I.- RESUMEN

Las mezclas de dos fases se prefieren sobre las miscibles dado que se pueden aprovechar las propiedades útiles de cada componente, sin embargo la carencia de interacciones entre componentes inmiscibles trae como consecuencia una pobre adhesión interfacial y una morfología inestable, las cuales son las principales causas que conducen a obtener malas propiedades mecánicas.

En este trabajo se llevó a cabo un estudio de la compatibilidad de un polímero polar como el polietilentereftalato (PET) grado botella y un polímero no polar como el polietileno de alta densidad (HDPE), ambos polímeros son sumamente utilizados en el país conllevando a grandes cantidades de desechos plásticos. Como compatibilizador se utilizó un copolímero de etileno-ácido metacrílico neutralizado con zinc.

Se plantea como hipótesis de este trabajo la posibilidad de obtener mezclas compatibilizadas de PET y HDPE, mediante el uso de un copolímero de etileno-ácido metacrílico neutralizado con zinc, el cual tiene posibilidades de formar interacciones orgánicas con el PET y mezclarse con el HDPE, lo cual mejora la adhesión y estabiliza la morfología de estos componentes. Esta hipótesis se plantea teniendo como marco los conocimientos actuales acerca de compatibilidad de mezclas, las interacciones químicas en moléculas orgánicas y la estructura química de los materiales involucrados entre otros.

Se elaboraron mezclas binarias de PET/HDPE en varias proporciones y mezclas ternarias con la mismas proporciones de las binarias pero adicionando el agente compatibilizante para promover la adhesión entre los materiales incompatibles (PET/HDPE/SURLYN).

Se realizó el estudio de las mezclas, desde la caracterización de los materiales de partida, la preparación de mezclas en estado fundido hasta su caracterización por medio de técnicas de calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía de infrarrojo, microscopía electrónica de

barrido, análisis elemental de Rayos-X, el análisis de los resultados corroboró la hipótesis, encontrando que hay compatibilidad entre el PET y el HDPE con la presencia del copolímero de etileno-ácido metacrílico neutralizado con zinc.

Por lo anterior es atractivo continuar con este trabajo, tanto en el estudio de la compatibilidad de nuevos pares de polímeros, así como las aplicaciones que las mezclas aquí estudiadas podrían tener ya sea en el campo de la electrónica, la industria automotriz y por supuesto ayudar a combatir la contaminación por desechos plásticos.

II.- INTRODUCCIÓN GENERAL

La necesidad de materiales poliméricos que cumplan con determinadas especificaciones ha propiciado¹; primero, la síntesis de nuevos polímeros, la copolimerización al azar, en bloque o injerto y finalmente al desarrollo de mezclas de polímeros ya existentes para obtener nuevos y mejores productos con propiedades finales específicas.

El desarrollo de mezclas de polímeros es una ruta viable ya que la práctica ha puesto de manifiesto que en el caso del desarrollo de nuevos polímeros se requiere de mayores inversiones en el área de investigación y desarrollo², así como costos adicionales para la construcción de la planta piloto, en la industria de las mezclas la inversión en tecnología es mínima para obtener un procesado eficiente. Por ello, la idea de fabricar mezclas es ahora una opción interesante que permite la combinación de polímeros para preparar nuevos materiales con propiedades específicas y por lo tanto menores costos de producción.

El polietilentereftalato (PET) y el polietileno de alta densidad (HDPE) se encuentran entre los polímeros de mayor aplicación³⁻⁷ y constituyen una porción significativa de los desechos plásticos. Entre las ventajas que ofrece el PET se encuentran la rigidez, resistencia tensil y resistencia al rasgado, buena barrera a gases, buena estabilidad dimensional, facilidad de impresión y transparencia, por estas propiedades es ampliamente utilizado en el empacado, en la electrónica y partes moldeadas. El HDPE posee buena barrera a la humedad, buena resistencia al impacto y también se aplica en partes moldeadas y en la industria del empaque. Una combinación de éstos dos polímeros podría ofrecer un atractivo balance de propiedades mecánicas y barrera, sin embargo dichos materiales son incompatibles.

El objetivo del presente trabajo es evaluar alternativas disponibles para mezclar PET y HDPE con el subsecuente desarrollo de nuevos materiales mejores que los existentes, al trabajar con materiales vírgenes se establecería una primera aproximación para desarrollar tecnologías que permitan el reciclaje de desechos de PET y HDPE. Estos nuevos materiales se podrían aplicar en la manufactura de componentes para automóviles y aparatos electrónicos.

Dado que son incompatibles se necesitará de una tercera substancia que mejore la adhesión entre el PET y el HDPE. En este trabajo se propone que la substancia que actúe como compatibilizador sea un copolímero de etileno-ácido metacrílico neutralizado con zinc; dadas las estructuras químicas que poseen el PET y el HDPE se espera que este compatibilizador sea muy efectivo.

III.- ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

3.1 Mezclas poliméricas

3.1.1. Introducción

Dadas las ventajas que presenta el trabajar con mezclas en comparación con los procesos de síntesis y modificación química, proliferan los trabajos de investigación sobre mezclas, en la actualidad existen miles de patentes registradas y cientos de mezclas en desarrollo. El número de polímeros que pueden servir de base para las mezclas es extenso y por lo tanto las combinaciones posibles son innumerables. Dicha abundancia no sólo refleja la complejidad de los problemas que hay que superar para llegar a crear materiales útiles, sino también revela que estamos en presencia de una disciplina todavía en plena evolución.

En general las razones del mezclado pueden ser las siguientes:

- Incrementar el volumen de una resina de ingeniería con un polímero de bajo costo.
- Desarrollar materiales con varias propiedades deseadas de los polímeros empleados.
- Formar una mezcla de alto desempeño al interactuar los polímeros sinergísticamente.
- Ajustar la composición de la mezcla a especificaciones del cliente.
- Reciclar desechos plásticos ya sean industriales o municipales.

3.1.2. Clasificación de las mezclas

Las mezclas de polímeros pueden ser clasificadas desde el punto de vista termodinámico siguiendo el criterio de energía libre (ΔG) en ^{2,8-10}:

Mezclas miscibles ($\Delta G < 0$).- involucran solubilidad termodinámica y se caracterizan por la presencia de una fase y una sola temperatura de transición vítrea. Las propiedades de la

mezcla corresponden, a grandes rasgos, a la adición de las propiedades de los polímeros de partida.

Mezclas inmiscibles ($\Delta G > 0$).-son de dos o más fases separadas, exhibiendo las temperaturas de transición vítrea y/o las temperaturas de fusión de cada componente de la mezcla. El desempeño no es predecible con facilidad.

Aunque termodinámicamente no sea correcto, se acepta otra categoría más, la de las mezclas parcialmente miscibles^{2,11,12} (figura 1); ésta aparece cuando se presenta más de una fase en la mezcla y la energía libre global es positiva, pero al menos en una de las fases hay interacción a nivel microscópico ($\Delta G < 0$ en al menos una fase).

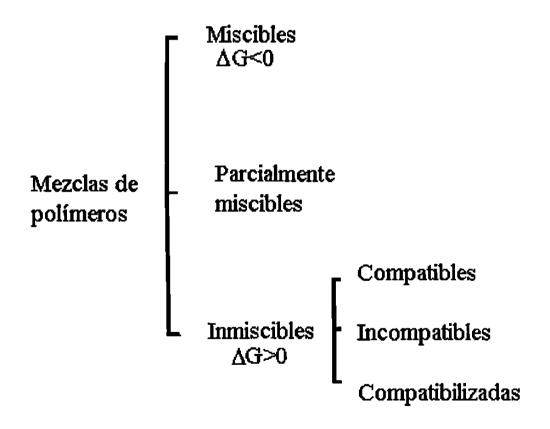


Figura 1. Clasificación de las mezclas poliméricas.

A su vez las mezclas inmiscibles se pueden subdividir en:

Mezclas compatibles.- son las que presentan una fase finamente dispersa y buena adhesión entre las mismas, normalmente son homogéneas a nivel macroscópico y comercialmente atractivas.

Mezclas incompatibles.- son mezclas con una marcada separación de fases y con propiedades muy pobres que no tienen aplicación comercial directa.

Mezclas compatibilizadas.- son también llamadas aleaciones, y resultan de las mezclas incompatibles que mediante otro compuesto o una técnica de procesado se obtiene una morfología estable la cual puede ser aplicada comercialmente.

3.2 Fundamentos termodinámicos

3.2.1 Termodinámica de las soluciones poliméricas

La miscibilidad e inmiscibilidad se determina por el signo de la energía libre de mezclado de Gibbs¹³.

En esta sección se considera el proceso de mezclado de un polímero puro y un solvente puro (estado 1) a presión y temperatura constantes para formar una solución (estado 2):

$$\Delta G_{m} = \Delta H_{m} - T\Delta S_{m}$$
 [1]

Donde ΔG_m es la energía libre de Gibbs de mezclado, ΔH_m el cambio en la entalpía de mezclado, ΔS_m el cambio de entropía de mezclado y T la temperatura absoluta del sistema.

Si ΔG_m es negativo el proceso de solución se favorece. El cambio en entalpía puede ser negativo o positivo. Valores negativos de ΔH_m usualmente se presentan donde interacciones específicas tales como puentes de hidrógeno se forman entre el disolvente y el polímero.

El cambio en entropía para un proceso de solución es generalmente positivo debido a que en solución, las moléculas están menos ordenadas que en estado sólido. Dado que este término en la ecuación (1) está colocado después del signo negativo, favorece la solubilidad.

Debido al alto peso molecular de los polímeros, el cambio en entropía es pequeño en comparación con el que se presenta en disoluciones de soluto de bajo peso molecular. Ésto puede ilustrarse cualitativamente sobre un modelo de mallas en dos dimensiones. Con un soluto no polimérico de bajo peso molecular (figura 2), al distribuir todas las moléculas dentro de malla, éstas pueden ser acomodadas de muchas maneras, la única restricción es que un sitio en la malla no puede ser ocupado simultáneamente por dos o más moléculas, ésto conduce a una alta entropía. En la solución polimérica (figura 3), cada segmento está asignado a un sitio en la malla y unido con otro segmento y que al distribuirlos, disminuye considerablemente el número de arreglos en que se pueden acomodar las moléculas; pudiéndose explicarse de esta manera el por qué la mayoría de las soluciones poliméricas son inmiscibles.

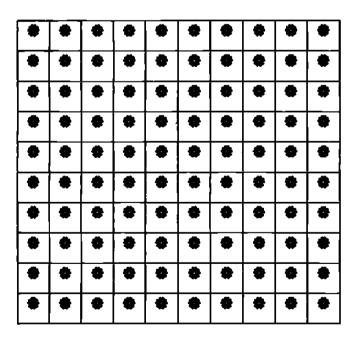


Figura 2. Soluto de bajo peso molecular (*) y solvente (*)

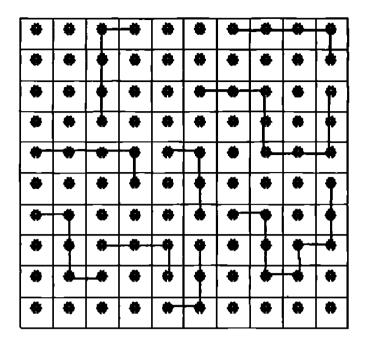


Figura 3. Soluto polimérico (*) y solvente (*)

Debido a los bajos valores del cambio en entropía de mezclado, para obtener valores negativos de ΔG_m , ΔH_m debe ser un valor positivo muy pequeño, esencialmente cero, o bien negativo, para que se favorezca la solubilidad.

3.2.2. Teoría Flory-Huggins

La teoría de Flory-Huggins^{10,12-14} está basada sobre los modelos de mallas de las figuras 2 y 3 respectivamente. En la figura 2 se asume que las moléculas de soluto y solvente tienen aproximadamente los mismos volúmenes y ocupan un sitio en la malla. En la figura 3 se asume que un segmento de polímero (el cual corresponde aproximada, pero no necesariamente a una unidad repetitiva) tiene el mismo volumen que una molécula de solvente y también ocupan un sitio en la malla.

El cambio en entropía se obtiene evaluando estadísticamente el número de arreglos posibles en una malla:

$$\Delta S_{m} = -R(n_{1}\ln\phi_{1} + n_{2}\ln\phi_{2})$$
 [2]

Donde ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumen del disolvente y soluto polimérico respectivamente, \mathbf{n}_1 representa a moles del solvente, \mathbf{n}_2 a moles de soluto polimérico y \mathbf{R} la constante universal de los gases.

Una expresión para la entalpía de mezclado se obtiene considerando las interacciones polímero-disolvente en la malla.

$$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{m}} = \mathbf{R} \mathbf{T} \chi \, \phi_2 \mathbf{n}_1 \mathbf{x}_1 \tag{3}$$

Donde χ es el parámetro de interacción Flory-Huggins y \mathbf{x}_1 el grado de polimerización del disolvente (en este caso =1)

Sustituyendo el cambio de entalpía (ecuación 3) y el cambio de entropía (ecuación 2) en la ecuación del cambio en la energía libre de mezclado (ecuación 1), se llega a:

$$\Delta G_{m} = RT(\mathbf{n}_{1}\ln\phi_{1} + \mathbf{n}_{2}\ln\phi_{2} + \chi \phi_{2}\mathbf{n}_{1}\mathbf{x}_{1})$$
 [4]

Flory y Huggins propusieron por primera vez este modelo termodinámico de soluciones poliméricas, que ha sido ampliamiente utilizado en sistemas binarios, simplemente tomando los parámetros del solvente $(x_1,n_1, y \phi_1)$ por los de otro polímero.

En términos de la teoría de Flory-Huggins, el criterio para que ocurra solubilidad total será;

$$\gamma \leq 0.5$$

Sin embargo, la teoría de Flory-Huggins tiene sus deficiencias ^{10,13}, ya que está basada en las teorías de las disoluciones "regulares" de los compuestos de bajo peso molecular, solamente se ha modificado la entropía de mezclado combinatoria apropiada para que se ajuste al caso de los polímeros y la suposición que se sostiene es que no hay cambio de volumen al mezclar; pero ésto ha servido de base a las teorías termodinámicas modernas de soluciones poliméricas; como por ejemplo la teoría de las ecuaciones de estado; donde el

cambio de energía libre de mezclado comprende dos términos, uno residual y uno combinatorio, y representando este último el de Flory-Huggins¹⁵.

En el modelo de interacciones fuertes² como las del tipo ácido-base, propuesto por Walker y Vause en 1982 y aplicado a mezclas de polímeros por Ten Brinke y Karasz en 1984, sólo se ha cambiado el parámetro de interacción en el modelo originalmente propuesto por Flory-Huggins.

3.3 Métodos de preparación de mezclas

La preparación de las mezclas de polímeros puede ser llevada a cabo mediante diferentes técnicas, algunas de las cuales se discuten a continuación.

Mezclado mecánico.- los materiales, ya sea en polvo o en gránulos, se alimentan a un equipo de mezclado el cual ejerce esfuerzos de corte asegurando una distribución uniforme a temperaturas superiores a las de fusión de los polímeros involucrados y posteriormente la mezcla resultante se granula. Éste es el método comercial predominante para la preparación de mezclas².

Mezclado en solución.- los polímeros se disuelven en un cosolvente y posteriormente por evaporación del disolvente se forma una película^{2,12,14}. El mezclado en solución reduce la probabilidad de degradación térmica de los polímeros, ya que se lleva a cabo en un disolvente a bajas temperaturas y bajos esfuerzos de corte. La contaminación de la mezcla con disolvente residual y la separación potencial de fases o la precipitación selectiva, son algunos de los riesgos de este método de preparación.

Coprecipitación de los polímeros.- los polímeros se disuelven en un cosolvente como en el mezclado en solución y después se coprecipitan al agregarlos en un recipiente que contiene otro compuesto (no solvente). Al obtenerse mezclas por medio de coprecipitación se obtiene un producto bastante homogéneo, ya que se promueve el entrelazamiento entre las moléculas de los polímeros. Sin embargo, se tiene el inconveniente de que las mezclas se

encuentran fuera de equilibrio termodinámico¹², lo cual hace que para su estudio posterior sea necesario borrar su historia térmica y mecánica.

Mezclado en látex.- en un látex, partículas muy pequeñas están suspendidas y sin problemas de coalescencia por medio de una solución jabonosa^{7,16} el mezclado en látex de diferentes polímeros y subsecuentes remociones de agua conlleva a una excelente dispersión y distribución de la fase en menor cantidad, después de este mezclado se sigue con un mezclado en fundido para producir filamento y peletizar. Este método de mezclado ofrece la posibilidad de obtener dispersiones a una escala más fina que el mezclado en solución, también parece recibir mayor atención como proceso de manufactura comercial. El mezclado en látex es una de las técnicas más importantes para la preparación de mezclas comerciales.

El mezclado mecánico presenta varias ventajas sobre el mezclado en solución, coprecipitación y en látex; se evita la presencia del disolvente y el agente de dispersión, reduciendo así los costos asociados con la remoción, recuperación y pérdida de disolvente; además, como se combinan sólo aquellos elementos deseados en la mezcla final, el mezclado en fundido reduce los riesgos de contaminación, por estas razones predomina el mezclado mecánico.

3.4 Concepto de compatibilización

Pocos pares de polímeros forman mezclas miscibles. Uno de los ejemplos poco frecuentes es la importante mezcla comercial polifenileneter (PPE) - poliestireno (PS).

Como se explicó anteriormente, por las bajas entropías de mezclado, la mayoría de los polímeros son inmiscibles, pero la inmiscibilidad no siempre significa algo malo. Las mezclas no tienen que ser miscibles para ser útiles. El poliestireno de alto impacto (HIPS) y el terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) han probado la importancia de mezclas de dos fases^{8,9}. La clave para realizar mezclas exitosas de este tipo, es el empleo de la compatibilización para el control de la morfología². Desde el punto de vista comercial, la

compatibilización es el proceso de convertir una mezcla de polímeros multifase en un producto comercial útil. La compatibilización puede involucrar la adición de otro ingrediente, usualmente un polímero o la aplicación de un proceso o una técnica de procesado.

Las mezclas poliméricas compatibilizadas deberán presentar las siguientes características:

- Una morfología que promueva las propiedades útiles de los componentes en el producto final
- Una interacción entre las fases que asegure la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fase dispersa.

En general, un compatibilizante efectivo:

- Reducirá la energía interfacial.
- Permitirá una dispersión más fina durante el mezclado.
- Proveerá estabilidad contra la separación gruesa de fases durante el procesamiento.
- Mejorará la adhesión interfacial.

En principio, una molécula puede actuar como compatibilizante si ésta tiene un segmento que se sienta "confortable" con una de las fases y otro segmento que esté "confortable" con la otra fase. El resultado de ésto será el posicionamiento del compatibilizante a través de la interfase. Este "confort" puede resultar de la similitud, miscibilidad o de un enlace covalente. No siempre es necesario que estos segmentos sean bloques. La clave para el uso de compatibilizantes, y por lo tanto para un desarrollo exitoso de mezclas comercialmente útiles, está en maximizar este factor de "confort" tanto dentro de la matriz como de la fase dispersa. Por otra parte, la importancia del procesado en la preparación de mezclas compatibles es frecuentemente pasado por alto. Dos factores importantes que se ven influenciados por el procesado son:

- Dispersión eficiente del compatibilizante a través de la mezcla, particularmente en la interfase.
- Control del tamaño de partícula de la fase dispersa para optimizar propiedades.

3.4.1 Métodos de compatibilización

Mediante la adición de un disolvente común.- frecuentemente, dos polímeros inmiscibles formarán una solución verdadera si se encuentran en un disolvente común². Al remover el solvente, el área interfacial será lo suficientemente grande, de tal manera que aún interacciones débiles polímero-polímero serán suficientes para estabilizar el sistema.

Mediante la utilización de tecnología de formación de IPN's (redes interpenetradas).- el principio se basa en combinar dos polímeros en una red interpenetrada estable, produciendo una matriz interpenetrada de polímeros físicamente inseparables^{2,7}. Al menos uno de estos polímeros se sintetiza o se entrecruza en la presencia inmediata del otro. Controlando la cinética de separación de fases durante la formación de la red IPN o semi-IPN se permite la generación de propiedades deseadas.

Mediante la adición de copolímeros de bloque e injerto.- copolímeros apropiados de bloque e injerto pueden emplearse como compatibilizadores para mezclas de polímeros^{2,8,9}. Un copolímero de bloque o injerto adecuado contiene un segmento miscible con uno de los componentes de la mezcla y otro segmento miscible con el otro componente de la mezcla. Los segmentos del copolímero no deben ser necesariamente idénticos a los componentes base de la mezcla. Se espera que copolímeros en cantidades significativas se localicen en la interfase de la mezcla inmiscible, reduciendo la tensión interfacial y el tamaño de la fase dispersa.

Mediante interacciones específicas sin enlace químico. interacciones específicas que no involucren enlace químico, tales como puente de hidrógeno, ión-dipolo, dipolo-dipolo, donador-aceptor y electrón π son útiles para mejorar la compatibilidad de mezclas de

polímeros⁸. Ejemplos típicos que ilustran la importancia de interacciones específicas en el mejoramiento de la compatibilidad en mezclas los encontramos con los puentes de hidrógeno que se forman en las mezclas de poliésteres-policloruro de vinilo (PVC) y polióxido de alquileno-poliácidoacrílico; las interacciones ión-dipolo en la mezcla PS ionómero-polióxido de alquileno; interacciones dipolo-dipolo en las mezclas de etileno-vinil-acetato (EVA) o poliacrilatos con polifluoruro de vinilideno (PVDF), e interacciones donador-aceptor en la mezcla poli[ω-(3,5,-dinitrobenzoil)-hidroxi-alquilmetacrilato]-poly[2-(N-carbazolil)tilmetacrilato]. En general, estas interacciones específicas son débiles, y a menudo se requiere de un grupo interactivo por unidad repetitiva para lograr una compatibilización. En otras palabras, polímeros capaces de estas interacciones específicas no pueden, por lo general, ser añadidos sólo en pequeñas cantidades en mezclas inmiscibles para lograr la compatibilización, además es económicamente impráctico.

Mediante la adición de agentes acoplantes de bajo peso molecular. - la adición de compuestos reactivos de bajo peso molecular pueden servir para compatibilizar mezclas a través de la formación de copolímeros^{8,17}. Ejemplos de interés de esta categoría incluyen la compatibilización de las mezclas del copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMAn) con hule butilo bromado utilizando dimetilaminometanol, mezclas de polifenileneter (PPE) con nylon 6,6 (PA66) empleando organosilanos y mezclas de PS con LLDPE utilizando peróxido y pequeñas cantidades de copolímero de estireno-vinilbenzaldehído.

Mediante compatibilización reactiva.- el uso de técnicas de compatibilización que pueden resultar en la formación de enlaces covalentes puede ofrecer ventajas en algunos productos. Tales compatibilizadores se prefieren debido a una baja sensibilidad a la temperatura/corte en etapas de procesamiento posterior y las condiciones de servicio del producto final. Sin embargo hay momentos en los cuales las interacciones que no involucren enlaces químicos como puentes de hidrógeno se prefieren porque estas interacciones se liberan en etapas previas y se forman otra vez en el producto final y la ventaja aquí puede ser la facilidad de procesamiento.

Copolímeros de bloque o al azar que tengan grupos funcionales ya sea en la cadena principal o en los extremos son buenos candidatos para compatibilización reactiva^{8,9}. En algunos casos, es posible tener interacciones con una fase por medio de un grupo funcional reactivo y con la otra fase a través de una interacción no reactiva. Hay varios polímeros que incorporan grupos funcionales como parte de su cadena principal, tales como el copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMAn) y propileno-ácido acrílico. Estos compatibilizadores son buenos candidatos cuando es necesario compatibilizar polímeros no polares como poliolefinas o poliestireno con polímeros polares como poliamidas o poliésteres.

Copolímeros de bloque o injerto actuando como compatibilizadores pueden formarse in situ mediante enlaces covalentes o iónicos durante el mezclado de polímeros funcionalizados (injertados)^{18,19}. En algunos casos ambas fases deben ser funcionalizadas. Los compatibilizadores creados in situ están localizados preferentemente en la interfase que es donde más se necesitan, reduciendo así el tamaño de la fase dispersa y mejorando la adhesión y las propiedades físicas de la mezcla. La compatibilización reactiva in situ ya ha sido implementada en numerosos productos comerciales. Debido a la carencia de rutas económicamente viables para la síntesis de copolímeros, este método parece ser la mejor opción para lograr la compatibilización^{8,9}.

Mediante compatibilizadores múltiples.- frecuentemente la búsqueda de compatibilizadores se enfoca sobre el uso de uno solo. Sin embargo también se debe considerar la combinación de materiales¹⁸. Así por ejemplo Cor Koning y colaboradores²⁰ compatibilizaron una mezcla de copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMAn)/polióxido de fenileno (PPO), la fase continua de SMAn fué modificada al impacto por un ABS, mientras la fase dispersa de PPO también fué modificada al impacto por un SEBS. La adición de 10% de un poliestireno funcionalizado con una amina (PS-NH₂) a la mezcla SMAn/ABS/PPO/SEBS 30/30/30/10 mostró una morfología más fina que con un 10% de copolímero de injerto de estireno-polimetilmetacrilato (PS-g-PMMA). Además el PS-NH₂ resultó con mayor resistencia de ruptura y de impacto que el copolímero de injerto.

Choudhury y Bhowmick reportan el uso de compatibilizadores múltiples⁹, en sistemas reactivos. El objetivo fue compatibilizar una mezcla 70/30 de hule natural/polietileno (PE) para preparar un elastómero termoplástico (TPE). Varias combinaciones de tres polímeros fueron usadas: polietileno modificado con anhídrido maleico (PE-MAn), hule natural funcionalizado con un compuesto epóxico (ENR) y un elastómero de etileno-propileno-dieno sulfonado (S-EPDM). Se estudiaron las propiedades tensiles. La combinación del ENR y PE-MAn mostró el mayor incremento en propiedades tensiles, aunque la combinación de S-EPDM y PE-MAn mostraron mejoramientos similares.

3.4.2 Tipos de reacciones de compatibilización

Resulta de gran ayuda la aplicación de los principios de miscibilidad y de las interacciones orgánicas al momento de seleccionar un compatibilizador.

Los polímeros reactivos experimentan las mismas reacciones químicas que los materiales de bajo peso molecular²¹. Sin embargo, los grupos funcionales en polímeros se encuentran enlazados con un sistema de reactantes más condensados y de diferente organización. El impedimento estérico ejercido por las cadenas del polímero en los sitios de reacción reduce las velocidades de reacción.

Para lograr una compatibilización exitosa de mezclas de polímeros es necesario:

- que los polímeros posean suficientes grupos funcionales reactivos;
- que la reacción sea rápida, selectiva y preferentemente irreversible; y
- que las condiciones de mezclado sean tales que minimicen las limitaciones de transferencia de masa.

La tabla 1 muestra algunas reacciones químicas que se han llevado a cabo en la compatibilización^{8,22}. Reacciones tales como amidación, imidación, esterificación, aminólisis, intercambio éster-éster, intercambio amida-éster, apertura de anillo y de enlace

Tabla 1. Algunos tipos de reacciones que suceden durante la compatibilización de polímeros.

Tipo de reacción	Grupo reactivo	Grupo coreactivo	Reacción
Amidación	Acido carboxílico	Amina	PA — COOH + PB — NHR — ▶ PA — CO — NR — PB + H ₂ O
Imidación	MAn	Amina	PA—C O + PB—NH ₂
Esterificación	Acido carboxílico y MAn	Hidroxile	PA—COOH + PB—OH—PA—C—O—PB+H2O
Formación de Urea	Carbodiimida	Ácido carboxílico	PA—N=C=NR + PB —COOH —PA—NH—C —N — C —PB
Formación de Uretano	Isocianato	Hidroxilo	PA—N=C=O+ PB—OH — PA—NH—CO —O—P8
Sustitución	Amina	Hidroxilo/haluro	P_A —NH ₂ + P_B — X(X=OH,Br) — P_A —NH— P_B + HX
Aminólisis	Ester .	Amina	PA——COOR + PB ——NH2 —— PA ——CO—NH——PB + R—OH
Intercambio de éster	Éster	Ester	P _A —COO—P _A + P _B —COO—P _B → P _A —COO—P _B
Transesterificación	Éster	Hidroxilo fenol	P _A —COOR + P _B —OH — → P _A —COO—P _B + R—OH
Intercambio amida- éster	Amida	Éster	P _A —CO—NH—P _A + P _B —COO—P _B — P _A —CO—NH—P _B + P _B —COO—P _A
Apertura de anillo epóxico	Epóxico	Hidroxilo	PA—OH — PA—CHOHCH2—O— PB
		Amina	PA————————————————————————————————————
		Acido carboxílico	P _A CH(OH) CH ₂ O C P _B
Apertura de anillo de oxazolina	Oxazolina	Ácido carboxílico	PA-COOM - PA-UME(CH2)2 - O-UPB
		Fenol	PA - OH - PB - OH - PA - C - NH (CH ₂) ₂ - O - PB
Apertura de anillo de lactama	Lactama	Amina	PANCO · PB ME ₂ PA MEC(CE ₂) _N NEPB
Enlace iónico	Piridina/amina	Ácido	P_A —NR ₃ + P_B —SO ₃ H —P _A —NH [†] R ₃ SO ₃ —P _B
	Ionómero	Ionómero	$(P_A - SO^3)_2 Za^{*2} + (P_B - SO^3)_2 Za^{*2} - P_A - SO^3 Za^{*2}SO^3 - P_B$

Donde P_A y P_B representan a los polímeros A y B respectivamente.

iónico pueden ocurrir rápidamente a elevadas temperaturas de procesado y son usadas frecuentemente en compatibilización reactiva. Reacciones de sustitución simple entre aminas y haluros o hidróxilos también han sido utilizadas, los grupos isocianatos y carbodiimidas son altamente reactivos reuniendo los requerimientos efectivos para reacciones de compatibilización.

3.5 Equipos de mezclado

Los requerimientos de un mezclador ideal para la preparación de mezclas de polímeros son simples:

- Uniformidad en los campos de esfuerzos de corte y deformación.
- Control flexible de temperaturas, presiones y tiempos de residencia.
- Capacidad para la homogenización de fluidos que presenten grandes diferencias en propiedades reológicas.
- Homogenización eficiente antes del inicio de la degradación.
- Flexibilidad para cambiar los parámetros de mezclado de manera controlable.

Desafortunadamente, aunque los requerimientos son simples, el diseño de un mezclador que cumpla todos ellos es díficil. Una buena parte de los trabajos patentados sobre mezclas de polímeros² se hizo utilizando ya sea un mezclador interno o un extrusor monohusillo. En una configuración estándar, un extrusor monohusillo es un mezclador poco eficiente, inadecuado para la preparación de mezclas de polímeros. Sin embargo se encuentran extrusores monohusillo con diseños especiales que incluyen cabezas de mezclado ya sea estática o de cavidad de transferencia, que facilitan la preparación de mezclas particularmente en sistemas que utilizan grandes cantidades de compatibilizador. La reproducibilidad de las mezclas en extrusores monohusillo usualmente es bastante pobre, además por los espacios muertos, los extrusores monohusillo son inconvenientes para el mezclado reactivo. Aunque más caro, el extrusor doble husillo es más fácil de

controlar, por lo que tiene cada vez mayor demanda para este tipo de aplicaciones. Debido a su diseño modular, con muchos tipos de elementos del tornillo que cumplen diferentes funciones, el extrusor doble husillo puede ser optimizado para sistemas poliméricos específicos. La razón entre mezclado dispersivo y distributivo puede ajustarse, además puede controlarse el tiempo de residencia. Ésto da como resultado que se tenga una calidad de la mezcla y una reproducibilidad de corrida a corrida satisfactoria. La tabla 2 lista varios equipos de producción continua y en lotes que se han empleado en la preparación de mezclas poliméricas.

Tabla 2. Equipos de mezclado que se han empleado en la preparación de mezclas de polímeros².

	Extrusor monohusillo	
	• Extrusor monohusillo reciprocante	
Mezcladores continuos	• Extrusor monohusillo con cabezas de mezclado	
	• Extrusor monohusillo con mezclador estático	
	 Mezclador intensivo de dos rotores 	
	Extrusor doble husillo	
	Mezclador interno tipo Banbury	
Mezcladores en lotes	Molino de rodillos	
	Mezclador intensivo	

3.5.1 Breve descripción de los equipos de mezclado continuos

Extrusor monohusillo.- este equipo se caracteriza por tener husillos de relación L/D grandes y al mezclar provoca un flujo turbulento^{23,24} a través de los canales del tornillo. El uso de agua de enfriamiento en el tornillo, la disminución de la profundidad del canal y el aumento de la presión a velocidad del husillo constante puede mejorar el mezclado, pero aún con estas modificaciones no se generan suficientes esfuerzos de corte para obtener un mezclado distributivo y dispersivo.

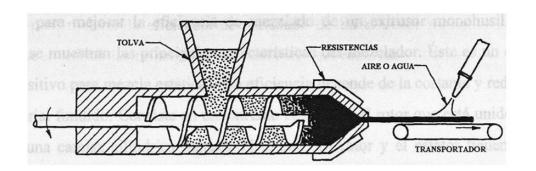


Figura 4. Representación esquemática de un extrusor monohusillo.

Extrusor monohusillo reciprocante.- es un extrusor monohusillo con dientes estacionarios a todo lo largo del barril; tiene la característica particular de tener el husillo en movimiento hacia adelante y hacia atrás al estar girando, lo cual resulta en una acción de mezclado axial y radial^{25,26}. Los dientes estacionarios en el barril actúan como un segundo husillo, generando altos esfuerzos de corte y promoviendo un mezclado distributivo y dispersivo adecuado; los tiempos de residencia son cortos, siendo apropiado para el procesado de materiales térmicamente sensibles. Este equipo normalmente está acoplado a un extrusor compactador-peletizador ya que este mezclador suministra el mezclado en forma contínua, pero intermitente.

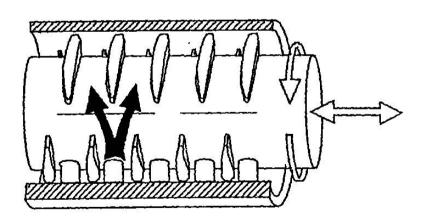


Figura 5. Representación esquemática de un extrusor monohusillo reciprocante.

Extrusor monohusillo con cavidad de transferencia.- esta cabeza de mezclado fue diseñada para mejorar la eficiencia de mezclado de un extrusor monohusillo²³. En la figura 6 se muestran las principales características del mezclador. Éste es un ejemplo de un dispositivo para mezcla estática cuya eficiencia depende de la cortante y redistribución del material fundido. Consiste en un extremo cilíndrico, el rotor que está unido al husillo gira en una camisa cilíndrica llamada el estator. El rotor y el estator tienen cavidades semiesféricas que no coinciden. Las cavidades se llenan con polímero conforme el extrusor lo impulsa hacia adelante y la corriente se corta y se pliega repetidamente conforme las cavidades intercambian material provocando un mezclado distributivo.

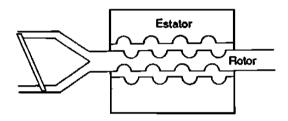


Figura 6. Representación esquemática de un mezclador con cavidad de transferencia.

Monohusillo con mezclador estático.- es un equipo através del cual el fundido es bombeado, rotado y dividido conduciendo a un buen mezclado^{25,26}. Cuando el material es rotado por las paredes divisoras (figura 7) las interfases entre los fluidos se incrementan y éstas son reorientadas 90° una vez que el material entra a una nueva sección.

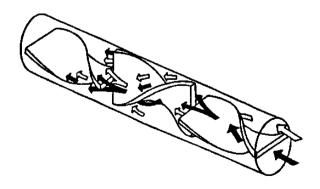


Figura 7. Representación esquemática de un mezclador estático.

Mezclador intensivo de dos rotores.- es un mezclador que genera muy altos esfuerzos de corte²¹, provocando un mezclado distributivo y dispersivo adecuado y que por lo general alimenta el producto hacia un extrusor que bombea el material a través del dado para ser peletizado.

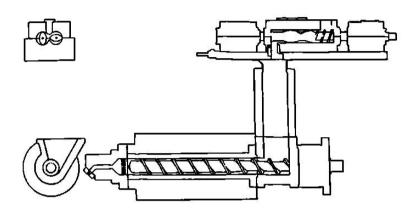


Figura 8. Representación esquemática de un mezclador intensivo de dos rotores.

Extrusor doble husillo.- estos mezcladores consisten en dos husillos rotando simultáneamente en el barril del extrusor²⁸, generando altos esfuerzos de corte y permitiendo un mezclado dispersivo y distributivo adecuado. La principal distinción es si engranan (intermeshing) o no (non-intermeshing), y cómo es el sentido de rotación de los husillos (co ó contra rotatorios).

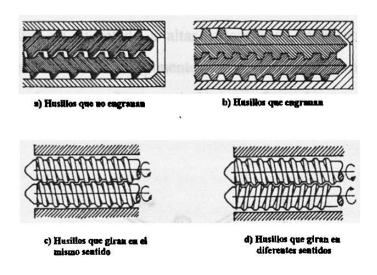


Figura 9. Representaciones esquemáticas de diferentes arreglos de extrusores de doblehusillo.

3.5.2 Breve descripción de los equipos de mezclado en lotes

Mezclador interno tipo Banbury.- es un equipo versátil que consiste básicamente en dos rotores que operan girando en direcciones opuestas y a velocidades diferentes dentro de una cámara cerrada, la cual se sella mediante un pistón para alcanzar altos esfuerzos de corte^{23,25,26}. Los materiales se alimentan a presión debido a su mayor volumen inicial. El diseño de los rotores genera además un flujo hacia adelante y hacia atrás en la cámara de mezclado. En este equipo el mezclado es dispersivo y distributivo debido a los altos esfuerzos generados. Tanto los rotores como la cámara pueden calentarse o enfriarse para un control correcto de la temperatura.

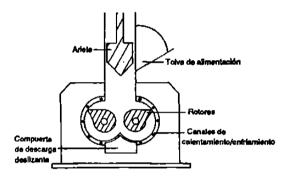


Figura 10. Representación esquemática de un mezclador interno tipo Banbury.

Mezclador intensivo.- éste se utiliza para mezclar polvos y líquidos en bajas proporciones²³; realiza un mezclado a altas velocidades de rotación permitiendo la distribución y dispersión de los componentes de la mezcla. El material a mezclar se mueve en forma circular y ascendente, creándose un efecto de remolino sobre la flecha central.

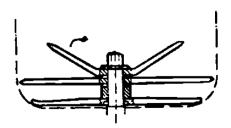


Figura 11. Representación esquemática de un mezclador intensivo.

Molino de rodillos.- éste consiste de dos rodillos cilíndricos con calentamiento, rotando en direcciones opuestas y a diferentes velocidades^{23,29}. El trabajo de dispersión ocurre en el espacio entre los rodillos, cortándose contínuamente y reinsertándose de nuevo entre los rodillos para maximizar la operación de mezclado. Este equipo puede ser un segundo paso después de otro equipo mezclador, o bien un primer paso descargando en otro equipo.

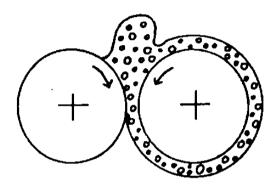


Figura 12. Representación esquemática de un molino de rodillos.

3.6 Algunas propiedades y técnicas para determinar miscibilidad y compatibilidad 3.6.1 Comportamiento de la temperatura de transición vítrea (Tg).

Uno de los métodos más populares para determinar miscibilidad y compatibilidad es el comportamiento de la temperatura de transición vítrea (Tg)².

La Tg puede visualizarse como la temperatura abajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo y por arriba de la cual se comporta como un material elástico. Existen una serie de métodos para observar transiciones vítreas como pruebas mecánicas dinámicas, relajación dieléctrica, calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico diferencial, etc.

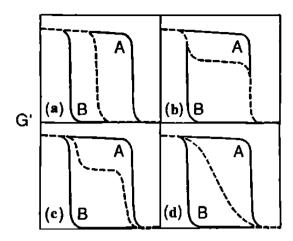


Figura 13. Representación esquématica del módulo de almacenaje a baja frecuencia en función de la temperatura, para los polímeros A y B (líneas contínuas) y mezclas 50:50 (líneas punteadas).

Mezclas miscibles exhiben una sola Tg intermedia entre las Tg's de los polímeros puros (figura 13a), las mezclas inmiscibles exhiben Tg's idénticas en amplitud y temperatura a aquellas de los componentes sin mezclar (figura 13b), en el caso de mezclas parcialmente miscibles o si la fase dispersa es muy pequeña, las Tg's de los componentes pueden desplazarse (figura 13c), es decir la combinación del ensanchamiento en la transición y el incremento en la temperatura de la Tg más baja y la depresión de la Tg más alta en una mezcla de polímeros de dos fases, es un indicativo de que el sistema está muy cerca de ser miscible. Por otro lado, Tg's muy marcadas y que coinciden con las transiciones de los polímeros sin mezclar corresponden a las mezclas compatibilizadas (figura 13d).

3.6.2. Transparencia.

Una mezcla binaria, si es miscible y amorfa será homogénea y presentará un solo índice de refracción intermedio al de los polímeros puros, al no tener partículas dispersas será transparente. Sin embargo si es inmiscible dependiendo del tamaño de las partículas dispersas el sistema dispersará la luz.

Dos formas de eliminar o disminuir la limitación de transparencia en un sistema binario son: copolimerización de una o ambas fases, con la limitación de que el índice de

refracción varía con la temperatura; otra posibilidad es reducir el tamaño de la partícula de la fase dispersa, reduciendo discontinuidades (con tamaños de partícula de 0.1μm o menos) para que la luz pase adecuadamente.

3.6.3 Comportamiento reológico.

Desde el punto de vista de la manera en que ocurre la separación de fases, se pueden distinguir dos tipos de flujo para sistemas bifásicos. Uno es el flujo disperso, en el cual un componente existe como una fase discreta dispersa en el otro componente, que forma la fase continua. El otro tipo, es el flujo estratificado de dos fases, en el cual ambos componentes forman fases continuas separadas entre sí por una interfase continua.

Reológicamente hablando, se puede considerar una mezcla polimérica como dispersiones de partículas de consistencia líquida deformables. El comportamiento reológico está gobernado por el grado de dispersión y la forma y orientación de la fase dispersa, al igual que las interacciones entre partículas.

En mezclas inmiscibles un componente forma la fase discreta (gotas o tiras), la cual se dispersa en el otro componente que forma la fase continua. Para determinar cual componente formará la fase discreta depende de la temperatura, razón volumen, la viscosidad y elasticidad de cada componente, así como de la tensión interfacial entre los dos. Así, dependiendo de la composición, el fluido menos viscoso puede formar gotas y dispersarse en el más viscoso o a la inversa. Generalmente es díficil obtener gotas uniformes y el tamaño promedio y su distribución de tamaños puede depender mucho de la historia de mezclado (tiempo, intensidad y tipo de mezclado).

Es importante hacer notar que el tamaño de las gotas tiene mucho efecto en la estabilidad del sistema disperso, es decir, hay una tendencia a coalescer de las gotas pequeñas originando gotas más grandes, por lo que controlar el tamaño de las gotas es muy importante para mantener un comportamiento de flujo estable y mantener el proceso bajo control.

La viscosidad de una mezcla cambia uniformemente con la composición desde el valor de viscosidad de uno de los componentes hasta el del segundo, de acuerdo a la siguiente relación conocida como regla de aditividad:

$$\log \eta_{m} = w_{1} \log \eta_{1} + w_{2} \log \eta_{2}$$
 [5]

Donde w_1 , w_2 , η_1 , $y \eta_2$ son las fracciones masas y viscosidades de los polímeros 1 y 2 respectivamente.

Algunos autores reportan un incremento monotónico de la viscosidad con la composición; sin embargo, es común encontrar que, en un sistema binario termodinámicamente inmiscible, la viscosidad a bajas velocidades de corte presente desviaciones positivas y negativas de la regla de aditividad. Dependiendo de la concentración, temperatura y velocidad de deformación se pueden obtener cuatro tipos de cambios morfológicos: segregación por esfuerzos, fibrilación, coalescencia y deslizamiento entre capas.

Cuando se tiene la presencia de un agente compatibilizante, las viscosidades se incrementan presentando desviaciones positivas de la regla de aditividad, lo cual se debe a un incremento en las interacciones entre las fases. En general desviaciones positivas de la viscosidad se observan en aquellas mezclas que presentan interacciones entre las fases o reacciones químicas en la interfase.

3.6.4 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja, es uno de los métodos instrumentales de mayor uso para el análisis de polímeros por su amplio rango de registro de absorción de energía³⁰. Los resultados del análisis deben de interpretarse a partir de la lectura del espectro, el cual presentará una serie de picos en diferentes rangos de absorción. La localización de cada uno de ellos determina los diferentes enlaces químicos presentes en la muestra.

La aplicación de espectroscopía de infrarrojo en caracterización de mezclas de polímeros es amplia, hay cientos de artículos sobre este tema^{11,12,18,19,31}; y algunos autores han empleado esta técnica para estudiar la formación de puentes de hidrógeno en mezclas de polímeros^{2,12,31} ya que esta interacción favorece la miscibilidad y compatibilidad.

3.6.5 Microscopía

En mezclas de polímeros la principal aplicación de la microscopía, no es tanto para determinar miscibilidad sino para estudiar su morfología ya que si existe compatibilización es de esperarse la reducción del tamaño de la fase dispersa. Los métodos pueden dividirse en tres categorías: microscopoía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la mayoría de los casos se utiliza algún método de preparación de muestras: tinción, fractura, ataque químico "etching", etc..

Microscopía óptica.- la tinción es el método preferido de identificación y observación de fases en microscopía óptica. Otras técnicas que se usan son: contraste de fases, luz polarizada, luz transmitida y reflejada. Algunas veces se utiliza el ataque químico, injerto o hinchamiento selectivo para mejorar el contraste; estas últimas son técnicas que pueden introducir cambios morfológicos en las mezclas.

Microscopía electrónica de barrido.- esta técnica se ha convertido en el método de observación más popular², para mezclas de polímeros. Sus ventajas son: rapidez, gran intervalo de amplificaciones fácilmente accesibles, profundidad de campo, capacidad para llevar a cabo retrodispersión de electrones y análisis elemental de rayos x sobre la superficie observada. La desventaja es de que hay que recubrir la muestra con carbono o con oro-paladio para que sea conductora.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).- la preparación de muestras para utilizar esta técnica es más laboriosa, pero más precisa. Las muestras se endurecen y tiñen con Br₂, OsO₄ ó RuO₄, se cortan con microtomo en películas delgadas (<20μm), se montan sobre una malla y un soporte polimérico para analizarse posteriormente. Se pueden utilizar también métodos de réplica, y para este caso se utiliza el ataque químico, a fin de incrementar los detalles morfológicos.

3.7 Generalidades de los polímeros estudiados

3.7.1 HDPE

El polietileno (PE) es el plástico de mayor consumo a nivel mundial^{5,6,7} y se transforma fácilmente por extrusión, inyección, soplado y rotomoldeo principalmente.

Estructura.- en general hay dos tipos de polietileno: de baja densidad (LDPE) y alta densidad (HDPE). El de baja densidad tiene una estructura de cadena ramificada (figura 14b), mientras el polietileno de alta densidad tiene esencialmente una estructura con ramificaciones muy pequeñas en la cadena principal (figura 14a).

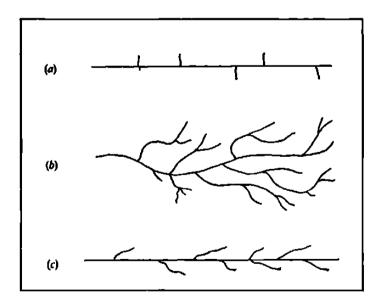


Figura 14. Estructuras de los diferentes tipos de polietilenos, HDPE (a), LDPE (b) y LLDPE (c).

Dentro los polímeros, el polietileno presenta la fórmula más simple, constituída únicamente por carbón e hidrógeno.

$$-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n$$

FIgura 15. Unidad repetitiva del polietileno

El polietileno de baja densidad fue producido a escala comercial por primera vez en el Reino Unido en 1939 usando reactores autoclave (o tubulares) que requerían presiones mayores de 14500 psi (100 Mpa) y temperaturas cercanas a los 300°C⁶.

El polietileno de alta densidad se comercializó por primera vez entre 1956-1957, siguiendo los procesos Phillips y Ziegler usando catalizadores especiales³². En estos procesos la presión y la temperatura para la reacción de conversión de etileno a polietileno habían sido disminuidos considerablemente. Por ejemplo, el proceso Phillips operaba a 100-150 °C de temperatura y entre 290 y 580 psi (2 a 4 Mpa) de presión.

Alrededor de 1976, se desarrolló un nuevo proceso simplificado para producir polietileno a baja presión, operando en condiciones de 100 a 300 psi (0.7 a 2 Mpa) y a temperaturas de alrededor de 100 °C. El polietileno obtenido 6 se describe como un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y tiene una estructura de cadena lineal con ramificaciones laterales cortas y oblicuas (figura 14c).

Propiedades.- el polietileno de baja densidad tiene una estructura de cadena ramificada que hace que disminuya su grado de cristalinidad, su densidad y la resistencia tensil porque reduce las fuerzas intermoleculares de unión. El polietileno de alta densidad, al contrario, presenta ramificaciones muy pequeñas, y así las cadenas son capaces de agruparse mejor, con lo que se incrementa la cristalinidad y la resistencia a la tensión (Tabla 3).

Tabla 3. Algunas propiedades de polietilenos de baja y alta densidad⁶.

Propiedad	Polietileno de baja densidad	Polietileno lineal de baja densidad	Polietileno de alta densidad
	(LDPE)	(LLDPE)	(HDPE)
Densidad (g/cm³)	0.92 - 0.93	0.922 - 0.926	0.95 - 0.96
Resistencia a la tensión X 1000 psi	0.9 - 2.5	1.8 - 2.9	2.9 - 5.4
Elongación, %	550 - 600	600 - 800	20 - 120
Cristalinidad. %	65	•••	95

Las razones principales por la que ocupa el primer lugar en consumo son su bajo costo y sus importantes propiedades de aplicación industrial⁶, entre las que se pueden citar: una gran tenacidad a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, con suficiente resistencia para aplicaciones de producción; una buena flexibilidad dentro de un amplio rango de temperaturas, incluso por debajo de -73 °C; una excelente resistencia a la corrosión y muy buenas propiedades aislantes. Además es inoloro e insípido y transmite poco el vapor de agua.

Aplicaciones.- las aplicaciones más importantes se encuentran en artículos domésticos como cubetas, tinas, platos y vasos; en envases como botellas para jugos, productos químicos, productos farmacéuticos y depósitos de agua. También se fabrican cajas para refrescos, contenedores industriales, tarimas, juguetes, tapas y tubería.

3.7.2 PET

El polietilenterestalato, mejor conocido como PET fue patentado como un polímero para fibra por J.R. Winfield y J.T. Dickson en 1941³³. La producción comercial de fibra poliéster se inició en 1955, desde entonces, éste ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto grado de sofisticación basado en el espectacular crecimiento del producto a nivel mundial y la diversificación de sus posibilidades. Además de su expansión en una amplia gama de películas, recientemente presenta un progreso significativo en sus aplicaciones, como material para fabricación de botellas y envases en los que se manejan gran variedad de productos como bebidas carbonatadas, licores, cervezas, sidras, etc..

La unidad repetitiva del PET es la siguiente:

Figura 16. Unidad repetitiva del PET.

<u>Síntesis.</u>- el PET se obtiene por la reacción directa de esterificación del dimetil tereftalato (DMT) o el ácido tereftálico (TPA) con el etilenglicol formando un "monómero" el cual se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetitivas. Mientras que la reacción de esterificación tiene lugar, con la eliminación del agua o metanol como subproducto, la fase de policondensación, que se efectúa en condiciones de alto vacío, libera una molécula de glicol cada vez que la cadena se alarga una unidad repetitiva.

Figura 17. Síntesis del PET.

Conforme la cadena va creciendo, existe un aumento en el peso molecular y en la viscosidad de la masa y proporcionando así una mayor resistencia mecánica. Cuando la longitud de cadena es suficientemente larga, el PET se extruye a través de un dado de orificios múltiples para obtener un filamento que se enfría en agua y una vez semisólido se corta en un peletizador y se obtiene así el granulado.

Este granulado presenta las siguientes características:

- es amorfo
- posee un alto contenido de acetaldehido,
- presenta un bajo peso molecular

Estas tres variables limitan el uso del PET en la fabricación de botellas, por lo que se hace necesario hacer pasar el granulado por una última fase, conocida como fase de polimerización sólida^{14,33} donde el granulado se calienta en una atmósfera inerte, mejorando estas tres propiedades en forma simultánea. Lo anterior se traduce en una mayor facilidad y eficiencia del secado y moldeado de la preforma o bien durante la producción y la calidad de la botella misma.

<u>Propiedades</u>.- el PET es una resina de alto punto de fusión, posee buena barrera a gases, buena resistencia tensil, buena resistencia al rasgado, excelente estabilidad dimensional, etc.. Algunas propiedades físicas del PET se dan en la siguiente tabla.

Tabla 4 Algunas propiedades físicas del PET³⁴

Densidad gr/cm ³	1.335
Entalpía de fusión KJ/mol	2.69
Calor de combustión KJ/Kg	-2.16 X 10⁴
Punto de fusión °C	250 - 265

3.7.3 Ionómero (compatibilizador)

La mayoría de los ionómeros encontrados son copolímeros de etileno-ácido metacrílico modificados, donde algunos de los grupos carboxílicos se neutralizan convirtiéndose en las correspondientes sales metálicas (metacrilatos)⁷; los metales más comunes son sodio y zinc. Los grupos ácidos remanentes son aniónicos y los grupos de las sales metálicas son catiónicos. Los enlaces iónicos entre cadenas pueden que juegen un papel similar al del entrecruzamiento a bajas temperaturas; pero dichos enlaces son reversiblemente reducidos o suprimidos a temperaturas elevadas.

$$-\left[CH_{2}-CH_{2}\right]_{n}-\left[CH_{2}-\left(CH_{2}-C$$

Figura 18. Estructura del ionómero utilizado.

Propiedades.- los ionómeros basados en copolímeros de etileno-ácido metacrílico poseen muchas de las propiedades útiles de los polietilenos. La presencia de grupos carboxílicos y metales incrementan la polaridad, permitiendo buena adhesión a substratos, incluyendo metales, además de facilidad de impresión. Poseen también una mejor resistencia a las grasas y a los aceites. Los enlaces iónicos compensan su bajo nivel de cristalinidad, dando transparencia y buenas propiedades a la película. La reducción gradual de enlaces iónicos a altas temperaturas permite que tengan una buena resistencia en fundido, la cual es deseable en el proceso de formado y laminado. La flexión, impacto y las propiedades de abrasión se mantienen a bajas temperaturas.

Tabla 5 Propiedades térmicas de ionómeros basados en etileno-ácido metacrílico³⁵.

Punto de fusión, °C	81 - 96
Coeficiente de expansión térmica,	1.0 - 1.7
entre -20 y 32 °C, 10 ⁻⁶ /K	
Conductividad térmica, W/m.K	0.33 - 0.28
Calor específico, entre 0 y 150 °C,	1400 - 2700
J/Kg.K	

Aplicaciones.- entre las aplicaciones más importantes de los ionómeros basados en etileno se encuentran las áreas de empacado, pelotas de golf, en pinos de boliche (por su resilencia y resistencia al corte), botas de ski. En la industria automotriz algunas aplicaciones incluyen cubiertas de defensas, laminados (espumado) ionómero-metal para vistas decorativas y protecciones para embarque de motores y transmisiones. Además los ionómeros encuentran un amplio campo de aplicación en partes que requieren durabilidad, estabilidad y resistencia a los medios como herramientas de mano, partes de máquinas y escalones para escaleras marinas.

3.8 Antecedentes de compatibilización de las mezclas de PET/HDPE.

La incompatibilidad entre el PET y el HDPE se debe a diferencias en sus estructuras moleculares, polaridades y comportamientos de cristalización³⁶. Las interacciones no favorables entre las cadenas moleculares producen una gran tensión interfacial en la mezcla plastificada, siendo difícil dispersar los componentes durante el mezclado y obteniendo una morfología muy inestable.

Entre las principales técnicas para compatibilizar estas mezclas se encuentra el uso de HDPE injertado con anhídrido maleico³⁷ (PET/HDPE-g-MAn/HDPE). Este compatibilizador puede incrementar la polaridad del HDPE en las mezclas con la posibilidad de formar puentes de hidrógeno entre el grupo anhídrido del HDPE modificado y la estructura polar del PET. La posibilidad de formar enlaces químicos entre el anhídrido maleico y los grupos terminales de ácido carboxílico o hidroxilo del PET es muy reducida por la pobre reactividad entre estos grupos, pero aún así se puede reducir el tamaño de la fase discreta de HDPE e incrementar sus propiedades mecánicas.

Otra técnica es el sistema PET/EGMA/HDPE³⁸ donde el EGMA (copolímero de etilenometacrilato de glicidilo) es un copolímero funcional reciente que posee unidades reactivas de metacrilato de glicidilo en la cadena principal del HDPE. Este sistema podría alcanzar buenas propiedades mecánicas debido a la reacción química que puede formarse entre el

grupo epoxi del EGMA y los grupos terminales de ácido carboxílico o hidroxilo del PET. Desafortunadamente el EGMA comercial se sintetiza por copolimerización en solución, lo cual lo hace relativamente costoso.

También se han realizado estudios empleando el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) como compatibilizante, reportando los autores³⁹ aumento en propiedades mecánicas; Dong Joon y James L. White⁴⁰ utilizaron 12 agentes compatibilizantes para estudiar la tensión interfacial de las mezclas compatibilizadas; entre los compatibilizadores que se emplearon se encuentran copolímeros de PBT-PE (4 tipos), SEBS, EVA, EPR, HNBER, SEBS-g- MAn, EVA-g-MAn, PP-g-MAn, HDPE-g-MAn. Los copolímeros de PBT-PE y los polímeros injertados con MAn redujeron en buena medida la tensión interfacial. El EVA no mostró una amplia reducción en la tensión interfacial de las mezclas.

Un método reciente³⁶ es el uso de HDPE-g-epoxy (PET/HDPE-g-epoxy/HDPE), que según los autores ofrece el mismo mecanismo de compatibilización que el EGMA y cuya principal ventaja sobre este último son los bajos costos de síntesis por la técnica de "melt-grafting" (injerto).

Con respecto a este trabajo el compatibilizador propuesto es un copolímero de etileno-ácido metacrílico neutralizado con zinc, cuyo nombre comercial es el SURLYN 1652 (conocido también como ionómero de etileno-ácido metacrílico).

Se espera que este compatibilizador sea muy efectivo porque el HDPE, por similitud de cadena, tiene la posibilidad de mezclarse con las unidades repetitivas de etileno del copolímero. Los grupos COOH de las unidades repetitivas del ácido metacrílico pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos terminales (OH's y COOH's) del PET y con los carbonilos (siendo éstos los más probables ya que por cada unidad repetitiva de PET se tienen dos grupos carbonilo y en promedio por cada cadena se tendría el doble del grado de polimerización de estos grupos), pudiendo además formar reacciones de esterificación con los grupos OH's terminales del PET. Sin embargo al estar neutralizado el compatibilizador

reduce los grupos COOH de éste y teoricamente cada cadena de PET sólo tiene un grupo OH terminal, por lo tanto se tiene la menor posibilidad de formar la reacción de esterificación, además que la energía para formar un enlace covalente es alta¹³, es más fácil que se formen los puentes de hidrógeno (menor energía).

Como el compatibilizador está neutralizado con zinc se incrementa más la polaridad⁷, y las sales también tienen la posibilidad de formar puentes de hidrógeno con los grupos OH's y COOH's terminales del PET, recalcando que también es díficil porque cada cadena de PET solamente tiene un grupo OH y uno COOH terminales.

Enseguida se presentan las interacciones y reacciones que puede formar el compatibilizador con el PET, haciendo notar que los segmentos de etileno del compatibilizador tienen la posibilidad de mezclarse con el HDPE.

Figura 19. Puente de hidrógeno entre grupos carbonilos del PET y grupos ácidos del compatibilizador.

$$\begin{bmatrix} O & C & O & (CH_2)_2 \\ O & C & O & (CH_2)_2 \end{bmatrix}_n OH CH_2$$

Figura 20. Puente de hidrógeno entre un OH terminal del PET y un grupo ácido del compatibilizador.

Figura 21. Puente de hidrógeno entre un grupo ácido terminal del PET y un grupo ácido del compatibilizador.

Figura 22. Puentes de hidrógeno entre un OH terminal del PET y la sal de metacrilato de zinc del compatibilizador.

Figura 23. Puente de hidrógeno entre un grupo ácido terminal del PET y la sal de metacrilato del compatibilizador.

Figura 24. Reacción de esterificación entre un grupo COOH del compatibilizador y un OH terminal del PET.

IV.- METODOLOGÍA

4.1. Polímeros utilizados

Tabla 6. Polímeros utilizados.

Material	Empresa Proveedora	Propiedades Especificadas por el	
		Proveedor	
PET (grado botella) T-97 M	CELANESE	[η] = 0.85 (dl/g) Acetaldehido = 1.5 (ppm)	
HDPE (PEAD 60120)	PEMEX	$\rho = 0.96 \text{ gr/cm}^3$ M.F.I. = 12 gr/10 min	
SURLYN 1652	DU PONT	M.F.I. = 5.2 gr/10 min Tm = 100 °C	

4.2 Preparación de las mezclas con y sin compatibilizador.

Las mezclas analizadas en este trabajo fueron de dos tipos: mezclas de PET/HDPE, y mezclas ternarias, conteniendo el compatibilizador SURLYN. La Tabla 7 muestra los componentes de cada una de ellas.

Las mezclas se prepararon en una cámara de mezclado Haake Buchler de 50 cm³ de capacidad, con rotores tipo "roller blades", la cual es calentada eléctricamente y controlada por una computadora en la cual se obtienen las gráficas de torque contra tiempo. Este equipo simula las condiciones de operación de un mezclador interno tipo Banbury. Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura = 270 °C, velocidad = 50 rpm,

tiempo = 4 min. Los materiales fueron mezclados en seco previamente para obtener una homogenización, una vez alcanzadas la temperatura y velocidad deseadas se alimentaron a la cámara de mezclado hasta conseguir un torque estable (aproximadamente se obtuvo a los 4 min.). Cabe mencionar que antes de emplear el PET, éste se secó en una estufa de vacío a 85°C por 24 hrs, para evitar problemas de humedad, ya que el PET es muy higroscópico. Después de obtener las mezclas se trituraron en un molino de cuchillas Brabender.

Tabla 7 Composiciones de las mezclas PET/HDPE con y sin compatibilizador.

PET	HDPE	SURLYN
75	25	0
75	25	7.5
50	50	0
50	50	7.5
25	75	0
25	75	7.5

4.3 Caracterización de las mezclas y polímeros base.

4.3.1. Cromatografía de permeación en gel.

Las evaluaciones de peso molecular de los polímeros base se realizaron en un cromatógrafo equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta de arreglo de diodos múltiple. Este equipo consta de tres columnas de separación de "Ultrastyragel" con porosidad nominal de 10⁵, 10⁴ y una mezcla lineal de empaques de porosidad variable. Para la calibración se utilizaron estándares de poliestireno de distribución de pesos moleculares (MWD) menor a 1.2. El HDPE se disolvió en 1,2,4 triclorobenceno para la inyección al cromatógrafo y el PET se disolvió en hexafluoroisopropanol (HFIP) para su posterior dilución al 2% en cloroformo; la evaluación del peso molecular del compatibilizador por

medio de GPC no se realizó porque el ácido metacrílico es muy corrosivo (reactivo) y puede dañar la columna.

4.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

El equipo utilizado fue un analizador térmico DSC 7 PERKIN ELMER con celda calorimétrica calibrada con estándares de In y Hg. Para los polímeros base y las mezclas se tuvieron las siguientes condiciones al realizar los análisis:

Tabla 8. Condiciones de la corrida del DSC.

Peso aproximado de la muestra	10 mg
Velocidad de calentamiento	10 ℃/min
Atmósfera de Argón	100 ml/min

En el caso de los polímeros base se calentó hasta una temperatura de 30 °C arriba de la temperatura de fusión observada y en el caso de las mezclas 30 °C arriba de la temperatura de fusión del PET. Una vez terminada la primera corrida se enfriaba la muestra rápidamente hasta temperatura ambiente para luego reiniciar el proceso de calentamiento dentro de una segunda corrida. Este procedimiento de calentamiento-enfriamiento pretende borrar la historia térmica y mecánica de la muestra, reduciendo interferencias inducidas por el método de preparación de las mismas.

Después de obtener los termogramas, se calculó el porcentaje de cristalinidad de los polímeros a partir de los valores de entalpía de fusión (ΔH_f), es decir el área bajo la curva de la endoterma de fusión. El grado de cristalinidad se calculó aplicando la ecuación (6)¹⁹, asumiendo que la entalpía de fusión al equilibrio (ΔH_{feq}) es cuando los polímeros se encuentran completamente en forma cristalina:

$$(1-\lambda)[\%] = \Delta H_f$$
 observado * 100 / ΔH_{feq} [6]

4.3.3 Análisis de espectroscopía infrarroja

Se utilizaron dos espectrómetros con transformadas de Fourier uno NICOLET y otro PERKIN ELMER, ambos con resolución de 4 cm⁻¹. Para la calibración de los equipos se utilizó un estándar de poliestireno.

Las muestras de polímeros base y mezclas se prepararon formando películas delgadas por prensado entre láminas con teflón, calentando 10°C arriba de las temperaturas de fusión de los polímeros (en el caso de mezclas 10 °C arriba de la Tm del PET) a una presión de 5 ton/cm², y enfriando rápidamente para evitar la cristalización y así obtener una película transparente y homogénea.

4.3.4 Determinación de ácido metacrílico en el compatibilizador.

El compatibilizador presenta como grupo funcional el ácido metacrílico que puede ser titulado con hidróxido de potasio para obtener el número ácido, que es la cantidad de base expresada en miligramos de hidróxido de potasio, que se requiere para neutralizar el constituyente ácido presente en un gramo de muestra⁴¹.

Se empleó una solución aproximada de 1 gr de polímero disuelto en xileno caliente (100-105°C) la cual se tituló inmediatamente con KOH etanólico de 0.02-0.03 N, usando 6-8 gotas de fenolftaleina al 1% en etanol como indicador, de acuerdo a la técnica reportada por Gaylord et. al⁴².

Aunque Gaylord⁴² recomienda el uso de azul de timol como indicador, el cual presenta un color básico azul y un pH de vire entre 8-9.6, se utilizó fenolftaleina, la cual presenta un color violeta en medio básico y un pH de vire entre 8-10 muy similar al azul de timol.

La solución de KOH fue estandarizada previamente con una solución de fialato ácido de potasio 0.003-.004 N. Este procedimiento se realizó continuamente para minimizar el efecto de la evaporación del alcohol y la formación de carbonatos en el KOH.

El número ácido se obtiene aplicando la siguiente expresión^{42,43}:

Número ácido (mg de KOH/g) = ml KOH* N KOH *
$$56.11$$
 / grs de polímero [7]

Donde N representa la normalidad y el factor 56.11 es el peso equivalente del KOH.

Conociendo el número ácido se obtiene así el contenido de ácido metacrílico de acuerdo a la siguiente expresión^{42,43}:

Donde el factor 86.09 es el peso equivalente del ácido metacrílico y 561 es un factor utilizado para pasar los miligramos de KOH de la expresión de número ácido, a gramos de KOH para que al multiplicarse por 100 se obtenga el porcentaje final.

4.3.5 Microscopía electrónica de barrido.

Las mezclas preparadas de acuerdo a la tabla 7, se extruyeron en un reómetro capilar INSTRON para obtener filamentos, éstos se sumergieron en nitrógeno líquido durante 15 minutos, se fracturaron y se recubrieron con oro-paladio, posteriormente fueron observados al microscopio. El objetivo de someter las muestras en nitrógeno líquido es la de disminuir la temperatura de la muestra por abajo de la Tg, para aumentar la fragilidad de la muestra sin afectar la forma y dimensiones de las fases debido a fenómenos viscosos. Se utilizó un microscopio LEICA S440 con filamento de tungsteno y detector de Rayos-X para las evaluaciones.

I.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización del HDPE

5.1.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.

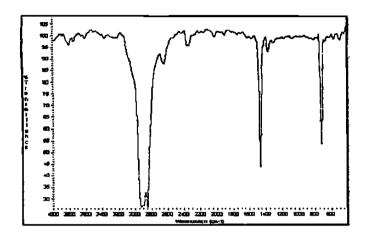


Figura 25. Espectro de infrarrojo obtenido para el HDPE virgen.

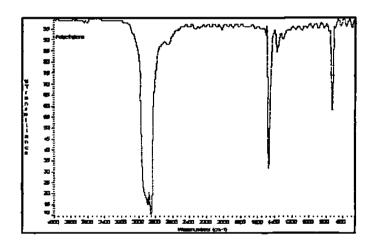


Figura 26. Espectro de infrarrojo reportado para un tipo de polietileno44.

La figura 25 presenta el espectro infrarrojo del HDPE utilizado, donde se observan las bandas características de los grupos CH₂ alrededor de 1460 cm⁻¹, los grupos CH₂ de cadena larga en 720 cm⁻¹, así como las bandas de los grupos CH₃ cerca de 1377 cm⁻¹.

Este espectro coincide con el reportado en la literatura ⁴⁴ (figura 26), con lo que se asegura que se trabajó con la estructura del material propuesto.