resistencia al impacto del PET a baja velocidad de procesamiento, mientras que las mezclas bajo tratamiento con cabezal ultrasónico y extrusor monohusillo manifestaron un comportamiento completamente diferente.

Contenido

| | |
|---|----|
| Contenido..... | 7 |
| Acrónimos..... | 9 |
| 1. Introducción..... | 10 |
| 1.1 Hipótesis..... | 11 |
| 1.2 Objetivos..... | 11 |
| 1.2.1 Objetivo general..... | 11 |
| 1.2.2 Objetivos particulares..... | 11 |
| 2. Antecedentes..... | 12 |
| 2.1 Polímero..... | 14 |
| 2.2 Elastómero..... | 14 |
| 2.2.1 Polímeros semi-cristalinos y amorfos..... | 14 |
| 2.2.2 Polímeros ramificados..... | 15 |
| 2.2.3 Polímeros cristalinos y amorfos..... | 15 |
| 2.3 Mezclas poliméricas..... | 16 |
| 2.3.1 Compatibilización de mezclas poliméricas..... | 16 |
| 2.3.2. Mezclas poliméricas de interés comercial..... | 17 |
| 2.4 Politereftalato de etileno (PET)..... | 17 |
| 2.5 Extrusión..... | 18 |
| 2.5.1 Extrusor monohusillo..... | 19 |
| 2.5.2 Extrusor doble husillo..... | 19 |
| 2.5.3 Extrusión reactiva..... | 20 |
| 2.6 Moldeo por inyección..... | 20 |
| 2.7 Ultrasonido..... | 21 |
| 2.8 Caracterización de los polímeros..... | 22 |
| 2.8.1 Pruebas mecánicas..... | 22 |
| 2.8.1.1 Ensayo de tensión (ASTM D638)..... | 22 |
| 2.8.1.2 Resistencia al impacto, prueba Izod ranurada (ASTM D256)..... | 24 |
| 2.8.2 Análisis térmico..... | 24 |
| 2.8.2.1 Termogravimetría (TGA)..... | 25 |
| 2.8.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 25 |
| 2.8.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, NOM-17025)..... | 25 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.8.4 | Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)..... | 26 |
| 2.8.5 | Reología..... | 26 |
| 2.8.6 | Distribución y promedio del diámetro de partícula | 26 |
| 3. | Desarrollo experimental..... | 28 |
| 3.1 | Materiales | 28 |
| 3.2 | Equipo | 30 |
| 3.3 | Procedimiento experimental | 31 |
| 3.4 | Condiciones de procesamiento..... | 33 |
| 3.5 | Listado de experimentos | 34 |
| 4. | Resultados y discusión..... | 36 |
| 4.1 | Resultados de los hules experimentales del CIQA..... | 36 |
| 4.1.1 | Resultados para la selección del mejor hule..... | 36 |
| 4.1.2 | Resultados en la variación de la concentración con el extrusor doble husillo.... | 40 |
| 4.1.3 | Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento con el extrusor doble husillo..... | 46 |
| 4.1.4 | Resultados empleando el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico | 50 |
| 4.1.5 | Resultados del procesamiento con ambos extrusores..... | 52 |
| 4.2 | Resultados de los hules comerciales..... | 55 |
| 4.2.1 | Resultados de la variación de la concentración con el extrusor doble husillo. 55 | |
| 4.2.2 | Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento con el extrusor doble husillo..... | 61 |
| 4.2.3 | Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento con el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico | 66 |
| 4.2.4 | Resultados del procesamiento con ambos extrusores..... | 73 |
| 4.3 | Análisis térmico de las diferentes mezclas..... | 77 |
| 4.4 | Pruebas reológicas..... | 79 |
| 5. | Conclusiones..... | 81 |
| 6. | Anexos | 83 |
| 6.1 | Anexo 1 | 83 |
| 6.2 | Anexo 2 | 85 |
| 7. | Bibliografía..... | 86 |

Acrónimos

| | |
|----------------|--|
| AA | Acrilamida |
| ABS | Terpolímero de acrilonitrilo butadieno estireno |
| ASTM | Sociedad Americana de Pruebas y Materiales |
| BPO | Peróxido de benzoilo |
| CDSPA | Ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanoico |
| D _L | Promedio del diámetro basado en la longitud |
| D _v | Promedio del diámetro basado en el volumen |
| DTA | Análisis Térmico Diferencial |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| EPR | Caucho etileno-propileno |
| FTIR | Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier |
| GMA | Metacrilato de Glicidilo |
| HDPE | Poli (etileno) de alta densidad |
| HIPS | Poli (estireno) de alto impacto |
| HO-TEMPO | 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-oxil |
| KHz | Kilohertz |
| MA | Anhídrido maléico |
| MPa | Mega pascales |
| MMA | Ácido metacrílico |
| PBT | Politereftalato de butadieno |
| PC | Policarbonato |
| PCTG | Poli (ciclohexilenodimetileno) glicol tereftalato |
| PE | Poli (etileno) |
| PET | Politereftalato de etileno |
| PIP | Poli (isopreno) |
| phr | Partes por cien de hule en peso |
| PMMA | Polimetilmetacrilato |
| PPO | Óxido de para poli(fenilo) |
| RAFT | Polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible |
| RI | Resistencia al impacto |
| RPM | Revoluciones por minuto |
| TIPNO | 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexan-3-nitróxido |
| TEMPO | 2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-oxil |
| TBP | Peróxido de terbutilo |
| SEM | Microscopía Electrónica de Barrido |
| TMPTA | Triacrilato de trimetilolpropano |
| TGA | Análisis Termo Gravimétrico |
| V | Voltz |

1. Introducción

En las últimas décadas las mezclas poliméricas han llamado la atención de numerosas investigaciones debido a las múltiples aplicaciones que se les han dado a nivel industrial y a las ventajas económicas en la manufactura de un material el cual cumpla con las especificaciones demandadas por el mercado al menor costo posible.^[1, 2]

Cuando se mezclan dos polímeros inmiscibles en la mayoría de los casos se genera un producto heterogéneo cuya morfología dependerá de las tensiones interfaciales. Una alta tensión interfacial genera una falta de estabilidad en la interfaz y por lo consiguiente presentará una separación brusca de las fases durante el procesamiento de la mezcla. Por otra parte, una mala adhesión conduce a un comportamiento mecánico frágil de la mezcla, con lo que el desempeño de esta es menor que el de los polímeros iniciales.^[3]

La necesidad de combinar las propiedades de polímeros inmiscibles ha llevado a generar numerosas investigaciones para lograr que estas mezclas puedan presentar el funcionamiento deseado. Este cometido se ha logrado gracias a la compatibilización ^[4].

El PET es uno de los polímeros producidos a mayor escala a nivel mundial debido a su relativo bajo costo de producción y la combinación de sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo la resistencia del PET es muy baja y esa propiedad no es deseada en los polímeros termoplásticos. Este hecho ha demandado la necesidad de buscar estrategias para incrementar la resistencia de este poliéster. Una de estas estrategias ha sido el mezclado del mencionado poliéster con alguna fase elastomérica, ya que esta ha revelado proporcionar una mayor resistencia mecánica, tal es el caso del HIPS.

Las mezclas con PET no han resultado sencillas ya que para obtener una mezcla de éste con una fase elastomérica es necesario el empleo de compatibilizantes, ya sea el empleo de un tercer copolímero que funja como si se tratase de un surfactante o bien la injercción de grupos reactivos en el elastómero.

Investigaciones previas han manifiesto una compatibilización favorable del PET con injertos de grupos reactivos, tales como el SEBS con injertos de MA ^[5], o bien el caso del HDPE ^[6] o el EPR ^[7] con injertos de GMA.

Otro factor que es de gran importancia para aumentar la resistencia mecánica de una mezcla polimérica es la condición en que ésta se procesa, ya sea el tipo de extrusora, los husillos empleados, la longitud del cañón, la rapidez de procesamiento entre otras como lo puede ser el acoplamiento de un cabezal ultrasónico el cual ha mostrado mejorar la dispersión de una mezcla.

1.1 Hipótesis

Si la incorporación de elastómeros funcionalizados con grupos funcionales reactivos como el MA, AA, MMA, GMA, entre otros, ha manifestado aumentar la resistencia al impacto del PET debido a la afinidad química entre dichas especies, la adición de un novedoso PIP con injertos de GMA al citado poliéster exhibirá un aumento de la propiedad de impacto ya que puede haber una reacción química entre ambas especies puesto que la temperatura de procesamiento es superior a los 200 °C. Una reacción química invariablemente aumentará la afinidad entre el PIP, quien tiene una alta capacidad para almacenar y disipar la energía proveniente de un impacto, con el PET, cuya resistencia al impacto es baja.

Es bien sabido que la rapidez de procesamiento tiene una importancia trascendental en la microestructura de una mezcla. Si la mezcla entre PIP con injertos de GMA y PET es tratada a altas rapidezces de procesamiento, la dispersión de estas es mayor, puesto que el radio de partícula será menor y la distancia interparticular también. Esto mejora la capacidad de dicha mezcla para recibir y almacenar la energía proveniente de un impacto.

Por otra parte, trabajos anteriores han mostrado que la aplicación de ultrasonido durante el proceso de extrusión mejora la dispersión de una fase sólida dentro de una matriz polimérica. La mezcla del PIP con injertos de GMA y PET bajo tratamiento ultrasónico durante su mezclado por extrusión proporcionará una mezcla con una distribución más homogénea y por ende con propiedades mecánicas superiores a la de sus componentes individuales.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Obtener un politereftalato de etileno de alto -impacto a partir una mezcla de PET y polímeros de isopreno con injertos de metacrilato de glicidilo.

1.2.2 Objetivos particulares

- Medir de las propiedades mecánicas de las mezclas de PET y PIP con injertos de GMA.
- Observar el cambio de las propiedades mecánicas y morfológicas al variar la concentración del PIP con injertos de GMA.
- Observar el cambio en las propiedades mecánicas y morfológicas al variar la velocidad de procesamiento.
- Caracterización térmica de las mezclas poliméricas sintetizadas.

2. Antecedentes

En las últimas décadas la industria de los plásticos se ha posicionado como una de las más importantes debido a la creciente sustitución de materiales metálicos por poliméricos y a la alta demanda de productos que forman parte de numerosos bienes dentro de nuestra vida cotidiana como en áreas de electrónica, óptica, medicina, entre otras.

Otro hecho que ha repercutido en su posicionamiento industrial es la factibilidad de obtener un material polimérico a partir de dos o más polímeros diferentes con propiedades distintas a las de sus componentes individuales sin la necesidad de sintetizar un polímero nuevo, o bien combinar las propiedades de dos polímeros diferentes para obtener un desempeño en específico deseado. A este proceso se le denomina mezcla polimérica y pueden resultar miscibles o inmiscibles, estas últimas llegan a presentar propiedades físicas inferiores a las de sus componentes individuales. Cabe señalar que esto no ocurre en todos los casos ya que existen sistemas de gran interés científico ampliamente documentados como el XENYOY^(TM), desarrollado por General Electric, el cual es una mezcla de un poliéster semicristalino (PET o PBT) y policarbonato (PC). Esta mezcla ofrece buena resistencia química, gran resistencia a impactos y dureza incluso a bajas temperaturas. Otro ejemplo muy conocido es el NORYL®, mezcla también desarrollada por General Electric a partir del poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO por sus siglas en inglés) con HIPS (poli estireno de alto impacto por sus siglas en inglés) el cual ofrece buena termorresistencia, buenas propiedades eléctricas entre otras. [2]

Para poder satisfacer la creciente demanda se han desarrollado nuevas tecnologías ya sea a través de novedosas rutas de polimerización y/o copolimerización, diferentes estrategias para el mezclado de los polímeros [1] y mecanismos de compatibilización [8].

Dentro de la compatibilización existen diversos casos, como puede ser la adición de un tercer polímero que participe como surfactante entre ambas fases, o bien uno de los polímeros reactantes, generalmente las poliolefinas, posea injertos de grupos funcionales reactivos. [9,10]

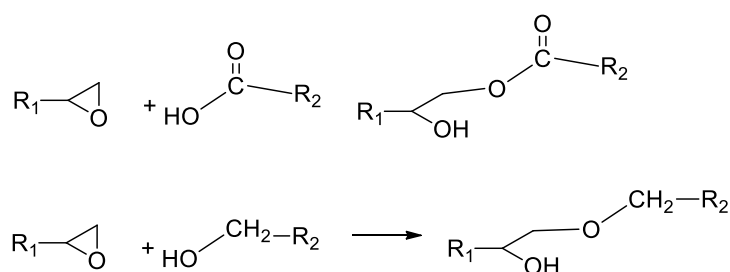


Figura 1. Esquema de reacción general entre un éter aromático y un ácido carboxílico y un alcohol primario.

Una de las propiedades que se ha buscado aumentar en las últimas décadas ha sido el de la resistencia al impacto [2]. Se sabe que los metales poseen una excelente resistencia al impacto, pero su proceso de manufactura resulta tardado y muy costoso, además de que son materiales extremadamente pesados en comparación con los poliméricos [36]. Es por ello que la investigación para la producción de materiales poliméricos resistentes al impacto ha cobrado un gran interés científico en las últimas décadas [11].

Se sabe que los hules son capaces de absorber grandes cantidades de energía, el caso más popular es el poli estireno de alto impacto (HIPS). Trabajos recientes han expuesto que el adicionar elastómeros al PET incrementa la resistencia al impacto de dicho poliéster [12,13, 14].

Adicionalmente, investigaciones recientes han descrito como las mezclas poliméricas con elastómeros bajo tratamiento ultrasónico poseen una dispersión altamente uniforme del elastómero en la matriz polimérica, disminuyendo el diámetro de partícula favoreciendo así la resistencia al impacto [15,16 19].

Tanto la literatura como diversos trabajos indican que son cuatro las variables que modifican la resistencia al impacto de una mezcla polimérica [47,48]:

- El tipo de elastómero y la compatibilidad de éste [17].
Es decir, cada elastómero y mecanismo de compatibilizante empleado proporciona un desempeño diferente, por lo que diversas olefinas y metodologías para la inserción son probadas día a día en laboratorios de investigación.
- La cantidad de elastómero que se adiciona a la mezcla polimérica.
Se ha observado que la cantidad de elastómero empleado afecta el desempeño de la mezcla [18]. El adicionar una mayor cantidad de elastómero no implica mejorar sus propiedades mecánicas ya que se alcanza un máximo donde una mayor cantidad de elastómero conlleva a una disminución de las propiedades mecánicas [48].
- Distribución del tamaño de partícula [19].
- Distribución de la distancia interparticular.
Estas dos últimas variables se ven afectadas por la variación de procesamiento, ya que a medida que se aumenta ésta el diámetro de partícula disminuye. Esto a su vez se refleja en un aumento en el número de las partículas y por ende una reducción entre la distancia interparticular. Adicionalmente esta variable ha mostrado dispersar mejor la fase del elastómero, de modo que se vuelve más homogénea. La mezcla al recibir la energía proveniente de un impacto la absorbe mejor puesto que el elastómero se encuentra en toda la matriz, almacenando la energía de una manera más uniforme y evitando así la propagación de la fractura.

2.1 Polímero

Los polímeros son macromoléculas, formadas por la unión de varias unidades estructurales repetitivas. Generalmente, los polímeros involucran uniones covalentes entre los átomos de carbono que constituyen la estructura principal de la cadena polimérica ^[23].

Un polímero puede ser clasificado según las unidades repetitivas que lo constituyan, es decir, si se trata de la misma especie constitutiva se trata de un homopolímero, mientras que si se trata de dos o más especies, se habla de un copolímero ^[20].

2.2 Elastómero

El término elastómero es frecuentemente usado para designar a los hules o cauchos, como el hule natural o el sintético. Son polímeros amorfos que se encuentran por arriba de su temperatura de transición vítrea, de ahí su capacidad para la deformación. Estos materiales poseen características tales como flexibilidad, alto nivel de deformación, resiliencia.

Los elastómeros suelen ser normalmente polímeros termoestables, los cuales pasaron por un proceso de curado o vulcanización. Algunos elastómeros alcanzan algún nivel de cristalización durante su elongación. Un excesivo entrecruzamiento convierte al elastómero en un polímero altamente rígido.

El poli (isopreno) conocido como hule natural es un típico elastómero amorfo fácil de entrecruzar con una temperatura de transición vítrea de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Estructura de un polímero

2.3.1 Polímeros semi-cristalinos y amorfos

Un polímero cristalino se refiere a una estructura con acomodo regular o repetitivo de sus moléculas. El ordenamiento existente es debido a las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas, comenzando con un proceso de nucleación a través de la formación de partículas o esferulillas ^[21,22]. Es importante señalar que ningún polímero es cien por ciento cristalino por lo que se les conoce como semi-cristalino

Un polímero amorfo es aquella estructura que carece de regularidad, por lo que no es posible la formación de cristales. Su estructura es comparada con la de una masa de espaguetis cocidos.

2.3.2 Polímeros ramificados

La estructura molecular de los polímeros puede ser clasificada como lineal, ramificada o entrecruzada. Las diferencias entre cada tipo son debidas a la conformación que posea.

La conformación lineal es la más simple de todas, basándose en la polimerización por adición, el más simple de todos es el polietileno de alta densidad. Este tipo de polímeros tienen un alto grado de flexibilidad debida a numerosas fuerzas dispersivas.

Los polímeros ramificados poseen cadenas cortas adheridas a la cadena principal, con lo que la movilidad de las cadenas se ve disminuida, restándole flexibilidad y por lo general con una temperatura de fusión más alta.

Los polímeros entrecruzados pueden generarse si las cadenas adheridas a la principal se unen mediante enlaces covalentes a otras redes adyacentes, formando redes tridimensionales entrecruzadas.

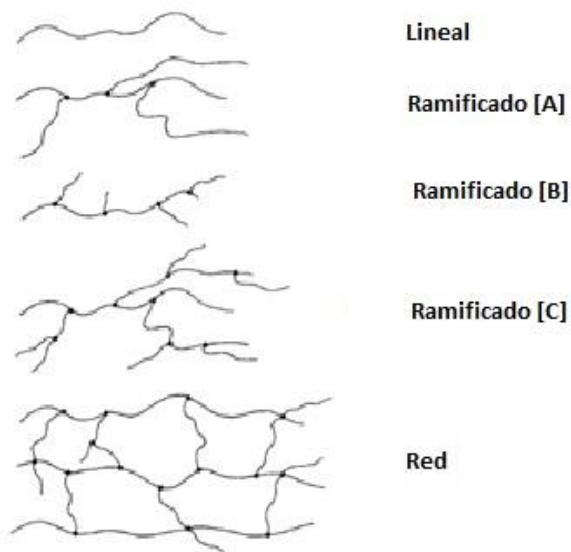


Figura 2. Ejemplos de polímeros ramificados [23].

2.3.3 Polímeros cristalinos y amorfos

Un polímero cristalino se refiere a una estructura con acomodo regular o repetitivo de sus moléculas. El ordenamiento existente es debido a las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas, comenzando con un proceso de nucleación a través de la formación de agregados.

Un polímero amorfo es aquella estructura que carece de regularidad, por lo que no es posible la formación de cristales. Su estructura es comparada con la de una masa de espaguetis.

Las propiedades de los polímeros son gobernadas por su funcionalidad química, como en la forma en la que los átomos están arreglados geoméricamente dentro de las cadenas poliméricas y el arreglo estructural.

2.4 Mezclas poliméricas

Es el resultado del mezclado mecánico de dos o más polímeros, en general en una fase minoritaria de partículas poliméricas en una matriz continua. La tecnología de las mezclas poliméricas ha atraído la atención de grandes investigaciones en las últimas tres décadas debido a su analogía con las aleaciones metálicas y a las exigencias de nuevos materiales con propiedades mecánicas específicas

Cuando se realiza una mezcla polimérica, las fases individuales pueden ser o no miscibles. En la mayoría de los casos resultan no miscibles, es por ello que es necesario emplear un agente compatibilizante.

2.4.1 Compatibilización de mezclas poliméricas

La presencia de un agente compatibilizante puede verse como si se tratase de un surfactante, ya que estabiliza ambas fases reduciendo la tensión superficial aumentando la estabilidad de la mezcla polimérica [4,1].

Los agentes compatibilizantes han sido la solución a los problemas de inmiscibilidad de algunas mezclas poliméricas, ya que han favorecido la dispersión de una fase en una matriz continua como la del PC con ABS empleando PMMA como agente compatibilizante ternario [24].

Otra estrategia de compatibilización ha sido la modificación de uno de los polímeros, el cual es modificado adicionándole grupos funcionales reactivos con el fin de facilitar la interacción entre las fases. Un ejemplo es la mezcla de PET con PE empleando como compatibilizante PE-g-maleico [24].

2.3.2. Mezclas poliméricas de interés comercial

A continuación se citan algunas mezclas de interés comercial, reflejo de la importancia de este campo de estudio [2].

Tabla 1. Mezclas comerciales de mezclas poliméricas

| Mezcla | Nombre comercial | Compañía que lo desarrolló | Áreas de aplicación |
|----------|------------------|----------------------------|--|
| PC/ABS | Pulse | Dow | Equipos de oficina, cargadores de baterías, adaptadores de equipos móviles, interior de automóviles. |
| PC/PBT | Xenoy | General Electric | Equipo de deporte y jardinería |
| PC/PMMA | Cyrex | Cyro | Dispositivos médicos, juguetes, teléfonos celulares. |
| PC/PCTG | Ektar | Eastman | Paquetería. |
| PPO/HIPS | Noryl | General Electric | Dispositivos de computadoras, componentes de bombas, electrodomésticos |
| PET/PBT | Valox | General Electric | Electrónicos |

2.5 Politereftalato de etileno (PET)

Es uno de los tipos de plásticos más usados a nivel mundial, en especial por las industrias refresqueras, embotelladoras y textiles.

El PET es un poliéster que es producido a partir de la reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Es un polímero termoplástico lineal con un alto grado de cristalinidad. En la industria embotelladora es utilizado en estado amorfo por lo que al momento de ser procesado debe ser rápidamente enfriado para evitar la formación y crecimiento de esferulitas (estado cristalino).

Existen diferentes grados de PET, y estos son medidos de acuerdo a su viscosidad intrínseca, la cual es medida en $\left[\frac{dL}{g}\right]$ y depende de la longitud de la cadena polimérica, a mayor longitud de cadena la viscosidad será mayor [25]. Existen los siguientes grados y la viscosidad intrínseca para cada una de las aplicaciones que se le da a dicha materia prima [26]:

- Grado fibra
 - 0.4 - 0.7 para uso textil
 - 0.72 – 0.98 para cuerdas de llantas
- Grado película
 - 0.7 – 1.0 para la producción de películas para conserva
- Grado botella
 - 0.6 – 0.7 para botellas de agua
 - 0.78 – 0.85 para botellas de bebidas carbonatadas

Este polímero posee múltiples propiedades físicas y químicas de interés que lo colocan dentro de los polímeros mayormente manufacturados a nivel mundial, tales como:

- Alta transparencia (en estado amorfo)
- Baja permeabilidad del CO₂ y aceptable con el O₂ y humedad.
- Buena resistencia química.
- Reciclable.
- Aprobado para su uso en productos de grado alimenticio.

Algunas propiedades físicas y mecánicas son ^[27]:

- | | |
|------------------------------------|---|
| • Fórmula molecular | (C ₁₀ H ₈ O ₄) _n |
| • Densidad amorfa | 1,370 g/cm ³ |
| • Densidad cristalina | 1.455 g/cm ³ |
| • Módulo de Young (E) | 1700 MPa |
| • Prueba de impacto (Notched Izod) | 90 J/m |
| • Temperatura de transición vítrea | 342-388 K |
| • Punto de fusión | 538 K |

2.6 Extrusión

La extrusión es por mucho el proceso más importante y más viejo de transformación y proceso de conformado de polímeros termoplásticos, desde la síntesis hasta la formulación y producción de productos terminados. Este proceso no es empleado exclusivamente en polímeros, sino también en el área metalúrgica y alimentaria, manufacturándose todo tipo de perfiles deseados ^[28].

El extrusor está conformado por una tolva de alimentación, un barril dentro del cual se encuentra un husillo y al final de éste un dado por donde sale el material después de ser tratado en el extrusor donde se le puede dar un perfil.

A través de la tolva el equipo es alimentado de gránulos del o los materiales a tratar, colectándolos y transportándolos hacia el canal del husillo. En seguida se encuentra un barril, también denominado cañón, dentro del cual hay un husillo que gira dentro del mismo. El cañón está constituido por diferentes zonas de calentamiento, esta sección del equipo tiene por función presurizar, calentar, mezclar y bombear el material. Los gránulos se comienzan a calentar y a comprimirse a medida que avanzan sobre el cañón. Finalmente, en la punta del cañón se encuentra un dado, a través del cual se puede dar el perfil deseado al material que fue introducido a la extrusora [28].

2.6.1 Extrusor monohusillo

El material introducido en el cañón se mueve gracias a la fricción que existe entre el material, la pared interna del barril y el husillo.

La única fuerza que evita que el material se quede adherido al husillo es la de fricción. A mayor fricción, menor rotación del material con el husillo y por lo tanto mayor movimiento hacia adelante [28].

2.6.2 Extrusor doble husillo

Este proceso fue desarrollado a inicios del siglo XX y ha experimentado un rápido crecimiento en los últimos 30 años. Los principales criterios para clasificarlos son de acuerdo a la geometría de los husillos, las hélices y los canales [29]:

- I. Engranar, donde las hélices de los husillos penetran dentro de los canales del otro.
- II. No engranan, donde las hélices de los husillos no penetran dentro de los canales del otro.
 - a) Co-rotación, en donde ambos husillos giran en la misma dirección.
 - b) Contra-rotación, los husillos giran en direcciones opuestas.

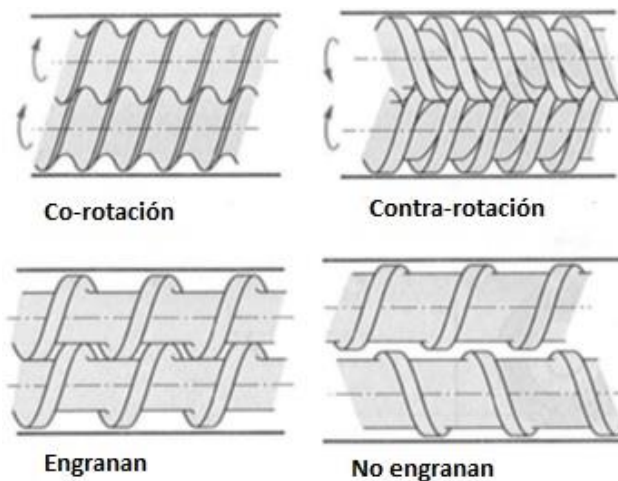


Figura 3 Clasificación de los sistemas doble husillo [29].

Las velocidades de giro de las extrusoras doble husillo generalmente son menores que las monohusillo, por lo que consumen menos energía en los canales y que la energía suministrada al material procede de la presión de retroceso creada en la parte delantera del equipo ^[30].

En los extrusores con husillos que engranan, existe una interacción de las hélices de un husillo sobre el material contenido en el canal del otro husillo, limitando el movimiento rotacional del material alrededor del husillo, de forma que el material describe un recorrido en forma de ocho a lo largo de su avance hacia la boquilla ^[29,30].

2.6.3 Extrusión reactiva

El extrusor funge como un reactor, ya que en el suceden reacciones donde tienen lugar transformaciones químicas y fisicoquímicas del o los polímeros.

Este proceso resulta ventajoso ya que se trata de un procesamiento continuo, en tiempos acotado, económico y de diseño compacto. Adicionalmente esta requiere menor inversión y ofrece un buen desempeño ambiental al comparar este método con los procesos equipados con reactores de tanque agitado.

2.7 Moldeo por inyección

Es un proceso que consiste de dos etapas fundamentales ^[31]. La primera etapa, la etapa de fusión, en la cual gránulos de plástico (pellets) son alimentados y calentados hasta su fundición a lo largo de un cañón. En la segunda etapa, la etapa de moldeo, el plástico fundido es llevado a un molde con la forma específica que desea dársele al plástico inyectado y donde será enfriado.

Las principales ventajas que ofrece este proceso son:

- El grado de automatización alcanzado,
- La versatilidad para el moldeo de una amplia gama de productos, tanto en formas como con materiales plásticos diferentes,
- Piezas pequeñas y complejas pueden ser moldeadas,
- Las piezas requieren poco o ningún acabado.

Algunas de los inconvenientes que presenta el proceso son:

- Los altos costos de los moldes (moldes de cavidades múltiples),
- Los altos costos del equipo,
- La calidad puede verse afectada por la mano de obra, control de proceso y otras variables.

El proceso consiste en las siguientes etapas:

- Dosificación del volumen del material granulado o en polvo.
- Carga del cilindro de inyección.
- Plastificación del material.
- Cierre del molde.
- Acercamiento del mecanismo de inyección.
- Inyección del material plastificado.
- Solidificación bajo presión.
- Retorno del émbolo y del mecanismo de inyección a sus posiciones iniciales.
- Enfriamiento del producto en el molde y apertura del mismo.
- Expulsión del artículo.

2.8 Ultrasonido

Se trata de ondas sonoras cuya frecuencia se encuentra por encima de la audición humana. Este novedoso método se ha convertido en un campo de investigación llamada sonoquímica, cuyos estudios se han llevado a cabo a través de sistemas líquido, líquido-sólido.

La amplitud de onda provoca variaciones en la presión del material. Los líquidos tienen un punto denominado presión de vapor, al superar dicho punto el líquido comienza a pasar al estado gaseoso generando burbujas. Estas burbujas viajan a lo largo del líquido chocando entre sí lo que se ve reflejado como un aumento de presión y temperatura, incluso puede llegar a 500 Atm y 5000 °C^[32].

Al irradiar un material con ultrasonido ocurre la cavitación acústica. La cavitación es la formación, crecimiento y colapso de burbujas en el material sometido a ultrasonido. El colapso de las burbujas en líquidos genera grandes cantidades de calor a partir de la conversión de la energía cinética en el líquido.

En los líquidos que contienen partículas sólidas y son sometidos a ultrasonido, la cavitación se produce cerca de una superficie sólida y el colapso de las burbujas produce flujos a altas velocidades que a su vez pueden generar colisiones entre las partículas sólidas que modifican la morfología de la superficie.

El ultrasonido en reacciones químicas proporciona una activación de los reactantes basada en la cavitación acústica mediante la activación mecánica. Esto favorece la generación de nuevos enlaces si se tratase de una reacción química^[33].

2.9 Caracterización de los polímeros

2.9.1 Pruebas mecánicas

El empleo de diversos polímeros por parte del consumidor para cierta finalidad está asociada a la garantía de calidad que estos ofrecen. Esta necesidad fue la que impulsó la creación de ensayos normalizados que arrojaran resultados fiables y a largo plazo [34].

La ASTM a lo largo de los años y a través de sus comisiones ha desarrollado numerosos ensayos normalizados a los que tanto el fabricante o como el usuario pueden referirse al declarar o buscar el desempeño de algún material nuevo o ya conocido.

2.9.1.1 Ensayo de tensión (ASTM D638)

El ensayo tiene por objetivo medir la resistencia de un material a la deformación aplicada lentamente, esta suele ser muy pequeña ($\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ a $10^{-2} \frac{1}{s}$).

A continuación se muestra un arreglo del ensayo, donde una probeta es colocada entre dos mordazas, una de estas se encuentra fija mientras que la otra es móvil y es de dónde se aplica una fuerza F , denominada carga. Las probetas tienen una forma de hueso de tal forma que el rompimiento ocurra en la parte central de la probeta. En este ensayo se obtiene información acerca del módulo de Young, la resistencia, la ductilidad del material entre otras [35].

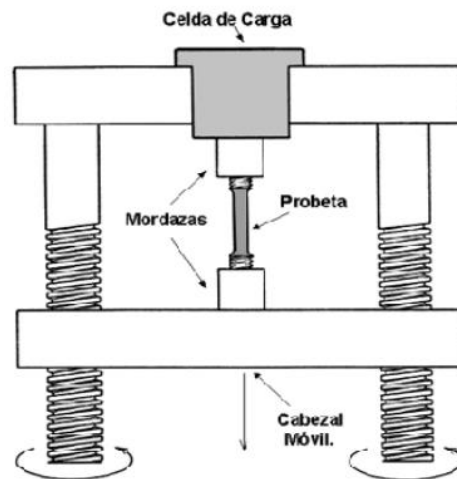


Figura 4 Esquema del ensayo de tensión.

Algunos de los resultados que se obtienen en este en ensayo son:

- Esfuerzo

$$\varepsilon = F/A$$

Donde F= Fuerza en Newton requerida para estirla muestra.

A= Área de sección transversal de la pieza.

- Deformación

$$e = \frac{I_1 - I_0}{I_0}$$

$$\% \text{ de elongación} = \frac{I_1 - I_0}{I_0} * 100$$

Donde I_0 = Longitud inicial.

I_i = Longitud final.

- Módulo de Young

En la realización de este ensayo también se obtiene una gráfica de esfuerzo deformación, como la que se muestra a continuación.

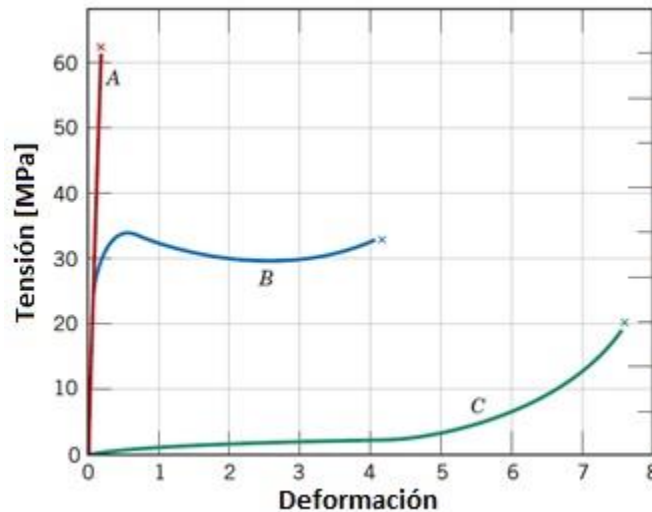


Figura 5. Comportamiento del esfuerzo-deformación de los polímeros [36].

Cuando se habla de materiales poliméricos se encuentran tres tipos diferentes de comportamientos representados en la gráfica anterior. La curva A ilustra un comportamiento frágil, la fractura tiene lugar durante la deformación elástica. La curva B, presenta una deformación elástica (la línea recta con pendiente pronunciada) seguida por una deformación plástica. Finalmente la curva C representa una deformación completamente elástica y es característica de los elastómeros [36].

2.9.1.2 Resistencia al impacto, prueba Izod ranurada (ASTM D256)

El grado de resistencia al impacto de un material polimérico puede ser medido con la prueba Izod o Charpy. Los polímeros pueden exhibir una fractura dúctil o frágil.

La prueba Izod ranurada emplea un espécimen sujetado por una abrazadera en la parte inferior el cual es golpeado por un péndulo. La energía perdida por el péndulo al romper el espécimen es registrada como energía por anchura de la muestra [Jm^{-1}] o energía por área [Jm^{-2}] ^[37].

La determinación de la resistencia al impacto se determina de acuerdo a la siguiente ecuación bajo la norma D256 de ASTM.

$$R.I. = \frac{E3 * E4 * E2 * \left[\cos\left(\frac{\alpha_1 * \pi}{180}\right) - \cos\left(\frac{\alpha_2 * \pi}{180}\right) \right]}{E5}$$

Donde:

R.I. = Resistencia al impacto (J/m).

E2 = Longitud de la barra del martillo (0.365 m).

E3 = Peso del martillo (1.038 kg).

E4 = Gravedad (9.8 m/s²).

E5 = Espesor de la muestra (0.01 m).

α_1 = Ángulo inicial (120°).

α_2 = Ángulo final.

2.9.2 Análisis térmico

Son todas aquellas técnicas que miden las propiedades físicas de una sustancia en función de la temperatura o tiempo mientras la misma es sometida a un programa de calentamiento controlado y bajo una atmósfera definida ^[38].

Algunos de los métodos empleados para la caracterización térmica de los polímeros son los siguientes:

- Cambios de masa.
 - Cambios estáticos
 - Cambios dinámicos
 - Termogravimetría (TGA)
- Cambios de energía.
 - Análisis térmico diferencial (DTA).
 - Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.9.2.1 Termogravimetría (TGA)

El análisis consiste en medir el cambio de peso de una masa conocida en cierto material en función del tiempo o la temperatura dentro de una atmósfera controlada.^[39]

En este método se colocan dos muestras, el analito (en nuestro caso el polímero a analizar) y otra de referencia, ambos soportados en termobalanzas idénticas en hornos análogos. Los hornos son calentados a la misma rapidez y temperatura, con ayuda de las termobalanzas se cuantifica el cambio de peso de acuerdo a la temperatura. El cambio de peso del analito indica el desprendimiento de sustancias volátiles de la masa en cuestión.

2.9.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es un método empleado para estudiar los cambios ocurridos al analito (polímero) al incrementar el flujo de calor a lo largo del tiempo. Diseñado para determinar las entalpías de un proceso endotérmico o exotérmico, analizando las transiciones térmicas del material.

Se lleva a cabo en dos platos de muestreo térmicamente aislados el uno del otro. En uno se encuentra el analito y en el otro una referencia. Ambos platos son calentados bajo las mismas condiciones. Lo que se cuantifica es la cantidad de calor que requiere cada muestra para asegurar que ambas tengan la misma temperatura a lo largo del tiempo.

Esta técnica es empleada para determinar las temperaturas y calores de transición, calor específico, emisividad térmica, etc. Con esta información se puede obtener la temperatura de transición vítrea, cristalinidad, pureza, rapidez de reacción y rapidez de cristalización.^[40]

2.9.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, NOM-17025)

Con ayuda de este equipo se realizan exploraciones centrando un haz de electrones sobre una superficie para crear una imagen. Este haz de electrones al interactuar con la muestra produce varias señales que se pueden emplear para determinar la topografía y composición de un área^[41]. Se siguió la NOM-17025, la de calidad de laboratorios cuya calibración se realiza cada 6 meses.

Las muestras pueden ser observadas sólo si el material tiene suficiente conductividad para prevenir una carga electrónica por el bombardeo del haz de electrones. En el caso de los polímeros, estos en su mayoría no conducen electricidad, por lo que es necesario cubrirlos con una capa extremadamente delgada de un material conductor de electricidad. Este recubrimiento se lleva a cabo con una máquina de evaporación de alto vacío.

2.9.4 Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja de mayor longitud de onda no puede generar modificaciones en el estado energético de los electrones, pero puede provocar movimientos vibracionales o de rotación. Cada átomo es susceptible a entrar en vibración o rotación a una frecuencia propia, la cual corresponde a una banda de absorción a una longitud de onda determinada.

En una prueba de este tipo es posible distinguir los diversos grupos funcionales con los que cuenta una muestra, así como la intensidad de las señales, lo que permite discernir la formación, desaparición, aumento o disminución de grupos funcionales en el analito ^[42].

Debido a la gran cantidad de vibraciones posibles de cada molécula resulta difícil encontrar dos moléculas con el mismo espectro. Por lo que esta técnica es utilizada principalmente para análisis estructural, cuantitativo y cualitativo.

Un espectro de IR puede proveer información tal como ^[42,43]:

- Naturaleza química: grupos funcionales, aromaticidad, aditivos.
- Orden estérico: isómeros cis, trans y/o estereoregularidad.
- Sustituciones: como lo puede ser en anillos aromáticos o alquenos.

2.9.5 Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales como resultado del esfuerzo aplicado a una sustancia. También relaciona el esfuerzo a la deformación o a la rapidez de deformación con la teoría cinética molecular ^[44].

Las pruebas reométricas son empleadas para obtener información acerca del comportamiento del flujo del polímero en estado semi-líquido, condiciones muy similares a las que se tienen durante el procesamiento de éste.

Durante la prueba se aplica una fuerza al material para poder medir su deformación, o bien, aplicar una deformación para poder medir su resistencia.

2.9.6 Distribución y promedio del diámetro de partícula

Al realizar un estudio por microscopía electrónica de barrido, se obtendrá una imagen la cual nos muestra la matriz polimérica. Para determinar el promedio del diámetro de las partículas inmersas en la matriz se pueden emplear las siguientes relaciones:

- Promedio del diámetro basado en la longitud (D_L), el cual representa el número promedio de las partículas.

$$\overline{D_L} = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

- Promedio del diámetro basado en el volumen (D_V), el cual nos indica el volumen entre la superficie promedio, llamado también el promedio de Sauter.

$$\overline{D_V} = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$$

3. Desarrollo experimental

3.1 Materiales

1) PET

PET, CB-12 de Eastman (Ver anexo 1)

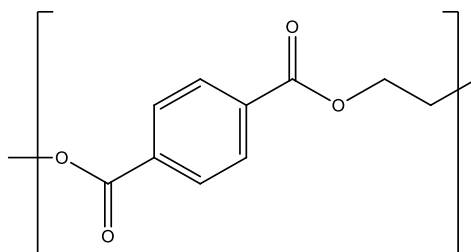


Figura 6. Estructura química del PET.

2) HULES EXPERIMENTALES DEL CIQA

- Hule 1: Poli(isopreno-b-(isopreno-co-GMA)) con BPO como iniciador de radicales libres.
- Hule 2: Poli(isopreno-b-(isopreno-co-GMA)) con CDSPA como agente de control por polimerización vía RAFT y BPO como iniciador de radicales libres.
- Hule 3: Poli(isopreno-b-(isopreno-co-GMA)) sintetizado con TIPNO como iniciador de radicales libres.
- Hule 4: Poli(isopreno-b-(isopreno-co-GMA)) con TBP como iniciador de radicales libres.
- Hule 5: Poli(isopreno-g-(isopreno-co-GMA)) tipo trans con TIPNO como iniciador de radicales libres.
- Hule 6: Poli(isopreno-g-(isopreno-co-GMA)) tipo cis con TIPNO como iniciador de radicales libres.
- Hule 7: Poli(isopreno-g-(isopreno-co-GMA)) tipo trans con HO-TEMPO como iniciador de radicales libres.
- Hule 8: Poli(isopreno-g-(isopreno-co-GMA)) tipo cis con TBP como iniciador de radicales libres.

Todos los hules tienen una injercción del 0.1% (M/M) de GMA.

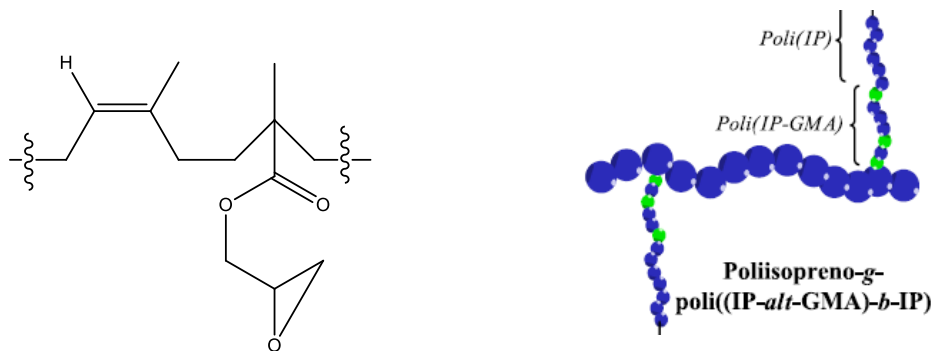


Figura 7. Estructura química de los hules de PIP con injertos de GMA [45].

3) POLI(ISOPRENO) PURO

Poli(isopreno) alta concentración en conformación cis.

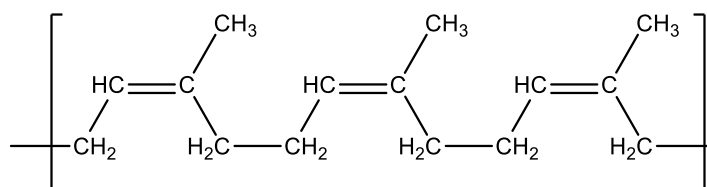


Figura 8. Estructura química del Poli (isopreno) cis.

4) LOTADER (Ver Anexo 2)

Lotader AX8900, terpolímero al azar de etileno, éster acrílico y metacrilato de glicidilo polimerizado en autoclave a alta presión.

- El éster acrílico le brinda suavidad, polaridad y flexibilidad conservando su alta estabilidad térmica durante el procesamiento.
- El GMA le proporciona reactividad con grupos (-OH, -COOH, -NH₂) permitiendo una dispersión óptima durante el proceso de mezclado con polímeros termoplásticos.

Tabla 2. Propiedades químicas del Lotader®.

| Característica | Valor | Método empleado |
|---------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Contenido de acrilato de metilo | 24 % (M/M) | FTIR (Método interno) |
| Contenido de GMA | 8 % (M/M) | FTIR (Método interno) |
| Temperatura de fundición | 65 °C | ISO 11357-3 |
| Densidad | 0.94 g/cm ³ | ISO 1183/ ASTM D1505 |
| Módulo de flexura | >30 [MPa] | ISO 178 / ASTM D790 |
| Elongación a la ruptura | 1100 % | ISO 527-2 / ASTM D638 |

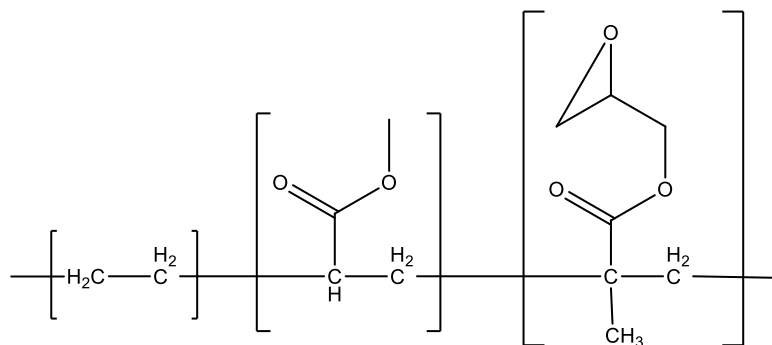
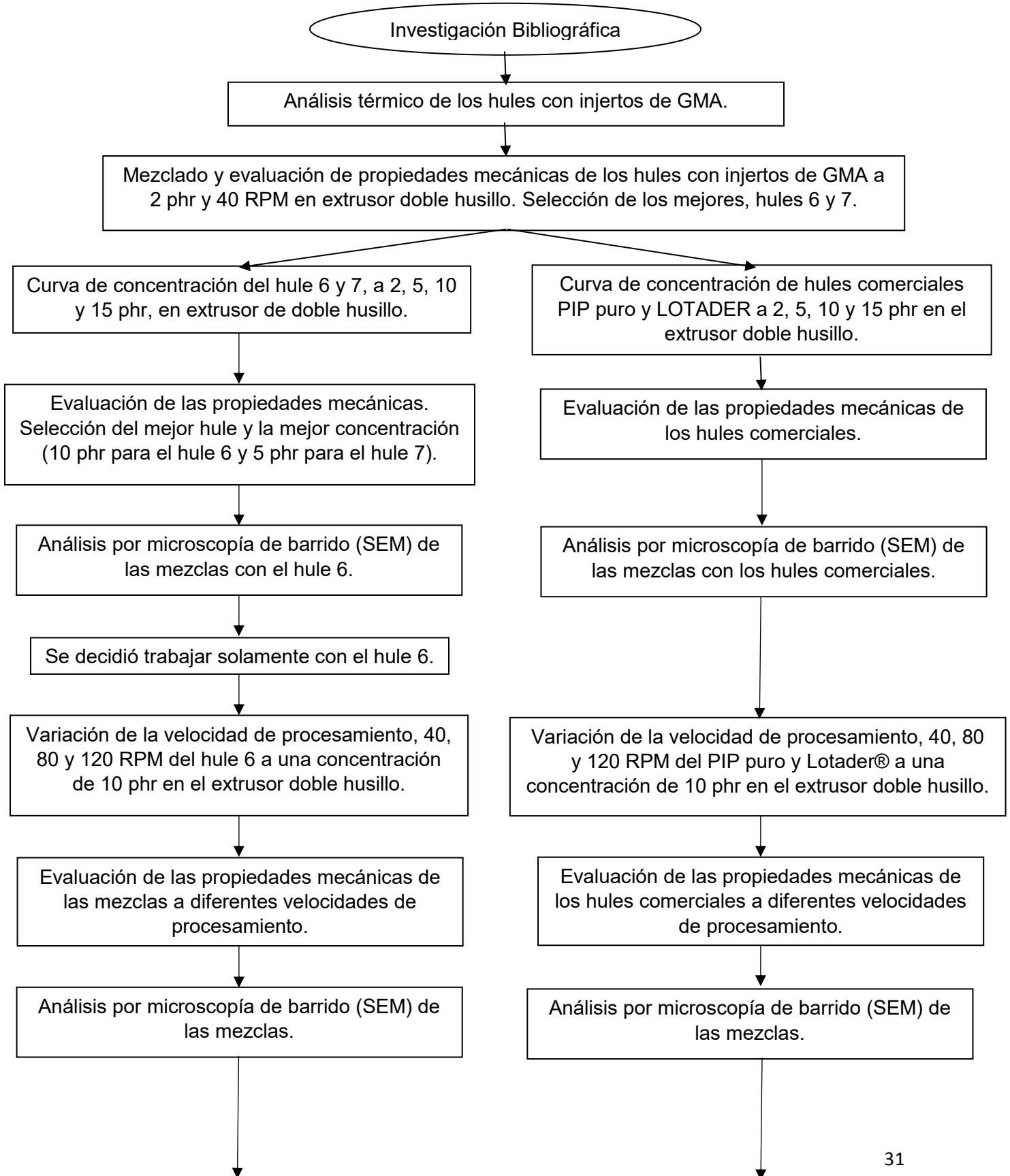


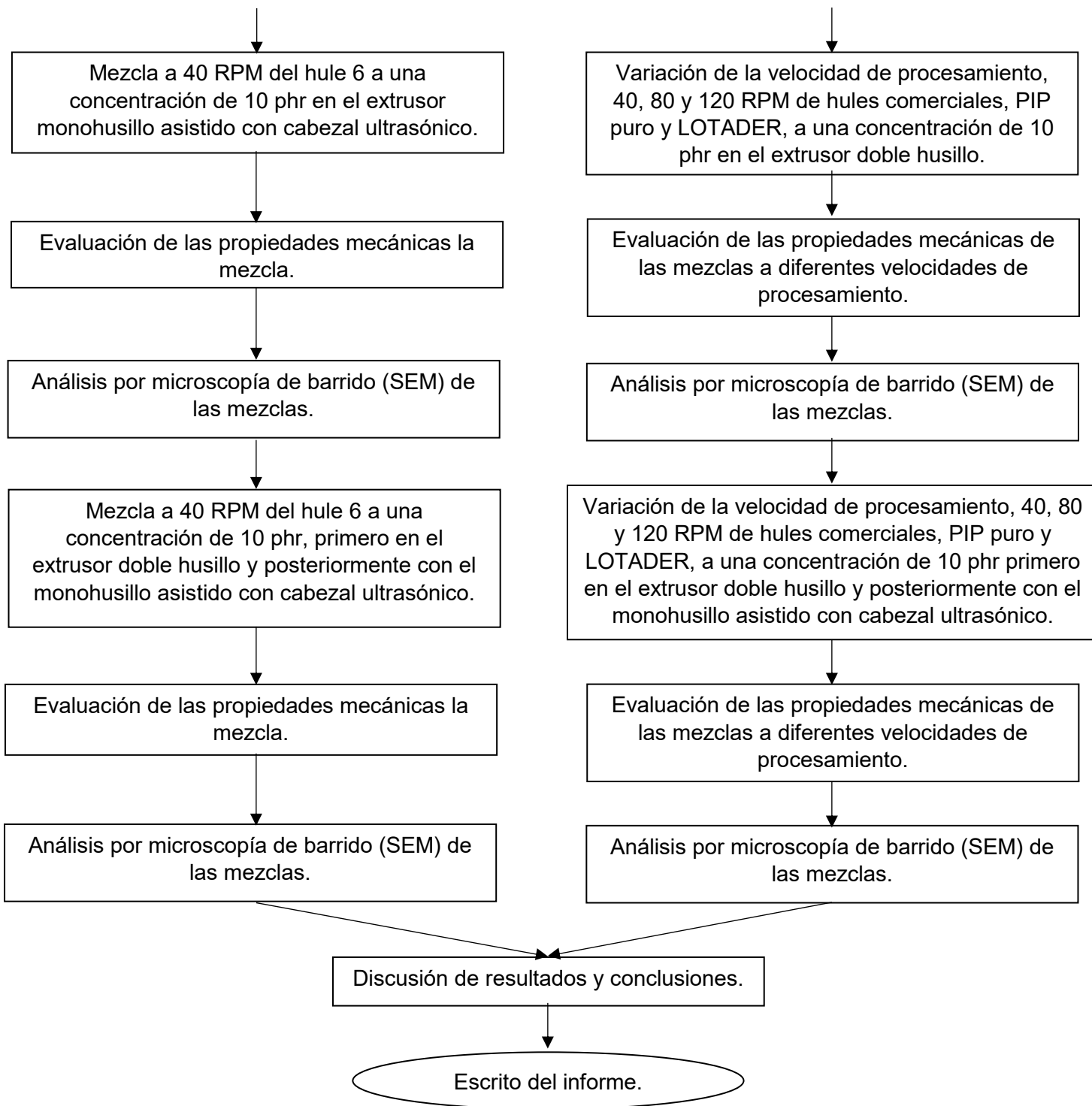
Figura 9. Estructura química del Lotader, donde la primera sección de derecha a izquierda corresponde al etileno, la segunda al acrilato de metilo y la tercera al metacrilato de glicidilo.

3.2 Equipo

- Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico rotatorio, con longitud de husillo de 331 [mm], diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm, barril de diámetro inicial 31.7 mm, diámetro final de 20 [mm] y diámetro exterior de 34.9 [mm].
- Dosificador de gránulos marca Maguire Products Inc., modelo MLG-4-34.
- Extrusor monohusillo de la marca Beutelspacher. Diámetro del tornillo 30 mm, L/D 24:1.
- Cabezal emisor de ultrasonido.
- Generador de ultrasonido con amplitud variable hasta 335 V y frecuencia hasta 70 kHz.
- Secador de baja presión marca Maguire.
- 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.
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125. Los ensayos de tracción fueron realizados bajo la norma ASTM D638.
- Máquina de impacto tipo Izod ranurado. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256-10 tipo Izod ranurada.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridge/Leica modelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kV con un detector de electrones retro dispersados.
- Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instrument, modelo 910 (Differential Scating Calorimeter).
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instrument, modelo 915 (termogravimetric Analyser).

3.3 Procedimiento experimental





- En esta sección cabe recalcar que el PET antes de la realización de la mezcla por extrusión fue secado durante 30 min a una temperatura de 149 °C a vacío.

3.4 Condiciones de procesamiento

Las condiciones de procesamiento se emplearon con base a experimentos realizados previamente por el grupo y a las propiedades térmicas del material [46].

1. Extrusión

1.1 Extrusora doble husillo

Perfil de temperatura:

Zona 1: 240 °C

Zona 2: 240 °C

Zona 3: 250 °C

Zona 4: 250 °C

Velocidad del motor: Variable, entre 40 – 120 RPM

Velocidad del dosificador: 30 RPM

1.2 Extrusora monohusillo asistido con cabezal ultrasónico

Perfil de temperatura:

Zona 1: 240 °C

Zona 2: 240 °C

Zona 3: 250 °C

Zona 4: 250 °C

Velocidad del motor: Variable, entre 40 – 120 RPM

Frecuencia: 28-29 kHz

Amplitud 333 [V]

2. Inyección

Perfil de temperaturas:

Zona 1: 240 °C

Zona 2: 250 °C

Zona 3: 250 °C

Zona 4: 260 °C

Tabla 3. Condiciones de procesamiento en la inyección.

| | |
|------------------------------------|-----------------------|
| Presión de inyección | 8000 – 12000 Psi |
| Velocidad de inyección | 30 cm/s |
| Tiempo de presión posterior | 15 s |
| Presión posterior | 4002 Psi |
| Tiempo de enfriamiento | 35 s |
| Parada de dosificación | 69 cm ³ /s |
| Retroceso | 72 cm ³ |

3. Propiedades mecánicas

Las probetas se obtuvieron por inyección y posteriormente se evaluaron bajo la norma ASTM-D638-03, las medidas de cada probeta fueron de una longitud inicial de 60 [mm], espesor de 3 [mm], ancho de 12.7 [mm] y una rapidez de deformación de 50 [mm/min] ^[35].

3.5 Listado de experimentos

A continuación en la tabla 4 se enlistan los experimentos llevados a cabo bajo las diferentes condiciones de procesamiento, tipo de elastómero y/o concentración.

Tabla 4. Clave de los experimentos y condiciones de procesamiento.

| Experimento | Materias primas | Concentración de elastómero [phr] | Velocidad de procesamiento RPM | Extrusor empleado |
|-------------|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| ICC-01 | PET + Hule 1 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-02 | PET + Hule 2 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-03 | PET + Hule 3 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-04 | PET + Hule 4 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-05 | PET + Hule 5 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-06 | PET + Hule 6 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-07 | PET + Hule 7 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-08 | PET + Hule 8 | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-09 | PET + PIP puro | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-10 | PET + Hule 6 | 5 | 40 | Doble husillo |
| ICC-11 | PET + Hule 6 | 10 | 40 | Doble husillo |
| ICC-12 | PET + Hule 7 | 5 | 40 | Doble husillo |
| ICC-13 | PET + Hule 7 | 10 | 40 | Doble husillo |
| ICC-14 | PET + Hule 6 | 15 | 40 | Doble husillo |
| ICC-15 | PET + Hule 6 | 10 | 80 | Doble husillo |
| ICC-16 | PET + Hule 6 | 10 | 120 | Doble husillo |
| ICC-17 | PET + Lotader | 10 | 40 | Doble husillo |
| ICC-18 | PET + Lotader | 10 | 80 | Doble husillo |
| ICC-19 | PET + Lotader | 10 | 120 | Doble husillo |
| ICC-20 | PET + PIP puro | 10 | 40 | Doble husillo |
| ICC-21 | PET + PIP puro | 10 | 80 | Doble husillo |
| ICC-22 | PET + PIP puro | 10 | 120 | Doble husillo |
| ICC-23 | PET + Lotader | 10 | 40 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |

| | | | | |
|--------|----------------|----|-----|--|
| ICC-24 | PET + Lotader | 10 | 80 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-25 | PET + Lotader | 10 | 120 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-26 | PET + PIP puro | 10 | 40 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-27 | PET + PIP puro | 10 | 80 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-28 | PET + PIP puro | 10 | 120 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-29 | PET + Lotader | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-30 | PET + Lotader | 5 | 40 | Doble husillo |
| ICC-31 | PET + Lotader | 10 | 40 | Doble husillo |
| ICC-32 | PET + Lotader | 15 | 40 | Doble husillo |
| ICC-33 | PET + PIP puro | 2 | 40 | Doble husillo |
| ICC-34 | PET + PIP puro | 5 | 40 | Doble husillo |
| ICC-35 | PET + PIP puro | 10 | 40 | Doble husillo + monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-36 | PET + Hule 6 | 10 | 40 | Doble husillo + monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-37 | PET + Lotader | 10 | 40 | Doble husillo + monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |
| ICC-41 | PET + Hule 6 | 10 | 40 | Monohusillo asistido con cabezal ultrasónico |

4. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización mecánica, térmica, microscópica y reológica de las distintas muestras procesadas durante la experimentación.

4.1 Resultados de los hules experimentales del CIQA

4.1.1 Resultados para la selección del mejor hule.

PRUEBAS MECÁNICAS

En la Tabla 5 se muestran los resultados de las pruebas mecánicas de las mezclas de PET con los diferentes PIP con injertos de GMA por el extrusor doble husillo. De estos, se tomó la decisión de trabajar con los que arrojaran el desempeño más alto. Las condiciones fueron a 2 phr, una velocidad de procesamiento de 40 RPM y una velocidad de alimentación de 30 RPM.

Tabla 5. Resultados de las mezclas de PET con 2 phr de los PIP con injertos de GMA a 40 RPM en el extrusor doble husillo.

| Materias Primas | Experimento | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-----------------|-------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| PET virgen | | 868. ±14 | 35. ±16 | 102. ±16 | NA |
| PET + Hule 1 | ICC-01 | 951. ±44 | 76. ±18 | 111. ±22 | 10. |
| PET + Hule 2 | ICC-02 | 887. ±60 | 58. ±22 | 67. ±24 | (-35.) |
| PET + Hule 3 | ICC-03 | 958. ±45 | 96. ±29 | 80. ±12 | (-21.) |
| PET + Hule 4 | ICC-04 | 954. ±48 | 69. ±15 | 80. ±18 | (-21.) |
| PET + Hule 5 | ICC-05 | 868. ±51 | 85. ±30 | 131. ±19 | 29. |
| PET + Hule 6 | ICC-06 | 882. ±88 | 121. ±6 | 149. ±15 | 45. |
| PET + Hule 7 | ICC-07 | 989. ±38 | 124. ±2 | 186. ±20 | 82. |
| PET + Hule 8 | ICC-08 | 993. ±24 | 120. ±23 | 133. ±21 | 31. |
| PET + PIP puro | ICC-09 | 909. ±52 | 123. ±9 | 83. ±11 | (-18.) |

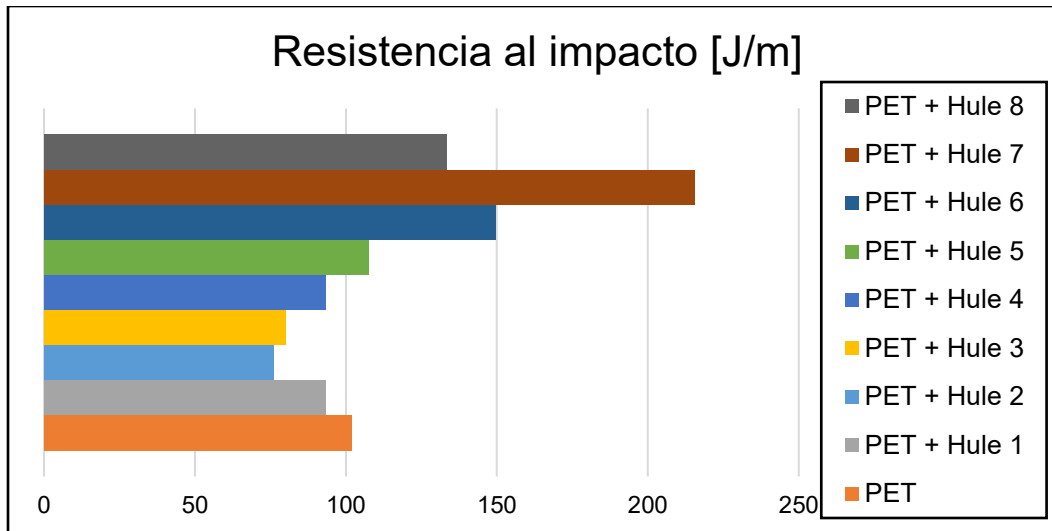


Figura 10. Resistencia al impacto de los diferentes hules del CIQA.

Se puede observar tanto en la Tabla 5 como en la Figura 10 que los valores más altos de resistencia al impacto (R.I.) los presentan los hules 6 y 7. Estos hules tienen la particularidad de que son copolímeros de tipo injerto. Los hules 5, 6, 7 y 8 presentan dicha particularidad y se observa que su respuesta a la prueba de impacto es más alta que la del PET virgen. Por otra parte, las mezclas con los copolímeros 1, 2, 3 y 4 que son de tipo bloque, presentaron una resistencia a la prueba de impacto Izod ranurada inferior a la del PET virgen.

El copolímero al ser de tipo injerto presenta una conformación espacial la cual le permite interactuar con las moléculas de PET ^[47,2]. El glicidilo de los copolímeros de tipo injerto puede llegar a reaccionar con los carboxilos del PET o bien generar puentes de hidrógeno entre ambas especies, aumentando así su afinidad química.

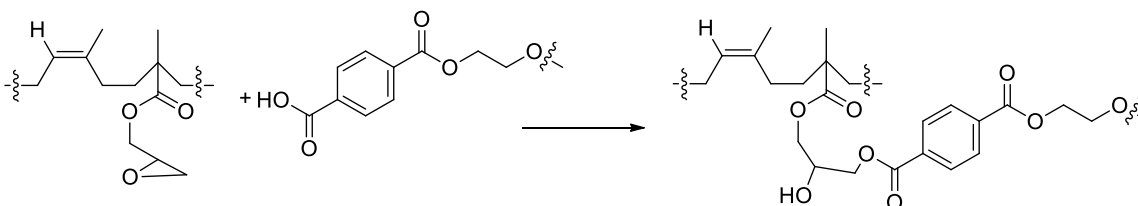


Figura 11. Esquema de reacción propuesto entre los injertos de GMA con el PET durante la extrusión.

Para poder sustentar la reacción anterior se empleó la técnica de infrarrojo para la detección de la generación de algún nuevo grupo funcional, o bien observar el incremento o decremento de alguna de las señales, lo que se puede interpretar como el aumento o disminución de un grupo funcional.

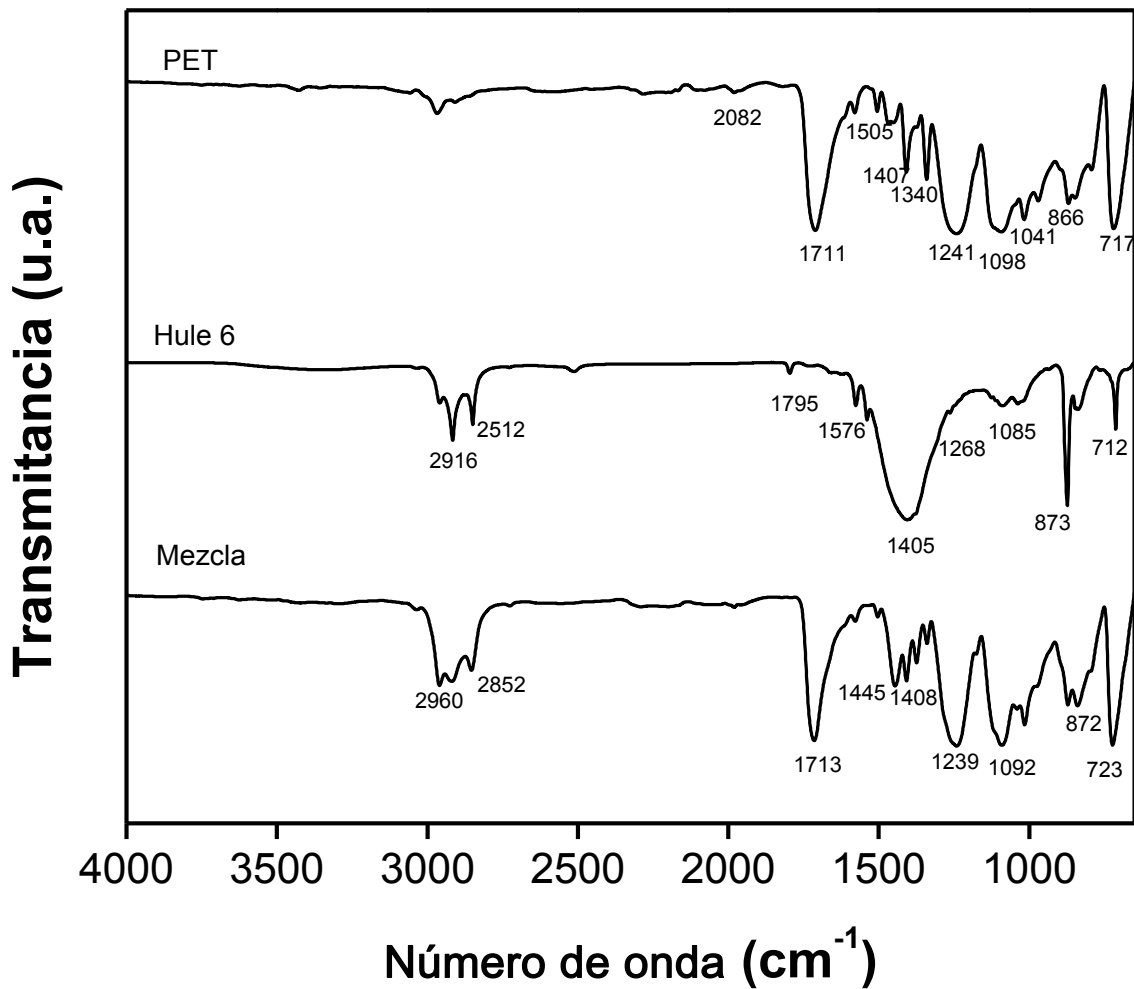


Figura 12. FTIR de las materias primas PET, hule 6 y mezcla de ambos.

Para la realización de la siguiente caracterización fue necesario hacer una mezcla especial en la cual se añadió una concentración más alta (70/30 PET/Hule 6) para alcanzar a ver la señal del metacrilato de glicidilo.

Las señales de los grupos funcionales característicos del PET son las siguientes: Ar en 717, 866 y 1505, sobre tono en 2082, metilenos 1041, 1340 1407, éster 1711, O-C-C en 1098, 1241.

Las señales características de los grupos funcionales que conforman al hule 6, Figura 7, son los siguientes: O-C-C 1085 y 1263, alqueno cis 712 y 1576, metileno 1405, alqueno trisustituido 873, metilo 2916 y 2512, éster 1795 y éter aromático 1268.

La mezcla es combinación de las señales mencionadas previamente, y en algunos casos se incrementa la intensidad de alguna de ellas debido a la suma de ambos grupos funcionales o bien el aumento o disminución de uno de ellos debido a la reacción química sugerida en la Figura 11.

En la Figura 12 no se observa una gran modificación debida a la generación o disminución de algún grupo funcional. Es necesario hacer hincapié a que esto puede ser debido a la baja concentración de GMA en la poliolefina, del 0.1%, aunado a que la poliolefina se encuentra a una concentración del 30% en masa, disminuyendo aún más la cantidad de GMA presente en la mezcla. La señal que se esperaba desapareciera es la del éter aromático en 1268, sin embargo no es posible debido a la señal del conjunto O-C-C en 1241 presente en el PET y presenta una gran intensidad.

4.1.2 Resultados en la variación de la concentración con el extrusor doble husillo.

HULE 6

PRUEBAS MECÁNICAS

A continuación en la Tabla 6 y en la Figura 13 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas de las mezclas con el hule 6 variando la concentración de esta poliolefina en la mezcla a las mismas condiciones de temperatura, a una velocidad de procesamiento de 40 RPM y de alimentación de 30 RPM.

Tabla 6. Resultados de la variación en la concentración del hule 6 en las mezclas por el extrusor doble husillo.

| Experimento | phr | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| PET virgen | 0 | 868. ±14 | 35. ±16 | 102. ±16 | NA |
| ICC-06 | 2 | 882. ±88 | 121. ±6 | 149. ±15 | 45. |
| ICC-10 | 5 | 742. ±71 | 116. ±8 | 199. ±7 | 96. |
| ICC-11 | 10 | 743. ±69 | 38. ±7 | 376. ±14 | 269. |
| ICC-14 | 15 | 894. ±32 | 40. ±18 | 341. ±25 | 235. |

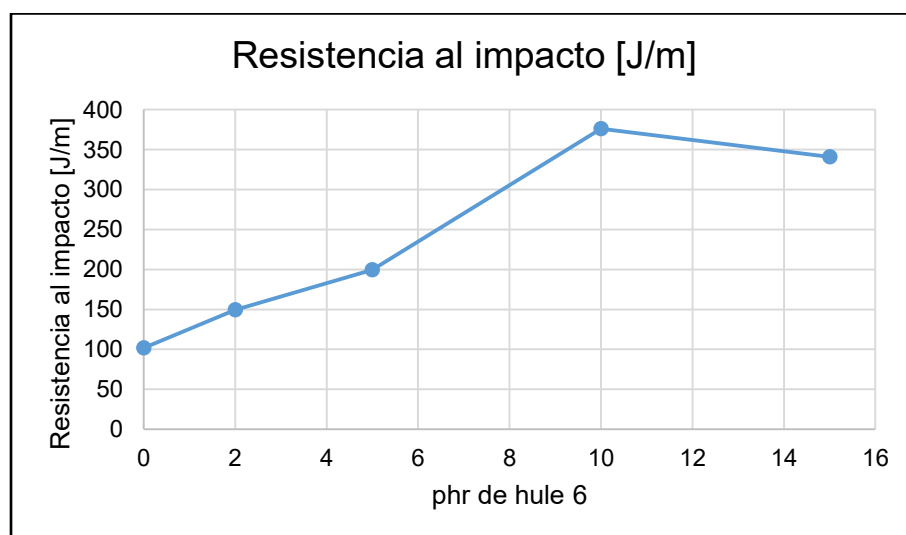
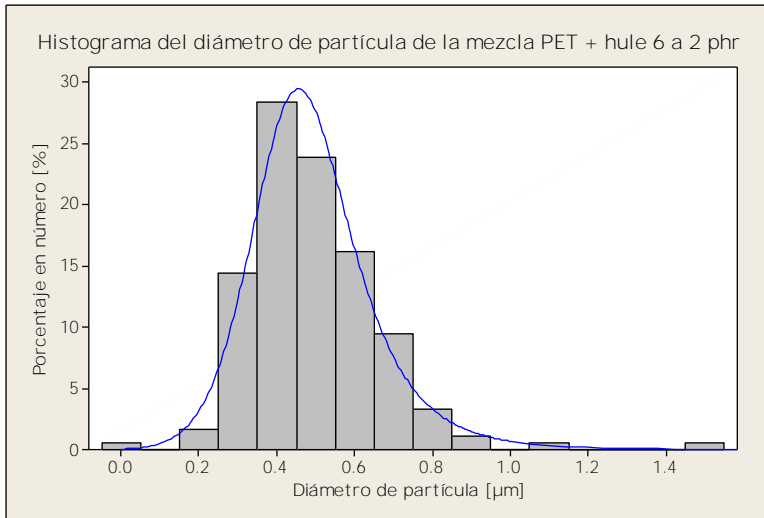


Figura 13. Valores de resistencia al impacto variando la concentración del hule 6 por el extrusor doble husillo.

En la Figura 13 se observa que la mejor respuesta a la prueba de resistencia al impacto es a una concentración de 10 phr, donde la mejora es del 269% en

comparación con el PET virgen. A una concentración mayor, de 15 phr, la resistencia al impacto disminuyó.

RESULTADOS DE SEM



Histograma 1. Diámetro de partícula de hule 6 a una concentración de 2 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

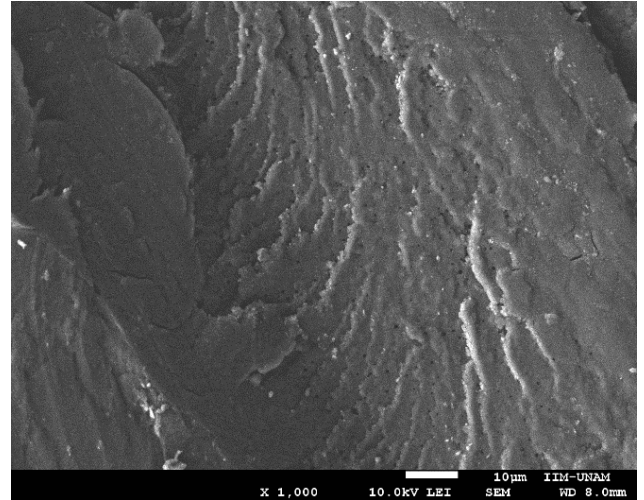
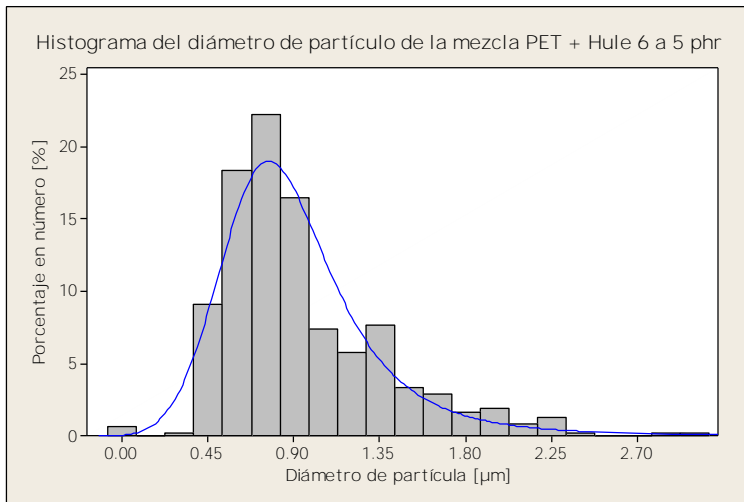


Imagen 1. Fotografía de la mezcla PET con 2 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 2. Diámetro de partícula de hule 6 a una concentración de 5 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

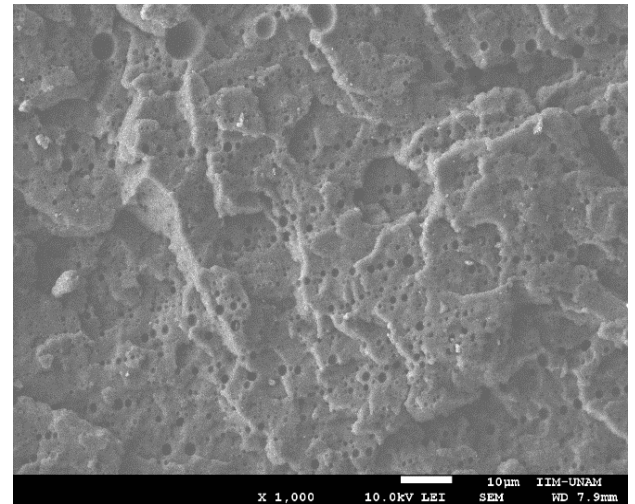
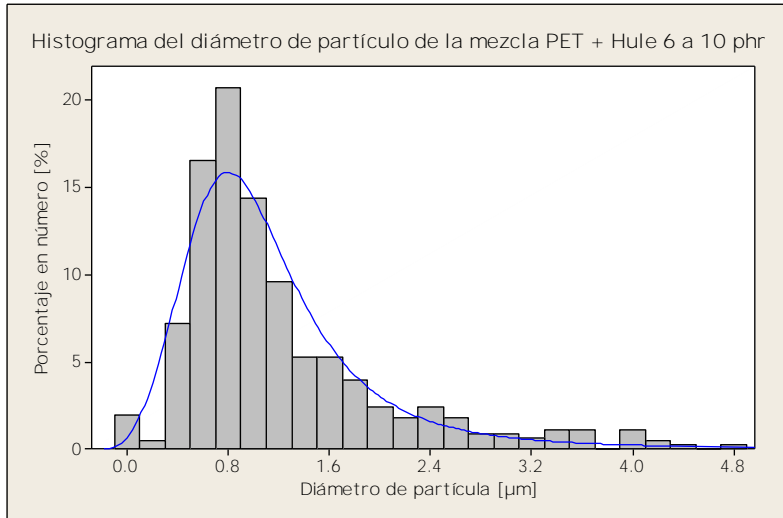


Imagen 2. Fotografía de la mezcla PET con 5 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 3. Diámetro de partícula de hule 6 a una concentración de 10 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

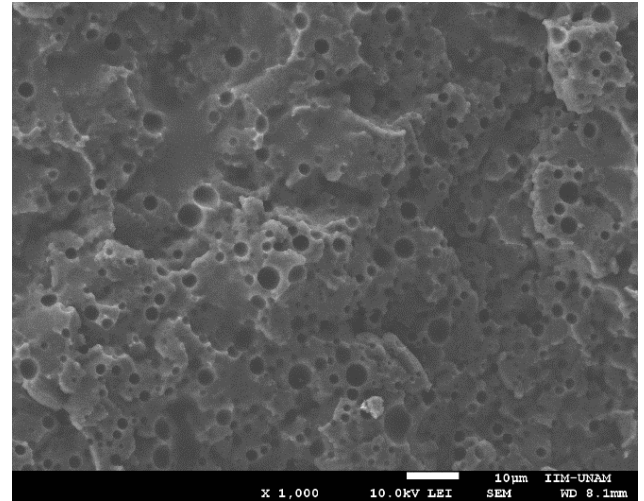
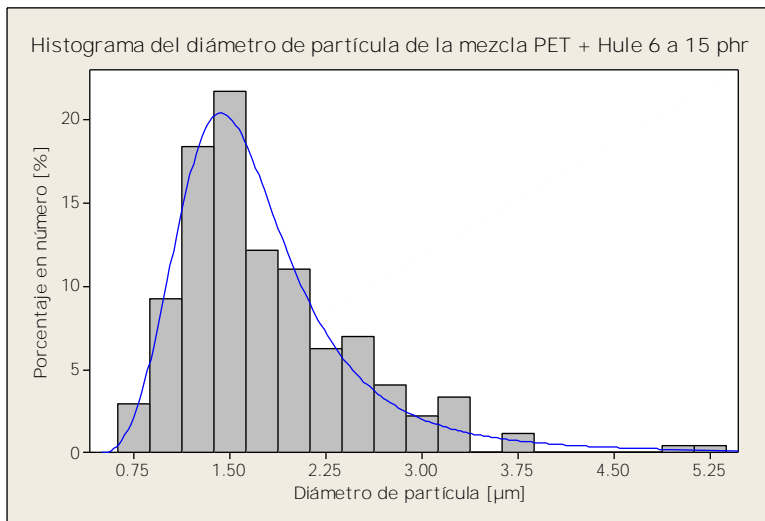


Imagen 3. Fotografía de la mezcla PET con 10 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 4. Diámetro de partícula de hule 6 a una concentración de 15 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

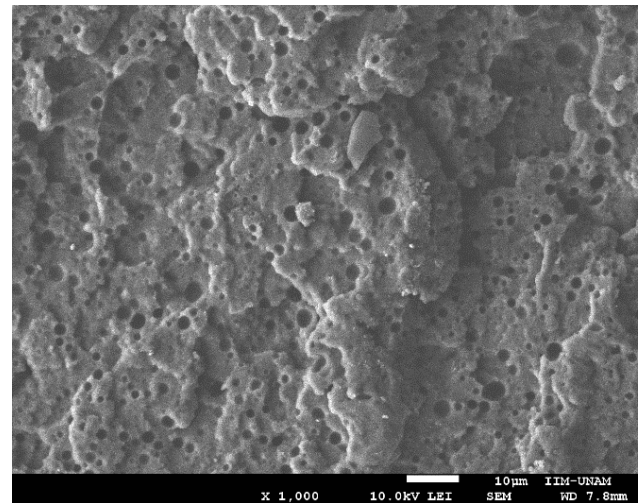


Imagen 4. Fotografía de la mezcla PET con 15 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

Tabla 7. Tamaño de partícula de las muestras a diferentes concentraciones del hule 6.

| Concentración de hule 6 [phr] | Moda del diámetro [μm] | D _L [μm] | D _V [μm] |
|-------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 2 | 0.4429 | 0.4964 | 0.6305 |
| 5 | 0.7549 | 0.9506 | 1.4806 |
| 10 | 0.8073 | 1.1262 | 2.2762 |
| 15 | 1.4237 | 1.7742 | 2.3672 |

En la Tabla 7 se aprecia que el aumento de la cantidad de hule induce un incremento en el diámetro de partícula. Fue a una concentración de 10 phr cuando se alcanzó la mejor respuesta a la prueba de impacto con un diámetro promedio de partícula (D_L) de aproximadamente $1.12 \mu\text{m}$, resultando ser el óptimo para este caso.

HULE 7

PRUEBAS MECÁNICAS

En cuanto al hule 7, en la Tabla 8 y en la Figura 14 se presentan los resultados de la evaluación de las pruebas mecánicas variando la concentración de éste hule a las mismas condiciones de temperatura, velocidad de procesamiento de 40 RPM y velocidad de alimentación de 30 RPM.

Tabla 8. Resultados de la variación en la concentración del hule 7 en las mezclas por el extrusor doble husillo.

| Experimento | phr | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| PET virgen | 0 | 868. \pm 14 | 35. \pm 16 | 102. \pm 16 | NA |
| ICC-07 | 2 | 989. \pm 38 | 124. \pm 2 | 186. \pm 20 | 82. |
| ICC-12 | 5 | 831. \pm 81 | 122. \pm 23 | 238. \pm 13 | 134. |
| ICC-13-BIS | 10 | 863. \pm 61 | 29. \pm 4 | 160. \pm 15 | 58. |
| ICC-13 | 10 | 894. \pm 45 | 11. \pm 5 | 86. \pm 15 | 15. |

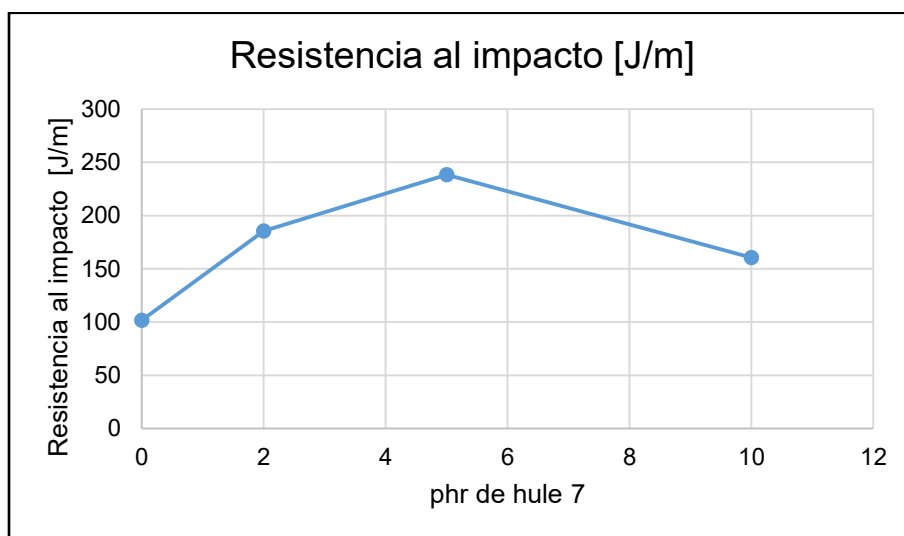
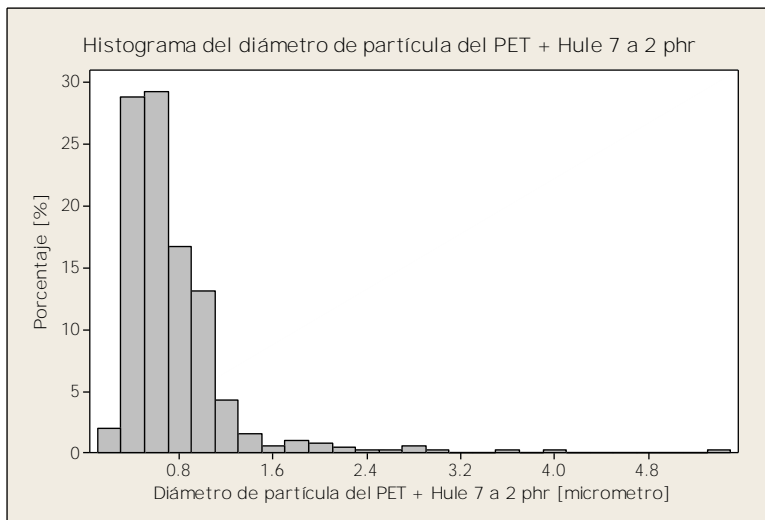


Figura 14. Valores de resistencia al impacto variando la concentración del hule 7 por el extrusor doble husillo.

Se tuvo un problema durante la inyección de la mezcla ICC-13, por lo que fue necesario reprocesar de nuevo la mezcla. De este experimento errado se observa claramente en la Tabla 8 que tanto la tenacidad como la resistencia al impacto se ven altamente afectadas al ser reprocesada. El reproceso de una mezcla implica someterla a una muestra de nuevo a un estrés y temperaturas elevadas que conllevan a una disminución del tamaño de cadena del polímero, lo que afecta sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, en la Figura 14 se observó un máximo en la resistencia al impacto a una concentración de 5 phr, teniendo una mejora del 134% con respecto al PET virgen.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 5. Diámetro de partícula del hule 7 a una concentración de 2 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

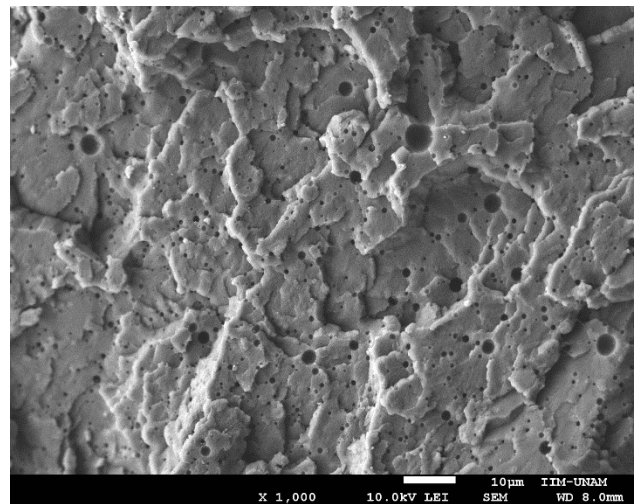
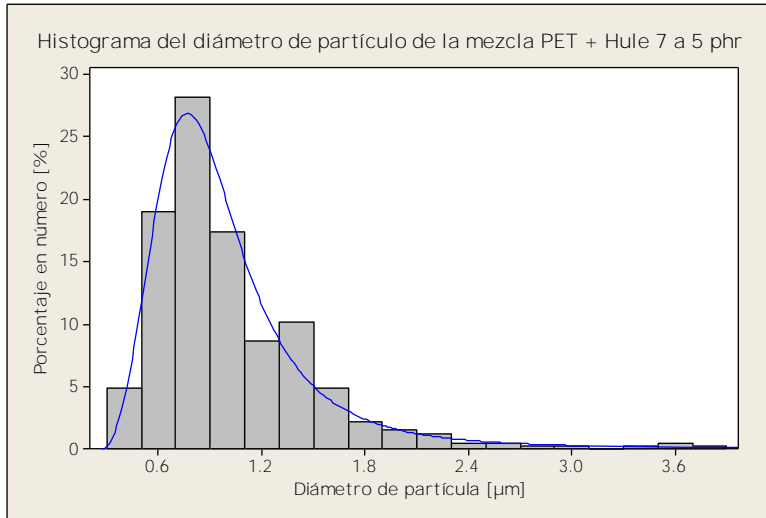


Imagen 5. Fotografía de la mezcla PET a una concentración de 2 phr de hule 7 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 6. Diámetro de partícula del hule 7 a una concentración de 5 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

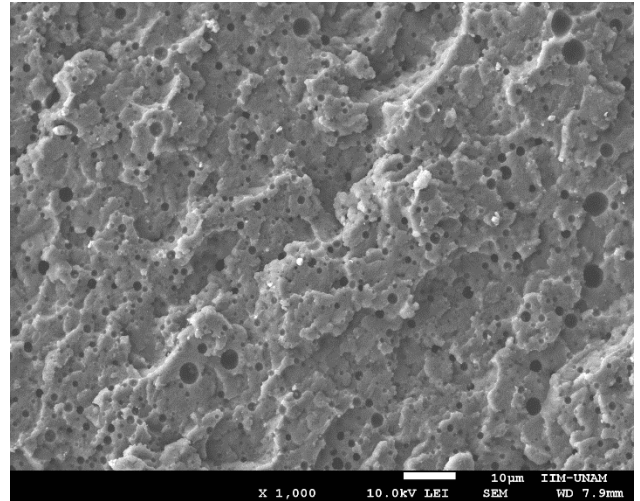
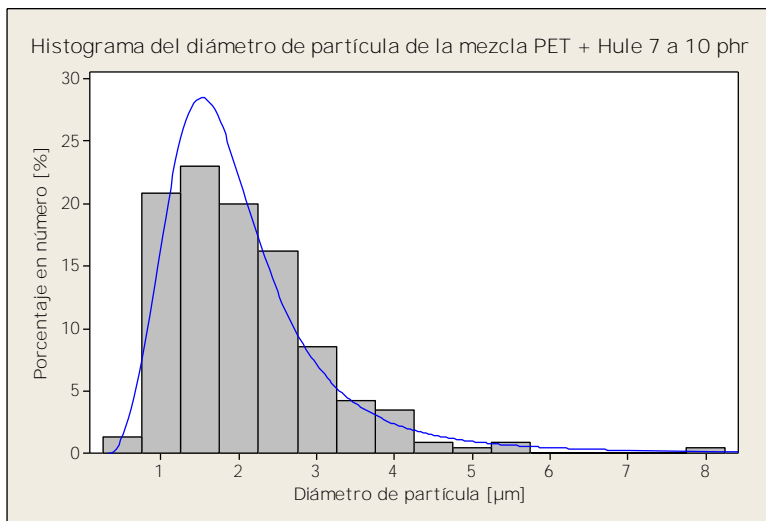


Imagen 6. Fotografía de la mezcla PET a una concentración de 5 phr de hule 7 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 7. Diámetro de partícula del hule 7 a una concentración de 10 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

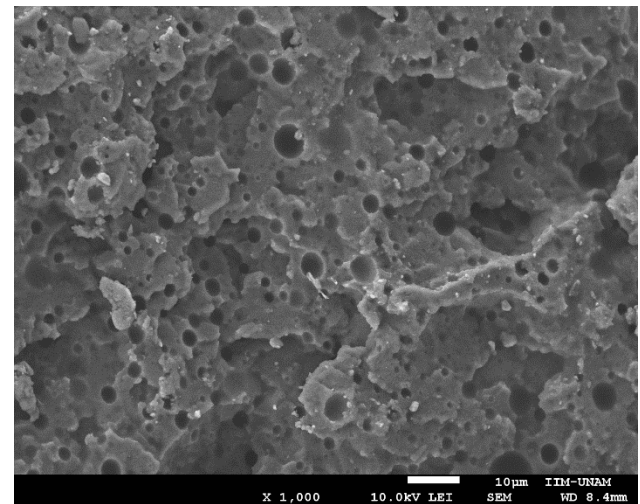


Imagen 7. Fotografía de la mezcla PET a una concentración de 10 phr de hule 7 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

Tabla 9. Media del tamaño de partícula de las mezclas de PET con hule 7 a diferentes concentraciones.

| Concentración de hule 7 [phr] | Moda del diámetro [µm] | D_L [µm] | D_v [µm] |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2 | 0.5187 | 0.7344 | 1.7484 |
| 5 | 0.7771 | 1.0114 | 1.5528 |
| 10 | 1.5271 | 1.8357 | 2.4934 |

Al igual que en el caso del hule 6, en la Tabla 9 se aprecia que conforme se incrementa la concentración de hule, el diámetro de partícula crece. No obstante, fue a una concentración de 5 phr y con un diámetro de partícula promedio de 1.01 μm que se observó la mayor resistencia al impacto en esta serie de mezclas. No se decidió seguir con el experimento a 15 phr ya que en 10 se observó una caída de la resistencia al impacto de la mezcla.

Con base en los resultados de los hules 6 y 7, se observa que el diámetro óptimo de partícula se encuentra entre 1.01 μm y 1.12 μm .

Ya que la mejor respuesta a la prueba de resistencia al impacto fue la del hule 6 a una concentración de 10 phr, se decidió emplear este copolímero de isopreno con GMA y a dicha concentración en los siguientes experimentos.

4.1.3 Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento con el extrusor doble husillo

HULE 6

PRUEBAS MECÁNICAS

En la Tabla 10 se muestran los resultados de las pruebas mecánicas de las mezclas de PET con el hule 6 variando la velocidad de procesamiento y manteniendo fija la temperatura de procesamiento, concentración de hule a 10 phr, y velocidad de alimentación, 30 RPM.

Tabla 10. Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento de la mezcla de PET y hule 6 por el extrusor doble husillo.

| Experimento | RPM | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|--------------------|------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|
| ICC-11 | 40 | 743. \pm 69 | 38. \pm 7 | 376. \pm 14 | 269. |
| ICC-15 | 80 | 925. \pm 53 | 19. \pm 4 | 214. \pm 24 | 110. |
| ICC-16 | 120 | 953. \pm 46 | 43. \pm 17 | 212. \pm 32 | 109. |

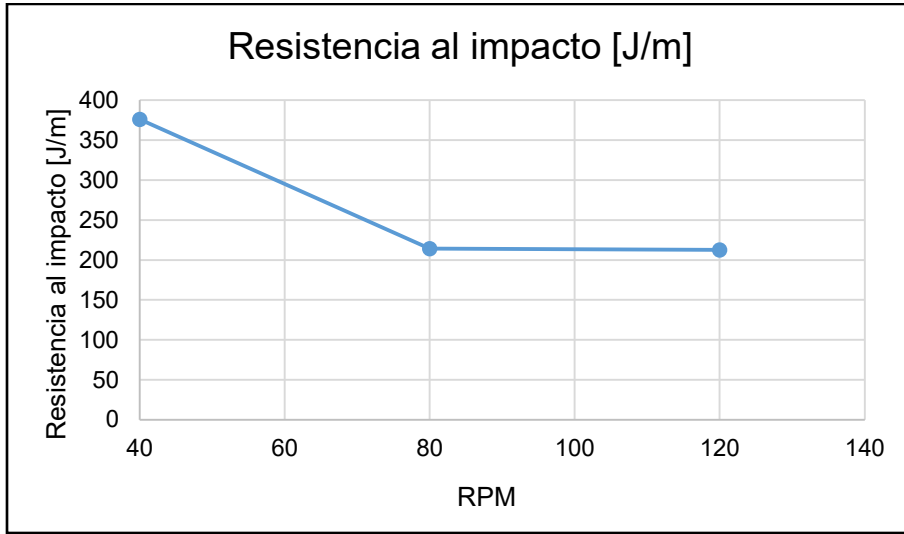
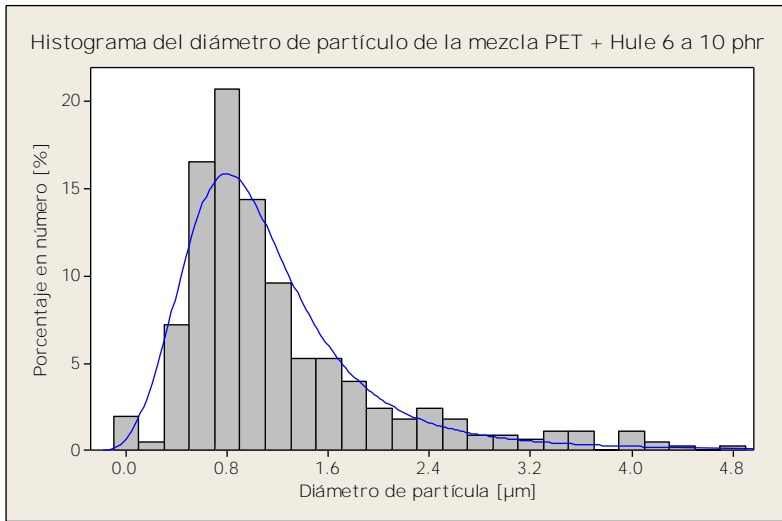


Figura 15. Valores de resistencia al impacto variando la velocidad de procesamiento del hule 6 por el extrusor doble husillo.

En la Figura 15 se observa que a 40 RPM la mezcla presenta un mejor desempeño en la propiedad de resistencia al impacto. A velocidades de procesamiento más altas presenta un comportamiento menor que el expuesto a 40 RMP.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 8. Diámetro de partícula del hule 6 a una concentración de 10 phr a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

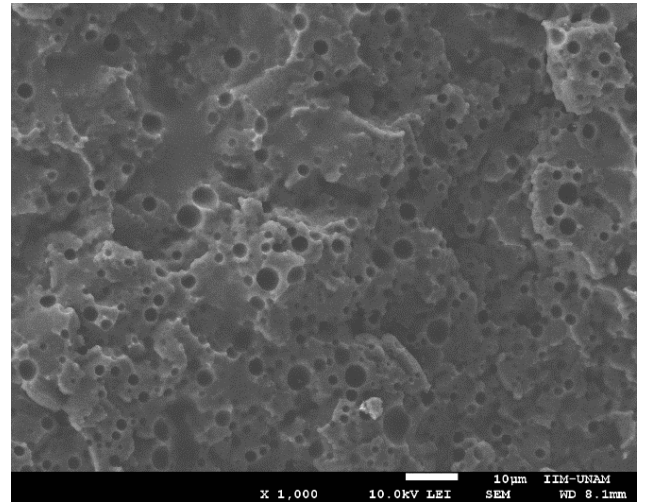
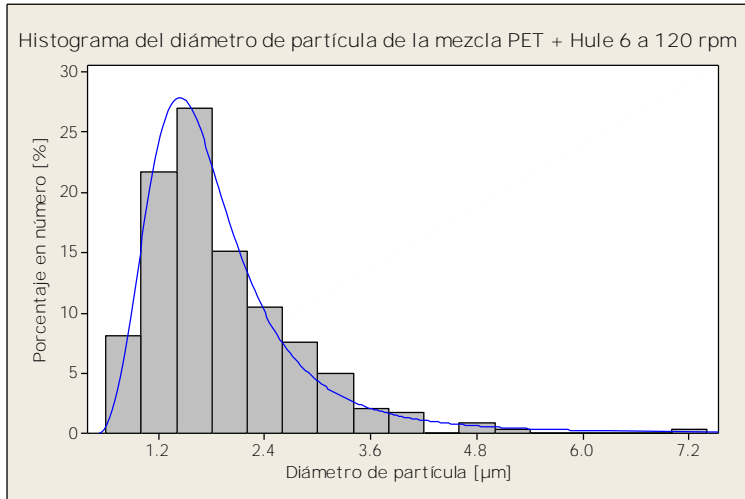


Imagen 8. Fotografía de la mezcla PET a una concentración de 10 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 9. Diámetro de partícula del hule 6 a una concentración de 10 phr a 80 RPM por el extrusor doble husillo.

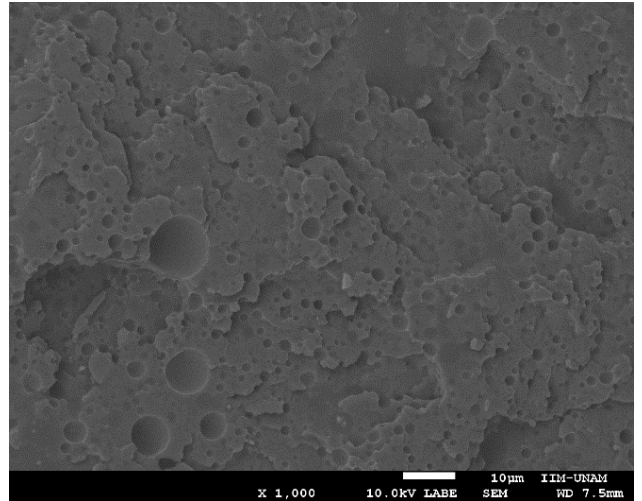
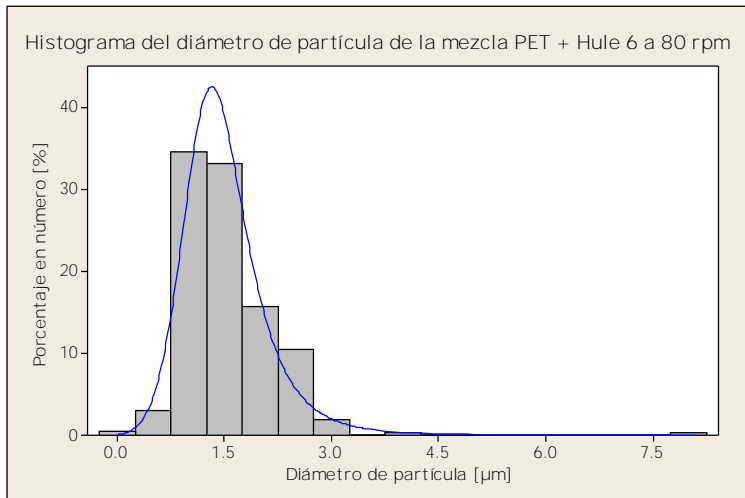


Imagen 9. Fotografía de la mezcla PET a una concentración de 10 phr de hule 6 a 80 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 10. Diámetro de partícula del hule 6 a una concentración de 10 phr a 120 RPM por el extrusor doble husillo.

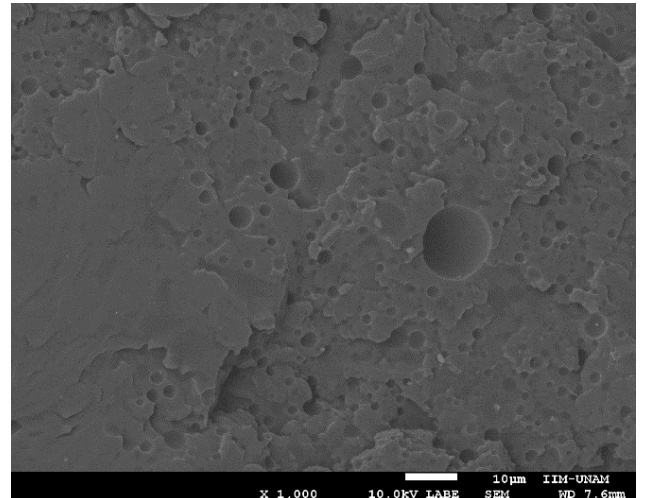


Imagen 10. Fotografía de la mezcla PET a una concentración de 10 phr de hule 6 a 120 RPM por el extrusor doble husillo.

Tabla 11. Media del tamaño de partícula de la mezcla de PET con hule 6 a diferentes velocidades de procesamiento en el extrusor doble husillo.

| Velocidad de procesamiento | Moda del diámetro μm | D _L [μm] | D _v [μm] |
|----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| 40 | 0.7237 | 1.1262 | 2.2762 |
| 80 | 0.9654 | 1.4699 | 2.2979 |
| 120 | 1.3020 | 1.8554 | 2.5954 |

En la Tabla 10 se aprecia que al aumentar la velocidad de procesamiento la resistencia al impacto de la mezcla decrece. Este comportamiento se ve reflejado en el aumento del tamaño de partícula de dichas mezclas, tal y como se observa en la Tabla 11.

Se esperaba un comportamiento contrario al modificar esta variable de proceso, puesto que trabajos anteriores reportan que un aumento en la velocidad de procesamiento reduce el tamaño de partícula ^[48] y no fue lo acontecido. Este fenómeno se puede atribuir a que el hule empleado carece de una buena funcionalidad como compatibilizante y permite la aglomeración de partículas.

Cuando se trabajó macroscópicamente con la mezcla, al realizarla fue necesario tratarla con cuidado, a modo que fuese lo más homogénea posible y los fragmentos de elastómero no se aglomeraran entre sí, es decir, la mezcla debía ser tratada lentamente. Al analizar esta observación macroscópica con los resultados obtenidos después de la extrusión a altas velocidades se presume que al tratar la mezcla a velocidades de procesamiento altas se propició la aglomeración del elastómero durante la extrusión y de ahí el hecho de que los diámetros de partícula sean mayores a velocidades de procesamiento alto.

El diámetro de las partículas y la distancia interparticular son variables de gran importancia, y si bien no se apreció el comportamiento reportado en investigaciones previas en el que a mayores velocidades de procesamiento se obtienen partículas con diámetros reducidos, si se observó cómo la muestra con partículas más pequeñas y por ende con distancias interarticulares menores era la que reflejaba una resistencia al impacto mayor.

El tener un gran número de partículas, las cuales son pequeñas y se encuentran próximas entre sí, ayuda a evitar la propagación de la fractura, puesto que cada una de estas esferulillas de poli (isopreno) es capaz de absorber la energía proveniente del impacto y así evitar que la muestra se fracture.

Finalmente, de esta serie de experimentos se encontró que la velocidad óptima de procesamiento es de 40 RPM, por lo que se decidió trabajar a dicha condición en los diferentes extrusores para evaluar el comportamiento de la resistencia al impacto bajo diferentes tratamientos.

4.1.4 Resultados empleando el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico

En la Tabla 12 se muestra el comportamiento del hule 6 tras ser procesado en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico a una velocidad de procesamiento de 40 RPM y una concentración de elastómero de 10 phr.

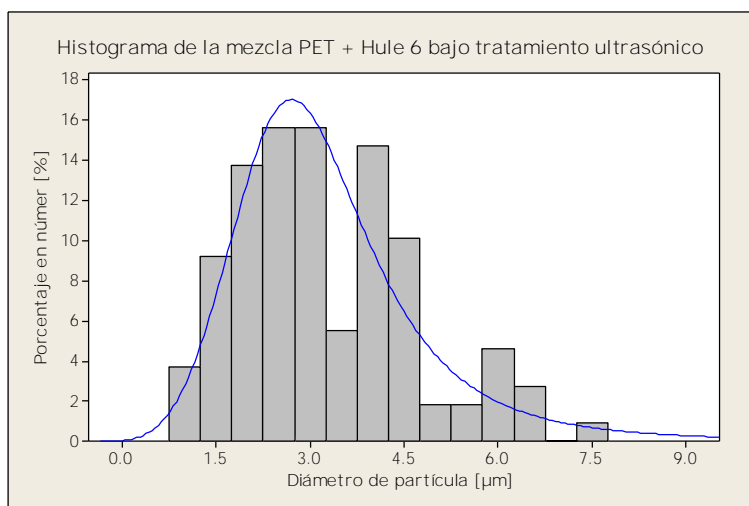
HULE 6

PRUEBAS MECÁNICAS

Tabla 12. Resultados de la mezcla de PET con el hule 6 bajo tratamiento ultrasónico.

| Experimento | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R. I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|---|
| ICC-41 | 993. ±24 | 5. ±1 | 63. ±4 | (-38.) |

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 11. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

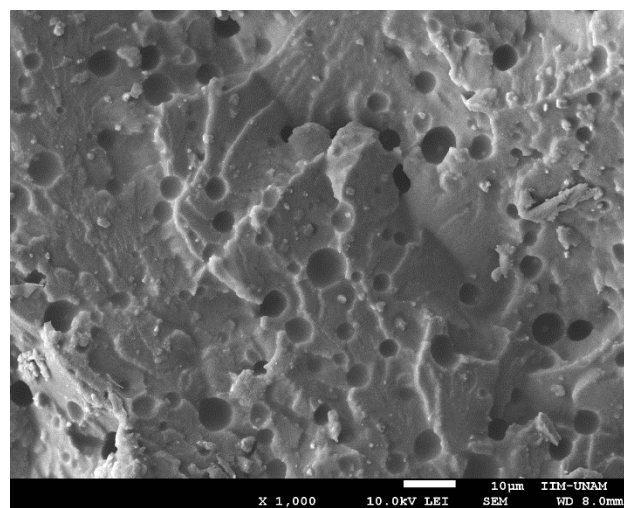


Imagen 11. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de hule 5 a 40 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

Tabla 13. Media del tamaño de partícula de la mezcla de PET con hule 6 en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

| Experimento | Moda del diámetro [µm] | D _L [µm] | D _v [µm] |
|-------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| ICC-41 | 2.71 | 3.2701 | 4.3867 |

En este experimento se observó que el promedio del diámetro de partícula (D_L) es mayor que el diámetro obtenido con el extrusor doble husillo, bajo extrusión con doble husillo fue de $1.12 \mu\text{m}$ y con monohusillo asistido con cabezal ultrasónico fue de $3.27 \mu\text{m}$. El tener un diámetro de partícula mayor, genera una disminución de la propiedad de resistencia al impacto. A este hecho se le puede atribuir a dos cosas:

- a. Al emplear un extrusor monohusillo no es posible dispersar de manera más homogénea el material como en el caso con doble husillo. Durante la experimentación se observó que el hule no se lograba dispersar adecuadamente ya que en la etapa de alimentación en numerosas ocasiones el hule se aglomeraba.
- b. Ya que se empleó el ultrasonido, se sabe que en este método ocurre un proceso de cavitación el cual puede llegar a generar presiones altas y temperaturas muy elevadas que generan la disociación y formación de enlaces químicos, por lo que se pudo generar un entrecruzamiento del hule en lugar de una buena dispersión en la matriz de PET.

4.1.5 Resultados del procesamiento con ambos extrusores

En la Tabla 14 se muestra el comportamiento del hule 6 tras el procesamiento en ambos extrusores a una velocidad de procesamiento de 40 RPM y una concentración de elastómeros de 10 phr.

Trabajos anteriores han mostrado que un doble procesamiento [49], bajo el extrusor doble husillo seguido por el monohusillo asistido con cabezal ultrasónico, aumenta la dispersión de la segunda fase lo que favorece el incremento de las propiedades mecánicas de la mezcla extruida.

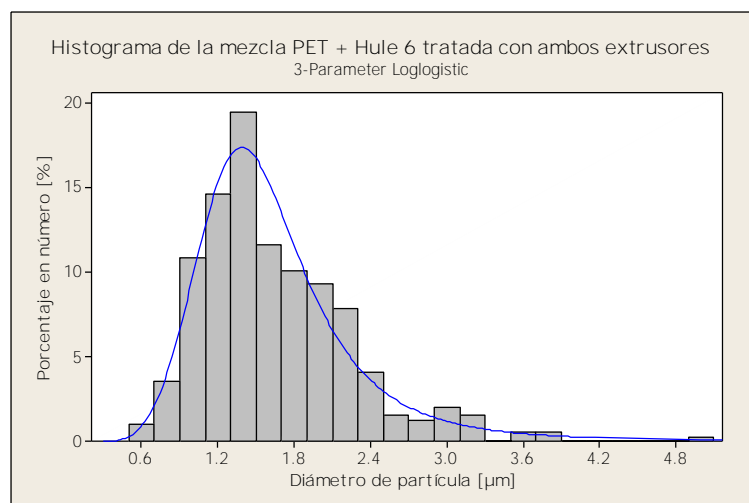
HULE 6

PRUEBAS MECÁNICAS

Tabla 14. Resultados de la mezcla de PET con el hule 6 bajo extrusión doble husillo y monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

| Experimento | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R. I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|---|
| ICC-36 | 935. ±23 | 8. ±2 | 224. ±10 | 120. |

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 12. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo y monohusillo asistido con cabezal ultrasónico

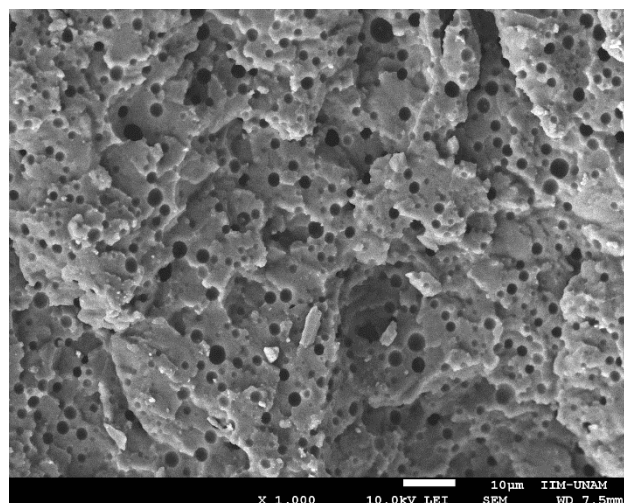


Imagen 12. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de hule 6 a 40 RPM por el extrusor doble husillo y monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

Tabla 15. Media del tamaño de partícula de la mezcla de PET con hule 6 en el extrusor doble husillo y monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

| Condición de procesamiento | Moda del diámetro [μm] | D _L [μm] | D _v [μm] |
|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| ICC-36 | 1.3969 | 1.6466 | 2.1142 |

En el experimento ICC-36 se evaluó el comportamiento de las muestras tras el empleo de ambos extrusores donde se observó un desempeño intermedio entre ambos extrusores.

En la Figura 16 se puede apreciar un comparativo de la resistencia al impacto de dicha mezcla bajo distintos procesamientos.

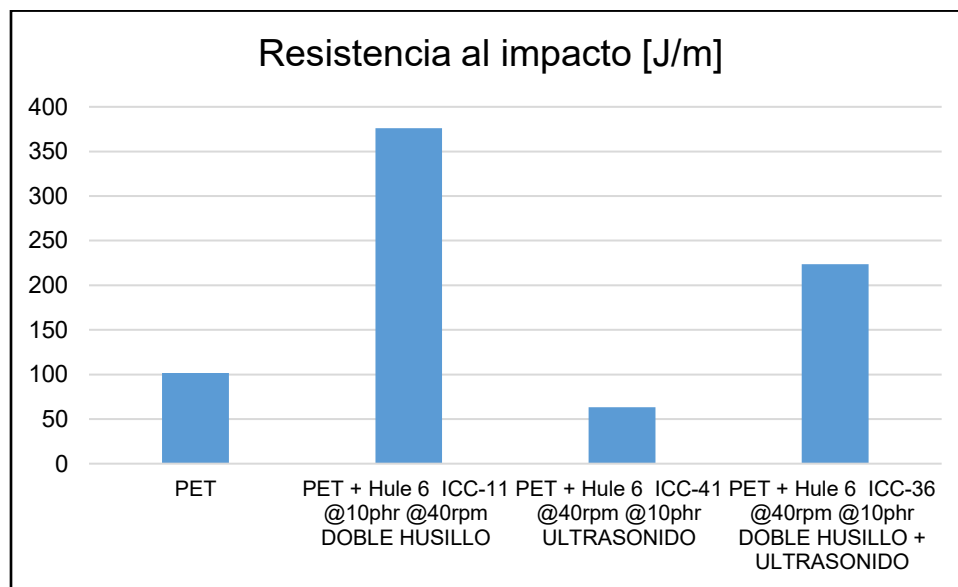


Figura 16. Comparativo del procesamiento de la mezcla bajo distintos extrusores de la mezcla entre PET y hule 6.

El experimento ICC-11, el cual fue procesado en el extrusor doble husillo, fue el que presentó la mejor respuesta a la prueba Izod ranurada y esto se puede corroborar en la Imagen 8, correspondiente a el análisis de microscopia electrónica de barrido, puesto que presentó un diámetro de partícula de 1.12 μm .

Por otra parte, el experimento ICC-41, el cual fue tratado en el extrusor monohusillo con cabezal ultrasónico, fue el que presentó la peor respuesta a la prueba Izod ranurada, corroborándose en la Imagen 11 ya que es el que posee el diámetro de partícula más grande, de 3.27 μm .

Finalmente, el experimento ICC-36, el cual fue procesado por ambos extrusores primero el doble husillo y después el monohusillo con cabezal ultrasónico, presentó una respuesta intermedia entre ambos extrusores, este hecho

se puede corroborar con un diámetro de partícula promedio de 1.64 μm de acuerdo a la Imagen 12 y al histograma 12.

El procesamiento por el extrusor doble husillo proporcionó una mejor dispersión que el tratamiento por el extrusor monohusillo con cabezal ultrasónico, contrario a lo que se había esperado inicialmente.

4.2 Resultados de los hules comerciales

4.2.1 Resultados de la variación de la concentración con el extrusor doble husillo.

LOTADER

Decidió emplearse el Lotader AX8900 como hule comercial ya que éste es un copolímero ampliamente estudiado y utilizado industrialmente para aumentar la resistencia al impacto del PET y/o PBT.

PRUEBAS MECÁNICAS

En la Tabla 16 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas en la variación de la concentración de Lotader® dejando fijas las condiciones de temperatura, velocidad de procesamiento de 40 RPM y de alimentación de 30 RPM bajo procesamiento con el extrusor doble husillo.

Tabla 16. Resultados de la variación en la concentración del Lotader en las diferentes mezclas por extrusor doble husillo.

| Experimento | phr | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| PET Virgen | 0 | 868. ±14 | 35. ±16 | 102. ±16 | NA |
| ICC-29 | 2 | 1046. ±73 | 125. ±6 | 255. ±24 | 150. |
| ICC-30 | 5 | 1052. ±15 | 121. ±6 | 266. ±13 | 162. |
| ICC-17 | 10 | 892. ±25 | 9. ±2 | 258. ±24 | 154. |
| ICC-32 | 15 | 947. ±30 | 113. ±20 | 292. ±14 | 187. |

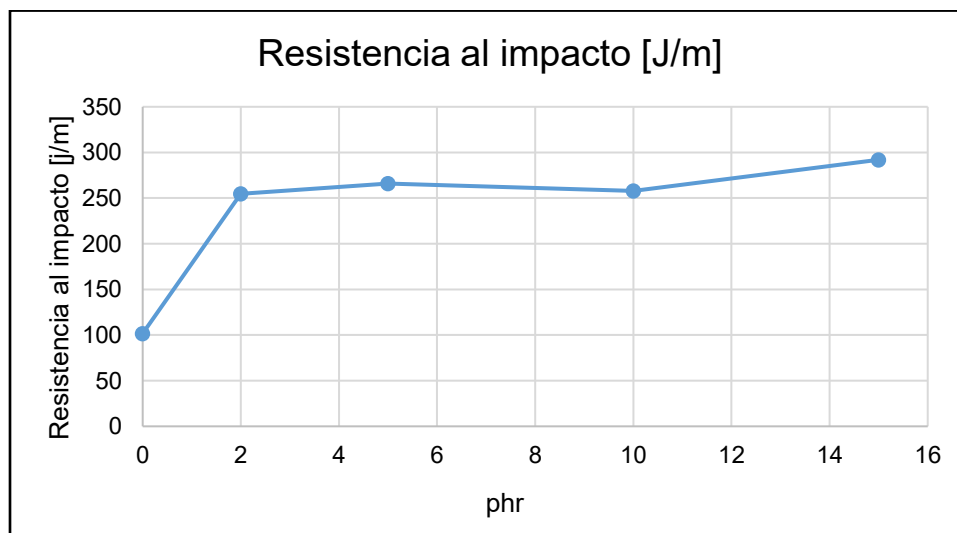


Figura 17. Valores de resistencia al impacto variando la concentración de Lotader en las mezclas por extrusor doble husillo.

En la Figura 17 se aprecia claramente como a partir de la adición de 5 phr de Lotader en las mezclas el comportamiento a la resistencia al impacto se vuelve similar.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

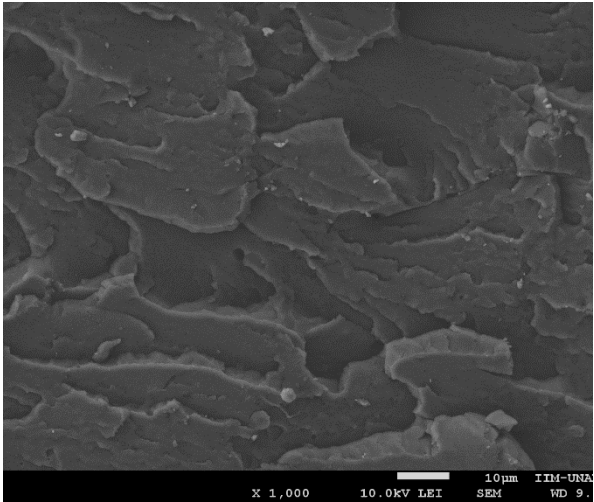


Imagen 13. Fotografía de la mezcla PET con 2 phr de Lotader a 40 RPM

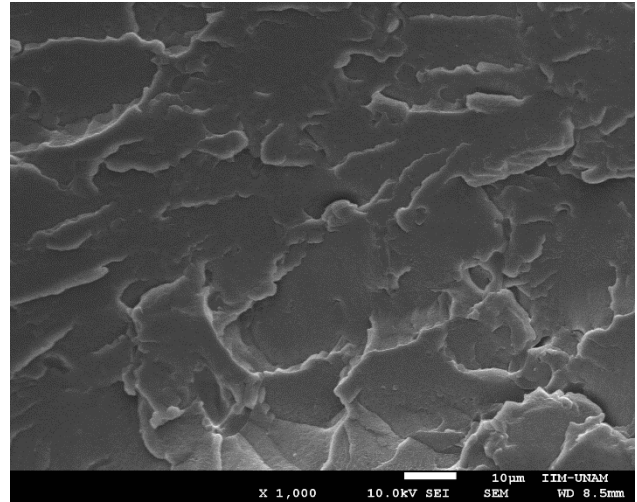


Imagen 15. Fotografía de la mezcla PET con 10 phr de Lotader a 40 RPM

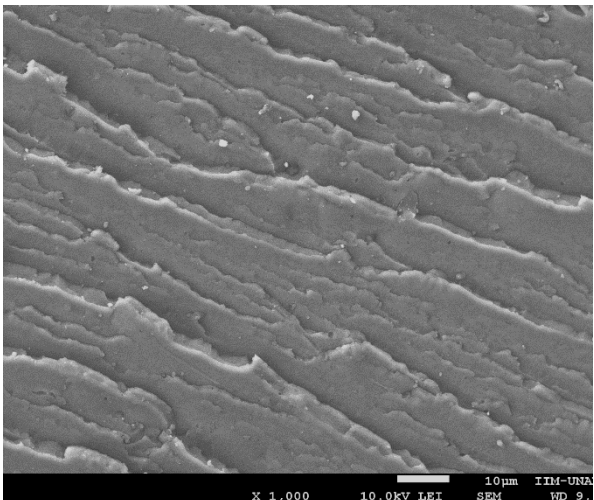


Imagen 14. Fotografía de la mezcla PET con 5 phr de Lotader a 40 RPM

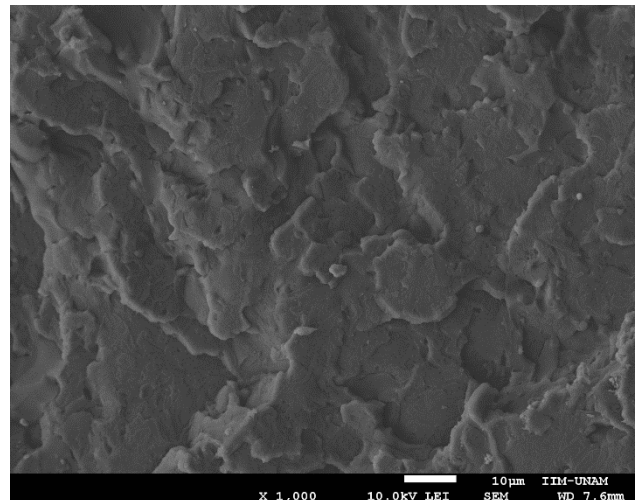


Imagen 16. Fotografía de la mezcla PET con 15 phr de Lotader a 40 RPM

En las mezclas con Lotader no se observó la formación de agregados, o partículas, en la matriz polimérica lo que indica una miscibilidad del copolímero Lotader con el PET.

Para corroborar la aseveración anterior se realizó un DSC tanto de las materias primas como de la mezcla. Por medio de esta técnica se evaluó si existía una temperatura única de transición vítrea y no dos, las características de cada especie.

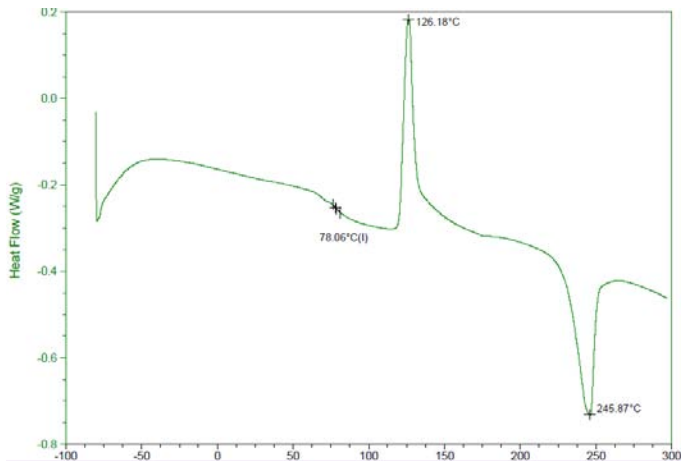


Figura 18. DSC del PET.

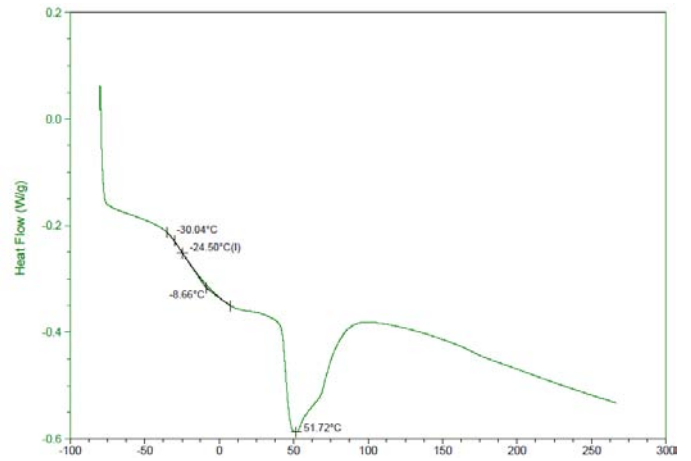


Figura 19. DSC del Lotader.

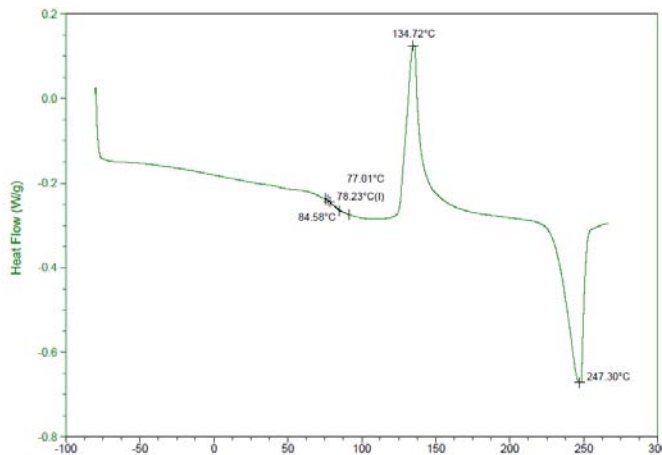


Figura 20. DSC de la mezcla PET y Lotader al 50% en peso.

La Figura 18 y 19 pertenecen a las materias primas y muestran un comportamiento térmico diferente entre sí. La Figura 18, la del PET, indica que la temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra a 78°C aproximadamente, mientras que en la Figura 19, la característica del Lotader, su temperatura de transición vítrea es alrededor de -24°C.

La Figura 20, la cual corresponde a una mezcla de ambos polímeros a una composición del 50% masa/masa, muestra como solo existe una temperatura de transición vítrea a 78°C, la del PET, y desaparece por completo la T_g característica

del Lotader a -24°C . La presencia de una única T_g es un indicativo de la miscibilidad de ambos polímeros.

Cabe resaltar en este punto que se decidió trabajar a una concentración de Lotader de 10 phr para mantener la misma cantidad que las mezclas con hule 6 para comparaciones futuras.

POLI (ISOPRENO) PURO

PRUEBAS MECÁNICAS

El otro hule comercial analizado fue el Poli (isopreno) puro (PIP) cis. En la Tabla 17 se muestran los resultados de las pruebas mecánicas de PIP variando la concentración de elastómero en la mezcla, manteniendo las condiciones de temperatura, velocidad de procesamiento de 40 RPM y de alimentación a 30 RPM.

Tabla 17. Resultados de la variación en la concentración del PIP puro en las diferentes mezclas.

| Experimento | phr | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|--------------------|------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|
| PET virgen | 0 | 868. ± 14 | 35. ± 16 | 102. ± 16 | NA |
| ICC-33 | 2 | 1066. ± 30 | 95. ± 5 | 167. ± 31 | 64. |
| ICC-34 | 5 | 1054. ± 20 | 95. ± 1 | 264. ± 14 | 160. |
| ICC-20 | 10 | 935. ± 26 | 48. ± 14 | 293. ± 25 | 188. |

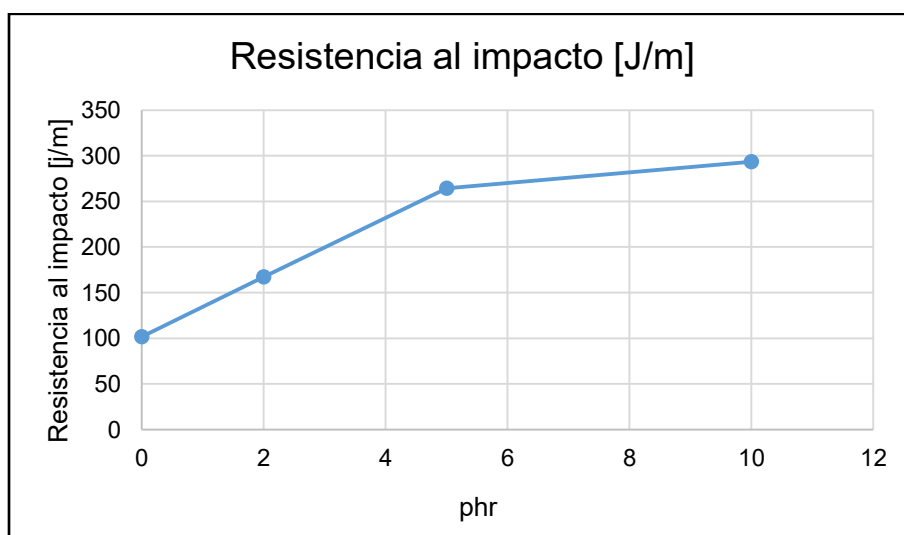
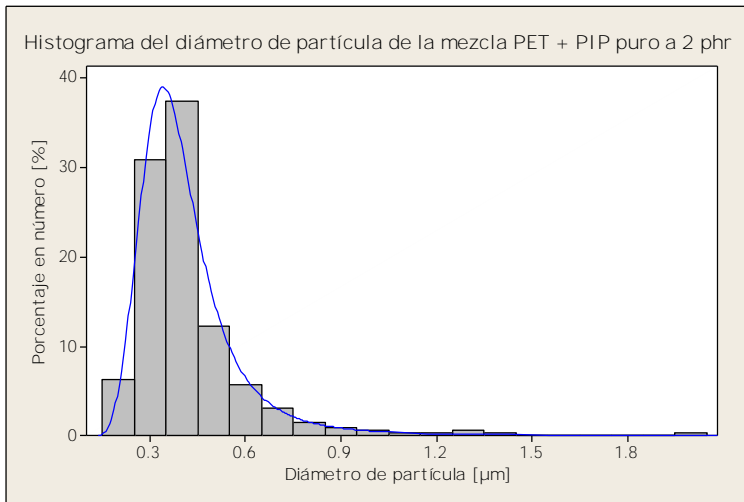


Figura 21. Valores de resistencia al impacto variando la concentración de PIP puro en las mezclas.

En la Figura 21 se puede observar que entre 2 y 5 phr, hay un incremento de la resistencia al impacto del 96% y entre 5 y 10 phr un incremento del 28%.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 13. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 2 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

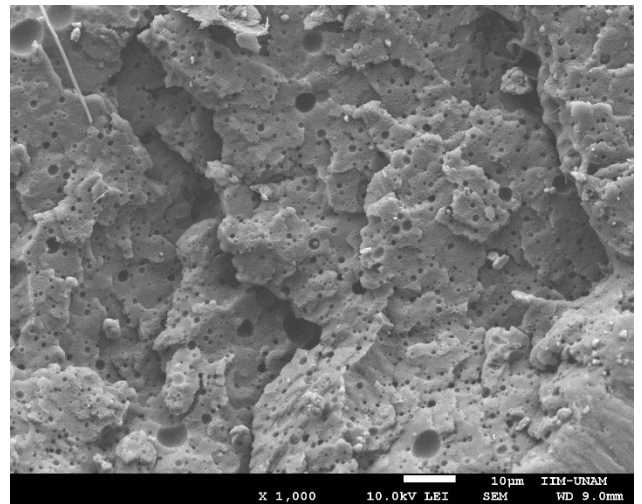
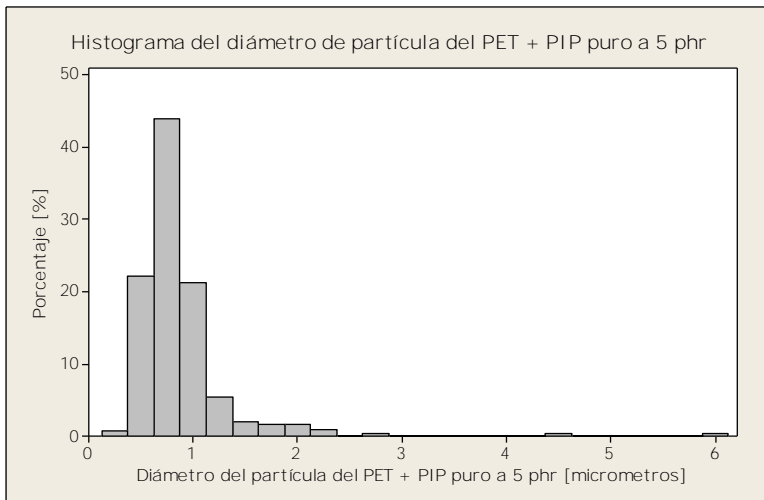


Imagen 17. Fotografía de la mezcla de PET con 2 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 14. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 5 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

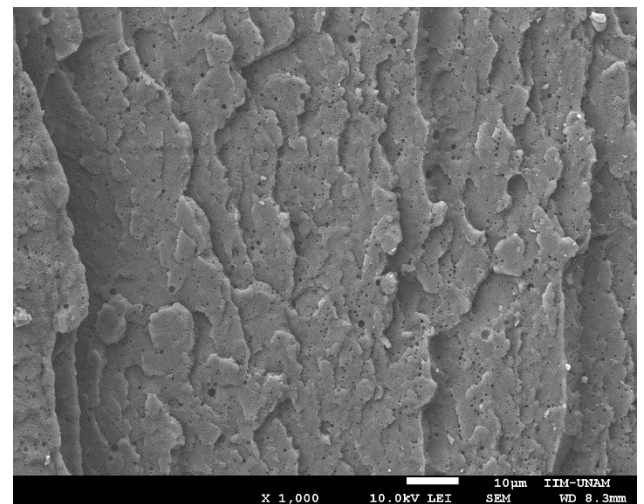
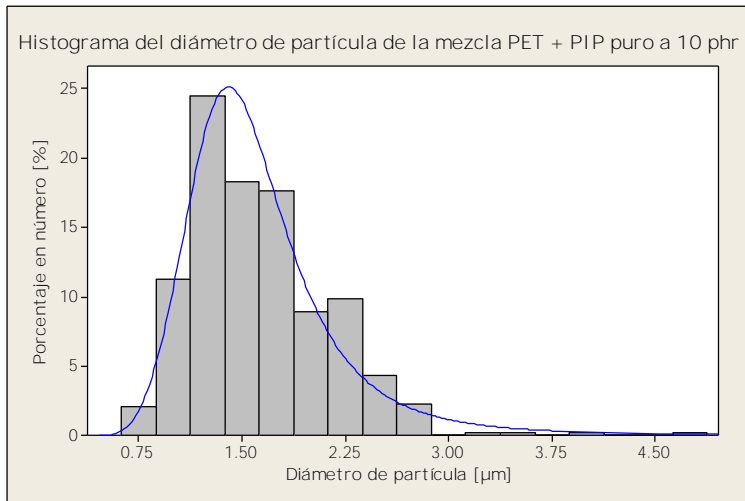


Imagen 18. Fotografía de la mezcla de PET con 5 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 15. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

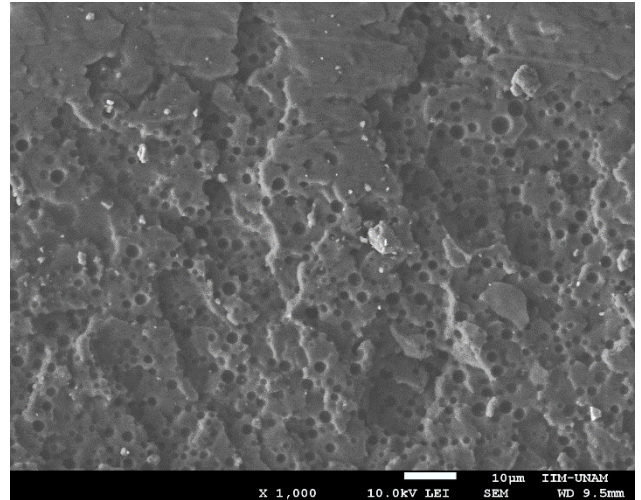


Imagen 19. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

Tabla 18. Media del tamaño de partícula de las mezclas de PET con diferentes concentraciones de PIP puro en el extrusor doble husillo.

| Concentración de hule en la mezcla [phr] | Moda del diámetro [μm] | D_L [μm] | D_v [μm] |
|---|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2 | 0.3405 | 0.4198 | 0.6744 |
| 5 | 0.7059 | 0.8767 | 1.9214 |
| 10 | 1.4136 | 1.6218 | 1.9679 |

A partir de la Tabla 18 se observa como a medida que se aumenta la cantidad de elastómero el diámetro se incrementa, y es a una concentración de 10 phr que se observa la mejor respuesta a la resistencia al impacto.

4.2.2 Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento con el extrusor doble husillo

LOTADER

PRUEBAS MECÁNICAS

A continuación en la Tabla 19 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas referentes a las mezclas con Lotader a una velocidad de procesamiento variable, fijando la temperatura de procesamiento, la concentración de Lotader a 10 phr y velocidad de alimentación a 30 RPM.

Tabla 19. Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento en las diferentes mezclas con Lotader.

| Experimento | RPM | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| PET virgen | 40 | 868. ±14 | 35. ±16 | 102. ±16 | NA |
| ICC-17 | 40 | 892. ±25 | 9. ±2 | 258. ±24 | 154. |
| ICC-18 | 80 | 921. ±22 | 14. ±4 | 334. ±12 | 228. |
| ICC-19 | 120 | 909. ±25 | 16. ±4 | 348. ±10 | 242. |

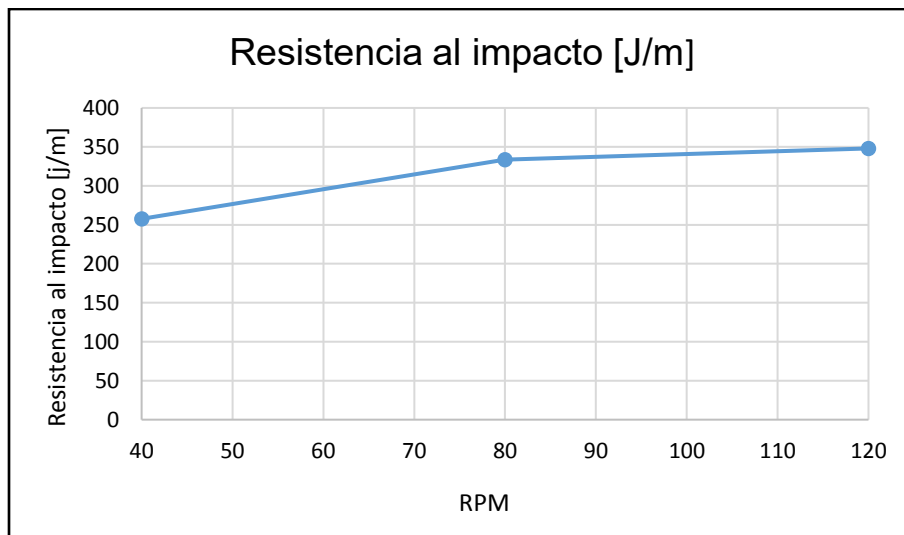


Figura 22. Valores de la variación en la velocidad de procesamiento en las diferentes mezclas con Lotader.

En la Figura 22 se aprecia como a medida que se aumentaba la velocidad de procesamiento el desempeño en la resistencia al impacto aumentaba. Este comportamiento fue el esperado, tal y como trabajos anteriores lo han manifestado

[47]. En la sección entre 40 y 80 RPM la mejora resultó ser del 74% mientras que de 80 a 120 RPM del 14%.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

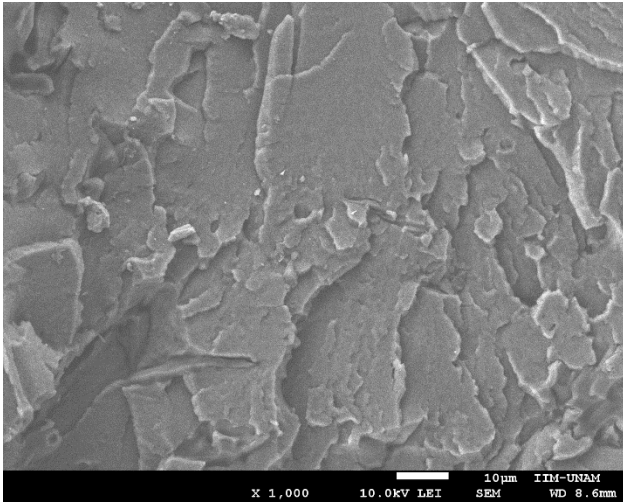


Imagen 20. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

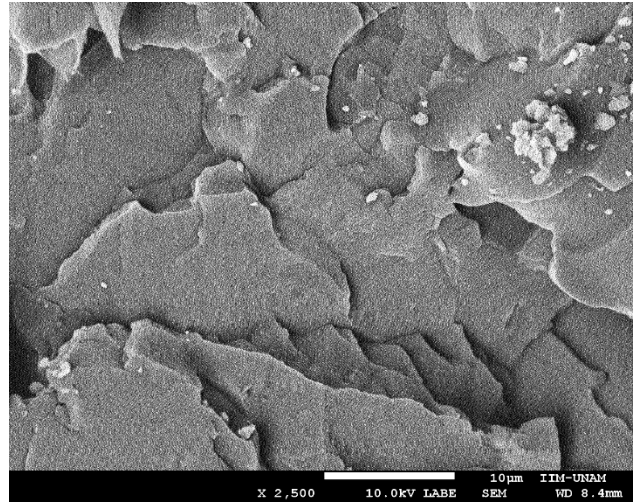


Imagen 21. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader a 80 RPM por el extrusor doble husillo.

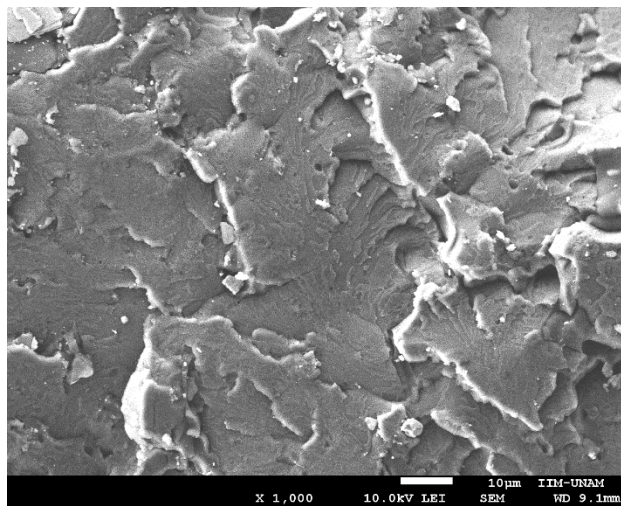


Imagen 22. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader a 120 RPM por el extrusor doble husillo.

En las imágenes tomadas por SEM y al igual que en la variación de la concentración de Lotader, se observó que las mezclas son miscibles al no apreciarse una separación de las fases, a diferencia de las mezclas realizadas con los hules experimentales y PIP.

POLI(ISOPRENO) PURO

PRUEBAS MECÁNICAS

A continuación en la Tabla 20 se muestran los resultados de las pruebas mecánicas referentes a las mezclas con PIP puro variando la velocidad de procesamiento y manteniendo fija la temperatura de procesamiento, una concentración de 10 phr y una velocidad de alimentación de 30 RPM bajo extrusión con doble husillo.

Tabla 20 Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento en las diferentes mezclas con PIP puro.

| Experimento | RPM | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| ICC-20 | 10 | 935. ±26 | 48. ±14 | 293. ±25 | 188. |
| ICC-21 | 80 | 904. ±28 | 48. ±17 | 356. ±16 | 250. |
| ICC-22 | 120 | 919. ±36 | 38. ±4 | 374. 19 | 268. |

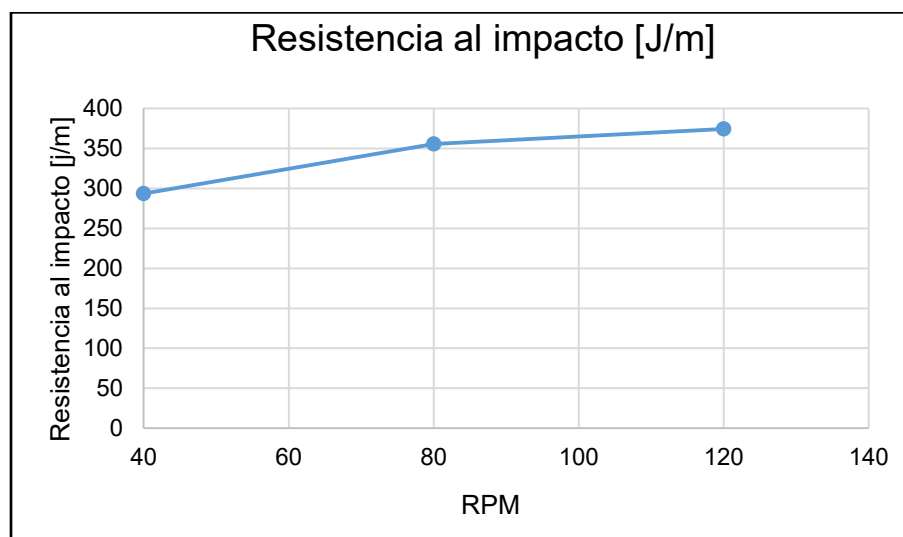
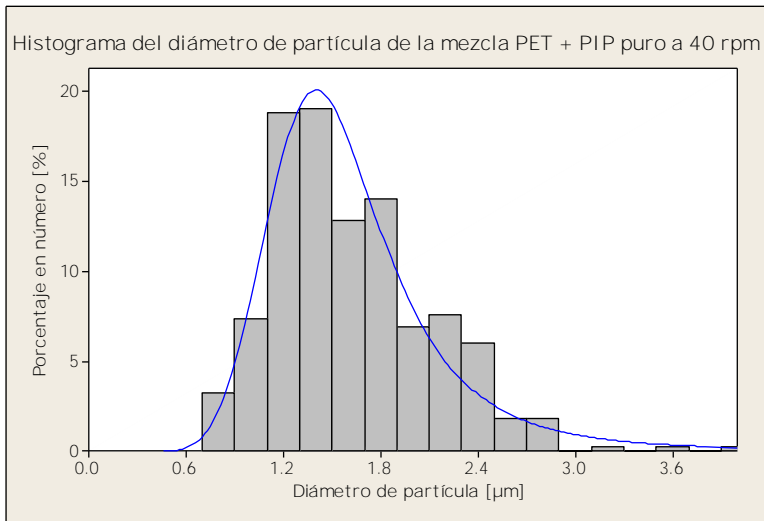


Figura 23. Valores de la variación en la velocidad de procesamiento en el extrusor doble husillo de las diferentes mezclas con PIP puro.

En la Figura 23 se observa nuevamente como al aumentar la velocidad de procesamiento durante el procesamiento, la resistencia al impacto se vuelve mayor. El aumento de la resistencia al impacto entre 40 y 80 RPM fue de 62%, mientras que de 80 a 120 RPM resultó ser de 18%. Al igual que en el caso del Lotader se observa que el mayor aumento se da entre 40 y 80 RPM. Este hecho es de gran importancia ya que al realizar un estudio más detallado para su empleo a nivel industrial, la variable del costo energético debida a la velocidad de procesamiento es de gran importancia.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 16. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.

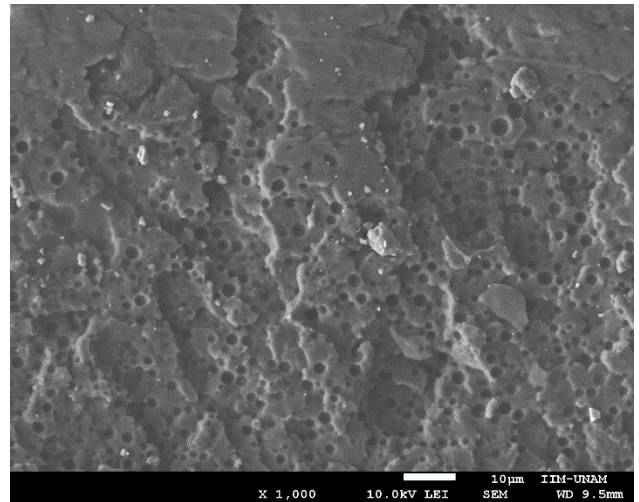
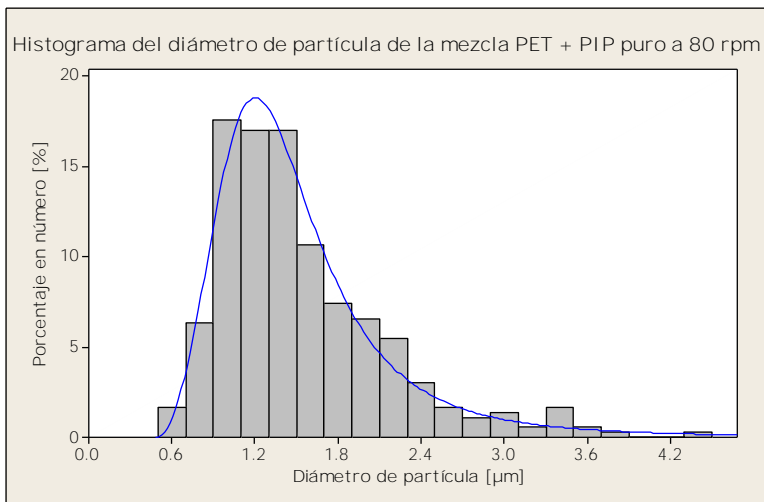


Imagen 23. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 17. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 80 RPM por el extrusor doble husillo.

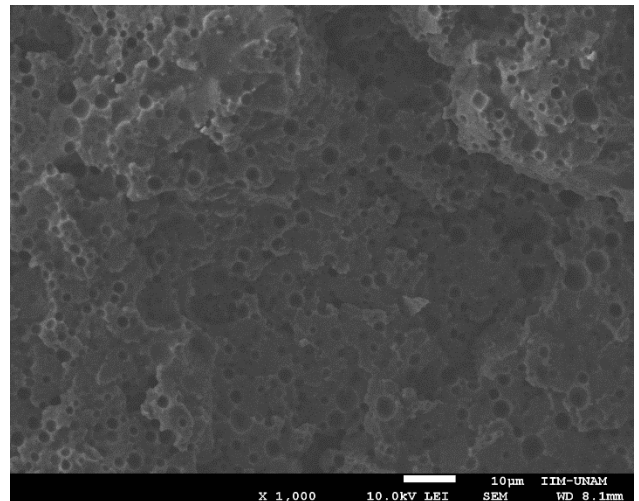
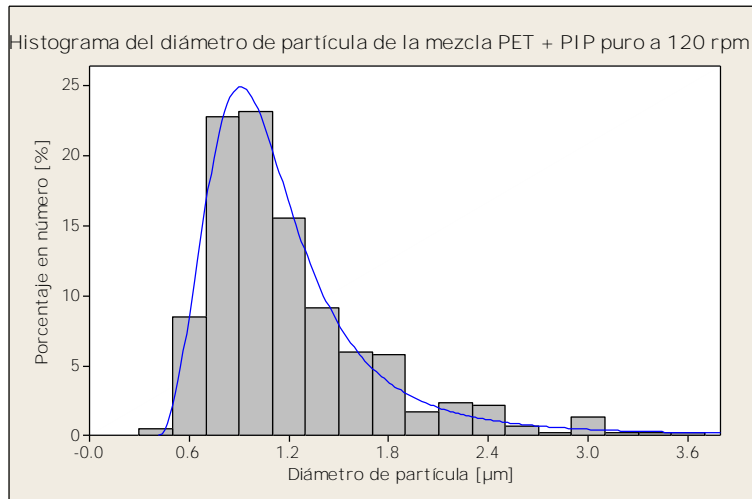


Imagen 24. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 80 RPM por el extrusor doble husillo.



Histograma 18. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 120 RPM por el extrusor doble husillo.

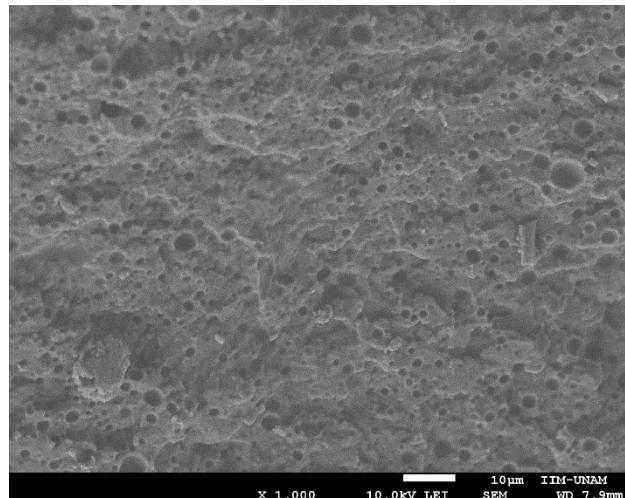


Imagen 25. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 120 RPM por el extrusor doble husillo.

Tabla 21. Media del tamaño de partícula de la mezcla de PET con PIP puro a diferentes velocidades de procesamiento en el extrusor doble husillo.

| Velocidad de procesamiento RPM | Moda del diámetro [μm] | D_L [μm] | D_V [μm] |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 40 | 1.4136 | 1.6218 | 1.9679 |
| 80 | 1.2057 | 1.5361 | 2.0792 |
| 120 | 0.9015 | 1.1929 | 1.6849 |

Esta serie siguió el comportamiento reportado ^[48], en el cual a medida que se aumentó la velocidad de procesamiento la resistencia al impacto se incrementó y el diámetro de partícula se redujo. La aseveración anterior se puede observar claramente en las imágenes 23, 24 y 25 y la Tabla 21.

De esta sección, en la cual se estudió el comportamiento de la resistencia al impacto a medida que se aumentaba la velocidad de procesamiento, se corroboró el comportamiento reportado en la literatura después de haber observado que el hule experimental seguía un comportamiento contrario. Además esta sección, proporcionó resultados para ser empleados como punto de comparación entre los hules comerciales y el experimental.

4.2.3 Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento con el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico

LOTADER

PRUEBAS MECÁNICAS

En la Tabla 22 se presentan los resultados referentes a las mezclas con Lotader variando la velocidad de procesamiento manteniendo fijas las condiciones de temperatura y concentración del hule bajo el procesamiento con el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

Tabla 22. Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento de las diferentes mezclas con Lotader en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

| Experimento | RPM | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| ICC-23 | 40 | 842. ± 43 | 18. ±4 | 223. ±3 | 119. |
| ICC-24 | 80 | 883. ±18 | 27. ± 8 | 257. ±2 | 152. |
| ICC-25 | 120 | 849. ±28 | 61. ±24 | 321. ±5 | 215. |

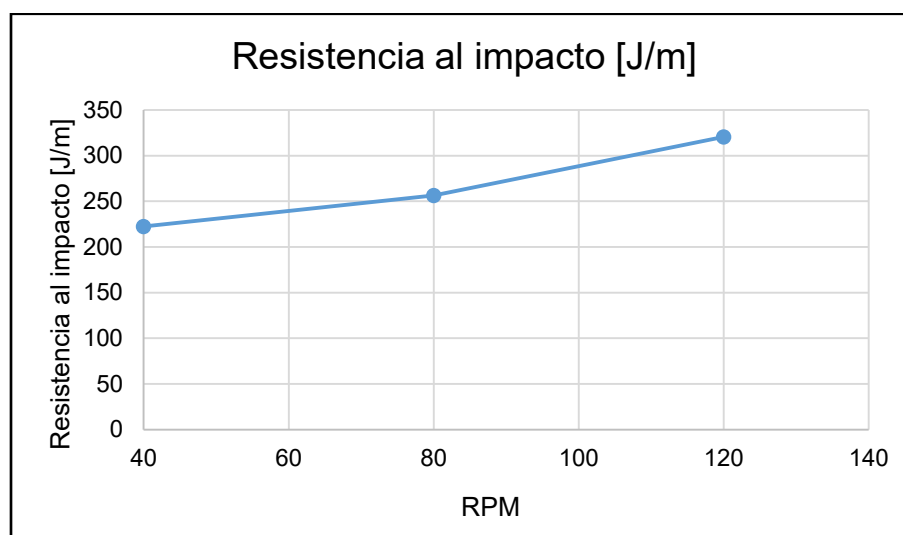


Figura 24. Valores de la variación en la velocidad de procesamiento de las diferentes mezclas con Lotader en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

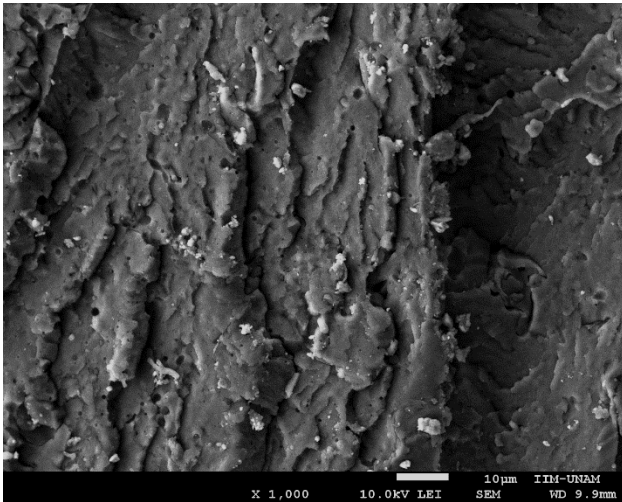


Imagen 26. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader a 40 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

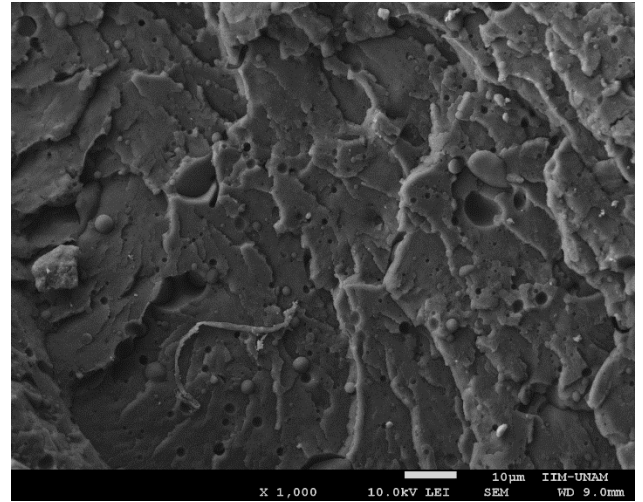


Imagen 27. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader a 80 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

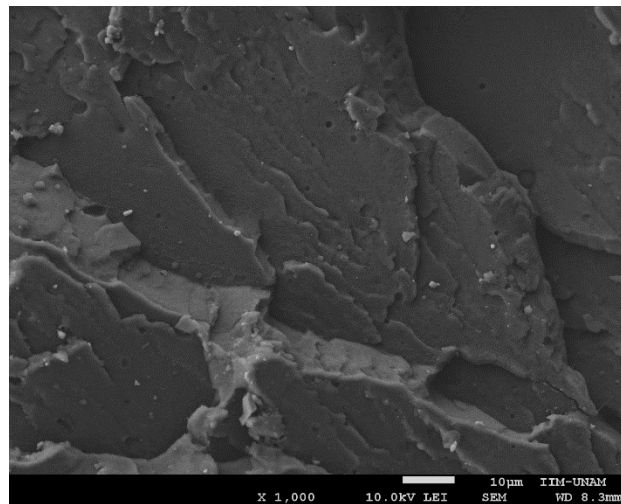


Imagen 28. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader a 120 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

Al igual que en las imágenes 20, 21 y 22 de las mezclas tratadas por extrusor doble husillo, las imágenes 26, 27 y 28, referentes a las mezclas tratadas bajo el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico, no se observa la formación de agregados o partículas que indiquen una inmiscibilidad de la mezcla.

Por otra parte, el incremento de la velocidad de procesamiento indicó un aumento progresivo de la resistencia al impacto, entre 40 y 80 RPM el incremento fue de 33% y entre 80 y 120 RPM fue de 63%. Al comparar estos resultados con los del extrusor doble husillo se aprecia como en el tratamiento con el este extrusor el incremento más grande se da entre 40 y 80 RPM, en tanto que el extrusor monohusillo con cabezal ultrasónico reporta el incremento más significativo a 80 y 120 RPM.

En la Figura 25 se muestra un comparativo de la respuesta al impacto de las mezclas a diferentes velocidades de procesamiento y bajo los diferentes procesamientos de extrusión, i.e., doble husillo o monohusillo asistido con cabezal ultrasónico. Adicionalmente, en esta gráfica se observa que las mezclas con mejor desempeño a la resistencia al impacto fueron aquellas procesadas con el extrusor doble husillo. Finalmente, las mezclas tratadas a una velocidad alta de procesamiento ofrecen un mejor desempeño que las procesadas a bajas velocidades.

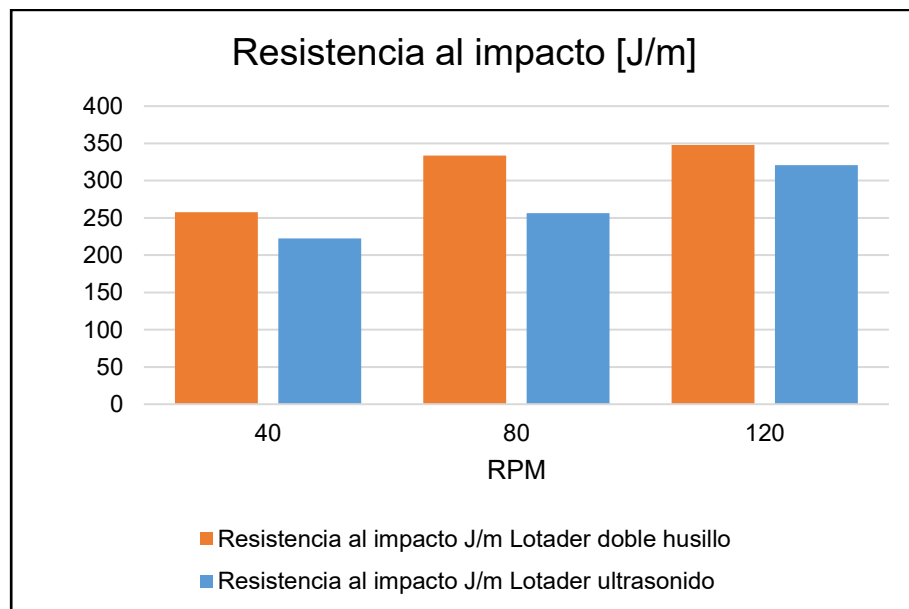


Figura 25. Comparativo entre los dos diferentes tipos de procesamiento a la misma velocidad.

POLI (ISOPRENO) PURO

PRUEBAS MECÁNICAS

En cuanto al PIP puro a continuación en la Tabla 23 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas variando la velocidad de procesamiento manteniendo fija la temperatura de procesamiento, concentración del hule y bajo procesamiento con extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

Tabla 23. Resultados de la variación en la velocidad de procesamiento de las diferentes mezclas con PIP puro en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico

| Experimento | RPM | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----|-----------------------|-----------------|------------------------------|--|
| ICC-26 | 40 | 856. ±39 | 5. ±1 | 42. ±1 | (-58.) |
| ICC-27 | 80 | 909. ±12 | 7. ±1 | 51. ±1 | (-50.) |
| ICC-28 | 120 | 841. ±61 | 17. ±6 | 240. ±32 | 136. |

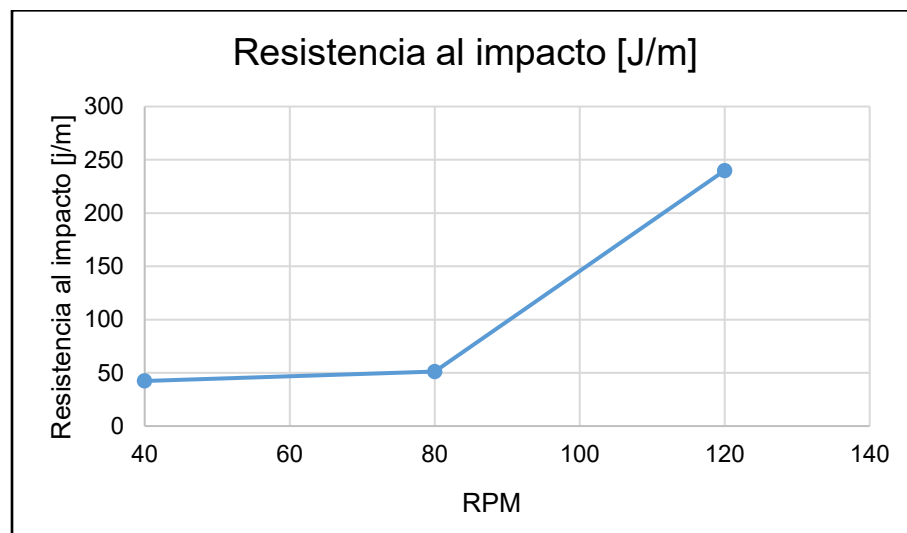
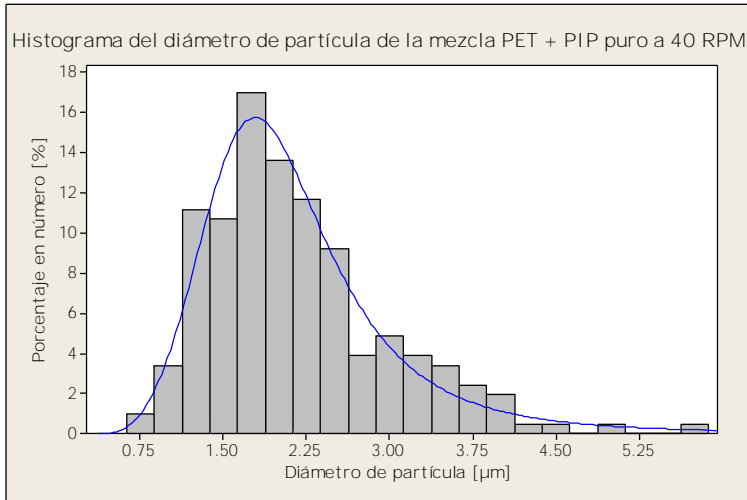


Figura 26. Valores de la variación en la velocidad de procesamiento de las diferentes mezclas con PIP puro en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

En la Figura 26 se aprecia claramente como entre 40 y 80 RPM la resistencia al impacto tiene un comportamiento casi idéntico y en la Tabla 23 que las mezclas tratadas a dichas velocidades de procesamiento presentan un desempeño inferior al del PET virgen. Sin embargo a una velocidad de procesamiento de 120 RPM la resistencia al impacto es mucho mayor que en los dos primeros casos, aumentando hasta un 136% en comparación con el PET virgen.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Histograma 19. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

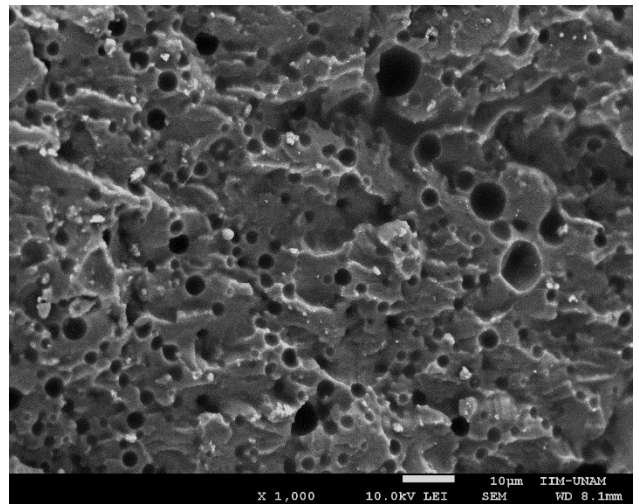
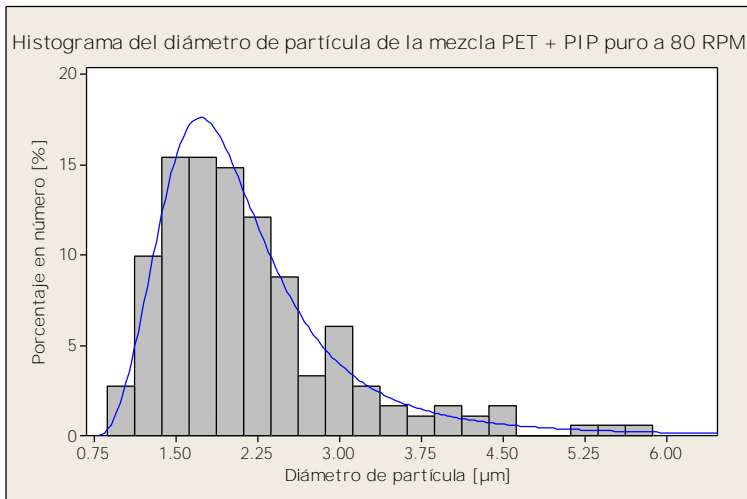


Imagen 29. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.



Histograma 20. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 80 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

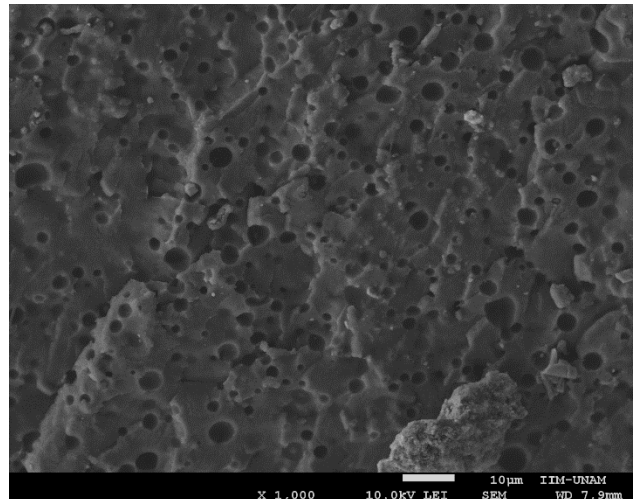
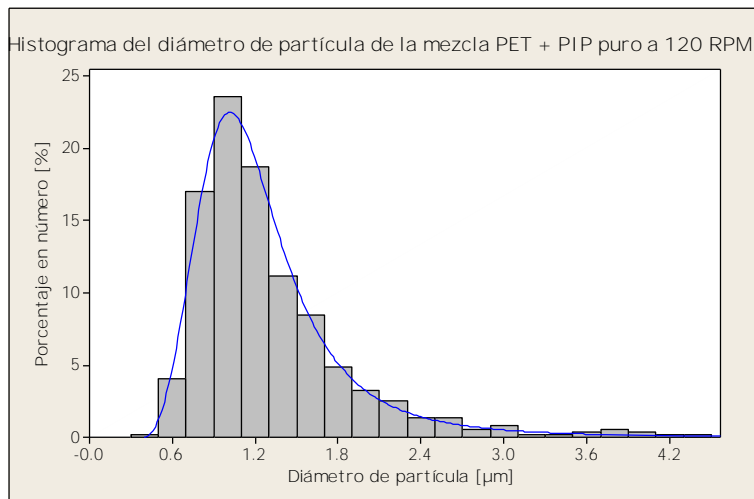


Imagen 30. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 80 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.



Histograma 21. Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 120 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

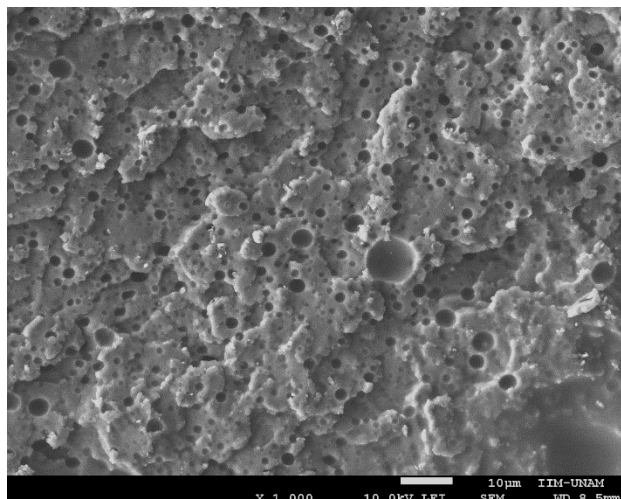


Imagen 31. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro a 120 RPM por el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

Tabla 24. Media del tamaño de partícula de la mezcla de PET con PIP puro a diferentes velocidades de procesamiento en el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico.

| Velocidad de procesamiento RPM | Moda del diámetro [μm] | D_L [μm] | D_V [μm] |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 40 | 1.7707 | 2.1616 | 2.8314 |
| 80 | 1.7267 | 2.1014 | 2.7331 |
| 120 | 1.0050 | 1.3082 | 1.9517 |

El comportamiento descrito en la Tabla 24 se ve reflejado en las imágenes de SEM. A una velocidad de procesamiento de 40 y 80 RPM el diámetro de partícula es similar, mientras que a 120 RPM es más reducido. Este hecho se ve reflejada en los resultados de la prueba Izod ranurada para la resistencia al impacto.

En la Figura 27 se realizó un comparativo entre los dos diferentes procesamientos a las mismas velocidades de procesamiento y concentración de elastómero. En la gráfica se distingue como el mejor desempeño a la prueba de impacto se genera bajo el uso del extrusor doble husillo y a la velocidad de procesamiento más alta, es decir, a 120 RPM.

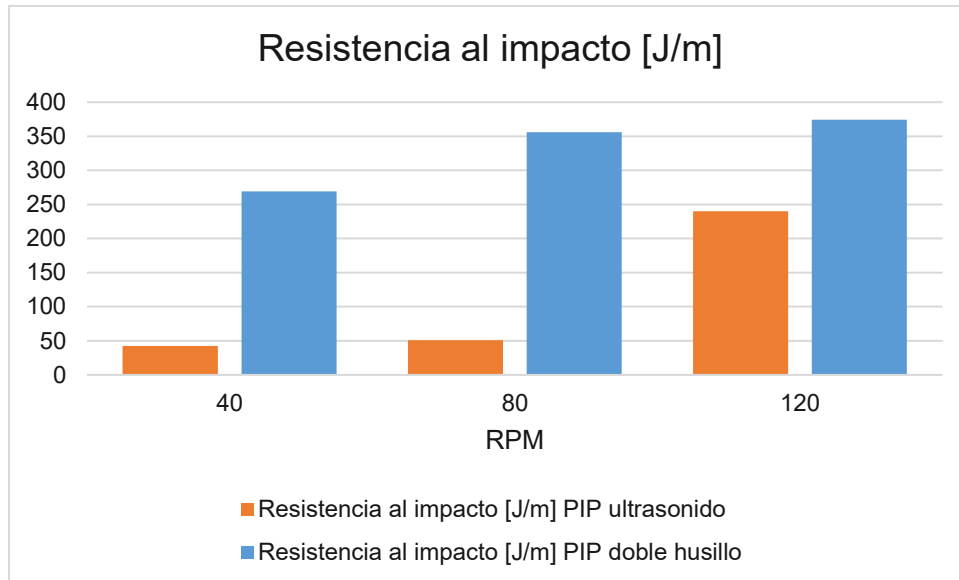


Figura 27. Comparativo entre los dos diferentes tipos de procesamiento a la misma velocidad.

De las observaciones anteriores es importante resaltar los siguientes puntos:

1. Tal y como se esperaba a partir de trabajos anteriores, para mejorar la resistencia de una mezcla polimérica empleando elastómeros se debe buscar reducir el diámetro de la partícula. Para lograr esto es necesario aumentar la velocidad de procesamiento y se corroboró por SEM.
2. El extrusor doble husillo exhibió dispersar mejor la fase elastomérica que el extrusor monohusillo asistido con cabezal ultrasónico. Como ya se ha mencionado previamente, esto se le atribuye a dos cosas: 1) solamente se trabajó con un husillo y 2) el procesamiento con ultrasonido genera grandes cantidades de energía favoreciendo la generación de nuevos enlaces y por ende un entrecruzamiento del hule, además de una reducción del tamaño de cadena del PET lo que conlleva a una disminución de su peso molecular y sus propiedades mecánicas.

4.2.4 Resultados del procesamiento con ambos extrusores

LOTADER

PRUEBAS MECÁNICAS

A continuación en la Tabla 25 se presentan los resultados referentes al procesamiento del Lotader bajo el tratamiento de ambos extrusores, el doble husillo seguido por el monohusillo asistido con cabezal ultrasónico, a velocidades de procesamiento en ambos extrusores de 40 RPM y a una concentración de elastómero de 10 phr.

Tabla 25. Resultados del procesamiento de la mezcla PET con Lotader por ambos extrusores.

| Experimento | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Energía en el punto de fluencia [J] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------------|--|
| ICC-37 | 985. ±19 | 18. ±8 | 4. | 207. ±8 | 103. |

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

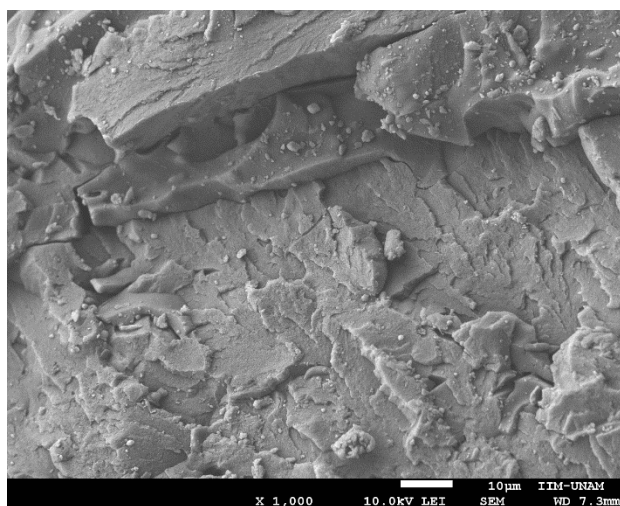


Imagen 32. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de Lotader procesada a 40 RPM por ambos extrusores.

Nuevamente en la Imagen tomada por SEM se observa que no hay formación de agregado alguno, lo cual también fue observado bajo el tratamiento con el extrusor doble husillo y monohusillo individualmente.

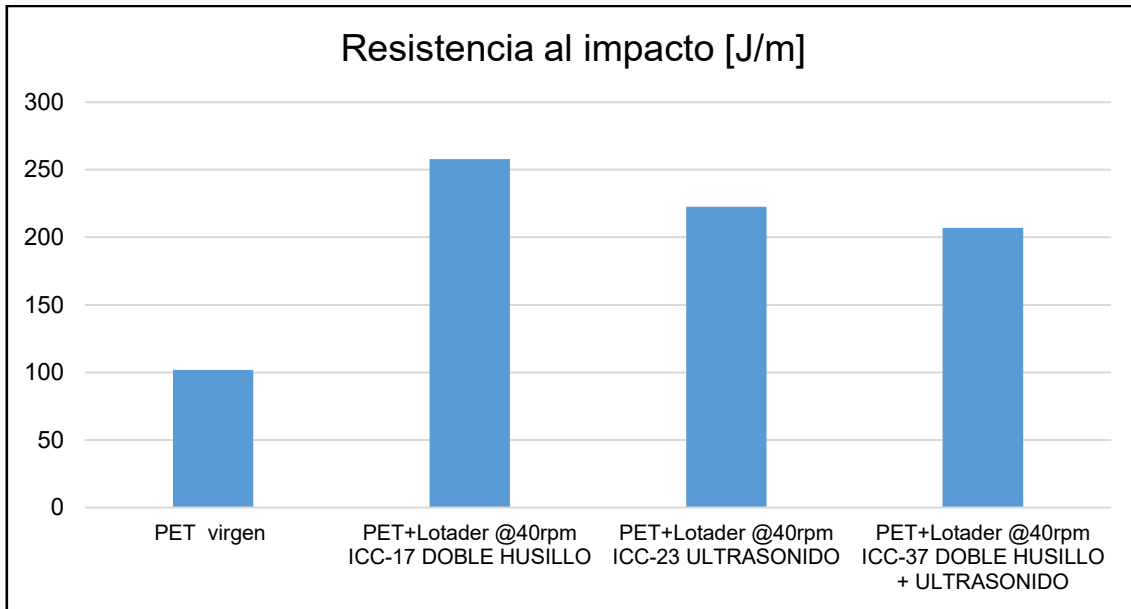


Figura 28. Comparación de la resistencia al impacto de las mezclas de PET con Lotader bajo distintos procesamientos.

En la Figura 28 se aprecia como la mejor respuesta al impacto la ofrece el tratamiento bajo extrusión con doble husillo, seguida por el ultrasonido y finalmente el tratamiento por ambos extrusores. Con ayuda de esta gráfica se puede distinguir claramente que el procesamiento con doble husillo ofrece resultados de resistencia al impacto superiores que el empleo de un doble tratamiento que aseguraría una mejor dispersión del elastómero. No obstante, no se debe olvidar que un segundo procesamiento implica una degradación del PET ^[50], reduciendo su peso molecular, es decir, el tamaño de cadena, afectando la respuesta al impacto de la mezcla.

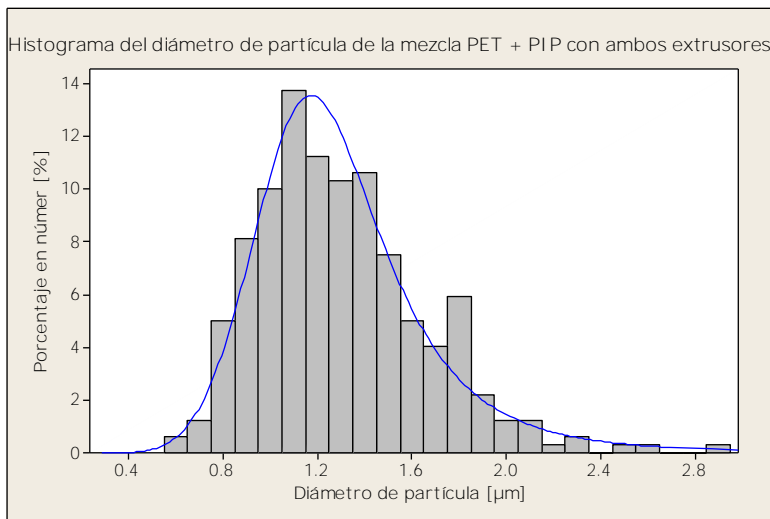
POLI(ISOPRENO) PURO

PRUEBAS MECÁNICAS

A continuación en la Tabla 26 se presentan los resultados referentes al procesamiento del PIP puro bajo el tratamiento de ambos extrusores, el doble husillo seguido por el monohusillo asistido con cabezal ultrasónico, a velocidades de procesamiento en ambos extrusores de 40 RPM y a una concentración de elastómero de 10 phr.

Tabla 26. Resultados del procesamiento de la mezcla PET con PIP puro por ambos extrusores.

| Experimento | Módulo de Young [MPa] | Tenacidad [MPa] | Energía en el punto de fluencia [J] | Resistencia al impacto [J/m] | Mejora de la R.I. con respecto al blanco [%] |
|-------------|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------------|--|
| ICC-35 | 1000. ±34 | 4. ±1 | 4. | 150. ±10 | 48. |



Histograma 22 . Diámetro de partícula de la mezcla PET con 10 phr de PIP puro a 40 RPM por ambos extrusores.

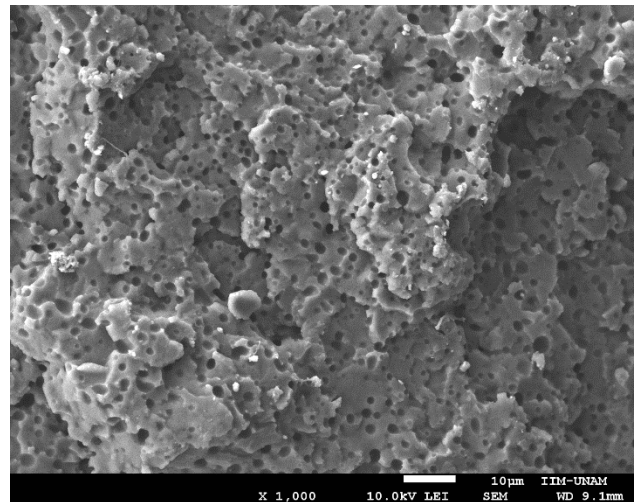


Imagen 33. Fotografía de la mezcla de PET con 10 phr de PIP puro procesada a 40 RPM por ambos extrusores.

Tabla 27. Media del tamaño de partícula de la mezcla de PET con PIP puro procesada por ambos extrusores.

| Condición de procesamiento | Moda del diámetro [µm] | D _L [µm] | D _v [µm] |
|---|------------------------|---------------------|---------------------|
| Extrusor doble husillo seguido por monohusillo con cabezal ultrasónico a 40 RPM | 1.1841 | 1.3024 | 1.5042 |

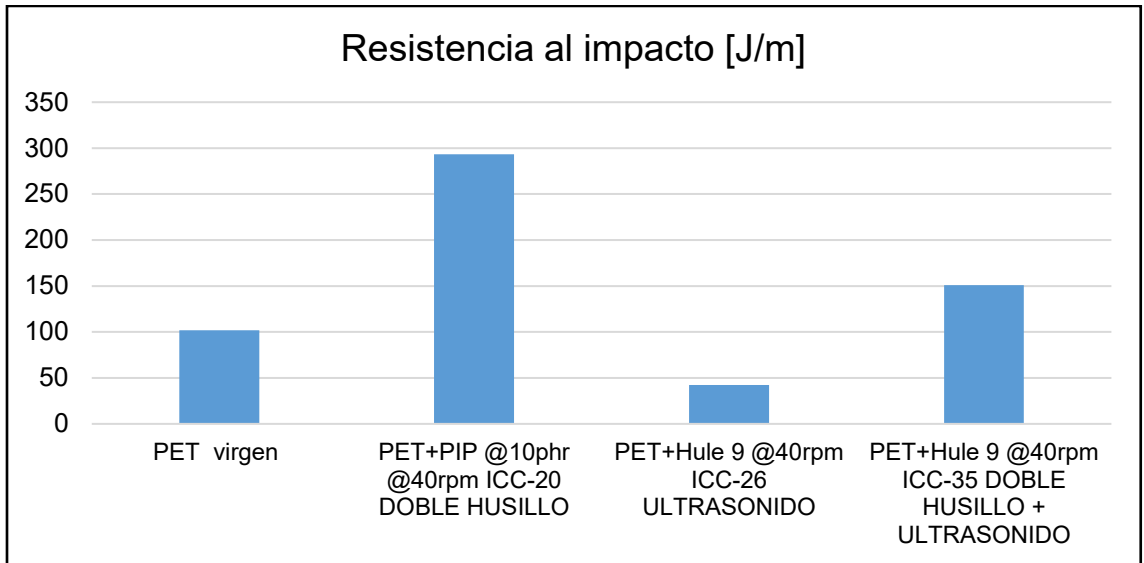


Figura 29. Comparación de la resistencia al impacto de las mezclas de PET con PIP puro bajo distintos procesamientos.

En la Figura 29 se observa que la mejor respuesta al impacto se presenta bajo tratamiento con doble husillo, y el peor es bajo tratamiento con extrusión monohusillo asistido con ultrasonido, en donde la resistencia del material es menor a la del PET virgen. En cuanto al tratamiento en serie, es decir el empleo de ambos extrusores, éste presentó una respuesta intermedia a ambos procesamientos.

4.3 Análisis térmico de las diferentes mezclas

En este apartado se muestran los comparativos de la estabilidad térmica de las diferentes mezclas a una concentración de 10 phr. Las muestras se llevaron a cabo bajo atmósfera de Nitrógeno a una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

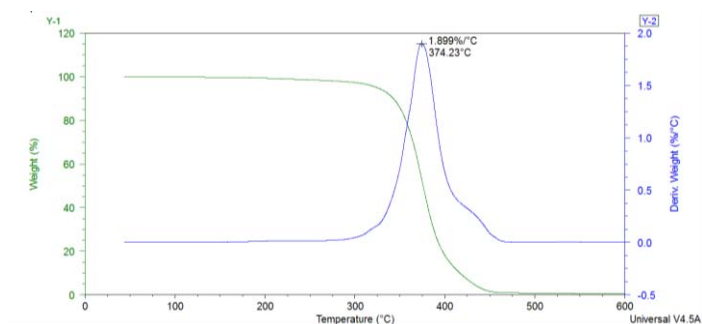


Figura 30. TGA del PIP puro

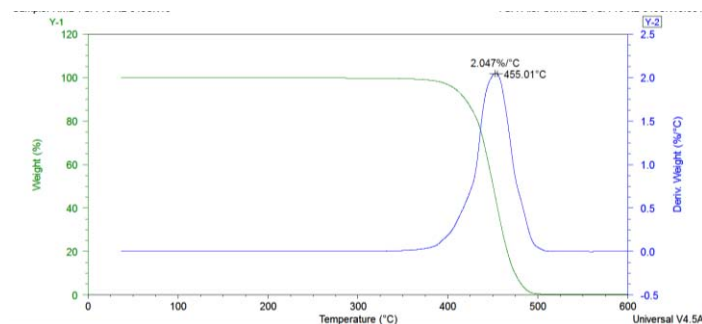


Figura 31. TGA del Lotader.

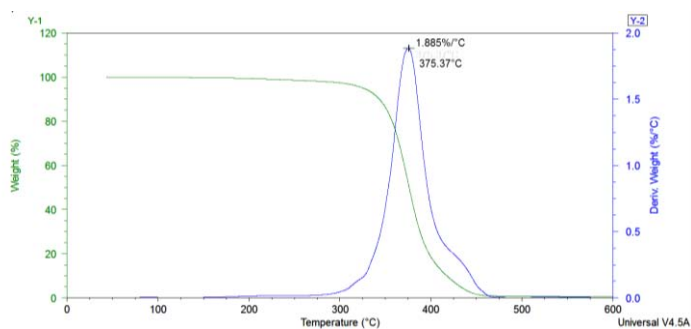


Figura 32. TGA del Hule 6

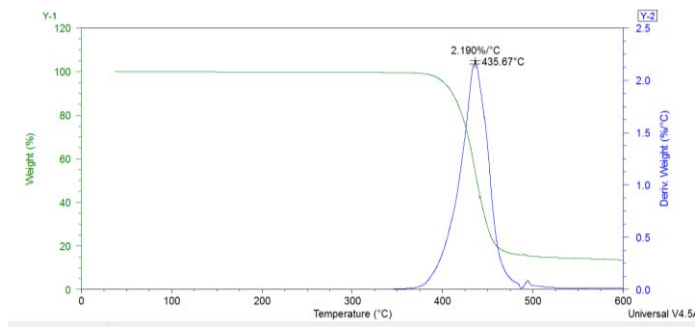


Figura 32. TGA del PET

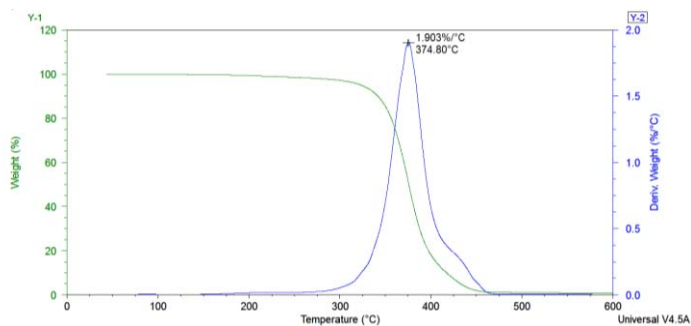


Figura 314 TGA del Hule 7

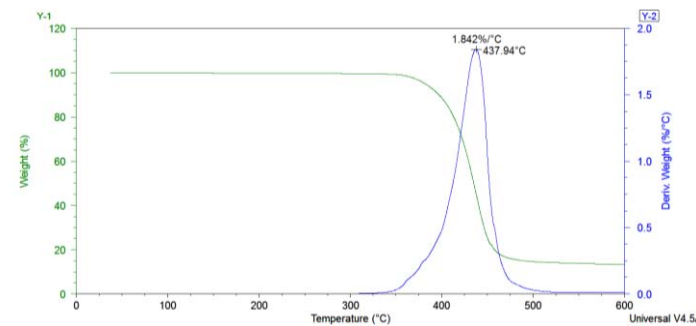


Figura 33. TGA de la mezcla de PET con PIP puro.

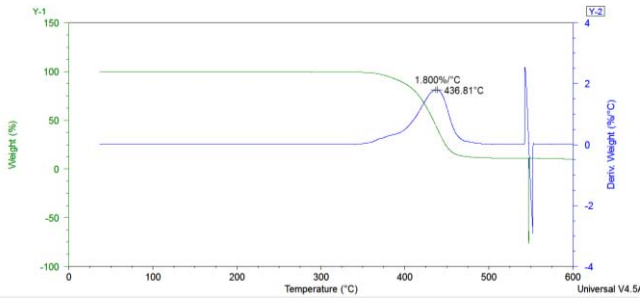


Figura 34. TGA de la mezcla de PET con Hule 6.

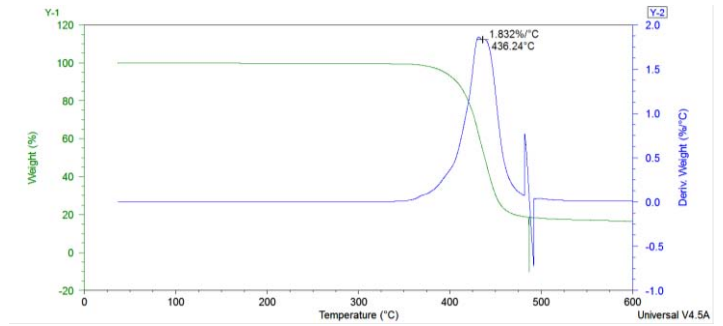


Figura 35. TGA de la mezcla de PET con Hule 7.

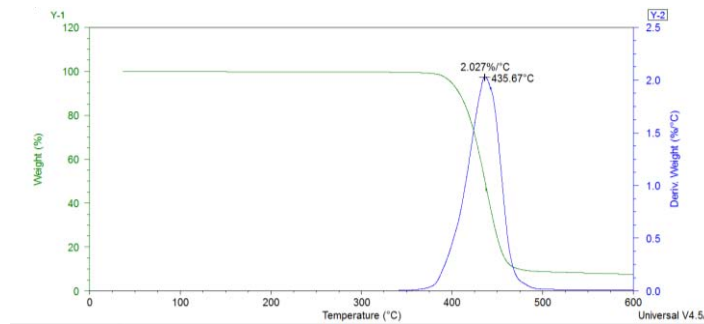


Figura 36. TGA del Lotader

Tabla 28. Resistencia térmica de las diferentes mezclas de polímeros a 10 phr.

| Mezcla | Temperatura máxima de degradación | % de pérdida de peso/°C | Diferencia con respecto al blanco |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| PET | 435. | 2.19 | NA |
| PIP puro | 374. | 1.89 | 13.7 |
| Hule 6 | 375. | 1.86 | 15.1 |
| Hule 7 | 375 | 1.90 | 13.2 |
| Lotader | 453 | 2.05 | 6.4 |
| PET + PIP puro ICC-20 | 437. | 1.84 | 16.0 |
| PET + Hule 6 ICC-11 | 437. | 1.80 | 17.8 |
| PET + Hule 7 ICC-13 | 435 | 1.83 | 16.4 |
| PET + Lotader ICC-18 | 436. | 2.03 | 7.3 |

En la Tabla 28 se observa que el PET por sí solo es el material que pierde más peso a medida que la muestra se calienta, es decir se degrada más rápido. La adición del Lotader, el hule comercial, reduce en un 7.3% la pérdida del peso, mientras que los elastómeros con injertos de GMA reducen la pérdida entre un 16 y 17.8 % más que el PET por sí solo. Esto indica que la mezcla requiere una mayor cantidad de energía para comenzar a degradarse.

4.4 Pruebas reológicas.

En esta sección se muestran los resultados de las mezclas de PET y hule 6 llevadas a diferentes velocidades de procesamiento bajo extrusión con doble husillo.

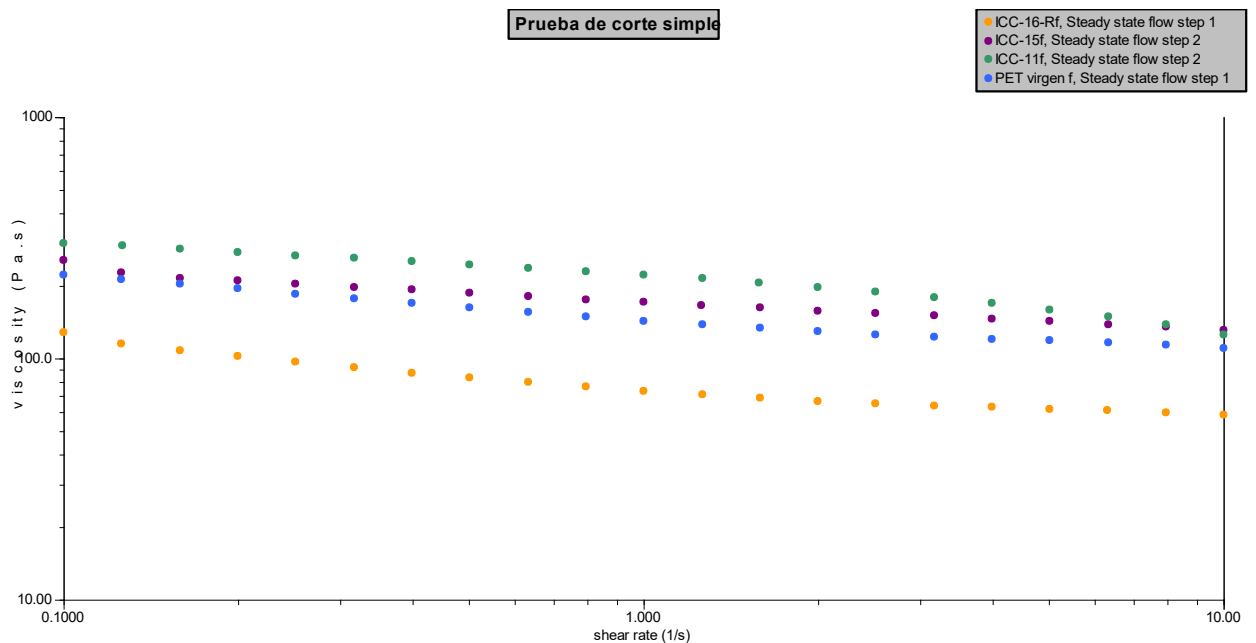


Figura 37. Prueba de corte simple de las mezclas de PET y hule 6 a diferentes velocidades de procesamiento bajo extrusión con doble husillo.

La mezcla ICC-16 la cual fue procesada a 120 RMP presentó en el intervalo de la viscosidad más baja de las muestras analizadas. La muestra ICC-16 si bien presenta una pendiente (índice de adelgazamiento) muy similar a las muestras ICC-11, ICC-15 y PET virgen, tal comportamiento obedece al procesamiento al que se les sometió. Se confirmó por SEM que las partículas presentan un diámetro mayor para esta muestra en particular.

Las mezclas que muestran una mejor viscosidad son la ICC-11 y la ICC-15, procesadas a 40 y 80 RPM respectivamente. En SEM se observó que el diámetro de partícula de dichas mezclas fue menor, obteniendo así una mezcla más homogénea. Los resultados sugieren que la viscosidad de las muestras analizadas está ligada al tamaño de las partículas del hule adicionado.

En general se puede decir que las mezclas ICC-11 e ICC-15 se comportan de manera muy similar al PET- virgen, revelando que el procesamiento no afectó severamente su estructura a diferencia de la muestra ICC-16. Si existiese un cambio brusco en las pendientes de viscosidad, ello reflejaría una desestructuración debida al corte.

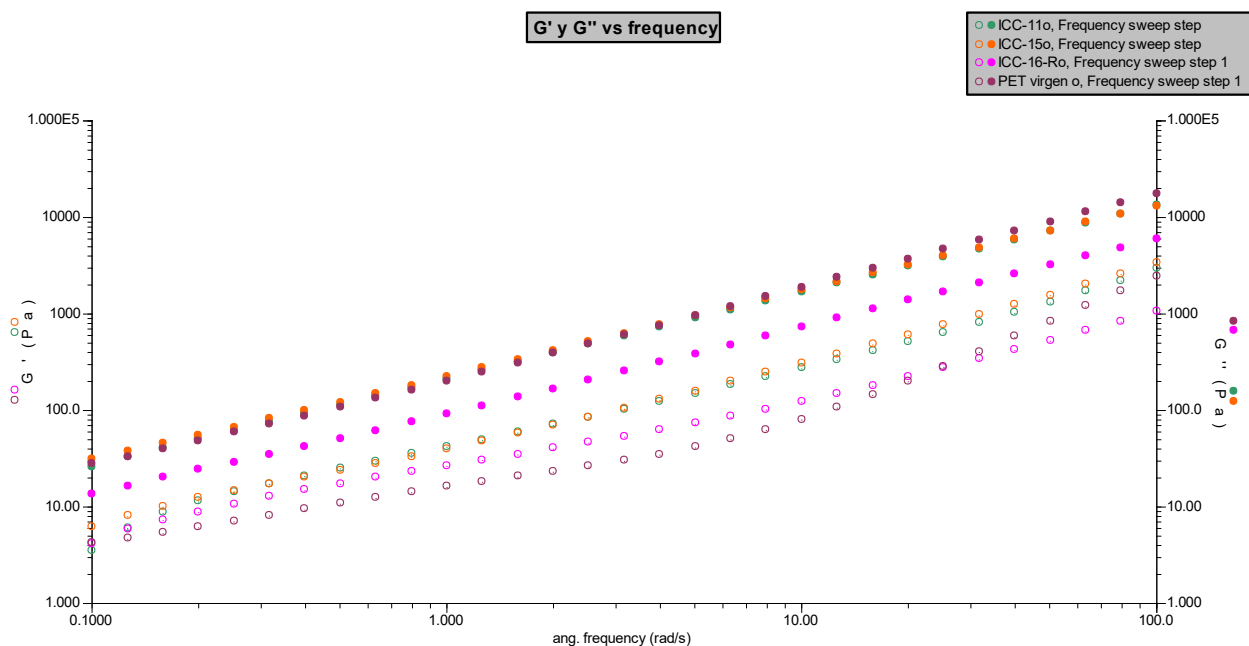


Figura 38. Prueba de corte simple de las mezclas de PET y hule 6 a diferentes velocidades de procesamiento bajo extrusión con doble husillo.

En el análisis oscilatorio de baja amplitud de deformación presentado en la Figura 38, se aprecia como predomina el módulo viscoso G'' sobre el módulo elástico, G' . Se confirmó que la muestra ICC-16 muestra una menor viscosidad que las restantes (observado de igual forma en la Figura 37).

El comportamiento correspondiente al PET virgen, la mezcla ICC-1 e ICC-15 son prácticamente las mismas, lo que indica que la adición del elastómero y la velocidad de procesamiento no afectan la viscosidad de la mezcla. La información descrita por G' , módulo de almacenamiento, presenta un comportamiento similar entre las diferentes mezclas ya que la pendiente es constante en todo el intervalo de análisis, indicando de igual forma que la adición del elastómero y la velocidad de procesamiento no modifica el comportamiento del políester virgen.

5. Conclusiones

Se logró producir una mezcla por extrusión entre PET y PIP con injertos de GMA que presentó una resistencia al impacto mayor a la del PET virgen.

De una serie de mezclas de PET con diferentes elastómeros funcionalizados experimentales se observó que la mejor respuesta al impacto mostró fue la del denominado hule 6, poli (isopreno-g-(isopreno-co-GMA)) tipo cis con TIPNO como iniciador de radicales libres, seguido de una tipo trans sintetizado con OH-TEMPO como iniciador de radicales libres.

Al comparar los hules 1, 2, 3 y 4, los cuales son copolímeros de tipo bloque, con los hules 5, 6, 7 y 8, que son de tipo injerto, se observó que los de tipo injerto al ser mezclados con PET virgen presentan una mejor respuesta al impacto. Esto se asocia a la estructura del copolímero, ya que el GMA se encuentra como injerto y tiene una mayor probabilidad de interactuar con las moléculas de PET que si se encuentra como tipo bloque, ésta debida a la arquitectura del copolímero.

Se estipulaba que durante el proceso de extrusión ocurriría una reacción química el grupo funcional del elastómero funcionalizado, el GMA y los carboxilos del PET, para corroborarlo se realizó una prueba de infrarrojo para detectar los grupos funcionales. Sin embargo, debido a que la cantidad de GMA en el PIP era muy baja no fue posible observar los grupos funcionales característicos del GMA en el IR.

Tal y como se ha observado en trabajos experimentales previos, una mezcla que posea un diámetro de esferulilla o partícula pequeño es capaz de absorber aún más energía proveniente de un impacto que si se tratase de muestras con un diámetro mayor de partícula. En la literatura, la reducción del diámetro se genera a medida que se aumenta la rapidez de procesamiento de una mezcla. Sin embargo durante la experimentación con el PIP con injertos de GMA se observó lo contrario, ya que medida que se aumentaba la velocidad de procesamiento el diámetro de partícula aumentaba y por ende la resistencia al impacto disminuía. Por consiguiente para este sistema si se desea tener una mejor respuesta al impacto es necesario procesarla a bajas velocidades.

Los cambios morfológicos de las mezclas al ser tratadas a diferentes velocidades de procesamiento se caracterizaron mediante la técnica de SEM. Los resultados encontrados en este estudio sugirieron que este nuevo hule tiende a coalescer, pese al empleo de una técnica que ha manifestado efectos contrarios en otros sistemas ^[48]. El fenómeno de la coalescencia se debe a una baja interacción y/o afinidad química entre ambas fases ^[1], de modo que la incorporación de GMA al 0.1% (m/m) en una poliolefina (PIP) mostró no modificar su tamaño según la tendencia. El diámetro óptimo encontrado de los agregados fue de 1.12 μm .

Cabe señalar que la mayoría de los trabajos reportados presentan un porcentaje de injercción de grupos reactivos mayor ^[51,52,53], inclusive hasta 1.5% (m/m), por lo que esta novedosa metodología para la incorporación de un grupo funcional reactivo como el

GMA resultó proporcionar un buen desempeño a las mezclas pese a la cantidad tan reducida, del 0.1% (m/m), del grupo reactivo.

La mezcla de PET con hule 6 al poseer un diámetro de partícula pequeño a una baja velocidad de procesamiento resulta de gran interés, puesto que la mayoría de los trabajos reportados muestran un comportamiento contrario

A futuro puede ser una línea de investigación para probar diferentes combinaciones con este nuevo elastómero, un trabajo de investigación básica con algún otro agente radicalario, como es el caso del hule 7 que ofrecía también un buen desempeño, para la síntesis del elastómero que permita obtener una arquitectura similar o bien como un recurso más en el portafolio de una poliolefina diferente al Lotader de acuerdo a los requerimientos de algún cliente.

Si bien otros sistemas han expuesto que con ayuda del ultrasonido se puede dispersar mejor partículas sólidas e inclusive las de hule ^[16], lo anterior no se observó en las mezclas realizadas a lo largo de toda la experimentación, tanto del elastómero funcionalizado como de los hules comerciales. Como se había discutido previamente, se ha sugerido que durante el tratamiento bajo ultrasonido la muestra al experimentar condiciones de procesamiento extremas conlleva a un proceso de vulcanización, con lo que en lugar de dispersarse mejor para generar una mezcla con una distribución homogénea, termina formando agregados más grandes y de una amplia gama de diámetros. Este hecho se corroboró al comparar los resultados del PIP puro bajo extrusión con doble husillo y extrusión asistida con cabezal ultrasonido en las Tablas 10 y 23, donde bajo tratamiento con ultrasonido el diámetro de partícula es mayor que bajo extrusión con doble husillo.

De lo anterior se puede concluir que para este nuevo sistema el empleo del ultrasonido no favorece el aumento de la resistencia al impacto, todo lo contrario hace que decrezca dicha propiedad, mientras que el empleo de un extrusor con doble husillo ayuda a homogeneizar el mezclado.

En la caracterización térmica se observó que la adición de este nuevo elastómero aumentaba casi un 18% su resistencia a la degradación térmica en comparación con el PET, indicando que el elastómero absorbe una cantidad considerable de energía térmica retardando la degradación térmica del material. De esta observación una de las perspectivas a futuro es trabajar este nuevo material en combinación con montmorillonita ^[54, 55], una arcilla que en numerosos trabajos ha mostrado funcionar como un retardante de flama, con excelentes resultados los cuales en combinación con dicho elastómero aumentarían aún más la resistencia de la nueva mezcla.

Finalmente, la adición de este elastómero no demuestra cambiar las propiedades estructurales del PET virgen, confiriéndole prácticamente los mismos valores de viscosidad, factor importante durante el proceso de extrusión.

6. Anexos

6.1 Anexo 1

Eastman CBT2 PET

El polímero Voridian CB12 es una resina de tereftalato de poli(etileno) diseñada específicamente para bebidas carbonatadas y otras bebidas, de rápido y eficiente proceso y ofrece buenas propiedades para botellas. Este polímero está formulado para proporcionar la mejora de la eficiencia en la preforma y la producción de botellas al tiempo que ofrece una ventana de procesamiento robusto. Las botellas hechas con CB12 ofrecen mejor barrera con la continuación del excelente desempeño en la fluencia y la resistencia al estrés ambiental a grietas.

Los pellets tienen un peso de 2.0g/100 pellets.

Propiedades físicas:

| Propiedad física | Métrica | Inglesa | Comentario |
|------------------------|----------------------|--------------------------------------|--|
| Densidad de bulto | 0.810 g/cc | 0.0293 lb/in ³ | Poured (Producido en México); ASTM D1895 |
| | 0.845 g/cc | 0.03005 lb/in ³ | Poured (Producido en EUA); ASTM D1895 |
| | 0.880 g/cc | 0.0318 lb/in ³ | Vibrado (Producido en México); AST D1895 |
| | 0.898 g/cc | 0.0324 lb/in ³ | Vibrado (Producido en EUA); ASTM D1895 |
| Densidad | 1.40 g/cc | 0.0506 lib/in ³ | Densidad cristalina; ASTM D1505 |
| Densidad fundida | 1.20 g/cc @285 °C | 0.0434 lb/in ³ @545 °F | ASTM D1238 |
| Tamaño de partícula | 2500 µm | 2500 µm | Tamaño del pellet |
| Medición de viscosidad | 0.80 –0.84 | 0.80 –0.84 | Intrínseca; EMN-A-AC-G-V-1 |

| Propiedades térmicas | Métricas | Inglesas | Comentarios |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------|
| Calor de fusión | 59 J/g | 25.4 BTU/lb | ASTM E793 |
| Capacidad calorífica específica | 1.2 J/g-°C | 0.287 BTU/lb-°F | ASTM E1269 |
| | 1.4 J/g-°C @80 °C | 0.335 BTU/lb-°F @176 °F | ASTM E1269 |
| | 1.5 J/g-°C @100 °C | 0.359 BTU/lb-°F @212 °F | ASTM E1269 |
| | 1.9 J/g-°C @200 °C | 0.454 BTU/lb-°F @392 °F | ASTM E1269 |
| Punto de fusión | 245 °C | 473 °F | ASTM D3418 |

| Propiedades descriptivas | Valor | Comentario |
|---------------------------------|--------------|--------------------|
| Acetaldehído | >3ppm | TEPO-A-AN-G-GC-67 |
| Color, CIE a* | -3.0 a 0.0 | VGAS-A-AN-G-RS-001 |
| Color, CIE b* | -1.8 a 0.0 | VGAS-A-AN-G-RS-001 |
| Color, CIE L* | 76.5 min | VGAS-A-AN-G-RS-001 |
| Finura, %peso, max | 0.05 | VGAS-A-AN-G-GA-1 |
| Forma del pellet | Cubical | |

6.2 Anexo 2

Lotader® AX8900

Etileno-Acrilato-Metacrilato de Glicidilo

Descripción

Es un terpolímero aleatorio de etileno, acrilato y metacrilato de glicidilo polimerizado por alta presión en autoclaves.

- El Acrilato le proporciona maleabilidad y polaridad al tiempo que mantiene su alta estabilidad térmica mientras es procesado.
- El alto contenido de acrilato le brinda alta flexibilidad (baja cristalinidad) y un comportamiento con alta absorción al impacto.
- El metacrilato de glicidilo le proporciona reactividad, conduce a una óptima dispersión durante el mezclado con termoplásticos de ingeniería.
- Como un copolímero de etileno, Lotader® AX8900 es compatible con LDPE en toda proporción, y con casi todo otro copolímero de etileno.
- Lotader® AX8900 exhibe buena adhesión con el PET, PBT, PPS, metales, 6papel y vidrio.

Propiedades típicas

| Características | Valor | Método |
|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Contenido de acrilato de metilo | 24 % en masa | FTIR, método interno |
| Contenido de metacrilato de glicidilo | 8 % en masa | FTIR, método interno |
| Índice de fusión (190°C/ 2.16 kg) | 6 g/10 min | ISO 1133 / ASTM D1238 |
| Punto de fusión | 65 °C | ISO 11357-3 |
| Densidad | 0.94 g/cm ³ | ISO 1183 / ASTM D1505 |
| Módulo de flexión | <30 MPa | ISO 178 / ASTMD790 |
| Elongación a la fractura | 1100 % | ISO 527-2 / ASTM D638 |

Aplicaciones

Debido a sus propiedades, Lotader® AX8900 es adecuada como aditivo para mejorar la resistencia al impacto de termoplásticos de ingeniería tales como los poliésteres (PET, PBT), PC/PBT y PC/ABS. Puede también ser usada como compatibilizante para mezclas poliésteres/poliolefinas y en algunas formulaciones de adhesivos.

7. Bibliografía

- ¹ Utracki, L. A. (2003). Introduction to polymer blends. In *Polymer blends handbook* (pp. 1-122). Springer Netherlands.
- ² Robeson, L. M. (2007). Polymer blends. *Hanser, Munich*, 24-149.
- ³ Paul, D. R. (2012). *Polymer blends* (Vol. 1). Elsevier.
- ⁴ Kang, T. K., Kim, Y., Lee, W. K., Park, H. D., Cho, W. J., & Ha, C. S. (1999). Properties of uncompatibilized and compatibilized poly (butylene terephthalate)–LLDPE blends. *Journal of applied polymer science*, 72(8), 989-997.
- ⁵ Jun, C., Wei, Y., Zhengying, L., & Rui, H. (2004). Influence of heat treatment on toughening of polyethylene-octene copolymer (POE)/poly (ethylene terephthalate) (PET) blends. *Journal of materials science*, 39(12), 4049-4051.
- ⁶ Boutevin, B., Lusinchi, J.M., Pietrasanta, Y. and Robin, J. J., *Polym. Eng. Sci.* (1996) 36, p. 879
- ⁷ Al-Malaika, S., & Kong, W. (2005). Reactive processing of polymers: effect of in situ compatibilisation on characteristics of blends of polyethylene terephthalate and ethylene-propylene rubber. *Polymer*, 46(1), 209-228.
- ⁸ Jang, L. W., Lee, K. H., Lee, D. C., Yoon, J. S., Chin, I. J., Choi, H. J., & Lee, K. H. (2000). Alternating copolymers as compatibilizer for blends of poly (ethylene terephthalate) and polystyrene. *Journal of applied polymer science*, 78(11), 1998-2007.
- ⁹ Sun, Y. J., Hu, G. H., & Lambla, M. (1995). Free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene in a co-rotating twin screw extruder. *Journal of applied polymer science*, 57(9), 1043-1054.
- ¹⁰ Maurano, C. H., Portal, L. L., Neto, R. B., & Mauler, R. S. (2001). Functionalization of styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymer with maleic anhydride. *Polymer Bulletin*, 46(6), 491-498.
- ¹¹ Sánchez, Antonio. Estudio de las mezclas del sistema politereftalato de etileno-hule estireno butadieno injertado con anhídrido maleico. Tesis de doctorado. Facultad de Química, UNAM. México, 2000.
- ¹² Phinyocheep, P., Saelao, J., & Buzare, J. Y. (2007). Mechanical properties, morphology and molecular characteristics of poly (ethylene terephthalate) toughened by natural rubber. *Polymer*, 48(19), 5702-5712.

¹³ Papke, N., & Karger-Kocsis, J. (2001). Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly (ethylene terephthalate) blends: effect of rubber type and dynamic curing. *Polymer*, 42(3), 1109-1120.

¹⁴ Tanrattanakul, V., Hiltner, A., Baer, E., Perkins, W. G., Massey, F. L., & Moet, A. (1997). Effect of elastomer functionality on toughened PET. *Polymer*, 38(16), 4117-4125.

¹⁵ Jiang, G., Wu, H., Xie, T., & Guo, S. (2009). Improved processing behaviors and mechanical properties of polyolefin elastomer blends prepared by ultrasound-assisted extrusion. *Journal of applied polymer science*, 112(4), 2136-2142.

¹⁶ Chen, Y., Cao, Y., & Li, H. (2003). Effect of ultrasound on extrusion of polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blend: Processing and mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 90(13), 3519-3525.

¹⁷ Visakh, P. M., & Nazarenko, O. B. (2015). Polyethylene Terephthalate: Blends, Composites and Nanocomposites. Springer International Publishing.

¹⁸ Chapleau, N., & Huneault, M. A. (2003). Impact modification of poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, 90(11), 2919-2932.

¹⁹ Sánchez-Solís, A., Estrada, M. R., Cruz, J., & Manero, O. (2000). On the properties and processing of polyethylene terephthalate/styrene-butadiene rubber blend. *Polymer Engineering & Science*, 40(5), 1216-1225.

²⁰ Seymour, R. B., & Carraher, C. E. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté.

²¹ Bahadur, P., & Sastry, N. V. (2005). *Principles of polymer science*. Alpha Science Int'l Ltd..

²² Seymour, R. B., & Carraher, C. E. (1981). *Polymer chemistry* (Vol. 181). Marcel Dekker.

²³ Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.

²⁴ Yang, K., Lee, S. H., & Oh, J. M. (1999). Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer Engineering & Science*, 39(9), 1667-1677.

²⁵ Thiele, U. K. (Ed.). (2007). *Polyester Bottle Resins*. Heidelberg Business Media.

²⁶ Gupta, V. B., & Bashir, Z. (2005). PET fibers, films, and bottles: sections 1–4.13. *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, 317-361.

-
- ²⁷ Mark, J. E. (Ed.). (1996). *Physical properties of polymers handbook* (p. 338). New York: AIP Press.
- ²⁸ Ramos. "Extrusión, principios básicos de plásticos". Ed. Limusa. México (1993) Cap. I y VII.
- ²⁹ Lafelur, P. G. (2014). *Polymer extrusión*. John Wiley & Sons.
- ³⁰ Anguita Delgado. "Extrusión de plásticos". Ed. Blume. España (1997).
- ³¹ Morton-Jones, D. H. (1993). Procesamiento de plásticos: inyección, moldeo, hule, pvc.
- ³² Suslick, K. S. (1990). Sonochemistry. *science*, 247(4949), 1439-1445.
- ³³ Bunget, C., & Ngaile, G. (2011). Influence of ultrasonic vibration on micro-extrusion. *Ultrasonics*, 51(5), 606-616.
- ³⁴ Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E., & Garbassi, F. (1998). *Polymer surfaces: from physics to technology* (pp. 169-200). Chichester: Wiley.
- ³⁵ ASTM Standard D 638, "Estándar Test Method for Tensile Properties of Plastics."
- ³⁶ Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 7, pp. 665-715). New York: Wiley.
- ³⁷ B.J. Hunt, "Polymer Characterisation", Ed. Blackie Academia & Professional. London, (1993).
- ³⁸ Groenewoud, W. M. (Ed.). (2001). *Characterisation of polymers by thermal analysis*. Elsevier.
- ³⁹ Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2014). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- ⁴⁰ Slade, J. "Thermal Characterization Techniques" Marcel Dekkers, INC., USA (1970), Vol. 2.
- ⁴¹ Reimer, L. (2000). Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis.
- ⁴² Bikales, N. M. (1971). *Characterization of polymers*. John Wiley & Sons.
- ⁴³ Siesler, H. W., & Holland-Moritz, K. (1980). *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*. M. Dekker.

-
- ⁴⁴ Doi, Y., Gray, F. M., Buchholz, F. L., Graham, A. T., Striegel, A., Yau, W. W., ... & Archer, R. D. (1994). *Rheology: principles, measurements, and applications*.
- ⁴⁵ Contreras, David. "Modificación y Síntesis de Polímeros de Isopreno vía Polimerización Radicálica Controlada". Tesis de doctorada. Centro de Investigación en Química Aplicada, México, 2014.
- ⁴⁶ Ibarra Macías, D. (2013). Estudio de materiales compuestos de Poli (terftalato de etileno) y Polipropileno asistido por ultrasonido. Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- ⁴⁷ Scheirs, J. (2003). Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, 495-540.
- ⁴⁸ Sánchez-Solís, A., Estrada, M. R., Cruz, J., & Manero, O. (2000). On the properties and processing of polyethylene terephthalate/styrene-butadiene rubber blend. *Polymer Engineering & Science*, 40(5), 1216-1225.
- ⁴⁹ Sanchez-Olivares, G., Sanchez-Solis, A., Calderas, F., Medina-Torres, L., Herrera-Valencia, E. E., Rivera-Gonzaga, A., & Manero, O. (2013). Extrusion with ultrasound applied on intumescent flame-retardant polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, 53(9), 2018-2026.
- ⁵⁰ Abu-Isa, I. A., Jaynes, C. B., & O'Gara, J. F. (1996). High-impact-strength poly (ethylene terephthalate)(PET) from virgin and recycled resins. *Journal of applied polymer science*, 59(13), 1957-1971.
- ⁵¹ Loyens, W., & Groeninckx, G. (2002). Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature. *Polymer*, 43(21), 5679-5691.
- ⁵² Jha, A., & Bhowmick, A. K. (1997). Thermoplastic elastomeric blends of poly (ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties. *Polymer*, 38(17), 4337-4344.
- ⁵³ Mouzakis, D. E., Papke, N., Wu, J. S., & Karger-Kocsis, J. (2001). Fracture toughness assessment of poly (ethylene terephthalate) blends with glycidyl methacrylate modified polyolefin elastomer using essential work of fracture method. *Journal of applied polymer science*, 79(5), 842-852.
- ⁵⁴ Sanchez-Olivares, G., Sanchez-Solis, A., Camino, G., & Manero, O. (2008). Study on the combustion behavior of high impact polystyrene nanocomposites produced by different extrusion processes. *Express Polymer Letters*, 2, 569-578.

⁵⁵ Sanchez-Olivares, G., Sanchez-Solis, A., & Manero, O. (2008). Effect of montmorillonite clay on the burning rate of high-impact polystyrene. *International Journal of Polymeric Materials*, 57(3), 245-257.