

31



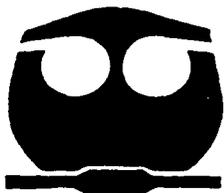
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA MEZCLA DEL SISTEMA
POLI(ETILEN TEREFALATO)/POLIETILENO DE ALTA
DENSIDAD, PREIRRADIADO Y FUNCIONALIZADO
CON ANHIDRIDO MALEICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JOSE MANUEL CERVANTES RODRIGUEZ



MEXICO D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2002



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.

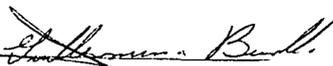
Jurado Asignado:

Presidente J. MANUEL NAVARRETE TEJERO
Vocal S. GUILLERMINA BURILLO AMESCUA
Secretario JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
1er. Sup. TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO
2do sup. ALFREDO MACIEL CERDA

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de Ciencias Nucleares, U. N. A. M.

Asesor del tema:



Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua

Sustentante:



José Manuel Cervantes Rodríguez

A mi madre:

Por su alentador, incansable y cariñoso apoyo que me ha brindado siempre.

A mi hermano:

Por su generosa, amigable y paciente compañía que me ha brindado.

A toda mi familia:

Por su amable y honesto apoyo que me han obsequiado.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado una formación ética, cultural y científica capaz de afrontar los retos trascendentes en mi vida, además de haberme permitido ser parte de la comunidad universitaria más importante del país.

A la Facultad de Química por la formación profesional que me brindó, la cual es base de futuros éxitos profesionales y académicos.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por el uso de las instalaciones, equipo y personal que hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por las instalaciones y equipo prestados durante la realización de este proyecto.

A mi madre y hermano por su apoyo y comprensión incondicionales que me han brindado y por formar una familia hermosa.

A mi madrina Juana Juárez por su orientación y apoyo en momentos claves.

A mi asesor, la Dra. Sofía Guillermina Burillo por ser, además de un excelente asesor un ejemplo a seguir, que me transmitió su experiencia y conocimientos y por su colaboración y apoyo.

A el Dr. Joaquín Palacios Alquisira por su apoyo brindado con conocimientos y experiencia en la revisión de este trabajo.

Al Ing. Ernesto Sánchez por su ayuda y préstamo del equipo de extrusión de termoplásticos.

Al Ing. Alfredo Maciel Cerda por su ayuda y colaboración de las pruebas mecánicas que se realizaron en la maquina Instron.

A la Dra. Ma. Del Pilar por su colaboración en el análisis de IR.

A la M. en C. Susana Castillo, al Dr. Emilio Bucio y la Srita. Berta Milla que me ayudaron y aconsejaron en la elaboración de este trabajo.

A mis amigos y compañeros:

Laura Elvira, Oswaldo, Afrodita, Yolanda, Raul, Katia, Christian y a todos aquellos que en este momento no recuerdo; por su amistad, por los buenos y malos momentos.

A mis amigos y compañeros del I.C.N:

A Laura Cecilia, Francisco(Panchito), Omar, Nayelí, Gerardo y Saul por su amistad otorgada.

A todas aquellas personas que me ayudaron de una u otra forma a terminar este trabajo y que escapan a mi mente.

INDICE

Resumen	Página
Abreviaturas y símbolos	
CAPITULO 1. INTRODUCCION	
1.1. Introducción	1
CAPITULO 2 OBJETIVOS Y ANTECEDENTES	
2. 1 Hipótesis del trabajo	2
2.2 Metodología del trabajo	3
2.2 Antecedentes	4
CAPITULO 3 GENERALIDADES	
3.1. Mezclas de polímeros inmiscibles	5
3.2. Propiedades de mezclas inmiscibles	6
3.3. Factores de miscibilidad e inmiscibilidad	8
3.4. Miscibilidad de mezclas	9
3.5. Preparación de mezclas	10
3.6. Compatibilización reactiva	10
3.7. Radiación ionizante y sus unidades de medición	11
3.8. Conceptos empleados en química de radiaciones	17
3.9. Fuentes de radiación ionizante	18
3.10. Fuentes de radionuclidos	18
3.11. Dosimetría	19
3.12. Polietileno tereftalato	22
3.13. Polietileno	25
3.14. Efecto de la irradiación en el polietileno	26
3.15. Efecto de entrecruzamiento	29
3.16. Radiación Oxidativa	30
3.17. Pruebas mecánicas	32
3.18. Ensayos físicos	34
3.19. Análisis térmico	36
3.20. Espectroscopia de Infrarrojo	37
CAPITULO 4	
4.1. Metodología	39
4.2. Materiales	40
4.3. Equipo	40
4.4. Fuente de radiación Gamma Bean 651 Pt de dosis variable	40
4.5. Procedimiento	42
4.5.1. Preparación de muestras a irradiar	42
4.5.2. Funcionalización del HDPE	42
4.5.3. Preparación de las mezclas PET/HDPE y PET/HDPEg-MAH	43

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Mezcla PET/HDPE sin funcionalizar	45
5.1.1. Pruebas mecánicas	45
5.1.2. Por ciento de reticulación	47
5.1.3. Análisis elemental de la mezcla sin funcionalizar	48
5.1.4. Propiedades térmicas de la mezcla PET/HDPE Irradiado sin MAH.....	49
5.2. Funcionalización del HDPE	49
5.2.1. Por ciento de reticulación de HDPE funcionalizado con MAH	52
5.2.2. Análisis térmico del HDPE funcionalizado con MAH	52
5.2.3. Propiedades mecánicas del HDPE funcionalizado con MAH	53
5.3. Mezcla PET/HDPEg preirradiado y funcionalizado con MAH	55
5.3.1. Pruebas mecánicas	55
5.3.2. Análisis térmico	57
5.3.3. Análisis de IR de la mezcla PET/HDPE	58
5.4. Mezcla PET/HDPEg-MAH con distintas relaciones de mezclado	63
5.4.1. Pruebas mecánicas	63
5.4.2. Análisis térmico	64

CAPITULO 6

6.1 CONCLUSIONES	66
6.2 Trabajo a futuro	67
6.3 Bibliografía	68
6.4 Glosario.....	69

RESUMEN

La mezcla de poli(etilen tereftalato) PET y Polietileno de alta densidad HDPE es incompatible. Para obtener compatibilidad se ha modificado químicamente al HDPE irradiado con radiación ionizante (gamma) en presencia de aire a través del injerto de Anhídrido maleico MAH, utilizando extrusión reactiva.

Primeramente se realizó la mezcla de los polímeros de PET y HDPE preirradiado en aire, a diferentes dosis y sin MAH, obteniéndose las mejores condiciones de proceso para la mezcla. Posteriormente con las películas obtenidas se obtuvieron las probetas para realizar pruebas mecánicas, además de determinar las propiedades térmicas y % de gel obtenido.

Para encontrar las condiciones óptimas de proceso para el injerto de MAH en el HDPE preirradiado en aire, se lleva a cabo una serie de experimentos a diferentes velocidades del husillo de extrusión, lo que representa diferentes tiempos de residencia dentro del extrusor. Se varió la dosis de irradiación gamma que es la formadora de peróxidos necesarios para la funcionalización del HDPE que posteriormente se mezcla con el PET. Los porcentajes injertados de MAH en el HDPE fueron determinados por titulación química y se observó que la dosis de irradiación mayor estudiada no produce las mejores propiedades mecánicas.

Una vez obtenido el HDPE injertado con MAH (HDPEg-MAH) a diferentes dosis de irradiación se realizaron mezclas con PET a diferentes condiciones de procesamiento, obteniéndose las condiciones óptimas para su extrusión. Posteriormente, se obtuvieron las probetas para la realización de pruebas mecánicas, además de la caracterización de las películas. Se encontró que con una dosis específica de radiación y una velocidad de procesamiento de la mezcla con PET se tienen las mejores propiedades mecánicas con un porcentaje de mezclado específico para ambos materiales.

Posteriormente se realizaron diferentes mezclas con diferentes cantidades de HDPEg-MAH, obteniéndose la mejor relación de mezclado para ambos polímeros. Las películas obtenidas se analizaron a través de pruebas mecánicas, térmicas, además de determinar el % de gel para cada mezcla elaborada.

ABREVIATURAS

DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E-GMA	Copolímero de etilen-glicidil metacrilato
E-EA-GMA	Terpolímero de etilen etacrilato glicidil metacrilato
E-MeA-g-MA	Copolímero de etilen metil acrilato injertado con MAH
EMMA	Copolímero etileno - metil metacrilato
EVA	Copolímero etileno - vinil acetato
HDPE	Polietileno de alta densidad
HDPE _g -MAH	Polietileno de alta densidad injertado con MAH
I. C. N.	Instituto de Ciencias Nucleares
IR	Espectroscopia infrarroja
KOH	Hidróxido de potasio
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
MAH	Anhídrido maleico
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno), Polietilen tereftalato
PET - HDPE	Mezcla de PET y HDPE sin injerto de MAH
PET - HDPE _g	Mezcla de PET y HDPE injertado con MAH
rpm	Revoluciones por minuto
SEBS-g-MA	Copolímero de estireno-butadieno-estireno e injertado con MAH
SI	Sistema internacional de unidades

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN**INTRODUCCIÓN**

Las mezclas polímero - polímero continúan siendo el método más importante para alcanzar la optimización de propiedades en productos plásticos. Más del 30% de todos los plásticos son mezclas. Mientras las mezclas miscibles generalmente dan propiedades promedio entre los componentes, mezclas inmiscibles ofrecen propiedades sinérgicas en alto módulo, alta dureza, esfuerzo de impacto y bajo costo. La clave para el desarrollo de estas mezclas inmiscibles es su morfología.

El poli(etilen tereftalato) y el polietileno de alta densidad constituyen una gran porción de los materiales termoplásticos comúnmente usados en la industria de empaque. Las mezclas entre estos dos polímeros resulta ser inmiscible. El PET es ampliamente usado como un termoplástico de ingeniería para el envasado, electrónica y otras aplicaciones. Cuando se mezcla con algún otro polímero, este puede ofrecer un atractivo balance de propiedades mecánicas y de barrera. El HDPE es también usado extensivamente en el consumo de empaquetado y productos industriales. La mezcla de estos dos polímeros constituye una significativa parte para el reciclamiento de estos polímeros.

Uno de los métodos para alcanzar la compatibilidad entre estas mezclas es la adición de grupos reactivos sobre la cadena principal del polímero en forma de injerto, de tal manera que estos grupos pueden actuar como agentes de interacción. Estas mezclas pueden ser generadas por medio de extrusión reactiva utilizando los aditivos adecuados.

CAPITULO 2

2.1 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo de esta investigación es determinar y correlacionar la composición, las propiedades físicas, particularmente las mecánicas, y la dosis de irradiación gamma en presencia de oxígeno necesaria para obtener mezclas a partir del polímero (polietilentereftalato) PET y Polietileno de alta densidad funcionalizado con MAH (HDPEg-MAH), con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas.

2.2 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Se ha encontrado que las mezclas binarias de PET y HDPE exhiben extrusión y propiedades mecánicas muy pobres debido a su incompatibilidad.

Utilizando el HDPE funcionalizado con MAH y con radiación gamma en presencia de oxígeno se obtendrá compatibilidad entre los componentes.

Debido a la capacidad de la radiación gamma en aire para formar peróxidos, se podrá injertar el anhídrido maleico, el cual, por su carácter polar podrá mejorar la compatibilidad y miscibilidad del HDPE con el PET. La presencia de grupos funcionales de anhídrido injertados en la cadena del HDPE, la dosis de irradiación, las condiciones de proceso tanto para el injerto como para la obtención de la mezcla de PET con HDPE injertado con MAH, se llevara el mejoramiento de las propiedades mecánicas con respecto a los materiales puros.

2.3 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

- I) Obtención de las variables de procesamiento óptimas para la extrusión de los materiales: polietileno de alta densidad preirradiado en presencia de oxígeno y poli(etileno tereftalato) mezclados con y sin MAH.
- II) Desarrollo del método de preparación de injerto del MAH en el HDPE para el posterior mezclado con PET. Las variables a analizar son la dosis de irradiación oxidativa aplicada al HDPE, la concentración de MAH y la concentración de HDPE y PET.
- III) Explicación de la compatibilidad lograda en estos materiales por medio de los resultados de la determinación de propiedades mecánicas a tensión, el análisis térmico de la mezcla.
- IV) Correlación de los resultados obtenidos con la estructura del material y el efecto de la irradiación gamma en presencia de aire en el HDPE.

2.4 ANTECEDENTES

En 1941 el PET es patentado por John rex Whinfield y James Tennant Dickson de la Cia. Calico Printers (U. K. Pat. 578, 079) y a principios de 1950 empieza la producción industrial por las compañías Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra y EW. I. du Pont de Nemours en USA con los nombres de Terylene y Dacrón respectivamente [Rubin 1990].

Desde entonces se han llevado a cabo una serie de investigaciones y hasta la fecha se han publicado una gran cantidad de artículos científicos de la literatura especializada, en los cuales por lo general se modifica la estructura del PET para obtener nuevos poliésteres con diferentes propiedades básicamente enfocadas hacia la manufactura de fibras textiles.

En el campo de las mezclas poliméricas, en donde es posible modificar las propiedades del PET con la incorporación física de otros polímeros, por ejemplo, en mezclas con amidas. Las mezclas con poliolefinas también han sido objeto de investigación a través del tiempo. Ejemplos de ellas son las relacionadas con la orientación de monofilamentos con PP [Rudin 1980], permeabilidad con PP [Bataille 1987] y la compatibilización con HDPE [Mascia 1994] y LDPE [Nikos 1994].

Varios estudios han sido publicados acerca de la compatibilización del sistema PET/poliolefinas. [Trauggot et al 1983], usaron un método de prueba cualitativo, para resumir las propiedades mecánicas de las mezclas de PET y HDPE al grado de adhesión entre los componentes de la mezcla. Ellos observaron que el copolímero de tribloque (Kraton G 1652) se adhiere bien a ambos materiales. Sin embargo, hay varios estudios publicados examinando el efecto de los parámetros de procesamiento, tales como, velocidad de torque, temperatura, velocidad de alimentación y tiempo de mezclado, en morfología y compatibilización de mezclas [Min 1984, Favis and Chalifoux 1987, Wu 1987, Cimmino 1986, Willis 1988 y Plochocki 1990].

[Cimmino et al 1986]. Encontraron que cuando un compatibilizador esta compuesto con la fase menor al inicio, la mezcla resultante tiene la morfología más fina. Esto parece ser cierto para mezclas de componentes no polares. [Willis 1988] y [Favi 1987] estudiaron las mezclas poliolefinas/poliamida con un ionomero como compatibilizante.

Sanjiv S. Estudio el efecto del protocolo para la adición del compatibilizante en la reacción de compatibilización de mezclas de HDPE/ PET. El resultado fue que la mezcla fue exitosamente compatibilizada usando un polímero epoxico funcionalizado, resultando una morfología fina y buenas propiedades mecánicas. Además se encontró que la compatibilización se mejora poniendo en contacto primero el agente compatibilizante con el HDPE y posteriormente con el PET.

Nikos y Dimitrios⁽¹⁹⁾ investigaron la eficiencia de cuatro diferentes compatibilizadores en mezclado en fundido del sistema PET/HDPE. En base a la evidencia morfológica y esfuerzo a tensión, la efectividad de compatibilización decrece en la siguiente secuencia, E-GMA> E-EA-GMA> SEBS-g -MA> E- MeA-g -MA.

CAPITULO 3

GENERALIDADES

Un polímero es una sustancia compuesta de moléculas caracterizadas por la múltiple repetición de una o más especies de átomos o grupos de átomos (unidades constitucionales) enlazadas las unas a las otras en suficientes cantidades para proveer propiedades que no varían marcadamente con la adición o remoción de una o alguna de las unidades constitucionales.

3.1 MEZCLAS DE POLIMEROS INMISCIBLES

A través de los años las personas han tenido la idea de tomar dos o más polímeros y combinarlos con el objeto de obtener un material con propiedades intermedias entre las de los polímeros separados. Los materiales constituidos por dos materiales o más que se combinan se denominan mezclas.

Generalmente no es muy usual que dos polímeros se mezclen entre si, en la mayoría de los casos se obtienen mezclas con fases separadas.

Generalmente la morfología de los polímeros inmiscibles asume la forma de pequeñas esferas o de capas separadas. Lo mejor que se puede hacer para afectar la morfología de una mezcla inmiscible es controlar las cantidades relativas de los dos polímeros que se están empleando. Por ejemplo, si se intenta hacer una mezcla inmiscible a partir de dos polímeros; el polímero A y el polímero B. Si se tiene más polímero A que polímero B, este último se separa en pequeñas bolitas esféricas. Las esferas del polímero B estarán separadas por un océano de polímero A, tal como se ve en la figura 3. 1.

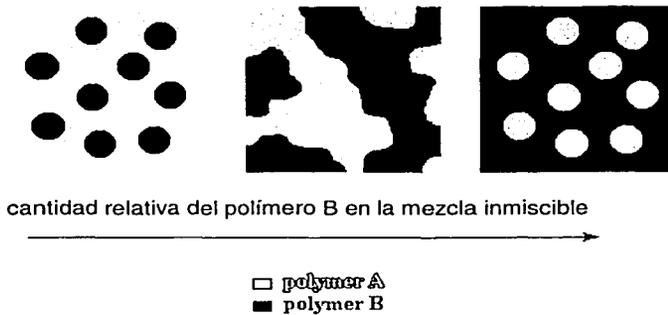


Figura 3.1 Representación del mezclado de polímeros inmiscibles.

Pero si se coloca más polímero B dentro de la mezcla inmisible, las esferas cada vez más se hacen tan grandes que se unen entre sí. Ahora ya no hay esferas aisladas, sino una fase continua. La mezcla inmisible se ve como la figura 3.1. Los dominios del polímero B ahora están juntos, pero también lo están los del polímero A. Cuando esto sucede se dice que las fases del polímero A y B son continuas.

Para obtener diferentes tipos de morfología de mezclas se puede hacer uso de diferentes tipos de mezclado.

Con la extrusión se puede obtener morfología en forma de dominios tipo bastón de un polímero rodeado por una fase continua del otro, esto ocurre ya que la mezcla inmisible es puesta bajo tensión en una sola dirección.

3.2 PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS INMISCIBLES

Una propiedad de las mezclas inmiscibles es que las que están constituidas por dos polímeros amorfos que poseen dos Tg. Puesto que los dos componentes se encuentran en fases separadas, conservan sus Tg separadas.

Con respecto a las propiedades mecánicas, si se tiene una mezcla inmisible de un componente polimérico mayoritario A y un componente minoritario B, cuya morfología corresponde a esferas del polímero B dispersos en la matriz del polímero A. Las propiedades mecánicas de esta mezcla inmisible van a depender de las del polímero A, debido a que la fase polimérica A está absorbiendo toda la tensión y la energía cuando el material es puesto bajo carga. Además la mezcla inmisible va a ser más frágil que una muestra de polímero A puro.

Para que las mezclas inmiscibles se hagan más resistentes, se suele realizar tres cosas:

- Procesarlas bajo flujo. Si se procesan bajo flujo en una dirección, el componente minoritario formara bastones en lugar de esferas. Estos bastones actúan como las fibras de un material compuesto reforzado. Fig. 3.2.

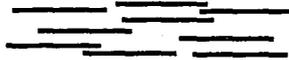


Figura 3.2. Extrusión de una mezcla polimérica inmiscible.

- Otra forma es otorgar resistencia a una mezcla inmiscible es emplear con mayor frecuencia cantidades equivalentes de ambos polímeros. Cuando el polímero A y el polímero B están presentes en cantidades aproximadamente iguales forman dos fases continuas. Esto significa que ambas fases soportaran la carga de cualquier tensión sobre el material y por lo tanto serán más resistentes.

La forma más interesante de hacer que las mezclas inmiscibles sean resistentes es utilizando un compatibilizante. El compatibilizante es algo que ayuda a unir las dos fases de una manera más compacta.

Generalmente un compatibilizante es un copolímero en bloque de los dos componentes de la mezcla inmiscible. Por ejemplo, si el polímero A es mayoritario y el B minoritario, y se agrega un copolímero en bloque de A y B, el cual es un largo segmento de A unido a otro largo segmento de B como se ve en la figura 3.3.

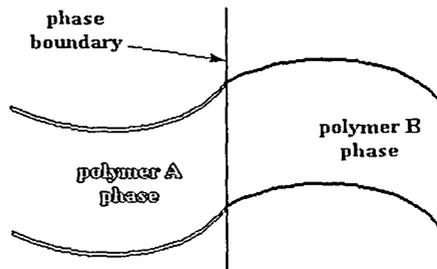


Figura 3.3. Representación esquemática de la unión de fases a través de una fase intermedia.

Obviamente, el bloque A va querer estar en la fase del polímero A, y el bloque B en la fase del polímero B. Es decir que la molécula del copolímero deberá situarse en el límite de las fases entre la fase polimérica A y la fase polimérica B.

Los copolímeros de bloque mantienen las dos fases unidas y permiten que la energía sea transferida de una fase a otra. Esto quiere decir que el componente minoritario puede mejorar las propiedades mecánicas del componente mayoritario en lugar de perjudicarlo.

3.3 FACTORES DE MISCIBILIDAD E INMISCIBILIDAD

Diversos factores influyen en la compatibilización o incompatibilización de las mezclas poliméricas como pueden ser:

- Polaridad. Los polímeros que tienen polaridades similares o son menos polares uno a otro es más probable a formar mezclas miscibles. Diferentes polaridades generalmente producen inmiscibilidad. En la mezcla en estudio el HDPE es no polar y el PET es polar, por lo que la mezcla resulta inmisible. Se eligieron como materiales el PET y el HDPE, ya que son no miscibles el uno con el otro. El PET es ampliamente usado como un termoplástico ingenieril para empaque, electrónicos, etc. Cuando se mezcla con otros polímeros, este puede ofrecer un balance atractivo para propiedades mecánicas y de barrera. El HDPE es también usado extensivamente en el empaqueo de productos de consumo industrial.

- Además es importante mencionar que el PET tiene grupos terminales carboxil e hidroxil que pueden reaccionar con varias funcionalidades para formar un copolímero compatible.

- Peso Molecular. Los polímeros con similares pesos moleculares son más miscibles y de muy diferente peso molecular son inmiscibles.

- Relación. Una regla convencional, es que es muy posible que una pequeña cantidad de un polímero puede ser soluble en una gran cantidad de otro polímero. La relación que se utiliza es de (70:30), es decir, 70% PET y 30% HDPE, ya que esta relación de mezclado a demostrado con estudios previos que es la idónea para esta mezcla.

Cuando dos polímeros son inmiscibles, la regla de las fases explica cuantitativamente la extensión en la cual cada una de ellas se separan; no

puro polímero A y puro polímero B, sino una solución de B en A y de A en B.

Generalmente la mayor fase formara la matriz continua y controla la mayoría de las propiedades, mientras que la menor fase formara micro dominios dispersos y contribuirá a ciertas propiedades especiales a la mezcla.

Otro factor es la reología, la fase menos viscosa tiende a formar la fase continua (excepto si esta en menor cantidad) mientras la fase más viscosa tiende a formar los dominios dispersados.

La forma más simple de un dominio disperso, el cual intenta minimizar su energía superficial es esférica, y la mayoría de los dominios dispersados aparecen en esta forma.

3.4 MISCIBILIDAD DE MEZCLAS

La mezcla de dos polímeros generalmente es inmisible termodinámicamente. El término inmiscibilidad no significa que los dos polímeros no se puedan mezclar, sino que presentan una separación de fases en casi todo el intervalo de concentraciones sugeridas para fines prácticos. En general las mezclas de polímeros inmiscibles presentan apariencia opaca en el estado sólido. Sin embargo, la obtención de muestras transparentes no son garantía de miscibilidad, ya que la opacidad se presenta solamente cuando la diferencia de índices de refracción son suficientemente grandes.

Por otro lado, con respecto al criterio de miscibilidad termodinámica y de acuerdo a la segunda ley:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Se predice que cuando $\Delta G_m < 0$ la transformación o evento puede ocurrir espontánea o naturalmente, cuando $\Delta G_m = 0$ el sistema está en equilibrio con respecto a la transformación y cuando $\Delta G_m > 0$ la dirección natural hacia el equilibrio es opuesta a la que suponemos. Para el caso de este trabajo es el evento de la miscibilidad.

3.5 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

La técnica más común para preparar mezclas son el mezclado en fundido o en solución. Para parejas inmiscibles, los detalles del proceso de mezclado determinan la morfología del compuesto resultante. Para determinar si las mezclas son miscibles, se debe ser cuidadoso en la etapa de preparación para asegurar que el equilibrio físico ha sido alcanzado. Pueden ocurrir reacciones de intercambio durante el mezclado en fusión, dando un copolímero, que puede resultar una fase sencilla y dar la impresión de que los dos polímeros son físicamente miscibles cuando estos no lo son. Los métodos en solución, frecuentemente usados para pequeñas cantidades o para polímeros no dóciles para el mezclado en fundido, ofrecen otras oportunidades para resultados engañosos. Por ejemplo, dos polímeros que son sin duda miscibles, pueden formar dos fases mezcladas cuando se disuelven en ciertos solventes debido al poder de solvencia para los dos polímeros, llevando en algunos casos a una región de dos fases de un diagrama terciario.

La inmiscibilidad de una mezcla es usualmente aparente, desde la separación de fases que causa la dispersión de luz o transparencia limitada. Sin embargo, una simple inspección visual puede no ser confiable, ya que los dominios pueden ser pequeños, relativos a la longitud de onda, a la longitud de onda de luz o tener índices de refracción similar por lo que limita la extensión de luz dispersa.

Un método simple y confiable para determinar si un sistema de mezcla es miscible, es el comportamiento de transición vítrea que es examinado por técnicas térmicas, mecánicas, dieléctricas o técnicas similares. Las mezclas miscibles muestran una composición simple dependiente de la transición vítrea reflejando el ambiente de la mezcla; por el otro lado, mezclas de dos fases muestran dos Tg's características de cada fase.

3.6 COMPATIBILIZACIÓN REACTIVA

Esta técnica para compatibilizar mezclas inmiscibles consiste en la preparación de un componente polimérico con una interfase funcionalizada y un segundo componente que es agregado para formar la mezcla. En el mezclado reactivo, la no compatibilización es necesaria, la reacción ocurre entre el componente funcionalizado y el segundo (sin funcionalizar) durante el mezclado en fundido.

Las ventajas de este método son la adecuada temperatura y el control de la presión, la ausencia de algún compatibilizador, costos efectivos y el mejoramiento de la compatibilidad debido a la reacción química entre los componentes.

Uno de los mejores modificadores es el Anhídrido maleico (MAH), el cual tiene un radical libre que puede ser injertado en el esqueleto de un polímero en la presencia de algún peróxido orgánico. Entonces el MAH contenido en el componente modificado actúa como un gancho químico y reacciona con un componente inmiscible, ligándose así mismo a la cadena del polímero.

Los agentes peróxidos son conocidos por ser buenos iniciadores en procesos reactivos, ellos inician el injerto de MA-modificado.

El desarrollo morfológico durante el proceso de enfriamiento del polímero fundido resume el mecanismo de separación de fases, el cual depende en si es un polímero cristalino o amorfo.

3.7 RADIACIÓN IONIZANTE Y SUS UNIDADES DE MEDICIÓN

La química de radiaciones es la ciencia que estudia aquellos fenómenos químicos que ocurren a un sistema expuesto a la radiación ionizante, la cual se define como aquella energía capaz de convertir al menos una molécula o un átomo eléctricamente neutro en un par iónico o de lograr la excitación.

El efecto inmediato de la radiación ionizante sobre la materia es la ionización, es decir la creación de iones positivos o negativos.

Otro efecto que genera la radiación ionizante es conocido con el nombre de "excitación del átomo". La excitación ocurre cuando un electrón salta a una órbita o nivel de energía superior, para después volver a su órbita original, emitiendo energía en el transcurso del proceso.

a) Interacción de las Radiaciones Alfa con la Materia.

La partícula alfa se compone de 2 protones y 2 neutrones. Su poder de penetración en la materia es muy bajo y sólo es capaz de recorrer algunos centímetros en el aire. Su corto recorrido describe una trayectoria prácticamente en línea recta. Cuando penetra la materia presenta un alto poder de ionización, formando verdaderas columnas de iones (cuando penetra en un centímetro de aire puede producir hasta 30.000 pares de iones).Fig. 3.4

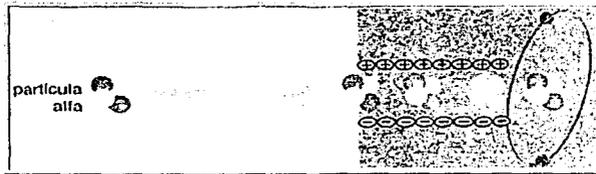


Figura. 3.4 Representación de partículas alfa interactuando con la materia.

b) Interacción de la Radiaciones Beta con la Materia.

La masa de las partículas beta (electrones negativos) es muy pequeña, por lo tanto, su movilidad es mayor respecto de las partículas alfa. Durante su recorrido cambia fácilmente de trayectoria y su alcance y poder de penetración es mayor. Además, su poder de ionización es inferior, respecto de la partícula alfa.

Si una partícula beta se acerca a un núcleo atómico, desvía su trayectoria y pierde parte de su energía (se "frena"). La energía que ha perdido se transforma en rayos X. Este proceso recibe el nombre de "Radiación de Frenado". Fig. 3.5.

Otra interesante reacción ocurre cuando una partícula beta colisiona con un positrón (electrón positivo). En este proceso, ambas partículas se aniquilan y desaparecen, liberando energía en forma de rayos gamma.

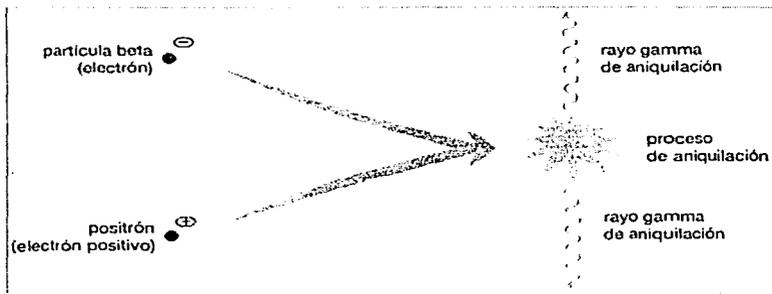


Figura 3.5. Representación de partículas beta al interactuar con la materia.

c) Interacción de las Radiaciones Gamma con la Materia.

Las radiaciones gamma carecen de carga eléctrica, por lo tanto, no sufren desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. Tales características permiten que la radiación gamma sea capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar indirectamente las sustancias que encuentra en su recorrido.

Un rayo gamma es capaz de sacar un electrón de su órbita atómica. El electrón arrancado producirá ionización en nuevos átomos circundantes, lo que volverá a suceder hasta que se agote toda la energía de la radiación gamma incidente. Fig. 3.6.

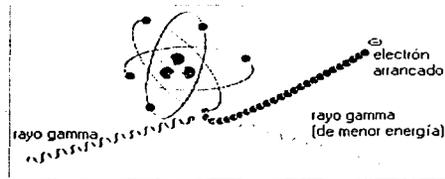


Figura 3.6. Representación de partículas gamma al interactuar con la materia.

La interacción de la radiación gamma con la materia produce tres diferentes efectos denominados:

Efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares, los cuales tienen como efecto secundario la ionización y la excitación debido a la aparición de partículas cargadas eléctricamente.

Absorción fotoeléctrica.

En el efecto fotoeléctrico, el fotón incidente proporciona toda su energía E a uno de los electrones internos de algún átomo, el cual es posteriormente expulsado con una energía cinética T_e donde $T_e = E - E_b$, donde E_b es la energía necesaria para remover el electrón de la influencia del núcleo, la energía de enlace del electrón, en consecuencia el efecto fotoeléctrico es energéticamente posible cuando $E > E_b$. La dirección en la cual los electrones son expulsados del átomo depende de la energía depositada por el fotón. A bajas energías la tendencia es de una emisión perpendicular a la dirección de incidencia del fotón, y a medida que la energía se incrementa dichos fotoelectrones son emitidos hacia delante Fig. 3.7.

No obstante, todas las excitaciones no resultan de la emisión de radiación característica, ya que la energía de excitación puede ser usada para expulsar un electrón de las capas externas de un ión positivo sin la emisión intermedia de radiación, fenómeno conocido como efecto Auger. La absorción fotoeléctrica es característica de la radiación γ y de los rayos X de baja energía.

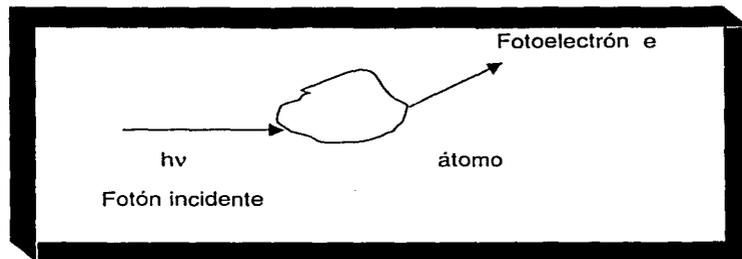


Figura 3.7. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.

Efecto Compton.

Se presenta el efecto Compton cuando el fotón incidente transfiere parte de su energía al electrón el cual es expulsado con un ángulo ϕ . Después de la colisión, el fotón dispersado cambia su dirección en un ángulo θ : la energía E del fotón dispersado está relacionado con su energía inicial E_0 y con el ángulo θ mediante la siguiente ecuación:

$$E = 0.51 E_0 / [0.51 + E_0(1 - \cos\theta)]$$

La energía del electrón expulsado E_e es aparentemente igual a la diferencia entre las energías de fotones incidentes y los dispersados.

$$E_e = E_0 - E$$

Al interactuar los fotones emitidos con la materia, (Fig. 3.8) estos debido al efecto Compton continúan perdiendo energía, aquellos de baja energía transmiten al electrón expulsado una pequeña parte de esta, mientras que aquellos de alta energía transfieren casi la totalidad de esta. La emisión Compton es el proceso principal para especímenes usados en la química de radiaciones para polímeros bajo el uso de partículas ionizantes.

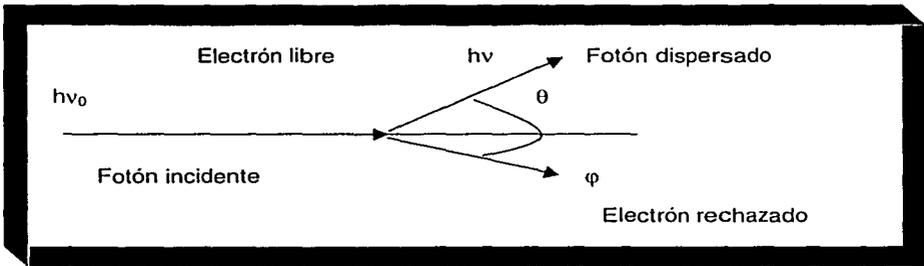


Figura 3.8. Representación del efecto Compton presente en la radiación gamma.

Producción de pares.

Es energéticamente posible para un fotón con energía más grande que la masa-energía de dos electrones en reposo ($2 m_0 c^2 = 1.022 \text{ MeV}$, $m_0 =$ masa del electrón $= 9.1 \times 10^{28}$, $c =$ velocidad de la luz $= 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ en vacío) convertirse espontáneamente en un par electrón-positrón.

$$h\nu = e^+ + e^-$$

Dicha formación de pares tiene lugar cerca de una tercera partícula (un núcleo o un electrón), lo cual es necesario para conservar la energía y el momentum simultáneamente. El proceso de producción de pares esta acompañado por la aniquilación de positrones y electrones, es decir, la interacción entre una partícula y su anti-partícula acompañada por su transformación en otras partículas con la conservación de la masa, la energía, el impulso y la carga del sistema:

$$e^+ + e^- \rightarrow h\nu$$

En la aniquilación, la energía de $2 m_0 c^2$ es transferida a dos radiaciones de aniquilación que comprende dos fotones cada uno con energía $c = 0.511 \text{ MeV}$. Fig. 3.9.

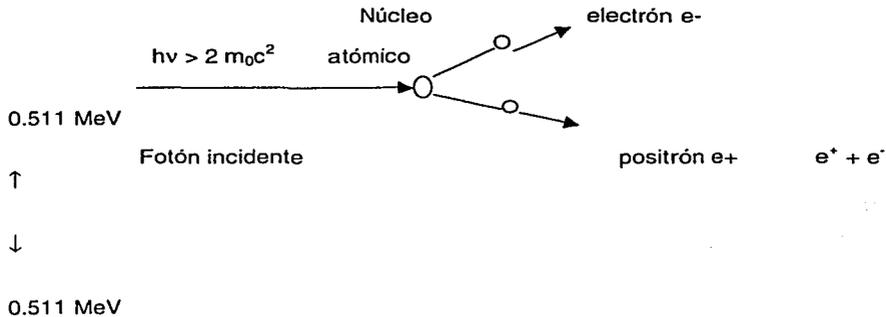


Figura 3.9. Producción de pares.

d) Interacción de los Neutrones con la Materia. (Radiación no ionizante)

Los neutrones también carecen de carga eléctrica y no sufren la acción de campos eléctricos ni magnéticos. Al igual que la radiación gamma son capaces de atravesar grandes espesores de material.

Cuando un neutrón choca con un átomo le cede parte de su energía mediante la acción de choques elásticos (la energía total del sistema se mantiene constante) e inelásticos (la energía total del sistema no se conserva). Como producto de los sucesivos choques el neutrón pierde velocidad en forma gradual, hasta alcanzar una magnitud de 2.200 metros/segundo. A estos neutrones se les denomina "Neutrones Térmicos".

Si un neutrón colisiona con un núcleo atómico y sus masas son muy parecidas, entonces el neutrón pierde una gran cantidad de energía. Mayor será la pérdida de energía mientras más se asemejen sus masas Fig. 3.10. Por lo tanto, los choques que aseguran gran pérdida de energía ocurren con los núcleos de los átomos de Hidrógeno. El proceso por el cual los neutrones reducen su velocidad en forma gradual recibe el nombre de "Termalización" o "Moderación de Neutrones".

Los neutrones térmicos pueden ser absorbidos por los núcleos de los átomos circundantes, dando lugar a reacciones nucleares, como por ejemplo la fisión.



Figura 3.10. Esquema de la interacción de neutrones con la materia.

Debido a las características de la radiación ionizante es posible lograr la síntesis, modificación, entrecruzamiento o degradación necesaria con los polímeros, además de otros procesos industriales tales como la esterilización.

3.8 CONCEPTOS EMPLEADOS EN QUÍMICA DE RADIACIONES

Dosis absorbida. (D) Es el promedio de energía media dE transferido mediante radiación ionizante a una sustancia por unidad de masa de volumen unitario, $D = dE/dM$. Su unidad en el SI es el gray (Gy); y 1 Gy es igual a la dosis absorbida de radiación ionizante a la cual la energía de 1J es transferida a una sustancia de masa 1 Kg.

Siendo así: $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg} = 6.24 \times 10^{15} \text{ eV/Kg} = 6.24 \times 10^{18} \text{ p eV}$

Donde: $\rho =$ densidad de la sustancia irradiada en g/cm^3

La dosis absorbida también es medida en Rad. $1 \text{ Mrad} = 0.01 \text{ Gy}$.
 $1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 0.01 \text{ MGy}$

La intensidad de dosis absorbida de radiación ionizante es la dosis absorbida por unidad de tiempo $D^* = dD/dt$. La intensidad de dosis absorbida dentro del SI esta dada en unidades de Gy/s .

La energía de las partículas ionizantes E , y la energía de la radiación ionizante w , son expresadas en joules (J). Sin embargo, se prefiere utilizar una unidad no sistemática para E , el electrón - volt, eV, el cual es ampliamente utilizado en la investigación dentro de la química de radiaciones.

$1 \text{ MeV} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ J} = 0.16 \text{ pJ}$

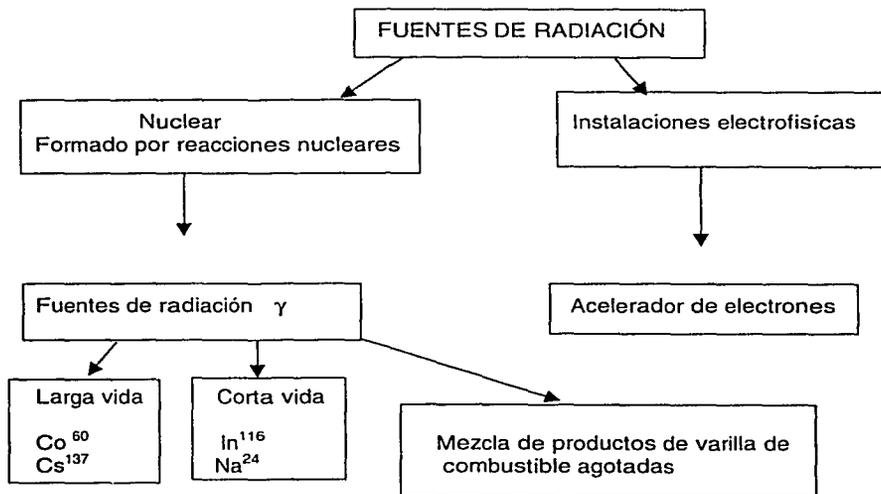
$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.16 \text{ aJ}$

La actividad de un radionuclido en la fuente A, es el número de transiciones espontáneas dN , desde un cierto estado energético del radionuclido que tiene lugar dentro de la fuente en un tiempo dt ; $A = dN/dt$. La actividad de un radionuclido en una fuente se expresa en Becquerels (Bq), aunque previamente había sido expresado en Curies (Ci):

$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 37 \text{ G}$

3.9 FUENTES DE RADIACIÓN IONIZANTE.

La radiación ionizante tiene diversas aplicaciones, tales como la elaboración de polímeros de injerto, esterilización de ciertos materiales de injerto y la reticulación de materiales poliméricos entre otras, debido a la capacidad que tiene la energía ionizante de modificar algunas de las propiedades de los polímeros ya formados, por lo que tales efectos estudiados permiten utilizar dicha energía para convertir un material termoplástico en un material termofijo. Las fuentes de radiación se clasifican según sus orígenes; a continuación se muestran en el siguiente esquema:



3.10 FUENTE DE RADIONUCLIDOS

Los radionuclidos de uso más importante en fuentes de radiación gamma son el Co^{60} y Cs^{137} , su radiación puede producir radionuclidos de radiación monoenergética pero característica de cada uno de ellos. El isótopo Co^{60} por ejemplo absorbe la emisión de dos rayos gamma de energía 1.17 y 1.33 MeV. La vida media del Co^{60} es de 5.3 años, mientras que para el Cs^{137} es aproximadamente 30 años, con una emisión de fotones de 0.66 MeV de energía; sin embargo el Co^{60} tiene un alto rendimiento por unidad de actividad, el alto valor de la energía de los

rayos gamma producida indica una alta penetración y una mayor uniformidad en la dosis absorbida, por lo que se prefiere ampliamente sobre el Cs¹³⁷. Otro factor importante en la elección del Co⁶⁰ sobre el Cs¹³⁷ es el costo de producción, ya que el Cs¹³⁷ esta condicionado a la pureza con que se obtenga.

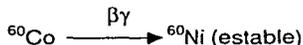
El Co⁶⁰ es producido en un reactor nuclear, el cual obedece la siguiente reacción:



mientras que el Cs¹³⁷ es un producto de fisión y su disponibilidad depende de las facilidades de procesamiento. Ambos radionuclidos son encapsulados en acero inoxidable. Las propiedades de ambos radionuclidos se enuncian en el siguiente cuadro comparativo.

Propiedad	⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs
Energía del fotón (MeV)	1.17 ; 1.33	0.66
Fotones/desintegración	Cada 100%	85%
Estado físico	Metálico	CsCl
Vida media (años)	5.3	30
Reducción anual de actividad	12%	2%

La preferencia del Co60 se debe al costo de producción de este radionuclido, ya que el Cs137 es un producto de fisión, además de ser más costosa su producción.



3.11 DOSIMETRÍA.

La medición cuantitativa de la intensidad de radiación en un punto dado es realizada es través de la dosimetría, a través de la cual se hace la medición de los cambios físicos y químicos que produce la energía depositada por la radiación en un sistema.

La dosimetría se clasifica comúnmente en absoluta o primaria y relativa o secundaria. En la dosimetría absoluta se hace una medición directa de la dosis y en la dosimetría relativa, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación con dosímetros primarios.

Dentro de la categoría de dosímetros primarios se tienen los calorímetros y las cámaras de ionización, por otro lado los dosímetros secundarios se encuentran las

soluciones acuosas, emulsiones fotográficas, colorantes, cristales, plásticos, sales, monitores biológicos y enzimáticos.

Dosímetros primarios o absolutos (Métodos directos).

Calorímetro. Se basa principalmente en la medición del incremento en la temperatura de un material expuesto a un haz de radiación. El material puede ser tal, que toda la energía absorbida se convierta en calor; también es necesario que este material sea buen conductor del calor. Si el material es de tamaño suficiente para absorber completamente la radiación, la magnitud del incremento de la temperatura se relaciona directamente con la densidad del flujo o intensidad de la luz. Dado que la cantidad de calor generada en el material es muy pequeña, por ejemplo, 1 Gy produce un incremento de temperatura en el agua de 2.34×10^{-4} °C, por lo que este dosímetro no es muy común.

Cámara de ionización. Consiste en dos electrodos separados por un gas, en el cual la radiación incidente produce ionización. Si se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos para atraer iones hacia ellos se genera una corriente o descarga de los electrodos que se mide por medio de dispositivos adecuados. La cantidad medida de este modo, es la exposición, de la cual se puede calcular la dosis absorbida, la composición del medio y la energía o es el espectro de energía de la radiación.

Dosímetros relativos o secundarios (Métodos indirectos).

Esta clase de dosímetros mide la dosis absorbida mediante la determinación cuantitativa de un cambio químico y son los más ampliamente utilizados.

$$G \text{ (valor)} = \frac{\text{moléculas, iones o transformaciones}}{100 \text{ eV}}$$

En esta clasificación se encuentran los dosímetros químicoacuoso, en donde es muy importante la radiólisis del agua y de soluciones acuosas. Así, los dosímetros de Fricke y de Fricke modificado son los de mayor importancia y utilidad, en estos dosímetros se utiliza el rendimiento radioquímico.

Requisitos de los dosímetros químicos:

- ❖ La respuesta del dosímetro debe ser lineal a la dosis. Es decir, el valor de G debe ser independiente de la dosis o de la intensidad de dosis. El intervalo considerado se encuentra entre $1 - 10^6$ Gy.
- ❖ El valor de G debe ser independiente del L. E. T. De la partícula incidente. De otra manera la dependencia del rendimiento radioquímico debe ser bien establecida.

- ❖ El rendimiento del producto debe ser independiente de la temperatura, insensible a la variación de las condiciones experimentales durante el curso de la radiólisis, tales como, acumulación de productos radiolíticos, cambios de pH.
- ❖ Los reactivos usados deben ser estándares y disponibles fácilmente sin necesidad de una purificación exhaustiva. El dosímetro debe ser fácil de usar y de portar.
- ❖ La respuesta del dosímetro debe ser producible y precisa. El dosímetro debe ser insensible a pequeños cambios en la composición.

Rendimiento radioquímico.

El rendimiento radioquímico es un parámetro muy importante en la química de radiaciones, ya que nos permite evaluar en número de transformaciones que se generan mediante la radiación por cada 100 eV:

$$G = \text{número de transformaciones} / 100 \text{ eV}$$

El número de transformaciones se refiere al número de iones radicales, monómeros, moléculas, etc, formados durante la radiación.

Dosímetros de Fricke y de Fricke modificado.

Estos dosímetros se basan en el empleo de soluciones de sulfato ferroso, y miden de manera cuantitativa a través del rendimiento radioquímico la oxidación de estas sales ferrosas en un punto dado sometido a irradiación.

Oxidación de sales ferrosas: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Cuando se trabaja con distintas soluciones de sulfato ferroso se generan diferentes rendimientos radioquímicos y también la posibilidad de medir rangos más amplios de dosis de radiación.

Composición del dosímetro de Fricke:

$1.4 \times 10^{-3} \text{ M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $1 \times 10^{-3} \text{ M Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 10^{-3} M NaCl

$0.4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH=0.46), saturadas con aire.

Rendimiento radioquímico: $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ (^{60}Co rayos- γ),

Rango de medición: 4×10^3 a 4×10^4 rads (40 - 400) Gy

Composición del Dosímetro de Fricke Modificado:

$10^{-3} \text{ M Fe}_2\text{SO}_4$

$10^{-2} \text{ M Cu}_2\text{SO}_4$

5×10^{-3} M H_2SO_4 , saturadas con aire.

Rendimiento radioquímico: $G(Fe^{3+}) = 0.66, 0.68$ (^{60}Co rayos γ),

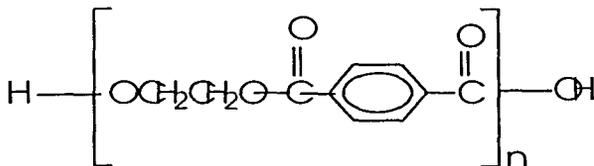
Rango de medición: 10^5 a 10^7 o 10^8 rads (1000 - 100, 000) Gy o 10^6 Gy

3.12 POLIETILEN TEREFTALATO (PET)

ESTRUCTURA

El PET en diferentes condiciones de operación se puede encontrar en estado amorfo- transparente (A-PET) o semicristalino (C-PET) con un 30 a 40% de cristalinidad, lo que quiere decir que el PET es un plástico cristalizabile.

La estructura química del PET es la siguiente:



Los diferentes grados de PET se diferencian por su peso molecular y cristalinidad. Los que presentan menor peso molecular se denominan grado fibra, los de peso molecular medio, grado película y, de mayor peso molecular, grado ingeniería.

PROPIEDADES

En forma general el PET se presenta de forma amorfa y cristalina. La densidad es de 1.33 g/cm^3 y de 1.38 g/cm^3 respectivamente.

a) Polietilen Tereftalato Semicristalino (C-PET)

Es un termoplástico blanco opaco. Posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas, baja resistencia al impacto y gran resistencia a la abrasión.

El rango de temperaturas de uso continuo abarca desde -20°C a 100°C (en aire caliente incluso hasta 135°C). Su dilatación térmica se sitúa en valores medios y bajos.

Este material presenta un aislamiento eléctrico medio, no es apto para aislante en alta frecuencia.

Tiene alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión y a la intemperie, elevada impermeabilidad a gases, vapor de agua y aromas.

El Semicristalino resiste a los ácidos diluidos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aceites, grasas, ésteres y alcoholes. No resiste agua caliente, vapor, ácidos y bases concentradas, hidrocarburos halogenados y cetonas.

b) Polietilen Tereftalato Amorfo (A-PET)

Resiste a hidrocarburos clorados, posee propiedades químicas similares a las del C-PET. Tiene propiedades químicas similares a las del C-PET.

Tiene buenas propiedades de barrera a los gases no polares como el O_2 y CO_2 .

Influencia de la humedad en el polímero.

El PET es un material que no solamente absorbe humedad en la superficie sino que esta se difunde hacia el interior del granulo. La figura 3.11 [Sánchez 2000] presenta algunas propiedades mecánicas del PET en relación con la humedad que contiene.

Efecto de la humedad en el PET

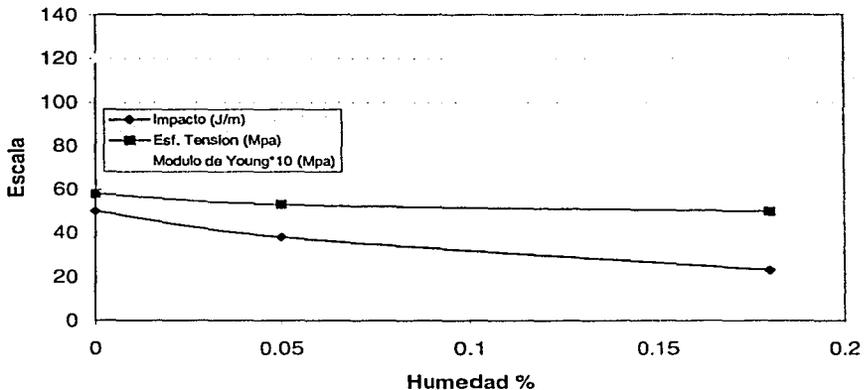
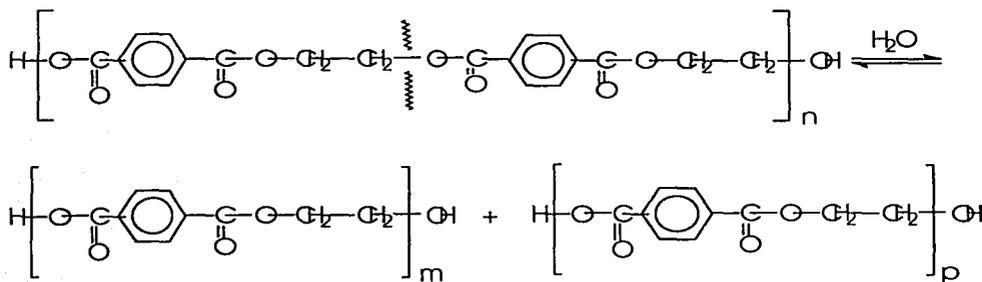
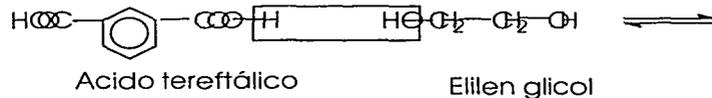


Figura 3.11. Propiedades mecánicas de pruebas a tensión en función de la humedad contenida en el PET.

Como se observa en la figura 3.11, la resistencia al impacto decae de manera considerable. Este efecto es por la hidrólisis provocada por la humedad en el polímero que al fundirlo causa despolimerización y sufre, por consecuencia, una pérdida en peso molecular y propiedades [Kamal 1983]. La reacción que se lleva a cabo se presenta esquemáticamente a continuación:



APLICACIONES

Las aplicaciones más importantes del PET en los diferentes sectores de la industria son:

Envase y Empaque

Por sus buenas propiedades de barrera a gases y resistencia química, se utiliza en la fabricación de botellas, tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos entre los que sobresalen, aguas, refrescos, jugos, vinos, etc.

Electrodomésticos

Se emplea en bases de carcasas para motores eléctricos, engranes, bases de relevadores, transformadores, copiadoras, capacitores, etc.

PET Grado Película

Cuando la película se destina al empaque de alimentos, se emplea como base para laminados termoselladores o metalizados.

Nuevos desarrollos ofrecen una película de PET metalizada con aluminio por un lado y recubierta por ambos con Policloruro de Vinilideno (PVDC) sellable térmicamente.

Se utiliza para el empaque de productos muy sensibles a la humedad que requieren larga vida de anaquel como los dulces, galletas, fármacos, reactivos y polvos para preparar bebidas.

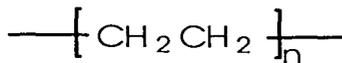
PET Grado Fibra

Debido a su resistencia, se emplea en telas tejidas y cordeles, partes para cinturones de seguridad, hilos de costura y refuerzo de llantas, por su baja elongación y alta tenacidad, en refuerzos para mangueras.

3.13 POLIETILENO**Estructura**

Los polímeros de etileno son hidrocarburos saturados, de alto peso molecular y poco reactivos. Las macromoléculas no están unidas químicamente entre sí, excepto en los productos reticulados.

Por su estructura simétrica, presenta una gran tendencia a cristalizar, por ello el Polietileno es un termoplástico semicristalino. Su estructura es:



Según las condiciones de operación durante la reacción para la obtención del Polietileno, la polimerización puede originar, macromoléculas muy ramificadas. La frecuencia con que aparecen las ramificaciones, se denomina grado de ramificación y se indica con el número de ramificaciones por cada 1000 átomos de carbono de la cadena principal.

El Polietileno con cadenas poco ramificadas tiene gran cristalinidad. La cristalinidad alta y la distancia corta entre las macromoléculas vecinas hacen que el Polietileno tenga una alta densidad y mayor resistencia mecánica.

PROPIEDADES

El Polietileno de alta Densidad (HDPE), tiene una densidad en el rango de 0.941 - 0.965 g/cm³; presenta un alto grado de cristalinidad, siendo así un material opaco y de aspecto ceroso, las propiedades de cristalinidad y mayor densidad se relacionan con las moléculas más empacadas, ya que casi no existen ramificaciones.

La rigidez, dureza y resistencia a la tensión de los Polietilenos, se incrementa con la densidad, el HDPE presenta mejores propiedades mecánicas que el LDPE y el LLDPE, también presenta fácil procesamiento y buena resistencia al impacto y a la abrasión.

El calor necesario para llegar al punto de fusión, está relacionado con la cristalinidad. El HDPE, muestra un punto de fusión entre 120 y 136°C, mayor al del LDPE.

Por su naturaleza no polar, es como una gran molécula de hidrocarburo parafínico. El HDPE tiene excepcional resistencia a sustancias químicas y otros medios. No es atacado por soluciones acuosas, salinas, ácidos y álcalis. La solubilidad del Polietileno en hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados, depende de la cristalinidad, pero a temperaturas elevadas el HDPE es soluble en estos.

No resiste a fuertes agentes oxidantes como ácido nítrico, ácido sulfúrico fumante, peróxidos de hidrógeno o halógenos.

3.14 EFECTO DE LA IRRADIACIÓN EN EL POLIETILENO

Por décadas el Polietileno ha sido conocido por sus propiedades eléctricas, mecánicas y químicas, lo que le da una única posición dentro del mercado. Es insoluble en todos los solventes orgánicos a temperaturas ambiente y es resistente a bases y ácidos. Además puede ser fácilmente extruido y moldeado.

Los efectos que se presentan en el polietileno al ser irradiados son:

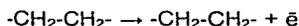
- La evolución del hidrógeno y de los hidrocarburos de bajo peso molecular;
- La formación de enlaces C-C entre moléculas lo cual hace al polímero insoluble e infusible;
- Incremento de insaturaciones, es decir, a bajas dosis el número de insaturaciones es proporcional a la dosis, pero eventualmente tiende a un valor máximo.
- Destrucción de la cristalinidad a medida que aumenta la dosis;
- Cambios de color. El polietileno adquiere una coloración amarillenta.
- Reacciones oxidativas especialmente cerca de la superficie cuando la irradiación es en presencia de oxígeno.

La reacción más importante en la irradiación en vacío del polietileno con lo que respecta a la modificación de las propiedades físicas, es la formación de redes, el cual depende del número promedio de unidades reticuladas por molécula o por densidad de reticulación, es decir, de la propagación de átomos de carbono ligados a otras moléculas.

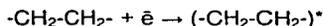
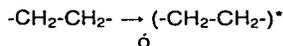
Para dosis de irradiación bajas, insuficientes para producir una estructura reticulada, el efecto de la radiación únicamente se reduce al incremento en el peso molecular y el grado de ramificaciones. El efecto principal de la reticulación es incrementar la viscosidad.

Las reacciones que pueden ocurrir durante la irradiación son:

1) Ionización de moléculas

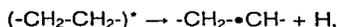


2) Formación de Moléculas excitadas



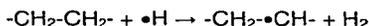
Reacciones de formación de radicales libres y su participación en el entrecruzamiento:

1) Formación de radicales libres como resultado de la fragmentación de moléculas excitadas o ionizadas.

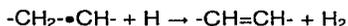


En la presencia de hidrogeno, dobles enlaces y radicales libres se presentan las siguientes reacciones químicas:

2) Formación de un radical o molécula de hidrógeno:

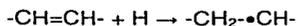


3) Formación de grupos trans-vinilenos:

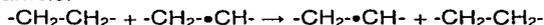


El contenido de grupos trans-vinilenos en el polietileno se incrementa linealmente con la dosis absorbida.

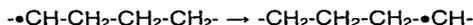
4) Formación de radicales alquilo



5) Transferencia de un centro radical como resultado de una reacción de intercambio:

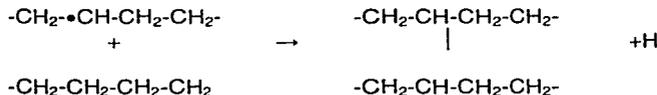


6) Transferencia del radical de H₂ a lo largo de la cadena:

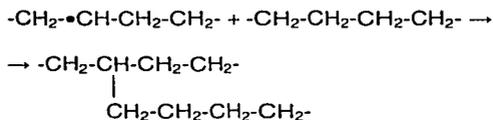


7) Interacción entre el radical y la cadena polimérica termina en:

a) Reticulación



b) Ramificación:



c) Desproporción



Las reacciones a y d ocurren con muy poca frecuencia a bajas dosis de irradiación, además de que los elementos de la micro estructura del polietileno irradiado son determinados por análisis de IR.

El cambio de las propiedades del polietileno irradiado cae dentro de cuatro principales rangos. Esta división sigue los cambios en peso molecular, solubilidad, hinchamiento y propiedades elásticas.

❖ A muy bajas dosis de irradiación, que corresponde a menos de una unidad entrecruzada por unidad de peso molecular, el mayor efecto del

entrecruzamiento es un incremento en el grado de ramificación y en el peso molecular promedio, frecuentemente lleva a un incremento en el esfuerzo a tensión. El polímero es aún completamente soluble y funde y fluye a la misma temperatura pero la viscosidad de fusión es mas alta. Este patrón de comportamiento se aplica al polietileno de baja densidad en el rango de 0-2 Mrad dependiendo del peso molecular promedio inicial.

- ❖ En el segundo rango, el polímero consiste de dos fases, una sol y una gel, la película forma una red tridimensional la cual es insoluble e infusible. El índice de entrecruzamiento es más grande que la unidad pero la densidad es aún muy pequeña. Las propiedades mecánicas en este rango son modificadas por el grado reducido de cristalinidad y por la presencia de una red. A temperaturas abajo del punto de fusión de los cristalitas, las propiedades mecánicas del polímero son aún determinadas por la cantidad residual de cristalinidad pero a temperaturas más altas solo la radiación inducida que retícula en el gel mantiene las moléculas juntas y las propiedades del polímero irradiado son parecidas a las de un hule con alta elongación al rompimiento. Para el polietileno de baja densidad, este rango se extiende de unos pocos megarads a varios cientos.
- ❖ Una región de transición ocurre cuando la cristalinidad ha sido casi enteramente destruida y la propiedades del material son determinadas primordialmente por la densidad de entrecruzamiento. El peso molecular promedio ente los entrecruces es demasiado pequeña para evitar la alta deformación elástica y el módulo elástico varia pero lentamente con la temperatura.
- ❖ A muy altas dosis de radiación corresponde a entrecruzamiento muy denso, el polietileno adquiere una estructura como de vidrio caracterizada por el alto modulo elástico y una baja deformación al rompimiento. Este comportamiento es generalmente observado cuando la densidad de entrecruzamiento excede de un átomo de carbono en 10.

3.15 EFECTO DE ENTRECruzAMIENTO

Las dosis muy bajas de radiación son insuficientes para producir una estructura de red en el polietileno, el efecto de la radiación es únicamente incrementar el peso molecular promedio y el grado de ramificación. Los cambios en el grado de cristalinidad son generalmente innegables. El efecto de entrecruzamiento es incrementar la viscosidad y el esfuerzo a tensión, pero el polímero permanece completamente infusible e insoluble.

El incremento en el peso molecular con entrecruzamiento es el resultado de un incremento de la viscosidad arriba del punto de fusión de los cristales. La figura 3.12 muestra el efecto de la velocidad de corte en la viscosidad del polietileno irradiado en la condición de fundido. Tanto el polietileno de baja como el de alta densidad son considerados. El efecto de bajas dosis de radiación es incrementar el peso molecular y el grado de ramificación de cadenas largas. Esto causa un

incremento en la viscosidad a un gradiente de corte dado y un incremento de velocidad de corte.

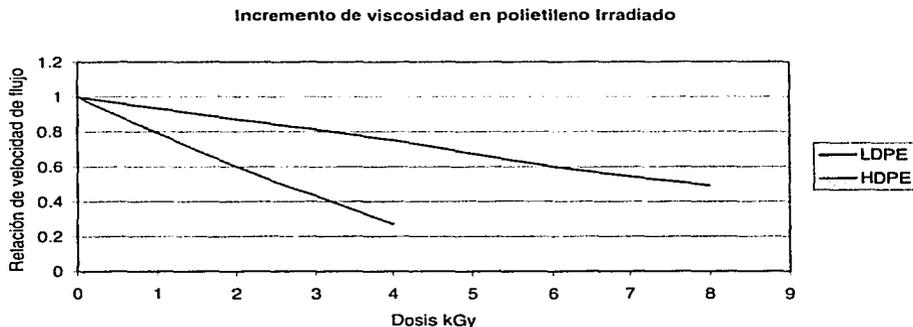


Figura 3.12. Efecto de la velocidad de corte en la viscosidad del polietileno irradiado en la condición de fundido.

3.16 PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA

El Polietileno al ser irradiado en presencia de oxígeno manifiesta diversos cambios, como el aumento en el peso molecular, la disminución de las propiedades mecánicas y la disminución en la eficiencia de reticulación del polímero, así como el aumento a la degradación oxidativa.

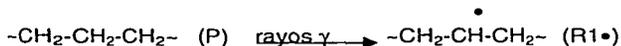
La eficiencia en la reticulación disminuye debido a que el oxígeno tiene un papel muy importante en la reticulación del polietileno al competir con los radicales libres en los sitios generados durante la irradiación. El papel del oxígeno depende críticamente de la naturaleza del polímero.

El nivel de oxidación está en función de la concentración de oxígeno en el polímero, el cual está determinada por la solubilidad y la permeabilidad del oxígeno en el material y la velocidad con que este penetra en el polímero. La eficiencia de tales procesos depende de diversos factores tales como, las características del polímero, la microestructura de las regiones amorfas y defectuosas, el espesor de la muestra, la presión del oxígeno, la intensidad de dosis y la temperatura durante el efecto de irradiación. Las regiones cristalinas son impenetrables al oxígeno, siendo así, que los macroradicales alquil y alil formados en estas regiones son incapaces de reaccionar con el oxígeno, de esta

manera el consumo y los productos de oxidación disminuyen al incrementarse la cristalinidad.

La irradiación oxidativa del Polietileno procede a través de los siguientes pasos:

1.- Formación del radical libre en la matriz del Polietileno:



donde el radical alquil (R1•) se convierte a radical alil (R2•) por abstracción de hidrógeno.



2.- Reacción de recombinación de radicales para formar reticulados:



3.- Difusión del oxígeno a radicales a través del PE

4.- Reacción del oxígeno con los radicales para formar radicales peroxido:



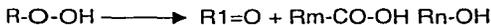
5.- Reacción de abstracción del hidrógeno de los radicales peroxido con otra molécula:



6.- Decaimiento bimolecular de los radicales:



7.- Formación de productos radiolíticos de los hidroperoxidos:



3.17 PRUEBAS MECANICAS

Existen tres principales tipos de ensayos de esfuerzos, tales como: ensayo de compresión, antes y después, ensayo de tracción y ensayo de cortadura. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young. Esta relación también se llama módulo de elasticidad y módulo de tracción. Se calcula dividiendo el esfuerzo por la deformación, como se muestra a continuación:

$$\text{Módulo de Young} = \frac{\text{esfuerzo (Pa)}}{\text{Deformación (mm/min)}}$$

Los altos valores del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado.

En la figura 3.13 se observa la clasificación de los polímeros en 5 categorías, según Carswell y Nason:

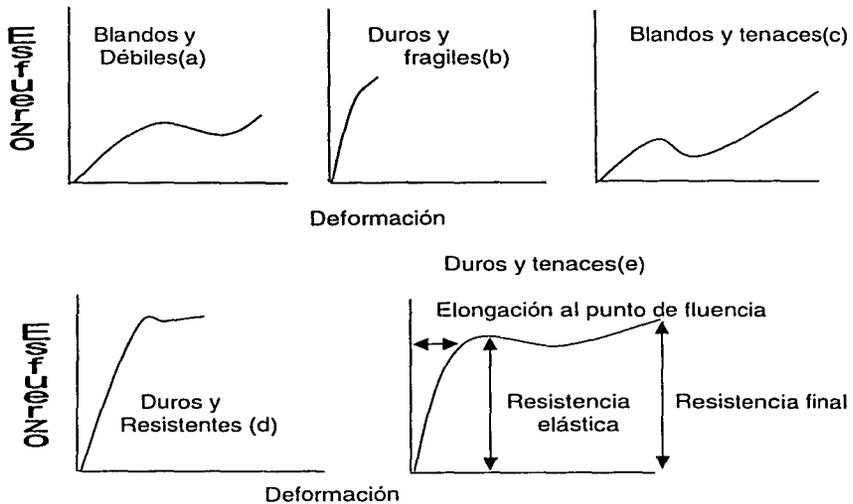


Figura 3.13. Curvas de esfuerzo- deformación típicas para plásticos.

La clase (a) contiene los polímeros blandos y débiles, entre ellos el poliisobutileno, que se caracteriza por un bajo módulo de elasticidad, un punto bajo de fluencia y

un moderado alargamiento en función del tiempo. El módulo de Poisson, es decir, la relación de contracción y alargamiento, para polímeros de clase (a) es de 0.5. que es parecido al de los líquidos.

Los polímeros de clase (b) se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura; dentro de esta clasificación se encuentra el poliestireno, del cual su módulo de Poisson es de 0.3. Los polímeros de clase (c) como el PVC plastificado, tienen un bajo modulo de elasticidad, gran alargamiento, un módulo de Poisson de alrededor de 0.5 - 0.6 y un punto de fluencia bien definido.

La clase (d) de los polímeros duros y resistentes tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia. La curva para los polímeros duros y tenaces de clase (e), por ejemplo los copolímeros ABS, experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible. En general, el comportamiento de todas las clases es hookeano antes del punto de fluencia, en el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero. Después del punto de fluencia, el mecanismo predominante es el deslizamiento irreversible de las cadenas del polímero.

Relaciones de esfuerzo- deformación.

El comportamiento esfuerzo- deformación de un material depende de cómo se realice el ensayo y del estado físico del material, por ejemplo si el material se halla por encima o por debajo de su Tg.

El comportamiento de fluencia es similar al flujo de un líquido viscoso, y los materiales que muestran fluencia se denominan materiales viscoelásticos. Un comportamiento lineal representa una respuesta en función del tiempo lineal, es decir, la correspondencia y la deformación se hallan linealmente relacionadas por medio del esfuerzo. Este comportamiento lineal es típico de la mayoría de los polímeros amorfos para pequeñas deformaciones durante periodos de tiempo cortos.

La recuperación se produce cuando se suprime el esfuerzo aplicado. Así, los polímeros amorfos y aquellos que contienen regiones amorfas actúan ambos como sólidos elásticos y como líquidos viscosos por encima de su Tg.

3.18 ENSAYOS FÍSICOS

Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se determina aplicando una fuerza al material de ensayo hasta que se rompa. Se define mediante la siguiente relación:

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

La resistencia a la tracción es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento, normalmente se mide aplicando un esfuerzo a una probeta, como se muestra en la figura 3.14, de acuerdo con la norma ASTM-D638-72. Estas probetas de ensayo, como todas las demás, deben cumplir unas condiciones normalizadas de humedad (50%) y una temperatura (23°C) antes y después del ensayo.

Para las medidas típicas de la resistencia a la tracción, los dos extremos de la probeta se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo de la figura 3.14. Una de las mordazas esta fija, mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.

El comportamiento de los materiales sometidos a esfuerzos y deformaciones se describe por las siguientes expresiones:

$$\text{Módulo de Young} = \frac{\text{esfuerzo (Pa)}}{\text{Deformación (mm/mm)}}$$

$$\text{Alargamiento unitario (t)} = \text{deformación (t)} / \text{esfuerzo}$$

El módulo de Young (también llamado módulo de tensión o módulo de elasticidad) es la relación del esfuerzo aplicado y la deformación que produce en el intervalo en la que relación entre esfuerzo y la deformación es lineal. La resistencia a tracción máxima es igual al esfuerzo necesario para causar rotura dividido por el área de sección transversal mínima de la probeta sujeta a ensayo. El área total bajo la curva esfuerzo- deformación da una idea de la tenacidad total.

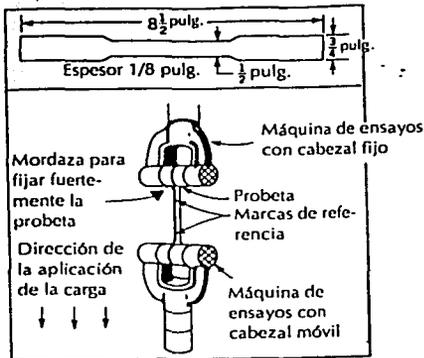


Figura 3.14. Ensayo de tracción típico.

La deformación por estiramiento es la variación de longitud de la muestra dividida por la longitud inicial. Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica. En este caso, las moléculas tensionadas vuelven a ocupar sus posiciones relativas originales después de la desaparición de la fuerza aplicada. El alargamiento también puede ser la consecuencia del movimiento global de unas cadenas respecto de otras. El movimiento global de las cadenas del polímero se denomina fluencia o deformación plástica. En este caso, la deformación no es reversible, dando como resultado final una deformación, alargamiento permanente de la muestra ensayada.

El alargamiento se mide mediante el ensayo de tracción. El porcentaje de alargamiento es igual a la variación dimensional dividida por la longitud original de la muestra y multiplicada por 100, es decir:

$$\% \text{ El} = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100$$

3.19 ANALISIS TÉRMICO

Una de las herramientas más importantes necesaria para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o la temperatura. Los equipos de DSC utilizados actualmente miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se hace alterando la corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras. Por ejemplo, una muestra de referencia y una muestra de algún material a analizar se calientan a una velocidad determinada hasta que la muestra empieza a consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor que la de referencia. Los circuitos están programados para proporcionar temperatura constante para los compartimientos de la muestra y de la referencia. Se suministra por tanto una corriente adicional al compartimiento de la muestra para elevar la temperatura hasta la de referencia. Se registra la corriente necesaria para mantener temperatura constante entre la muestra y la referencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Entre las determinaciones posibles a partir de las mediciones de DSC se encuentran las siguientes:

- ❖ Calor de transición;
- ❖ Calor de reacción;
- ❖ Pureza de muestra;
- ❖ Diagramas de fase;
- ❖ Calor específico;
- ❖ Identificación de muestra;
- ❖ Porcentaje de incorporación de una sustancia;
- ❖ Velocidad de reacción;
- ❖ Velocidad de cristalización o fusión;
- ❖ Retención de disolventes; y
- ❖ Energía de activación.

3.20 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo esta considerada como una de las propiedades más características de un compuesto. La región infrarroja dentro del espectro electromagnético se extiende desde el rojo del espectro visible hasta la región de microondas. Dicha región incluye la radiación de longitudes de onda entre 0.7 y 500 μm .

El estudio mediante espectroscopia de infrarrojo involucra la examinación de los movimientos rotacionales, circulares, giratorios y vibratoriales de los átomos en la molécula, cuyos átomos o grupos de átomos se hayan en movimiento continuo con respecto a los otros. La frecuencia de dichas vibraciones no solo depende de la naturaleza de los enlaces en particular sino también son afectados por el medio que les rodea y la complejidad total de la molécula. Debido a la interacción de la radiación infrarroja con la materia, sólo parte de ella es absorbida a una longitud de onda específica. La multiplicación de las vibraciones que ocurre simultáneamente produce un espectro de absorción altamente complejo que es característico únicamente de los grupos funcionales que conforman la molécula y de la configuración total de la misma.

Sólo la radiación infrarroja con frecuencia exactamente correspondiente a que se requiere para aquella incrementar el nivel de energía de un enlace será absorbida. Para un análisis cuantitativo uno de los mejores aspectos del espectro infrarrojo es la absorción en regiones de frecuencia específica que puede ser correlacionada con movimientos específicos y en algunos casos con la relación de estos con el resto de la molécula. De esta manera, cuando se interpreta un espectro es posible establecer la presencia de ciertos grupos funcionales y la ausencia de algunos otros. Sin embargo, debe tenerse precaución cuando se usa el infrarrojo para establecer la identidad de los compuestos ya que resultan similares o presentan diferencias únicamente en el modo de su preparación.

El espectro de infrarrojo se encuentra dividido para su estudio en tres zonas: Infrarrojo Cercano, Medio y Lejano. La región cercana se encuentra accesible con el uso de cuarzos ópticos y esta dotada de una gran sensibilidad en los detectores y fuentes de radiación demasiado intensas. El infrarrojo medio esta dividido en "frecuencia por grupo" que abarca de los 4000-1300 cm^{-1} y la región llamada de la huella digital que abarca desde 1300-650 cm^{-1} . En el grupo de la región de frecuencias las principales bandas de absorción están asignadas a unidades de vibración que consisten en solo dos átomos de una molécula. La región intermedia, en el rango de 2500-1450 cm^{-1} es frecuentemente denominada región de instauración y es aquí donde aparecen los dobles y triples enlaces.

El infrarrojo lejano incluye las vibraciones correspondientes a los plegamientos en átomos de nitrógeno, oxígeno, carbono, flúor y aquellos de masa molecular superior a 19. También incluye a los sistemas cíclicos o insaturados. Sin embargo, esta región es particularmente adecuada para el estudio de compuestos

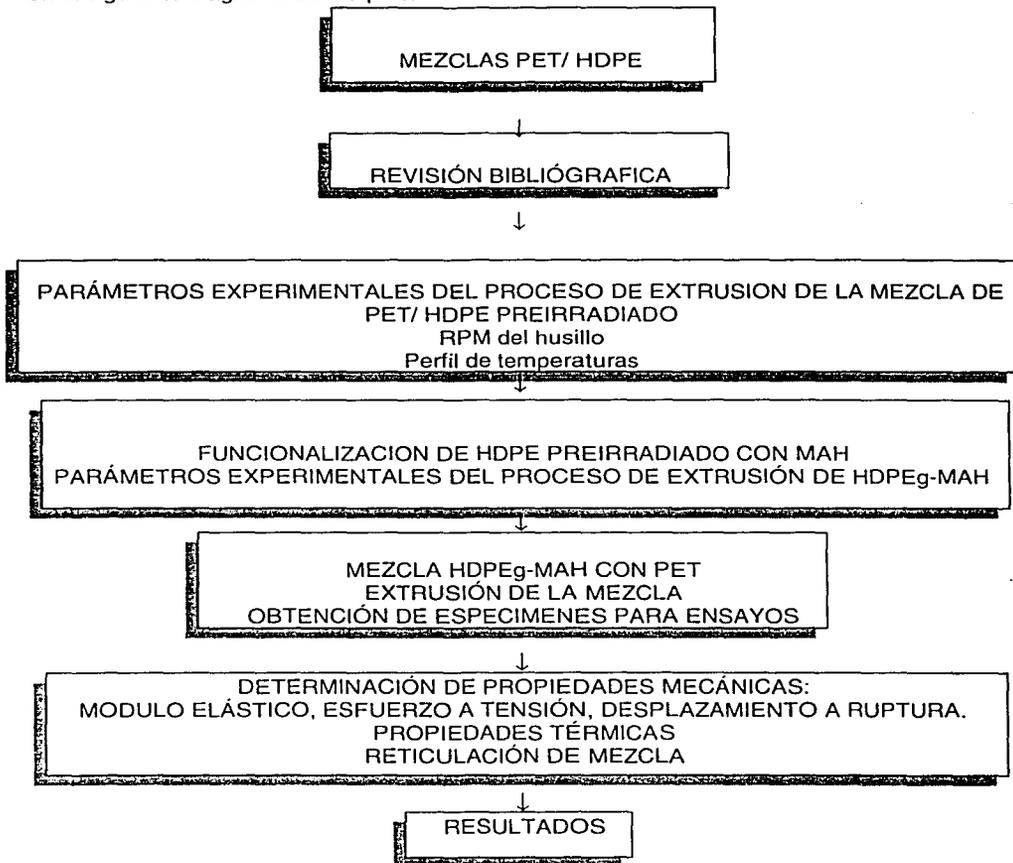
organometálicos u orgánicos cuyos átomos son pesados y cuyos enlaces son débiles.

La Reflectancia Interna (IRS) frecuentemente denominada Reflectancia Total Atenuada o ATR es una técnica ampliamente usada para el análisis de muestras de polímero de baja transmisión. Dicha técnica involucra el uso de un cristal con un alto índice de refracción y con una baja absorción en la región de interés. La profundidad de penetración depende del ángulo de incidencia y el índice de refracción. La mayor ventaja de la reflectancia interna es que permite obtener espectros de muestras opacas. El tamaño del cristal determina la sensibilidad de la técnica.

La espectroscopia de IR aplicada a la solución de los problemas químicos se ha incrementado debido al uso de la Transformada de Fourier que se ha convertido en una técnica de uso muy común debido a la disponibilidad y el bajo costo de las computadoras digitales. La alta resolución y el corto tiempo de análisis son dos de las mayores ventajas por sobre cualquier otro análisis de IR convencional. Todas las frecuencias de radiación inciden sobre la muestra a través de un barrido y la señal resultante llamada interferograma resulta de una curva de intensidad vs tiempo. El espectro final es obtenido al calcular la transformada de Fourier del interferograma obtenido en el dominio de las frecuencias indicado.

CAPITULO 4 PARTE EXPERIMENTAL**4.1 METODOLOGIA**

La metodología llevada a cabo durante la experimentación se representa de manera general en el siguiente diagrama de bloques:



4.2 MATERIALES

Se utilizó la resina de poli(etilen tereftalato) (PET) con una densidad de 1.33 g/cm^3 según la norma ASTM D1505, punto de fusión de 253°C determinado por DSC con velocidad de calentamiento de 10° C/min y atmósfera de nitrógeno, temperatura de transición vítrea de 75°C determinada por DSC. El Polietileno de alta densidad utilizado fue de la compañía PEMEX con una temperatura de fusión de 133°C (determinado por DSC con velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno). El anhídrido maleico (MAH) utilizado fue recristalizado para purificación, usando cloroformo como disolvente a una temperatura de $53\text{-}54^\circ \text{C}$ con agitación (el cloroformo fue previamente secado con P_2O_5). La solución resultante fue filtrada a vacío y la porción soluble fue enfriada hasta precipitación. El material precipitado fue secado bajo vacío obteniendo cristales de MAH.

4.3 EQUIPO

El equipo para el mezclado fue un Haake Rheocord 90 con extrusor de husillo sencillo cónico contrarrotatorio modelo TW100. El equipo que se utiliza para secar la resina del PET fue un Heraeus. Se utilizó una máquina de pruebas universales Instron modelo 1125 para los ensayos de tracción utilizando la norma ASTM-1708. El equipo para determinar las propiedades térmicas fue un DSC marca TA Instruments modelo 2010.

El análisis de Espectroscopía por IR se efectuó mediante un equipo de FTIR Perkin Elmer modelo 1600 usando la técnica de Reflectancia Total Atenuada que se encuentra disponible en el Instituto de Ciencias Nucleares.

4.4 Fuente de Radiación Gamma Beam 651 PT de dosis variable.

Para efecto de irradiar el polietileno de alta densidad se utilizó la fuente de radiación Gamma Beam 651 PT, el cual está instalado en el Instituto de Ciencias Nucleares, compuesta por elementos de cobalto Co^{60} encapsuladas doblemente en lápices de acero inoxidable de 45 cm de largo y 1.1 cm de diámetro, los cuales una vez ensamblados conforman dos líneas en ángulo recto almacenadas en una alberca de agua purificada, donde el movimiento de ellas se logra a través de un sistema que involucra el uso de motores de aire (Fig. 4.1)

La intensidad de radiación es directamente proporcional a la distancia de la muestra a la fuente y la dosis de radiación debe alcanzarse de acuerdo al tiempo de exposición predeterminado.

Las partes principales que componen al irradiador son las siguientes:

- 1) Barras del isótopo Co^{60}
- 2) Alberca
- 3) Consola de control
- 4) Laberinto
- 5) Cámara de radiación
- 6) Laberinto
- 7) Cuarto de motores
- 8) Extractor
- 9) Cuarto de compresores

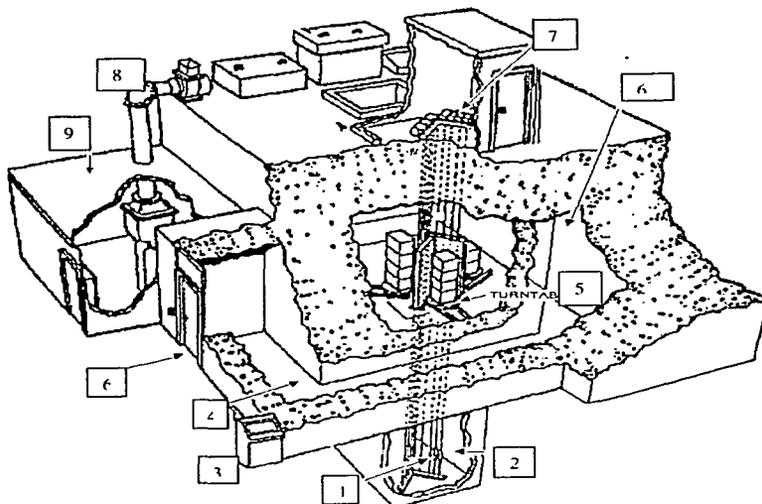


Figura 4.1. Fuente de radiación: Gamma Beam 651 PT, Instituto de Ciencias Nucleares, (I. C. N.). UNAM.

Los controles de operación que se encuentra en la consola permiten el control remoto del irradiador, a través del cual es posible detectar cualquier anomalía en el funcionamiento del mismo, así como su posterior corrección.

Las muestras a irradiar fueron colocadas en vasos de precipitados, los cuales fueron colocados en mesas giratorias para una irradiación uniforme y abiertos para permitir la realización de una radiación oxidativa.

4.5 PROCEDIMIENTO

4.5.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA IRRADIAR

Para la elaboración de las muestras, el material que fue sometido a irradiación fue el HDPE, ya que por medio de la irradiación se formarían peróxidos capaces de formar radicales libres al ser calentados y así poder injertar el MAH o en su defecto el PET cuando el MAH no se encuentre.

El procedimiento para irradiar el polietileno para todas las muestras fue el mismo y es el siguiente:

El HDPE en su presentación de pellets fue molido en un molino marca Willey para obtener un tamaño de partícula que garantice el mezclado homogéneo.

Una vez molido el material, se coloca en un vaso de precipitados y se le somete a irradiación en una Fuente de Radiación Gamma, disponible en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. La razón de dosis a que se le sometió a las muestras se mantuvo constante estableciendo la posición de 40 cm del vértice interior dentro de la fuente de irradiación.

5.2 FUNCIONALIZACIÓN DEL HDPE

Al HDPE se le sometió a irradiación a diferentes dosis, para lo cual se utilizó una fuente de irradiación Gamma Beam 651 PT, posteriormente se mezcla mecánicamente con el MAH en una bolsa cerrada por alrededor de un minuto. Se llevó a cabo la funcionalización a través del proceso de extrusión reactiva en un extrusor de husillo simple a una temperatura de 200°C y velocidades de husillo de 20 y 30 rpm.

Las condiciones de procesamiento fueron establecidas después de haber experimentado una serie de pruebas. Se escogieron las condiciones a las cuales el material presentaba el menor esfuerzo (torque) para ser procesado, sin signos de degradación y buena apariencia.

Las velocidades de husillo del extrusor se variaron para conocer y determinar el efecto térmico - mecánico que se presenta en la extrusión sobre el injerto del MAH en el HDPE.

El contenido de MAH que reacciona con el HDPE fue determinado por titulación de los grupos ácidos carboxílicos provenientes de la hidrólisis del MAH y el resultado se utilizó para calcular el número ácido (cantidad de grupos OH para neutralizar un grupo ácido). Este último fue obtenido al disolver un gramo de HDPE funcionalizado con 100 ml de xileno y calentado por 8 horas. Posteriormente, a esta solución se le adicionó 50 ml de agua y se agitó vigorosamente en un embudo de separación, obteniéndose tres fases denominadas: orgánica, gel y acuosa. De la fase orgánica se toma una alícuota que fue titulada con una solución de KOH en etanol al 0.1 N utilizando azul de timol como indicador. Un exceso de KOH fue adicionado a la solución (vire azul) y fue retitulada con HCl al 0.05 N (hasta vire amarillo). El número ácido y el %MAH que reaccionó se calculan de acuerdo a:

$$\text{N}^\circ \text{ ácido (mg KOH / g HDPE)} = \text{ml KOH} \cdot \text{N OH} \cdot 56.1 / \text{g HDPE}$$

$$\% \text{MAH reacciona} = \text{N}^\circ \text{ ácido} \cdot 98 \text{ g totales HDPE} / 2 \cdot 561 \cdot \text{g totales de MAH}$$

4.5.3 Preparación de las mezclas PET/ HDPE y PET/HDPEg

Para la elaboración de las mezclas, al PET se le secó previamente durante 12 horas a 110 °C. Las mezclas se procesaron en un extrusor de husillo simple con un perfil de temperaturas de 265 a 280°C y a 60rpm. Las condiciones de proceso se obtuvieron después de una serie de experimentos a diferentes condiciones que mostraron el menor esfuerzo mecánico y sin signos de degradación del material.

Para la obtención de las películas, fue necesario mantener una temperatura de alrededor de 7°C en los rodillos del equipo para evitar que se adhiriera la película a los rodillos por los cuales se forma la lamina del material extruido.

Determinación del porcentaje de reticulación (% de gel).

Después de realizadas las mezclas de PET y HDPE con y sin funcionalización se determinó el % de reticulación que sufría cada muestra.

La fracción del polímero que se retícula se conoce como gel y la fracción del polímero que se degrada conoce como sol. El % de gel formado indica aquella fracción del material inicial que debido a la radiación y al entrecruzamiento sufrido por este comienza a ser insoluble en los disolventes usuales del polímero no reticulado. El procedimiento para determinar dicho parámetro es el siguiente:

Se coloca la muestra en un cartucho de alundum secado previamente y por diferencia de peso se conoce la cantidad de material colocado, posteriormente se introduce fibra de vidrio y se coloca en el equipo de extracción soxhlet durante 30 horas con xileno.

Al final de la extracción permanece únicamente la fracción del material insoluble, es decir, la parte reticulada de HDPE en la mezcla y el PET que no es soluble en xileno, el por ciento de gel obtenido se calcula entre el peso inicial y final al alcanzar un valor constante. Este último se obtiene una vez terminada la extracción se deja que la muestra quede libre de solvente mediante evaporación del mismo, primeramente filtrando a vacío, y posteriormente, en la estufa de calentamiento con vacío y enseguida se pesan las muestras una vez frías. El % de gel del HDPE y junto con el de PET es obtenido finalmente con la siguiente formula:

$$\% \text{ gel} = (W_f - W_o) / W_o * 100$$

donde W_f y W_o representan los valores del peso inicial y final respectivamente.

Posteriormente, el mismo cartucho se coloca en el equipo de extracción soxlet durante 30 horas en m-cresol para disolver el PET no reticulado. Al final de ambas extracciones, la parte de la mezcla sobrante en el cartucho contendrá el HDPE y el PET que se han reticulado.

En la Figura 4.2 se representa la reacción de reticulación del HDPE preirradiado con anhídrido maleico.

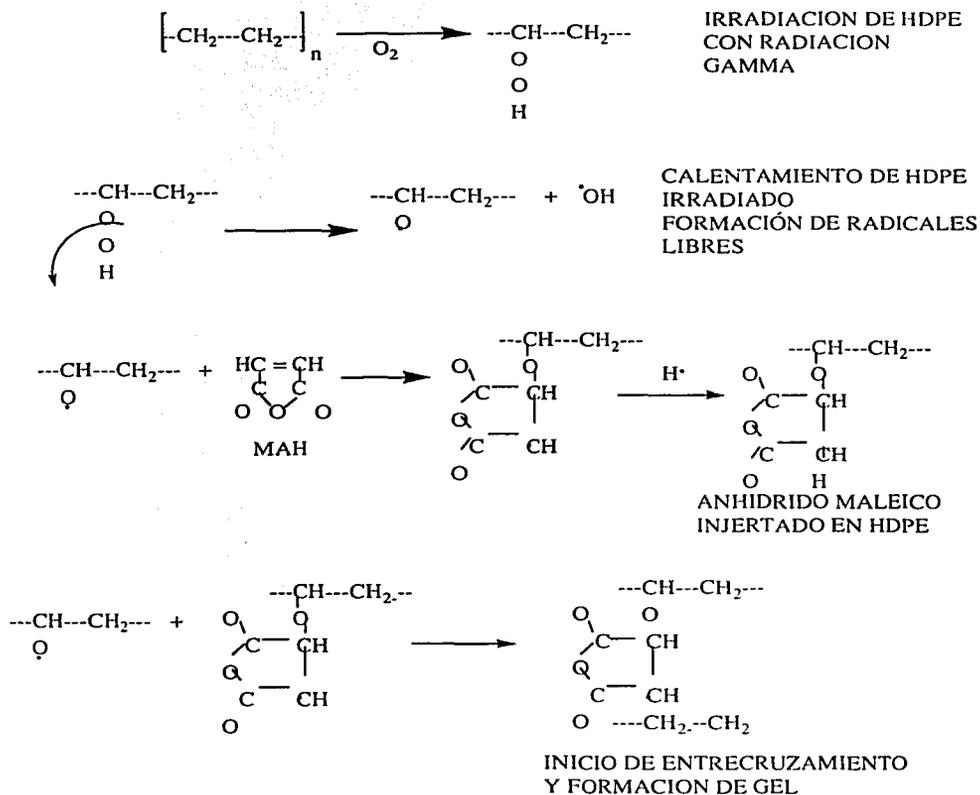


Figura 4.2. Reacción esquemática de HDPE preirradiado en presencia de aire con anhídrido maleico.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MEZCLA PET-HDPE

Mezcla PET-HDPE sin funcionalizar

5.1.1 Pruebas Mecánicas

El estudio de la mezcla del sistema PET-HDPE se inicia observando el comportamiento del PET al adicionarle el HDPE preirradiado con radiación gamma en presencia de aire y sin funcionalizar con MAH. La proporción de mezclado fue de (70:30), es decir, 70% de PET y 30% de HDPE. En la figura 5.1 se muestra el comportamiento mecánico de la mezcla PET/HDPE preirradiado sin funcionalizar con MAH. Como se observa, la mayoría de las propiedades mecánicas, tales como el esfuerzo, % de deformación y desplazamiento a tensión disminuyen conforme se aumenta la dosis de irradiación en el HDPE; esto se debe a que el HDPE al ser irradiado en presencia de aire forma peróxidos e hidroperóxidos los cuales, al ser calentados en el extrusor forman radicales libres los cuales pueden iniciar la degradación oxidativa o se puede reticular con el PET. Por otro lado, el Módulo de Young de la mezcla aumenta por debajo de 16 kGy, posteriormente disminuye su valor debido a la degradación oxidativa. Esto se debe a que existen interacciones desfavorables a nivel molecular que llevan a una gran tensión interfacial en el fundido y hacen difícil dispersar los componentes durante el mezclado. Además interacciones desfavorables también llevan a una morfología inestable y pobre adhesión interfacial, la cual es la razón primaria para las propiedades mecánicas inferiores.

Además las mezclas con HDPE preirradiado con dosis arriba de 42kGy, sufren una disminución considerable en la viscosidad y se observan señales de que el material esta degradado (color amarillento) con lo que la mezcla resulta difícil de procesar por extrusión.

En el siguiente cuadro se presentan las desviaciones estándar obtenidas de las pruebas de ensaye realizadas a las muestras. Conviene mencionar que para cada muestra se elaboraron seis especímenes, de los cuales sus resultados de las pruebas fueron promediados. La desviación estándar presentada muestra la desviación +/- de los valores con respecto al promedio obtenido para cada muestra.

Propiedad mecánica	Desviación Estándar
Desplazamiento a tensión	0.0564
Esfuerzo a tensión	1.52
Deformación a tensión	0.273
Modulo de Young	14.5

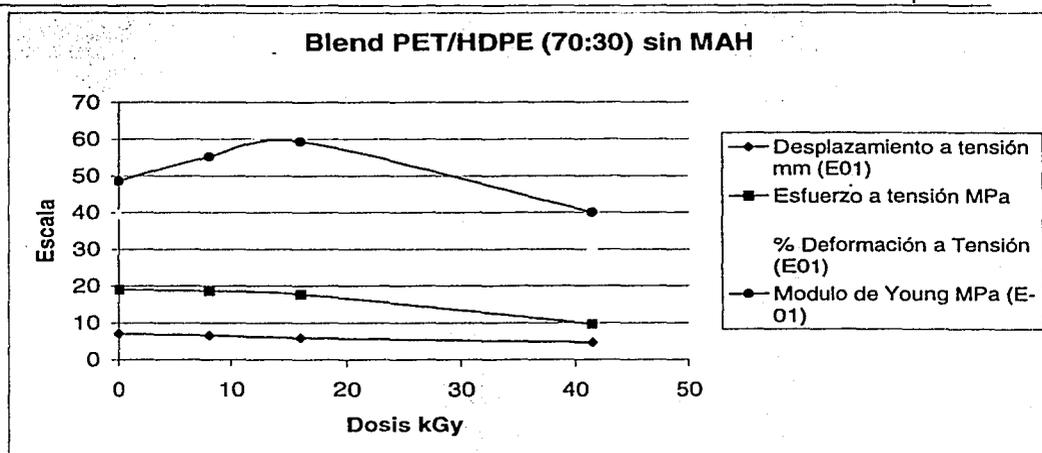


Fig. 5.1 Propiedades mecánicas de la mezcla de PET con HDPE preirradiado en presencia de oxígeno.

Véase en la figura 5.1, que propiedades como el desplazamiento a tensión, % de deformación y esfuerzo a tensión disminuyen conforme se aumenta la dosis de irradiación en el HDPE; este comportamiento manifiesta la degradación oxidativa que se lleva a cabo en el HDPE.

El módulo de Young aumenta conforme se incrementa la dosis de radiación, pero a dosis mayores de 18 kGy, la viscosidad de la mezcla disminuye significativamente debido a la degradación oxidativa, por lo que se dificulta la elaboración de la película.

Es importante mencionar que la matriz en la mezcla es el PET, el cual es un material rígido, que en las pruebas de tensión, absorbe la mayor cantidad de energía aplicada en las probetas, mientras que el HDPE se encuentra como pequeños dominios dispersos, que al ser irradiados y extruidos presentan radicales libres que aumentan la compatibilidad de la mezcla, pero a dosis por encima de 18 kGy, el HDPE sufre degradación que dificulta su procesamiento.

5.1.2 % de Reticulación de la mezcla PET/HDPE (70:30) sin MAH

Una vez que el PET y el HDPE preirradiado en aire son mezclados, es analizado el % de reticulación obtenido en la mezcla. En la 1er. Extracción se ha extraído el HDPE preirradiado que no se retícula, mientras que en la 2da. Extracción se ha eliminado el PET que no se ha reticulado. Asimismo, en la curva de la 2da. Extracción se observa que no hay variación significativa en el % de reticulación, lo que manifiesta, que el HDPE al ser irradiado en presencia de aire promueve la degradación y disminuye la reticulación con el PET. Este comportamiento se debe a que cuando es procesado el HDPE preirradiado, se forman radicales libres a partir de los peróxidos formados con la radiación que dificultan la reticulación de la mezcla.

Blend PET/HDPE (70:30) sin MAH

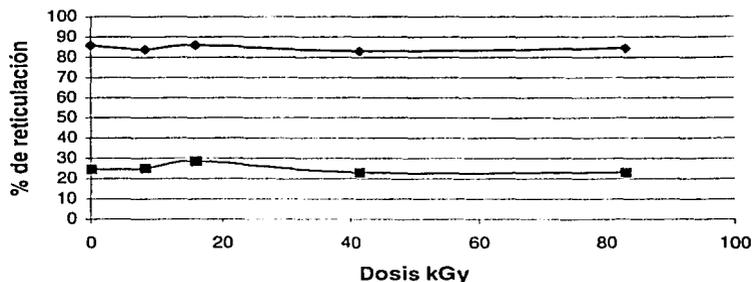
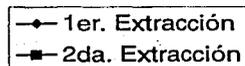


Figura 5.2 Reticulación de la mezcla del sistema PET/HDPE preirradiado.

5.1.3 Análisis elemental de la mezcla del sistema PET/HDPE preirradiado sin MAH.

Para corroborar los resultados obtenidos que demuestran que no hay reticulación significativa en la mezcla PET/HDPE sin MAH, las muestras fueron analizadas por medio de análisis elemental.

Esta técnica consiste en determinar el % de cada elemento (C, H y O) presente en la mezcla. A través de cálculos matemáticos se puede determinar el % de cada polímero presente en la mezcla. La muestra analizada fue previamente extraída en xileno y m-cresol para retirar las partes no reticuladas del HDPE y PET, además de ser secadas en una estufa de vacío para eliminar el solvente restante.

Los resultados se muestran en la figura 5.3.

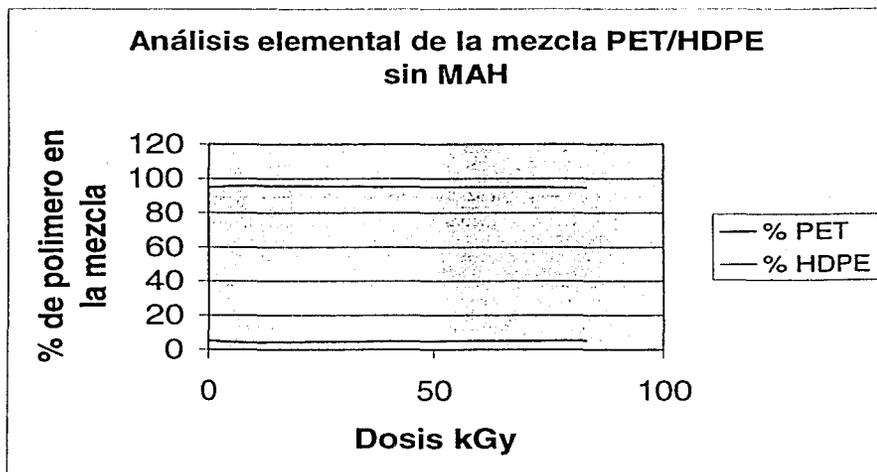


Figura 5.3. Análisis elemental de la mezcla PET/HDPE una vez extraídas con xileno y m-cresol.

Véase que no hay cambios significativos en la composición de los componentes en la mezcla, lo cual indica que la radiación oxidativa no propicia la reticulación, sin embargo la degradación es observada.

5.1.4 Propiedades Térmicas de la mezcla PET/HDPE con Irradiación y sin funcionalizar.

Las mezclas preparadas fueron analizadas por medio de DSC, con el fin de conocer el efecto de la variación de la dosis de irradiación oxidativa del HDPE al mezclarlo con el PET.

La figura 5.4 muestra el comportamiento térmico obtenido, en donde se observa que no hay variación significativa en el punto de fusión tanto del PET como del HDPE, no obstante la cristalinidad del HDPE preirradiado ha cambiado debido a la formación de radicales libres, que al ser procesado mediante la extrusión, la película formada adquiere una cristalinidad menor. (Sánchez 2000).

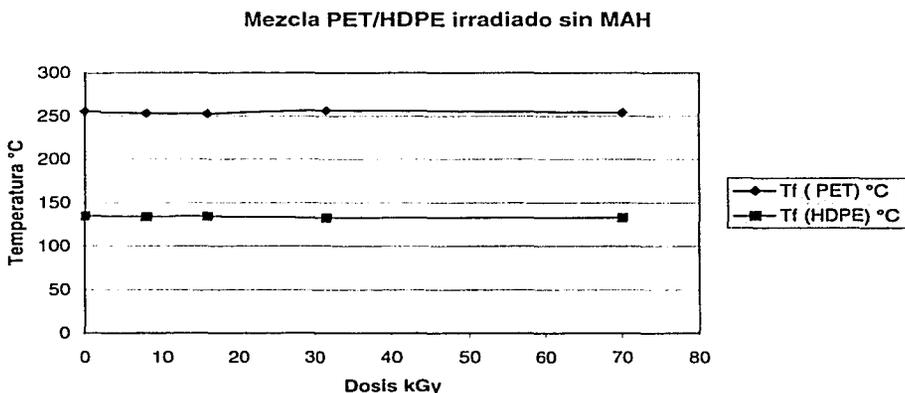


Figura 5.4 Efecto en la temperatura de fusión en función de la dosis aplicada de radiación aplicada a HDPE mezclado con PET.

5.2 FUNCIONALIZACIÓN DEL HDPE

El entrecruzamiento de un polímero en presencia de radiación oxidativa es generada por la descomposición de peróxidos como resultado de la formación de radicales libres en el sitio donde se encontraba el hidrógeno [Gaylord 1989].

El mecanismo se muestra a continuación:

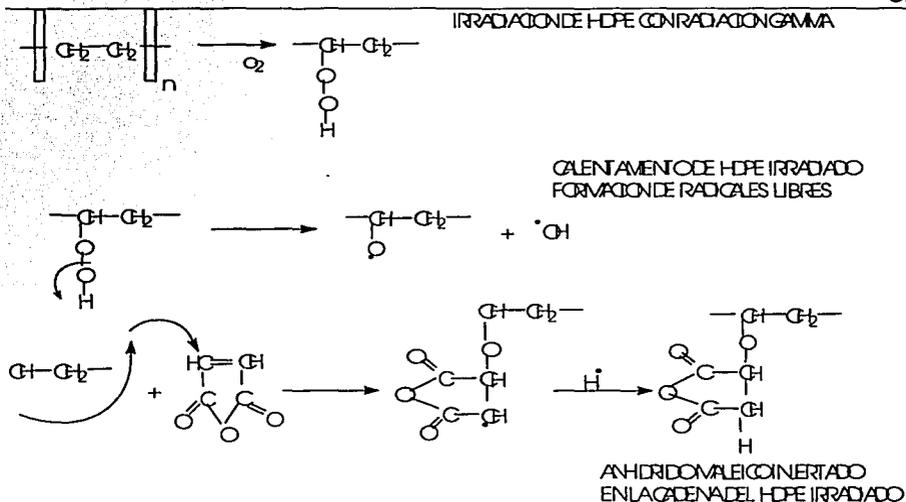


Figura 5.5. Representación esquemática de la funcionalización de HDPE preirradiado en aire.

La presencia de MAH en el polímero-peróxido incrementa el entrecruzamiento, contrariamente a el poco nivel de entrecruzamiento que experimenta el HDPE sin MAH. Una vez injertado el MAH en el HDPE preirradiado en presencia de aire, la reticulación comienza a aumentar conforme aumenta la dosis aplicada al HDPE.

En la sección anterior, se determinó que el HDPE preirradiado en aire no produce mejoras mecánicas considerables al mezclarlo con PET, excepto en el Modulo de Young a 16 kGy de preirradiación, por lo que se ha modificado al HDPE por medio de extrusión reactiva con MAH, con el fin de obtener una mezcla compatible con PET. Se ha elegido el MAH en esta investigación porque hay antecedentes en la literatura del uso de este anhídrido en reacciones de injerto sobre EPDM, EPM, EVA, PP, SEBS, PBT, PS, BR, además de la literatura de uso general del MAH con polímeros.

Se experimentó con diferentes dosis de radiación oxidativa para el HDPE, desde cero hasta 83 kGy. La concentración de MAH usada en estas pruebas fue de 5% con respecto al peso del HDPE.

El producto obtenido por extrusión reactiva de HDPE y MAH contiene HDPE funcionalizado, HDPE sin funcionalizar y MAH que no reaccionó. Este producto se trata con xileno caliente para disolver el HDPE. Posteriormente, se lava la solución obtenida con agua para que se pueda hidrolizar el anhídrido injertado y se convierta en ácido carboxílico.

El MAH que no reacciona con el HDPE se disuelve en el agua. La tercera fase presente es un gel insoluble en agua y xileno, correspondiente a un material entrecruzado. Se cuantifica en la fase orgánica el MAH injertado y en la fase acuosa el MAH que no reaccionó por medio

de la titulación de los grupos carboxílicos. Por la resta de estas dos cantidades del MAH total adicionado al HDPE, se conoce la cantidad de gel presente.

La figura 5.6 muestra el MAH en las dos fases. Como se observa, el contenido de MAH en la fase orgánica se incrementa conforme aumenta la dosis de irradiación hasta 41.5 kGy, posteriormente decrece al aumentar la dosis aplicada al HDPE. El contenido de anhídrido en la fase acuosa tiende a disminuir conforme aumenta la dosis de irradiación, lo cual significa, que a dosis más grandes, mayor porcentaje de MAH se injerta en el HDPE. Para el HDPE irradiado a dosis de 41.5 kGy la película empieza a presentar coloración oscura, signo de degradación.

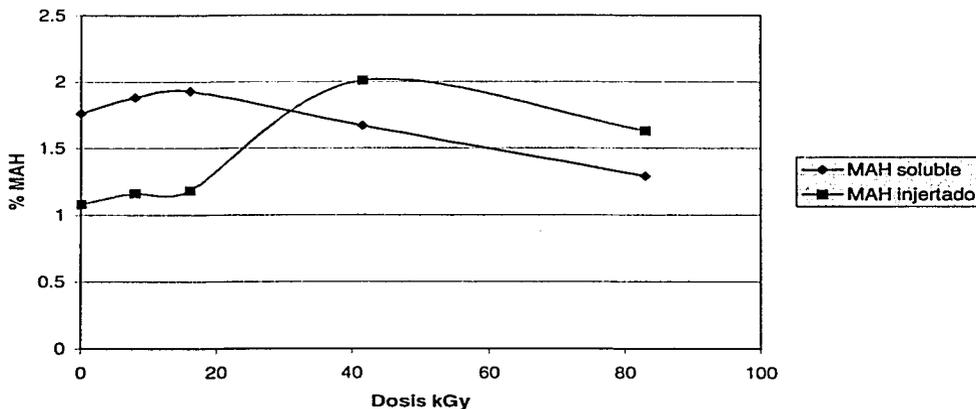


Figura 5.6. Dosis aplicada al HDPE con preirradiación oxidativa en función de anhídrido maleico que reacciona en cada fase.

La hipótesis sostenida hasta este momento es que a mayor dosis de irradiación mayor % de MAH se funcionaliza en el HDPE, con lo que se obtendría mayor compatibilización con el PET. En la figura 5.6 se observa en la curva de la fase orgánica que ha mayor dosis de irradiación en el HDPE, la cantidad de MAH injertado aumenta, pero esto solo ocurre hasta los 41.5 kGy, posteriormente la cantidad de injerto disminuye, ya que a estas dosis de irradiación predomina el efecto de degradación del HDPE.

Para aceptar o rechazar esta hipótesis se procedió a determinar el % de reticulación del HDPE y la cuantificación de las propiedades mecánicas de las mezclas obtenidas con cada una de las dosis de irradiación empleadas.

5.2.1 % de Reticulación de HDPE funcionalizado con MAH.

Una vez analizado el % de MAH injertado en el HDPE es de esperar que el HDPE tenga un grado mayor de reticulación. Como se observa en la figura 5.7, conforme aumenta la dosis de irradiación aumenta el grado de reticulación del HDPE. A dosis muy altas de radiación en presencia de aire, el HDPE al ser extruido, sufre una disminución en la viscosidad debido a la degradación que sufre a partir 41 kGy, por lo que, se presentan dificultades para procesar el HDPE preirradiado. Es importante mencionar, que el grado de reticulación del HDPE funcionalizado con el MAH es mayor con respecto al del HDPE preirradiado en aire y mezclado con PET. La presencia del MAH injertado en la cadena del HDPE tiene como consecuencia un grupo muy polar capaz de reticularse con el HDPE.

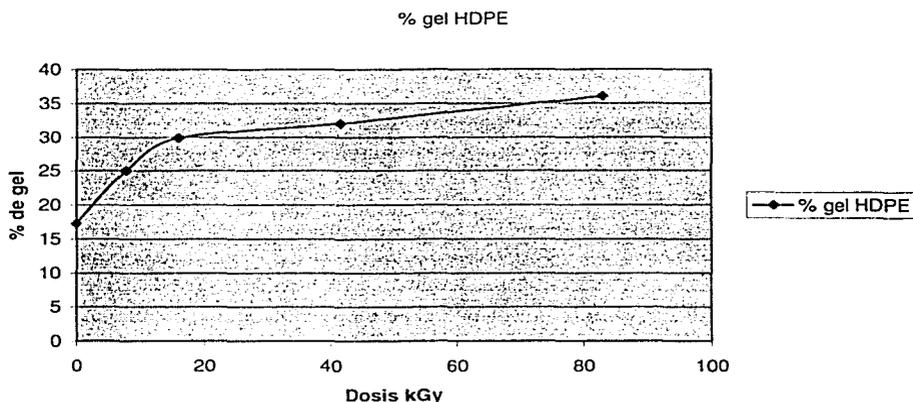


Figura 5.7. Reticulación del HDPEg-MAH en función de la dosis de radiación oxidativa aplicada.

5.2.2 Propiedades Térmicas del HDPEg funcionalizado con MAH.

En la figura 5.8 y 5.9, se observa el comportamiento térmico que manifiesta el HDPE preirradiado y funcionalizado con MAH. A medida que aumenta la dosis de irradiación en el HDPE, la temperatura de fusión se incrementa ligeramente; este comportamiento es presumiblemente debido al aumento de la reticulación en el HDPEg-MAH, por lo que el polímero funcionalizado alcanzara la fusión a una temperatura mayor.

Propiedades Térmicas de HDPEg-MAH

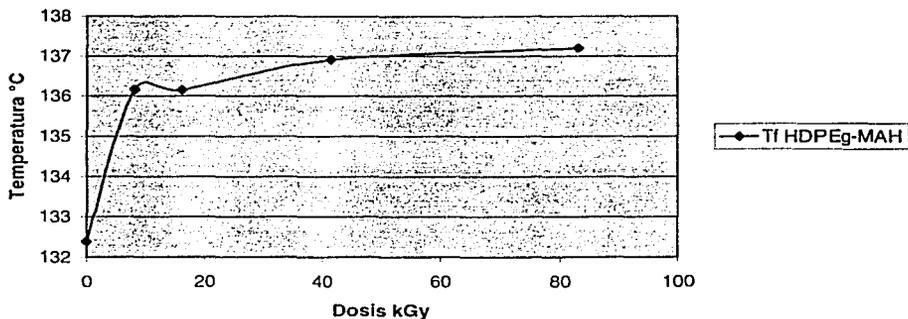


Figura 5.8. Efecto de la dosis de Irradiación del HDPEg-MAH en la temperatura de fusión.

5.2.3 Propiedades mecánicas de HDPEg-MAH.

El HDPEg preirradiado fue funcionalizado con MAH y posteriormente se realizaron las probetas para ensayos mecánicos. Los resultados de las pruebas mecánicas se muestran en la figura 5.10, en la cual se observa que a mayor dosis de radiación las propiedades mecánicas aumentan significativamente, sin embargo, a dosis mayores de 41.5 kGy el módulo de Young disminuye debido a la degradación oxidativa que experimenta el HDPE funcionalizado con MAH.

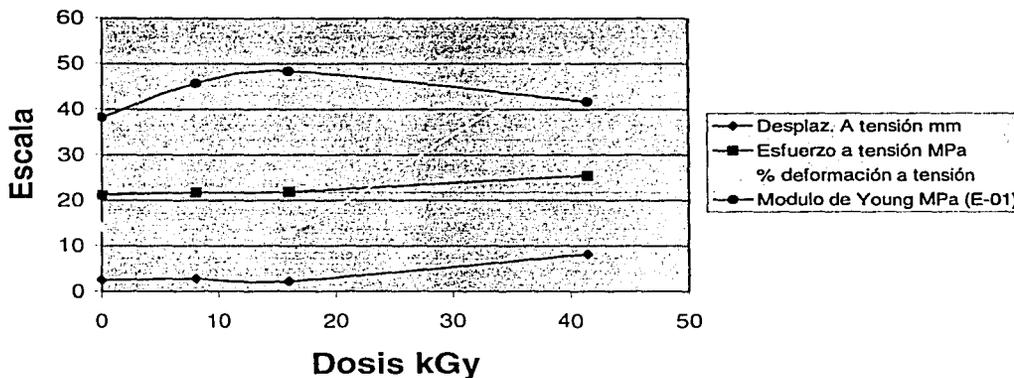


Figura 5.10. Propiedades mecánicas de HDPEg-MAH en función de la dosis de irradiación aplicada en presencia de aire.

Cada una de las muestras evaluadas estuvieron integradas por seis especímenes, y sus valores obtenidos fueron promediados y se obtuvo su desviación estándar de este promedio que se muestra a continuación.

Propiedad mecánica	Desviación estándar
Desplazamiento a tensión	0.35
Esfuerzo a tensión	0.84
% Deformación a tensión	0.78
Módulo de Young	25

Véase, que el desplazamiento, esfuerzo y desplazamiento a tensión tienden a aumentar debido a la presencia del MAH dentro del HDPE. Es decir, cuando el material sufre un estiramiento, las partículas de MAH funcionan como reforzante, compartiendo esfuerzos con el HDPE. Es importante mencionar que se observa nuevamente un Modulo de Young máximo alrededor de 16 kGy. La reticulación que sufre el HDPEg -MAH tiene como consecuencia un aumento en la resistencia a la tensión, lo cual se observa en la grafica 5.10.

5.3 MEZCLA DE PET/HDPEg IRRADIADO Y FUNCIONALIZADO CON MAH

Una vez funcionalizado el HDPE con MAH se procede a realizar la mezcla con el PET y analizar sus propiedades tanto mecánicas y térmicas.

Las condiciones para el procesamiento de la mezcla en el extrusor fueron:

- ❖ Velocidad de husillo de extrusión para el injerto del MAH: 32 rpm.
- ❖ Velocidad de husillo de extrusión para la mezcla PET/HDPEg: 60 rpm.
- ❖ Contenido de anhídrido maleico en la formulación: 5 % con respecto al peso del HDPE.
- ❖ Dosis de Irradiación en el HDPE de 0, 8, 16, 41.5, 83 kGy.
- ❖ Perfil de temperaturas para el injerto de MAH: 200°C, 200°C, 195°C, 200°C.
- ❖ Temperatura para la mezcla PET/HDPEg: 270°C.

5.3.1 Pruebas mecánicas

Las propiedades mecánicas se ilustran en la grafica 5.11. El gráfico muestra el aumento de todas las propiedades mecánicas cuantificadas, mostrando una compatibilización adecuada y exitosa, ya que el desplazamiento a tensión es significativamente mayor comparado con el obtenido en la mezcla sin compatibilizar. Por otro lado, el esfuerzo a tensión aumenta significativamente, contrariamente a la mezcla sin funcionalización del HDPE, lo que indica que la resistencia mecánica a tensión aumenta al agregar el MAH como tercer componente; sin embargo, las propiedades mecánicas disminuyen a dosis mayores de 16 kGy, debido a la degradación oxidativa que presenta el HDPE, con lo que se deduce que la compatibilización es adecuada a dosis pequeñas. La mejor dosis obtenida es a 16 kGy, ya que posteriormente, la mezcla empieza a presentar problemas para su procesamiento. Las mezclas realizadas con 83 kGy de irradiación del HDPE funcionalizado resultaron muy difíciles de procesar, ya que la mezcla presentó un índice de fluidez muy alto con las condiciones de procesamiento aplicadas al resto de las mezclas; esto se debió a que las cadenas del HDPE a dosis muy altas de irradiación ya presentaban degradación oxidativa.

Debido a la disminución de la viscosidad del HDPEg-MAH, era necesario aumentar la velocidad del husillo en el extrusor, con lo que cambian las condiciones de procesamiento, con respecto a las películas de HDPE preirradiado por debajo de 16kGy.

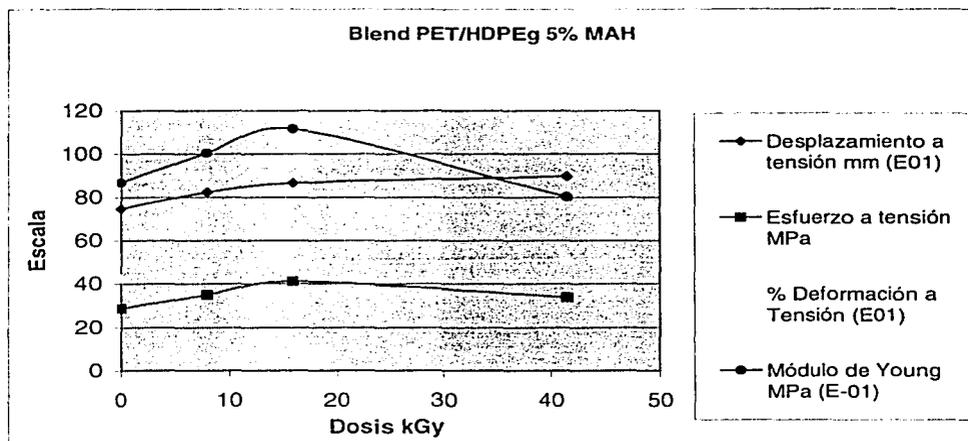


Figura 5.11. Propiedades mecánicas de la mezcla PET/HDPEg-MAH en función de la dosis de irradiación aplicada.

Propiedad mecánica	Desviación estándar
Desplazamiento a tensión	0.88
Esfuerzo a tensión	3.71
% Deformación a tensión	0.42
Módulo de Young	40

Posteriormente, se obtuvo el % de reticulación producido en la mezcla funcionalizada; los resultados se muestran en la figura 5.12. En la 1er. Extracción, se elimina el HDPE que no se ha reticulado. Véase, que no hay una variación significativa, por lo que se presume que el HDPE no ha sufrido reticulación durante la elaboración de la mezcla. En la 2da. Extracción se elimina el PET que no se ha reticulado; en la curva de la 2da. Extracción se observa que no hay una importante variación, con lo que se deduce que el PET tampoco se ha reticulado significativamente.

A medida que se incrementa la dosis de irradiación en el HDPE mezclado con PET disminuye la reticulación, y predomina degradación. Es importante mencionar que la compatibilización entre ambos polímeros a mejorado debido a la similitud obtenida entre ambos materiales, ya que el HDPE es no polar, pero al funcionalizar con MAH adquiere características polares similares a las del PET, con lo que ambos materiales pueden mezclarse sin separación de fases.

Además en la grafica 5.12 se observa que el % de reticulación de la mezcla con MAH es muy similar al de la mezcla sin MAH que se observa en la figura 5.3. Ambas graficas confirman que la preirradiación oxidativa aplicada al HDPE no aumenta la reticulación, sino que por el

contrario, a altas dosis se presenta degradación oxidativa que dificulta la elaboración de las películas.

Blend PET/HDPEg (70:30)

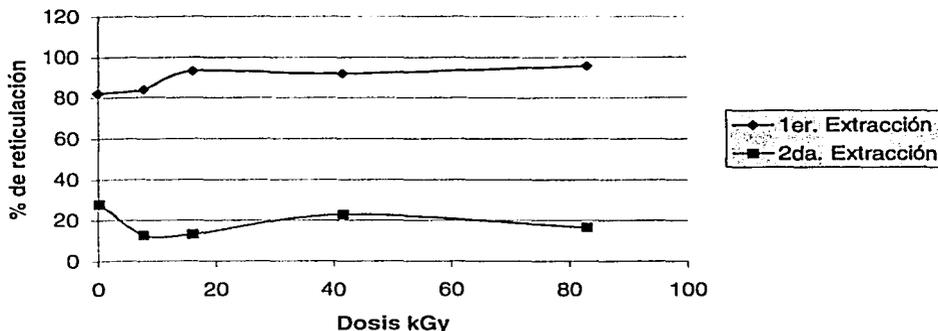


Figura 5.12. Porcentaje de reticulación obtenido en la mezcla PET/HDPEg-MAH en función de la dosis de irradiación aplicada al HDPE.

5.3.2 Análisis térmico de la mezcla PET/HDPE-g-MAH

Una vez compatibilizada la mezcla, se analiza térmicamente a través del punto de fusión de ambos polímeros presentes en la mezcla.

Los resultados de las temperaturas de fusión de las mezclas PET/HDPEg-MAH se muestran en la figura 5.13 en función de la dosis de irradiación aplicada al HDPE. Las temperaturas de fusión corresponden a las temperaturas a las cuales se funde la última traza de cristales. Las muestras son llevadas desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión del PET con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Una vez en este punto, se enfrían con la misma velocidad a la que fueron calentadas para obtener la misma historia térmica en todos los especímenes. En un siguiente paso, las muestras son sometidas a calentamiento (por segunda vez) obteniéndose así las temperaturas de fusión. Véase que no existe una variación importante entre las temperaturas de fusión para la relación de mezclado de (70:30), es decir, 70% es de PET y el resto de HDPEg-MAH. Es importante recordar, que la temperatura de fusión del HDPEg-MAH se incrementa conforme se aumenta la dosis de irradiación, no obstante, al ser mezclado con el polímero PET, este incremento no se manifiesta, ya que el PET se encuentra en cantidades considerablemente mayores.

PET/HDPEg con 5%MAH

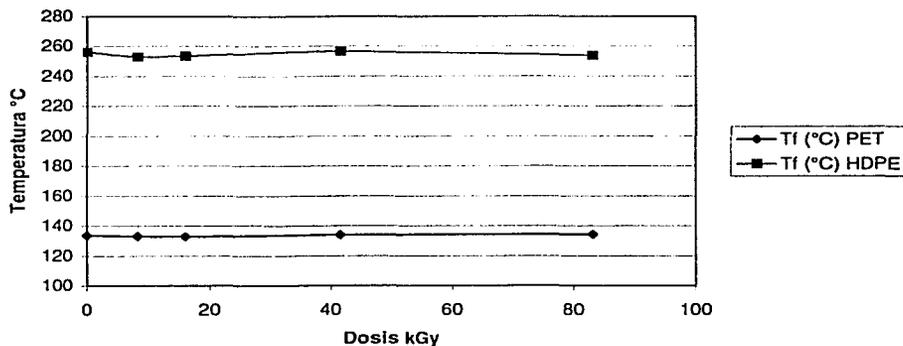


Figura 5.13. Análisis Térmico del sistema PET/HDPEg (70:30) con 5% MAH.

5.3.3 Análisis IR

La mezcla de PET/HDPEg ha sido presumiblemente compatibilizado con éxito; la reacción propuesta para obtener compatibilización se representa en la figura 5.14; en el esquema, la compatibilización es lograda a través de la reacción del HDPE funcionalizado con MAH (HDPEg-MAH) y el polímero PET. Esta propuesta fue tomada de un trabajo de tesis doctoral (A. Sánchez 2000) donde se funcionaliza SBR con MAH y se mezcla con PET.

En la reacción del HDPEg-MAH con el polímero PET, el enlace de uno de los oxígenos presentes del MAH es modificado, para dar lugar al enlace -CH₂-O- que presumiblemente se encuentra en la mezcla.

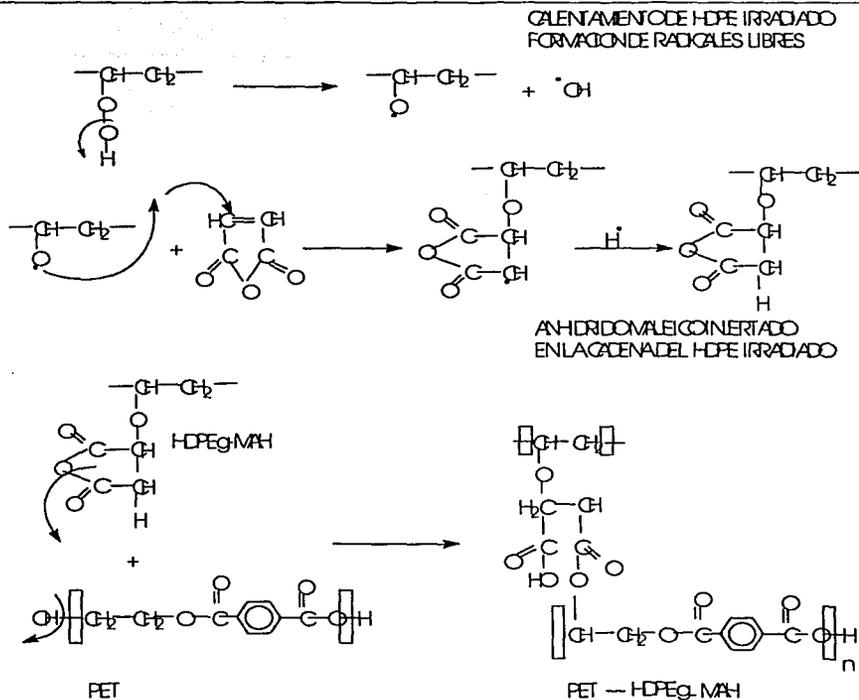


Figura 5.14. Representación esquemática de la reacción de PET y HDPE injertado.

Para comprobar esta hipótesis, tanto la mezcla con y sin funcionalizar con MAH como el HDPEg funcionalizado con MAH fueron analizados con espectroscopia de infrarrojo para determinar los grupos presentes en la mezcla.

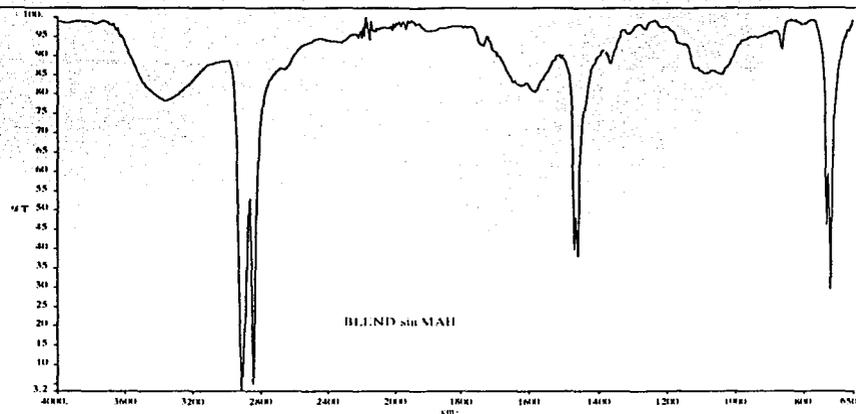


Figura 5.15. Espectro de IR de la mezcla PET/HDPE (70:30) sin MAH.

Primeramente se muestra en la figura 5.15 el espectro de IR de la mezcla PET/HDPE sin funcionalizar con MAH y extraída con xileno y m-cresol. Se observa la presencia de grupos $-CH_2-$ y grupos $-CH_3-$, lo que demuestra que únicamente se ha compatibilizado la mezcla, mas no hay manifiesto de que el HDPE preirradiado en aire se hubiera reticulado con el PET, debido a que el % de reticulado o injertado en este es muy pequeño del orden de 2%. (Véase grafica 5.3).

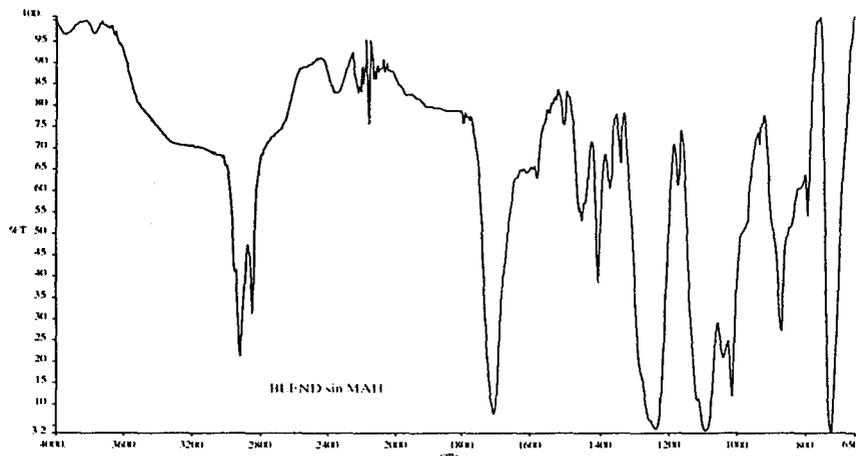


Figura 5.16. Espectro IR de la mezcla PET/HDPE (70:30) sin MAH.

En la figura 5.16 se muestra el espectro IR de la mezcla PET/HDPE sin MAH y sin extraer el PET y HDPE no reticulados. La mezcla analizada no fue sometida a ninguna extracción con disolventes, se analizó la película proveniente de la extrusión. La grafica muestra la presencia del PET en la mezcla, sin embargo, se encuentran en fases separadas.

Posteriormente, se analizó el HDPE funcionalizado con MAH, el cual se muestra en la figura 5.17.

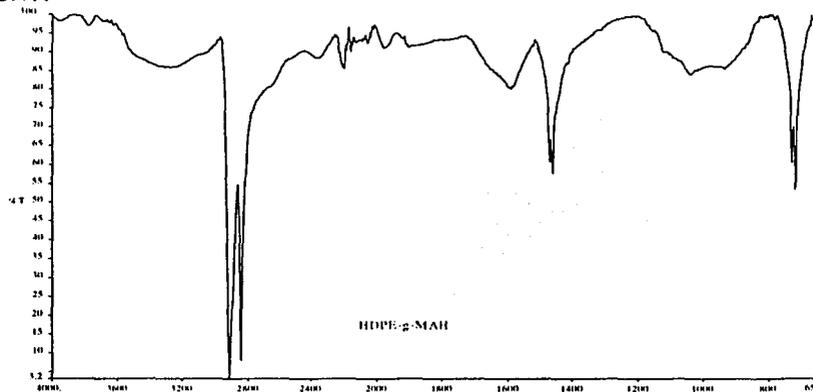


Figura 5.17. Espectro IR de la mezcla PET/HDPEg-MAH (70:30) 16kGy de Irradiación.

Véase que el espectro IR para el HDPEg-MAH muestra un triple pico no muy claro, en la región del carbonilo. Este triple pico podría ser atribuido a la presencia de unidades de MAH insaturadas, las cuales, provienen de la desproporción, debido a que el MAH es un fuerte aceptor de electrones. Aunque algunos autores aseguran que se debe a la presencia de MAH en el HDPE. (Gaylord, G. 1989).

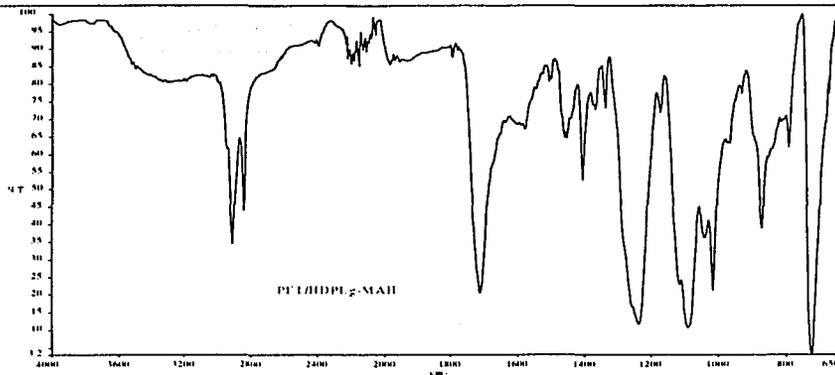


Figura 5.18. Espectro de IR de PET/HDPEg-MAH sin extraer en xileno y m-cresol; 16kGy.

El espectro de IR de HDPE-g-MAH mezclado con el polímero PET es mostrado en la figura 5.18. La mezcla analizada no fue extraída con xileno y m-cresol; se observa la presencia del anillo bencénico sustituido (1515-1495 cm^{-1}) y la presencia de grupos carbonilo.

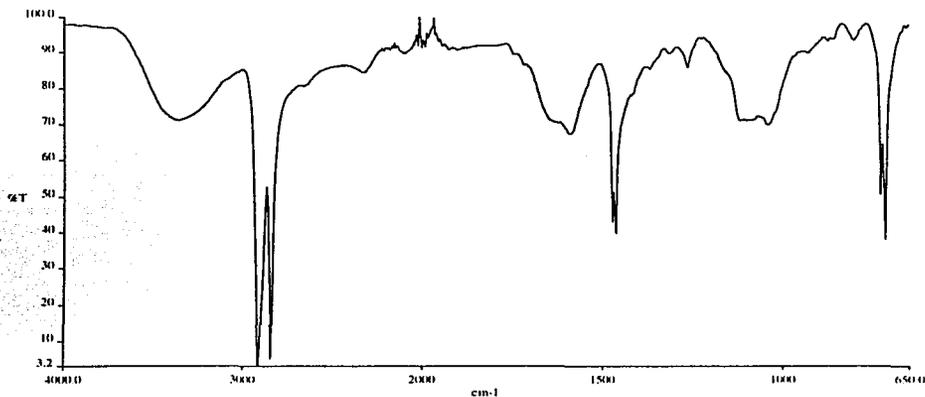


Fig. 5.19. Espectro de IR de la mezcla PET/HDPEg-MAH extraída en xileno y m-cresol.

En el espectro de IR de la figura 5.19 se analizó la mezcla PET/HDPEg-MAH previamente extraída con xileno y m-cresol, por lo que únicamente se conserva la porción reticulada de la mezcla. Se podría deducir a partir del espectro que el PET y el HDPEg-MAH han sido compatibilizados debido a que ambos polímeros tienen la misma polaridad. Si la reacción de la figura 5.14 se llevara a cabo sería muy difícil de identificar debido a que se traslaparían con las bandas del carbonilo del ester perteneciente al PET, por lo que no podría definirse.

No podemos probar que la reacción de la figura 5.14 se haya llevado a cabo, pero a través de los resultados de las pruebas mecánicas se demuestra que la mezcla ha sido compatibilizada.

5.4 Blends PET/HDPEg con distintas relaciones de mezclado.

Hasta el momento solo se ha estudiado la mezcla con una relación de mezclado de (70:30), es decir, en cada mezcla hay un 70% en peso de PET y 30 % en peso de HDPE, el contenido de anhídrido maleico agregado fue de 5% con respecto al peso del HDPE. Los resultados anteriores indican que la mejor dosis de irradiación para funcionalizar el HDPE es de 16 kGy, ya que se demuestra que las propiedades mecánicas mejoran notablemente en este punto.

A continuación se analizan las mezclas con distinta relación de mezclado; las relaciones que se estudiaron son:

PET:HDPE

- ❖ 70:30
- ❖ 60:40
- ❖ 50:50
- ❖ 40:60
- ❖ 30:70

5.4.1 Pruebas mecánicas

Las condiciones de procesamiento para cada una de las mezclas elaboradas fueron las mismas que se aplicaron con la mezcla PET/HDPEg-MAH (70:30). Para cada experimento se elaboraron probetas de ensayo y se cuantificaron sus propiedades mecánicas, las cuales se muestran en la figura 5.20. Véase que el esfuerzo a tensión aumenta conforme se aumenta la cantidad de HDPEg-MAH, lo cual, le da una mayor rigidez a la mezcla, ya que se requiere mayor cantidad de energía para deformar la probeta. Con respecto al Módulo de Young, los resultados obtenidos muestran un aumento al incrementar la cantidad de HDPEg-MAH, el cual está reticulado, en la mezcla con PET. Además al encontrarse mayor cantidad de HDPEg-MAH en la mezcla, la compatibilidad se incrementa y los dominios aislados de PET, dan características de fibras reforzantes al ser procesados con una buena velocidad de flujo de extrusión.

La relación de mezclado para el sistema PET/HDPEg-MAH depende en gran medida de las aplicaciones finales de la mezcla. Asimismo, si se requiere un material resistente al alargamiento y estirado, la mejor proporción de mezclado será con un alto índice de HDPEg-MAH, pero si se requiere que la mezcla posea características de dureza y tenacidad, una proporción baja de HDPEg-MAH en la mezcla es recomendable.

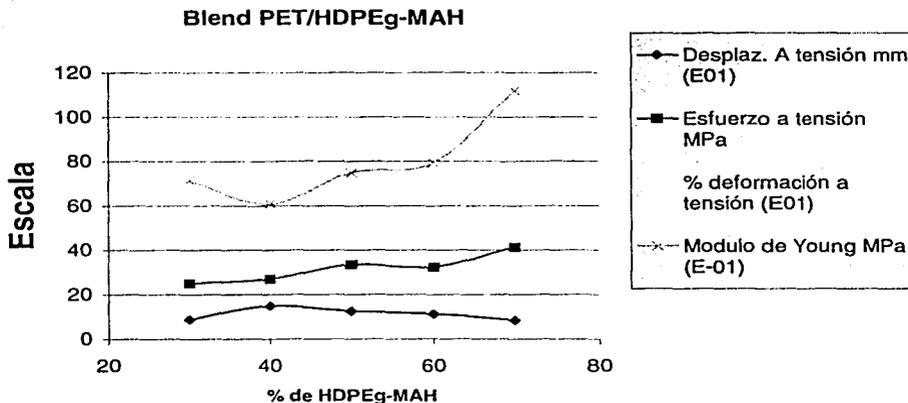


Figura 5.20. Pruebas mecánicas de la mezcla del sistema PET-HDPEg-MAH en función de la variación de HDPEg-MAH presente en la mezcla.

Siguiendo el mismo procedimiento al realizar las pruebas mecánicas en los experimentos anteriores, para este análisis se elaboraron seis especímenes para cada muestra, y sus valores fueron promediados y se les determinó la desviación estándar, la cual se muestra a continuación.

Propiedad mecánica	Desviación estándar
Desplazamiento a tensión	0.089
Esfuerzo a tensión	1.53
% Deformación a tensión	0.35
Módulo de Young	45

5.4.2 Análisis térmico

La mezcla PET/HDPEg-MAH procesada mediante extrusión reactiva es obtenida a través de películas, en las cuales se toma una pequeña muestra para análisis térmico mediante DSC (Calorimetría diferencial de barrido).

Los resultados de las temperaturas de fusión de las mezclas PET/HDPEg-MAH se muestran en la figura 5.21 en función de la fracción de HDPEg-MAH adicionado a la mezcla con PET. Las temperaturas de fusión corresponden a las temperaturas a las cuales se funde la última traza de cristales. Las muestras son llevadas desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión de PET con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Véase que la temperatura de fusión de ambos polímeros no varía considerablemente, no obstante, las pequeñas variaciones presentadas son debidas al espesor de los cristales presentes en la mezcla, además de la perfección del cristal ya que tiene una influencia en la obtención de temperaturas de fusión más bajas.

Temperatura de fusión de la mezcla PET/HDPEg-MAH

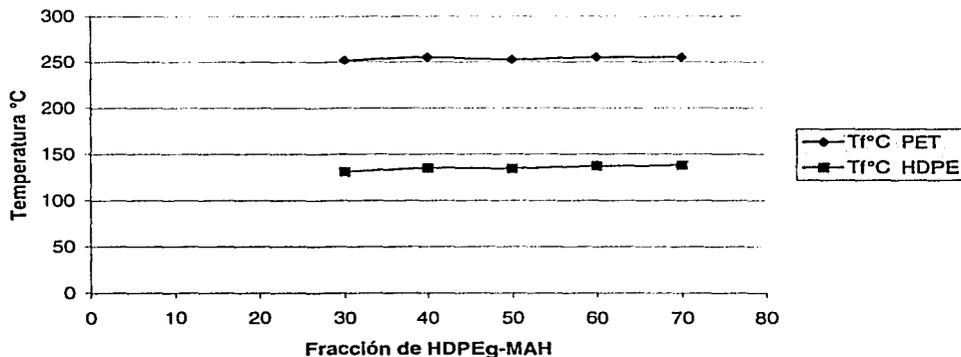


Figura 5.21. Efecto en la temperatura de fusión de la fracción de HDPEg-MAH adicionado en la mezcla con PET.

CAPITULO 6

6.1 CONCLUSIONES

El objetivo en general para esta trabajo de investigación fue alcanzado, ya que se observó el comportamiento de la mezcla PET/HDPE en sus propiedades mecánicas y al variar la relación de mezclado entre PET/HDPE con la adición de MAH. Se encontró que el injerto de MAH en el HDPE preirradiado en aire le imparte a la mezcla con PET mejores propiedades mecánicas.

De acuerdo a la metodología de experimentación, el primer punto que se realizó fue la determinación de los parámetros de proceso de la mezcla PET/HDPE preirradiado en aire sin MAH. Los parámetros para el procesamiento de estos materiales son conocidos, sin embargo, como el PET es un polímero cristalizable y sus propiedades dependen de la manera de procesarlo, entonces resultó de suma importancia el conocer su comportamiento en la maquina de extrusión que se utilizó en esta trabajo. Para obtener el mejor desempeño del PET y basándose en literatura revisada se determinó que la humedad en el PET debe ser controlada ya que absorbe humedad rápidamente. La temperatura de los rodillos para formar la película de la mezcla debe mantenerse baja para que el material no se adhiera a los rodillos. La velocidad a la cual la mezcla es extruida no debe ser menor a la velocidad de 60 rpm, ya que demasiado tiempo de residencia degrada al material, además de incrementar la viscosidad de la mezcla.

Una vez obtenidos los parámetros para procesar la mezcla PET/HDPE se procedió a la funcionalización o injerto de MAH en el HDPE preirradiado en presencia de aire por medio de extrusión reactiva en un extrusor de husillo sencillo. Se llevaron a cabo experimentos con diferentes dosis de irradiación manteniendo de 5% de MAH con respecto al peso de HDPE empleado y se determinó que la mejor dosis de irradiación en presencia de aire aplicada al HDPE fue de 16 kGy, en la cual se presentan las mejores condiciones de películas obtenidas, así como las mejores propiedades mecánicas.

Todos los experimentos iniciales de las mezclas se llevaron a cabo a una concentración de HDPE de 30%. Para conocer la adecuada cantidad de HDPE preirradiado en aire e injertado con MAH para la mezcla con PET, se elaboraron mezclas con diferentes porcentajes de HDPEg-MAH (30-70% en la mezcla) encontrándose que con la concentración de 40% de HDPEg-MAH mezclado con PET mejoran en general las propiedades a tensión. No obstante, con mayor cantidad de HDPEg-MAH aumentan propiedades como el módulo elástico y esfuerzo a tensión.

6.2 TRABAJO A FUTURO

Es sabido que los problemas en los trabajos de investigación quedan sin resolver y emergen conforme se profundiza en el tema y que al final quedan sin solución. El sistema estudiado PET/HDPE no es la excepción y aún existen muchas variables por investigar. Por ejemplo, en base a los resultados obtenidos se recomienda investigar acerca de las intensidades de irradiación gamma aplicada al HDPE.

Así mismo, se propone variar la cantidad de MAH injertado en el HDPE para obtener un grado menor o mayor de injerto.

También se recomienda al análisis de miscibilidad de la mezcla PET/HDPEg-MAH, así como un estudio morfológico de este sistema.

Por último, las mezclas de polímeros que presentan propiedades físicas y químicas adecuadas para ser utilizadas en procesos de transformación convencionales, es un campo de investigación abierto, principalmente a ideas novedosas y prácticas, así se recomienda experimentar con otra clase de compatibilizadores, tipos de radiación, matrices, ya que por estudios de investigación se puede tener una idea general del desempeño en la industria de estas nuevas mezclas que benefician al progreso de la tecnología del país.

6.3 BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 3

- I. Rubin. Handbook of Plastics Materials and Technology. Ed. Wiley-Interscience. USA. (1990).
- Rudin, D. A. Loucks, J. M. Gulpucasser. Polym. Eng. Sci., v20(11), 741-746 (1980).
- P. Bataille, S. Boisse, H. Schreiber. Polym. Eng. , v27 (9), 622-626 (1987).
- L. Moscia, F. Bellahdeh. Advances in Polym. Technology., v13 (2), 99-109 (1994).
- K. K. Nikos, S. S. Dimitrios, D. S. Dionissia. Polymer., v35 (17), 3624-3630 (1994).
- T. D. Traugott, J. Appl. Polym. Sci. 28, 2947 (1983).
- K. Min, J. L. White, J. Appl. Polym. Sci. 29, 21117 (1984).
- B. D. Favis and J. P. Chalifoux, Polym. Eng. Sci., 27, 1591 (1987).
- S. Wu. Polym. Eng. Sci., 27 335 (1987).
- S. Cimmino, Polymer, 27, (1986).
- J. M. Willis and B. D. Favis, Polym. Eng. Sci. ,27,1591 (1987)
- A. P. Plochocki, S. S. Dagli, Polym. Eng. Sci., 30, 741 (1990)
- S. Sanjiv Dagli, Polym. Eng. Sci, 34, 1709, (1994).
- M. R. Kamal, M. A. Sahto. Polym. Eng. Sci., v23(11), 637-641 (1983)
- A. Sanchez, (2000) Estudio de la mezcla del sistema PET/SBRg-MAH, Fac. Química, UNAM
- D. F. Nathun, C. Ming-Cheng. J. Appl. Polym. Sci., v30, 2105-2113 (1985).
- P. M. Subramanian. Polym. Eng. Sci., v27 (20), 1574-1578 (1987)
- M. E. Calahorra, J. I. Eguizabal, M. Cotazar, M. Guzmán. Polym. Communications, v28, 39-40 (1987)
- M. Cotazar, J. Eguizabal, J. Irvin. Eur. Polym. J., v30 (8), 901-904 (1984).
- N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas. Eur. Polym. J., v30(8), 933-939 (1994).
- N. Adramova. Polym., v36 (4), 801-807 (1995).

Capítulo 4

- N. G. Gaylor, R. Metha, V. Kumar, J. Appl. Polym. Sci., v38 359-371 (1989).

Capítulo 5

- N. G. Gaylor, R. Metha, V. Kumar, M. tazi. J. Appl. Polym. Sci. V38, 359-371 (1989).
- Y. Minoura, M. Metha. J. Appl. Polym. Sci. V20, 481-486 (1982).
- N. Gaylor, M. Metha. J. Appl. Polym. Sci. V20, 481-486 (1982).
- S. Y. Hoobs, R. C. Bopp, H. Watkins. Polym. Eng. Sci., v23 (7) 380-389(1983).
- K. J. Gonzebeld, L. P. B. M. Jonssen, Polym. Eng. Sci. V32 (7), 467-474 (1992).
- G. Hu, Y. Sun, M. Lambla. Polym. Eng. Sci. V36(15), 676-684 (1996).
- T. Kong, Y. Kim, G. Kim, W. Cho, C. Ha. Polym. Eng. Sci., v37(3), 603-614 (1997).
- N. G. Gaylor, P. Elayaperumal. J. Polym. Sci. Polym. Letters, Ed., v21, 781-784 (1983).
- N. C. Liu, W. E. Baker. Adv. Polym. Tech., v11(4), 249-262 (1992).
- M. Xanthos. Polym. Eng. Sci., v28 (21), 1392-1400 (1988).
- M. Xanthos. Reactive Extrusion. Ed. Carl Henser, Munich Alemania, Cap. 3 (1992).
- Sanchez, A. Estudio de la mezcla del sistema PET/SBRg-MAH, Fac. Química, UNAM (2000).

GLOSARIO

ABS: Polímero producido por copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

Análisis térmico diferencial (DTA): Método analítico instrumental térmico en el que se compara la velocidad de absorción de calor de un polímero con la de un patrón como el vidrio o el aluminio.

Análisis termogravimétrico (TGA): Medida de la pérdida de peso de un polímero cuando es calentado.

ASTM: Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC): Método analítico instrumental térmico en el que se mide la diferencia entre el calor absorbido por una muestra de un polímero y un patrón mediante la electricidad consumida a medida que se aumenta.

Copolímero injertado: Copolímero ramificado en el que la cadena principal y las ramificaciones están constituidas por monómeros distintos.

Elastómero: Caucho.

Enlace covalente. Enlaces químicos formados por electrones compartidos de átomos unidos, como por ejemplo los átomos de carbono en el grafito o los diamantes.

Espectroscopia de infrarrojo: Técnica utilizada para la caracterización de polímeros basada en sus espectros de rotación- vibración y de vibración molecular.

Fisión nuclear. Proceso en el que un núcleo pesado (número de masa >200) se divide para formar núcleos más pequeños, de masa intermedia, y uno o más neutrones.

Fotón. Una partícula de luz.

Funcionalidad: El número de grupos reactivos en una molécula.

Fusión nuclear. Combinación de núcleos pequeños para formar núcleos mayores.

Grupo funcional. Parte de una molécula caracterizada por un conjunto de átomos, en gran medida responsable del comportamiento químico de la molécula de origen.

Hilera de extrusión. Pequeños agujeros a través de los cuales se extruye un polímero fundido para formar filamentos.

Margen elástico: Zona de la curva de esfuerzos- deformaciones por debajo del punto de fluencia.

Modulo de elasticidad: La relación de esfuerzo- deformación, o fuerza- alargamiento con la que se mide la rigidez de un polímero

Modulo de elasticidad: La relación de esfuerzo- deformación, o fuerza- alargamiento con la que se mide la rigidez de un polímero

Plástico termoestable. Polímero ramificado que se obtiene mediante la generación de enlaces cruzados entre moléculas de polímero.

Plastificante: Aditivo que reduce las fuerzas intermoleculares en los polímeros.

Poliétileno de alta densidad (HDPE): Anteriormente llamado polietileno de baja presión, es un polímero lineal que se obtiene por polimerización de etileno en presencia de los catalizadores de Ziegler- Natta o de Phillips.

Poliétileno de baja densidad (LDPE): Anteriormente llamado polietileno de alta presión, es un polímero ramificado que se obtiene por polimerización de etileno iniciada por radicales libres a alta presión.

Polímero lineal. Polímero que como el HDPE consta de una cadena lineal sin ramificaciones.

Polímero ramificado: Polímero con prolongaciones de cadena unidas a la cadena principal del polímero como por ejemplo en el LDPE.

Polímero. Macromolécula o molécula gigante constituida por una multitud de unidades de repetición, como ejemplo el polietileno, en el cual están unidas por fuerzas covalentes por lo menos mil unidades de etileno.

Punto de fluencia: Punto de la curva de esfuerzos- deformación bajo el cual se produce una recuperación reversible.

Punto de fusión(Tm): Transición de primer orden en el que las fases sólidas y líquidas se encuentran en equilibrio.

Radicales: Grupos unidos a la cadena principal o esqueleto de un polímero, por ejemplo los grupos metilo en el polipropileno.

Temperatura de transición vítrea (Tg): Temperatura característica a la que los polímeros vítreos amorfos se vuelven flexibles o como el caucho debido a la agitación segmental.

Termoplástico. Polímero lineal que puede ablandarse por calentamiento y endurecimiento por enfriamiento en un proceso físico irreversible.

Viscosidad. Resistencia al flujo aplicada a una solución o aun sólido fundido.