



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

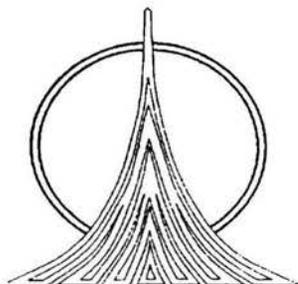
ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS MEZCLAS POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO)/POLI(ETILENO) DE ALTA DENSIDAD COMPATIBILIZADAS CON
DOS AGENTES DISTINTOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
R I C A R D O C O R T É S S E R R A N O

DIRECTOR DE TESIS: Dr. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA.

MEXICO, D.F.

2004





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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
*ZARAGOZA***

CARRERA: INGENIERIA QUÍMICA

ASUNTO: JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: I.Q. MIGUEL JOSE FLORES GALAZ.
SECRETARIO: DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
VOCAL: M. en C. GLORIA PERALTA OTAÑEZ.
SUPLENTE: I.Q.I. ROSARIO TAPIA AGUILAR.
SUPLENTE: I.Q. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO

Con respecto a la Tesis Profesional presentada por el alumno(a):

CORTÉS SERRANO RICARDO

Denominado:

"ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS MEZCLAS POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)/

POLI(ETILENO) DE ALTA DENSIDAD COMPATIBILIZADAS CON DOS AGENTES DISTINTOS"

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D. F., 26 de Marzo de 2004

DEDICATORIAS

- A MIS PADRES: ANTONIO Y SOFIA, POR DARMER SU APOYO Y CARIÑO , POR ENSEÑARME A SER UNA MEJOR PERSONA Y PROFESIONISTA.
- A MIS HERMANAS : PATY, FLOR Y LAURA POR SER MI PRINCIPAL MOTIVO A SER EL MEJOR.
- A MIS ABUELOS: ANTONIO, BASILIA (q.e.p.d.), REFUGIO Y SOFÍA POR SUS ENSEÑANZAS Y APOYO DURANTE MI NIÑEZ Y TODA MI VIDA.
- A CYNTHIA POR SU CARIÑO Y COMPRESIÓN EN LA PARTE MAS FELIZ DE MI VIDA.
- A MIS AMIGOS : FIDELIO, DIONISIO, MIGUEL A., JUAN CARLOS, FABRICIO Y ERNESTO POR HACERME LA VIDA UNIVERSITARIA COMPLETA.
- Y A TODOS LOS QUE ME OFRECIERON UN BUEN O MAL CONSEJO, PORQUE HE APRENDIDO DE TODOS ELLOS .

AGRADECIMIENTOS.

- A LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA" POR DARME LA OPORTUNIDAD DE SER UN BUEN PROFESIONISTA.
- A LA FACULTAD DE QUÍMICA Y EN ESPECIAL AL SUBPROGRAMA 127 POR EL APOYO ECONÓMICO QUE RECIBÍ DURANTE ESTE TRABAJO.
- AL DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA POR SU ASESORIA Y PACIENCIA EN LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.
- A : I.Q. MIGUEL JOSÉ FLORES GALAZ, M. en C. GLORIA PERALTA OTAÑEZ, I. Q. I. ROSARIO TAPIA AGUILAR E I.Q. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO POR LAS VALIOSAS APORTACIONES EN ESTA TESIS COMO JURADO.
- A LA M. EN C. GUILLERMINA GONZÁLEZ MANCERA. POR SU APOYO EN EL ESTUDIO DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.
- A LA M EN C MINERVA TÉLLEZ POR SUS CONSEJOS PARA ESTE TRABAJO.

CONTENIDO.

1	ANTECEDENTES.	
1.1	Introducción	6
1.2	Objetivos	7
1.3	Hipótesis de trabajo	8
1.4	Metodología de la investigación	9
2	GENERALIDADES Y ASPECTOS TEÓRICOS.	11
2.1	Estudios previos	11
2.2	Propiedades generales del PET.	15
2.3	Propiedades generales del HDPE.	17
2.4	Agentes compatibilizantes	19
2.5	Las mezclas poliméricas	20
2.6	Métodos de mezclado	21
2.7	Interacción entre polímeros y solventes.	22
2.8	Criterio de miscibilidad termodinámica.	23
2.9	Volumen en exceso.	24
2.10	Reglas de mezclado.	24
2.11	Modelo de Flory—Huggins	25
2.12	Sistemas polímero - polímero.	28
2.13	Mezcla de un polímero cristalino y uno amorfo, modelo de Nishi—Wang	32
2.14	Parámetro de interacción.	33
	2.14.1 Por parámetro de solubilidad.	33
	2.14.2 Parámetro de interacción en el modelo de Flory—Huggins	35
2.15	Dependencia teórica de la composición en las mezclas poliméricas	36

3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1	Obtención de las mezclas compatibilizadas PET/HDPE	39
3.1.1	Preparación de las mezclas por disolución	39
3.1.2	Preparación de las mezclas por fusión	41
3.2	Caracterización de las mezclas.	42
3.2.1	Puntos de fusión	42
3.2.2	Microscopia electrónica de Barrido (MEB)	42
3.2.3	Determinación de densidad.	42
3.3	Obtención de los diagramas de fase HDPE/1,1,2,2 tetracloroetano y PET/ 1,1,2,2 tetracloroetano	46
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
5	LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	87
6	BIBLIOGRAFIA	88

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo y estudio de las mezclas binarias poliméricas representa un sector creciente en la ingeniería de polímeros, debido a la facilidad con la cual las propiedades (en la mayoría de las ocasiones) pueden ser modificadas para lograr las características deseadas, se estima que menos del 2% de los polímeros nuevos, sintetizados cada año en los diferentes laboratorios alrededor del mundo llegan a producción comercial.

La ingeniería de los plásticos constituye una parte importante en la producción de mezclas y aleaciones de resinas, y la tarea más difícil es desarrollar materiales que logren un sistema homogéneo de mejores propiedades.

Uno de los métodos para alcanzar la compatibilidad entre estas fases de una mezcla es la adición de grupos reactivos sobre la cadena principal del polímero en forma de injerto, de tal forma que estos grupos puedan actuar como agentes de interacción, ó la adición de agentes químicos como copolímeros que contengan a los grupos reactivos.

Por otra parte una mezcla mecánica se obtiene por medio de mezclado de los polímeros fundidos en una extrusora o en cualquier equipo capaz de realizar un mezclado intenso; la temperatura de proceso debe de exceder las T_g 's de los polímeros amorfos o las T_f 's para los semicristalinos. Casi todas las mezclas comerciales disponibles se obtienen por métodos mecánicos.

En este trabajo se obtuvo una serie de mezclas de diferente concentración, entre el poli(tereftalato) de etileno (PET) y el poli(etileno) de alta densidad (HDPE), tratando de cubrir todo el rango de concentraciones determinando para cada una de sus propiedades térmicas utilizando el método de termicroscopía (aparato de Fisher Jones)

Dentro de los estudios realizados anteriormente no se han registrado datos sobre el parámetro de interacción PET/HDPE, en este trabajo se realizarán cálculos por medio de la ecuación de Nishi-Wang para obtener este parámetro a partir de datos experimentales.

1.2 OBJETIVOS

- Obtener mezclas poli(tereftalato de etileno)/poli(etileno) de alta densidad compatibilizadas con dos agentes distintos[SEBS (estireno-(etileno-butileno)-estireno) Y Poli(etileno-co-ac.acrílico)]. Por el método de disolución y también por el método de mezclado por fusión.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de las mezclas PET/HDPE , como son la temperatura de fusión de la mezcla, parámetro de interacción (polímero-polímero), en presencia de un agente compatibilizante (tercer polímero)
- Determinar mediante un cálculo el parámetro de interacción (polímero-polímero) con el uso de la ecuación de Nishi- Wang, a partir de datos experimentales.
- Obtener experimentalmente los datos necesarios para construir el diagrama de fases del sistema PET/HDPE en presencia de un agente compatibilizante (tercer polímero).
- Obtener experimentalmente los datos necesarios para construir el diagrama de fases de los sistemas PET /1,1,2,2 Tetracloroetano y HDPE/1,1,2,2 Tetracloroetano.

1.3 HIPOTESIS DE TRABAJO.

Es posible obtener buenas mezclas de PET/HDPE si se usan agentes compatibilizantes como los copolímeros de estireno-(etileno-butileno)-estireno SEBS, (KRATON FG 1901X); y el poli-(etileno-co-ácido acrílico), (PRIMACOR 4608). Y así obtener la fracción de volumen crítica y la temperatura crítica necesarias para construir su diagrama de fases y establecer la estabilidad de las mismas.

1.4 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN:

En el desarrollo de esta tesis, en lo referente a la metodología de investigación se llevo conforme al siguiente procedimiento:

* Preparación de mezclas PET/HDPE por medio de mezclado por disolución y por fusión, para obtener las mejores condiciones de proceso, considerando las variables a manejar tales como: concentraciones de PET/HDPE manteniendo constante la cantidad de agente compatibilizante, para todo el intervalo de concentraciones, enfatizando el estudio en aquellas mezclas donde se tiene mayor concentración de PET sobre el HDPE (80%).

*A partir de los resultados obtenidos del estudio morfológico, termodinámico y térmico realizar la interpretación de la compatibilidad lograda.

*Realización del estudio termodinámico de las temperaturas de fusión de las mezclas, estas últimas fueron obtenidas a partir de la técnica del análisis térmico

*Construcción del diagrama de fases del polímero – disolvente. Para esto fue necesario obtener los datos de la fracción volumen (ϕ_i) y temperatura critica trabajando con disoluciones de concentración variable utilizando el método de disolución – precipitación. Los puntos de turbidez se determinaron por un método crioscópico.

CAPITULO 2

2. GENERALIDADES.

2.1 ESTUDIOS PREVIOS.

El PET fue introducido como material para fibras sintéticas (Trevira, Italia) en 1953. Actualmente el PET ha encontrado nuevas aplicaciones, entre las más convencionales podemos encontrar los usos en la industria textil, las fibras PET pueden imitar al algodón, lana o seda, y en su caso combinarlo con alguna de estas fibras. El uso del PET en la industria del envasado de bebidas es casi universal.

Durante la última década, numerosos estudios se han llevado a cabo para investigar las posibilidades de reciclar PET (principalmente las botellas) para la producción de resinas PET que podrían usarse para hacer partes estructurales de vehículos ⁽²⁾ recipientes de comida ⁽³⁾, botellas ⁽⁴⁾, en la actualidad las naciones industriales están legislando e instrumentando programas especiales para promover que se recicle las botellas ⁽⁵⁾.

Entre las investigaciones realizadas sobre mezclas compatibilizadas están las de **Nikos K. Kalfoglou** ⁽⁶⁾, que comprobó la eficiencia de cuatro diferentes agentes compatibilizante para las mezclas PET/HDPE, Los agentes compatibilizadores estudiados fueron: el copolímeros de etilenglicidil metacrilato (**E-GMA**), el terpolímero etileno-etil-acrilato-glicidil-metacrilato (**E-EA-GMA**), el estireno-(etil-butadieno) estireno injertado con anhídrido maleíco (**SEBS-g-MA**) y el anhídrido maleíco modificado con un copolímero de etilen-metacrilato (**E-MeA-g-MA**). Las técnicas de caracterización aplicadas fueron: el análisis mecánico, pruebas de tensión e impacto, las ópticas se realizaron con un microscopio electrónico y análisis térmicos por DSC.

Los resultados sobre la base de la evidencia morfológica y las pruebas de tensión fueron los siguientes y se enlistan en secuencia decreciente:



Estos resultados se pueden explicar sobre la base de las diferentes reactividades de los grupos funcionales GMA y MA que contienen estos agentes compatibilizantes.

En 1993 **Theresa L. Carté and Abdelsamie Moet** ⁽⁷⁾, estudiaron las mezclas PET / polietileno describiendo una estrategia de compatibilización para estas mezclas obteniendo una alta tenacidad. En este trabajo reportan una elongación a la fractura del 600% que supera a los dos componentes (90% para el PET y 300% para el PE).

Trabajaron las siguientes combinaciones de porcentaje en peso:

100% PET, 75PET/25PE, 50PET/ 50PE , 25PET/75PE , 100%PE.

Los agentes compatibilizantes usados fueron el SEBS-g-MA (el estireno-(etil-butadieno) estireno injertado con anhídrido maleíco) y el PE-g-MA (es un polietileno de alta densidad funcionalizado con 1% de anhídrido maleíco.)

Se utilizaron tres tipos de SEBS-g-MA (G-1650, G-1652, FG-1901X todos de la marca KRATON) los dos primeros difieren en cuanto a la viscosidad, el G-1650 tiene una viscosidad de 8000 cP a 77° F, y el G-1652 tiene una viscosidad de 1350cP a 77°F y el tercer agente difiere entre los primeros en cuanto a que esta funcionalizado con el 2% de anhídrido maleíco.

En los estudios realizados se observa que la variación en la proporción del agente compatibilizante les ofrece diferentes resultados. Los compatibilizadores se usaron en concentraciones de 5, 10 y 20 partes por cien (ppH).

El porcentaje 50PET/50PE/20pph de SEBS-g-MA resulto con una elongación a la ruptura muy buena, y se le identificó a esta mezcla como altamente resistente.

Nikos K. Kalfoglou and Dimitrios S. Skafidas ⁽⁸⁾, en 1993 encontraron que la efectividad del ionómero polietileno-co-ácido metacrílico como compatibilizante para la mezcla PET/LLDPE es moderadamente bueno .

Las técnicas usadas para la caracterización de las mezclas fue la observación de las fases a través del microscopio electrónico, además se realizaron pruebas mecánicas, calorimetría diferencial de barrido y pruebas de tensión.

Se encontró que la proporción de PET/LLDPE influye en el grado de compatibilización (miscibilidad). Las mejores propiedades se encuentran al incrementar los niveles de PET en la mezcla.

El reporte incluye un intento para predecir las propiedades térmicas para la mezcla binaria usando datos apropiados para la teoría de mezcla y los resultados son moderadamente exitosos.

T.L. Dimitrova and F.P. La Mantia ⁽⁹⁾, en 1999 estudiaron una nueva clase de copoliésteres para la compatibilización de las mezclas PET/HDPE, usando 3 copoliésteres sintetizadas cuyos códigos son los siguientes: TVA, TIVA y TIVOH

La tabla 1.1 muestra como se preparan los siguientes agentes compatibilizantes.

Código	Reactivos				
	DMT(mol)	DMI(mol)	EG(mol)	copolímero de etileno(g)	Catalizador (%peso)
TVA	3.6	-	7.94	EVA (175)	Ti(OBu) ₄ 0.1
TIVA	1.8	1.8	7.94	EVA (175)	CaAc ₂ /Sb ₂ O ₃ 0.1/0.05
TIVOH	1.45	1.45	6.4	EVOH(141)	CaAc ₂ /Sb ₂ O ₃ 0.1/0.05

Tabla 1.1 preparación de los agentes compatibilizantes

DMT: Dimetil Tereftalato.

DMI: Dimetil Isoftalato.

EG : Etilen Glicol

Para formar el copoliéster llamado TVA se hacen reaccionar 3.6 moles de Dimetil Tereftalato, 7.94 moles de etilen glicol, 175 gr. de copolímero de etileno que en este caso es EVA y un catalizador. Así para cada uno de los copoliésteres utilizados.

L. Mascia y F. Bellahdeb ⁽¹⁰⁾, en 1994 prepararon los agentes compatibilizantes mezclando Surlyn 8660 (DuPont) (ionómero de sodio copolimerizado con ácido metacrílico) con fenoxi y agregando acrilato de sodio NaOEt(2%).

Las mezclas co-ionoméricas de Surlyn / Phenoxy ejercen una acción en la superficie de las mezclas de PET/HDPE reduciendo el tamaño de partícula en la fase dispersa.

El uso de copolímeros injertados y de las mezclas co- ionoméricas PET/HDPE causaron un incremento substancial en la viscosidad.

Las mezclas co-ionoméricas, producen grandes mejoras en la elongación a la ruptura y en la resistencia a la tensión en las mezclas PET /HDPE en un rango amplio de composiciones.

Los polímeros son sustancias compuestas de moléculas que se caracterizan por la repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupo de átomos enlazadas unas a otras en cantidades lo suficientemente grandes como para proporcionar propiedades que varían con la adición o la remoción de alguna de sus unidades repetitivas.

Los polímeros se han clasificado por sus propiedades mecánicas, ópticas, reactividad ó propiedades eléctricas por citar algunas, así como en los campos en los que son aplicados estos materiales. Se han subdividido en grupos de acuerdo a su importancia comercial y a las aplicaciones que se le dan en el mercado, ejemplo: versátiles, de ingeniería y de especialidad.

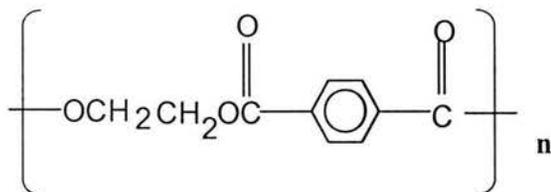
También se han clasificado sobre la base de su comportamiento en la transformación y según sus propiedades mecánicas y físicas.

Los polímeros **termoplásticos** se caracterizan por transformarse de sólido a líquido (viscoelásticos) y viceversa por la acción de calor, y se disuelven o por lo menos se hinchan al contacto con disolventes, en estado sólido se pueden deformarse permanentemente después de aplicar alguna fuerza. Dentro de los termoplásticos existe una subdivisión: los amorfos, que se caracterizan por sus moléculas en forma de filamento ramificadas que se encuentran en completo desorden, y los semicristalinos en los cuales el desorden es relativamente bajo y se observa un paralelismo dentro de los filamentos moleculares y sus ramificaciones más pequeñas.

Los polímeros **termofijos** se caracterizan por su rigidez y por mantenerse sólidos a temperaturas elevadas, por lo que no son moldeables como los termoplásticos, por lo general no pueden ser disueltos y raramente se hinchan, a temperatura ambiente son duros, frágiles y no son reciclables ⁽¹¹⁾.

2.2 PROPIEDADES GENERALES DEL PET.

La estructura del Poli(tereftalato) de etileno (PET) es:



Los grados industriales del 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.

Los que poseen mayor cristalinidad son para el grado ingeniería, para lámina y botella se utilizan grado amorfo.

Las bases inorgánicas fuertes y otras bases orgánicas, tales como la metilamina, penetran la estructura de PET a través de las regiones amorfas, causando la degradación de los enlaces éster, dando como resultado una pérdida de propiedades físicas.

El PET es insoluble en la mayoría de los solventes, excepto para algunos ácidos acéticos poli halogenados y fenoles.

TABLA DE DISOLVENTES Y NO DISOLVENTES PARA EL POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).

DISOLVENTES	NO DISOLVENTES
o-clorofenol	hexano
fenol/tetracloroetano (1:1)	gasolina
fenol/clorobenceno (1:1)	benceno
fenol/dicloroetano (2:3)	ciclohexano
fenol	etanol

Tabla 2.1 Disolventes y no disolventes para el PET (35)

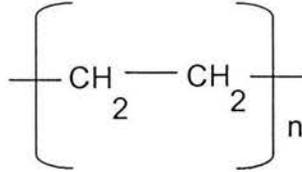
PROPIEDADES DEL PET

PROPIEDAD	VALOR
Viscosidad intrínseca (g/ml)	6-8
Grupos carboxil (mol/10 ⁶ g)	20-35
Contenido de oligómeros(wt%)	1.3-1.8
Densidad (g/ml)*	1.3874
Índice de refracción	1.576
Temperatura de transición vítrea (°C)	70
Punto de fusión(°C)	200-400
Coefficiente de expansión térmica (k ⁻¹)	20x10 ⁻⁶
Calor específico a 20°C (J/kg*K)	1300
Coef. de conductividad térmica(W/m*K)	0.13
Contracción (%)	0-2
Resistencia a la tensión (N/mm ²)	225
Elongación (%)	120
Tensión @3% de elongación (N/mm ²)	86
Tensión @5% de elongación (N/mm ²)	100
Módulo de tensión (N/mm ²)	4900
Coefficiente de fricción	0.45

Tabla 2.2 Propiedades de Poli(tereftalato de etileno) obtenidas de la ref. 12
 *Determinada con columna de gradiente de densidad a 20°C.

2.3 PROPIEDADES GENERALES DEL HDPE.

La estructura del poli(etileno) de alta densidad es:



El polietileno pertenece al grupo de las poli(olefinas). Las poli(olefinas) provienen de hidrocarburos simples, compuestos por átomos de carbono e hidrógeno y con dobles enlaces C=C. El poli(etileno) con cadenas muy 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.

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, de 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 todos éstos.

TABLA DE DISOLVENTES Y NO DISOLVENTES PARA EL POLI(ETILENO) DE ALTA DENSIDAD..

DISOLVENTES	NO DISOLVENTES
Xileno	Trietilenglicol
p-xileno	Etilen glicol monoetil eter
tetracloroetano	2- butoxyetanol

Tabla 2.3 Disolventes y no disolventes para el HDPE (35)

PROPIEDADES DEL HDPE

PROPIEDAD	VALOR
FÍSICAS	
Densidad (g/ml)*	0.9538
Índice de refracción η_D^{25}	1.54
TÉRMICAS	
Punto de fusión (°C)	128-135
Temperatura de transición vítrea(°C)	-120
Temperatura de fractura(°C)	-40 a -70
Temperatura de resistencia al calor(°C)	122
Conductividad térmica (W/(m*k))	0.46-0.52
Calor de combustión(kJ/g)	46
ELÉCTRICAS	
Constante dieléctrica	2.3-2.4
MECÁNICAS	
Punto de cedencia Mpa	28-40
Módulo de tensión Mpa	900-1200
Resistencia a la tensión MPa	25-45
Resistencia a la cizalla MPa	20-38
% de elongación, al punto de cedencia	5-8
Dureza, Bernell, Mpa	60-70

Tabla 2.4 Propiedades del Poli(etileno) de Alta Densidad obtenidos de la ref. 13.

*Determinada con columna de gradiente de densidad a 20°C.

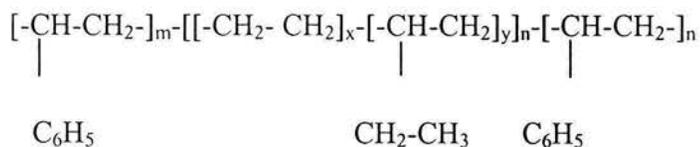
2.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES

En este trabajo se estableció el comportamiento de estos compatibilizante en las mezclas PET/HDPE.

1.- (SEBS) Kraton FG1901X.⁽¹⁴⁾

Copolímero tribloque lineal de estireno-(etileno-butileno)-estireno

Estructura:



Gravedad específica:	0.91
Tg.(°C):	213
Mw. (g/mol):	bloque EB 54,000 bloque S 10,000*(2)
Elongación % (ASTM 412):	560
Fuerza de Tensión: (Mpa):	26

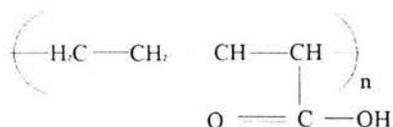
Tabla 2.5 Propiedades del Kraton FG 1901 X

SEBS%	Modulo(MPa)	Elongación (%)
0	1300	3
5	1200	40
10	920	130
20	650	-----

Tabla 2.6 Efectos que provoca el SEBS a varios porcentajes en las mezclas PET/HDPE (50/50)⁽¹⁴⁾:

2.-(EEA) Primacor 4608 ⁽³⁴⁾

Copolímero de etileno y ácido acrílico.



Propiedades Físicas	Método	Valor
Propiedades de la resina		
Indice de Fluencia (g/10min)	ASTM D 1238 (E)	7.7
Densidad (g/cc)	ASTM D 792	0.934
Punto de fusión (DSC) (°C)	método dow	99
Resistencia a la tracción (Mpa)	ASTM D 638	20
Limite elástico, (Mpa)	ASTM D 638	7.5
Elongación a la ruptura (%)	ASTM D 638	590
Temperatura de fundido, (°C)	método dow	288

2.5 MEZCLAS DE POLÍMEROS

Con el paso del tiempo muchos investigadores han buscado la forma de combinar dos o más polímeros para obtener un material con propiedades intermedias de los materiales base ,como lo son los limites elásticos ó la elongación a la ruptura.

Una mezcla polimérica es un sistema formado por la combinación física ó química de dos o más polímeros, donde al componente que se encuentra en mayor proporción se le denominará fase continua y al de menor proporción fase dispersa o discreta.

También se puede agregar asimismo un concepto microscópico: si se observa desde el punto de vista de la termodinámica estadística la miscibilidad implica homogeneidad en una escala similar a las de las fuerzas intermoleculares. Generalmente es difícil obtener una mezcla homogénea a nivel

molecular entre dos polímeros diferentes, inclusive algunas veces entre dos fracciones del mismo polímero con diferente peso molecular.

Por lo general la morfología de los polímeros inmiscibles tienen la forma de pequeñas esferas con capas separadas. El mejor método para mejorar la miscibilidad es manejar las cantidades de polímero a mezclar. Por ejemplo, si se realiza una mezcla inmiscible entre dos polímeros; polímero A y el polímero B, si se mezcla más polímero A que polímero B, este último se separa en pequeñas bolitas esféricas, tal como se observa en la figura 2.1

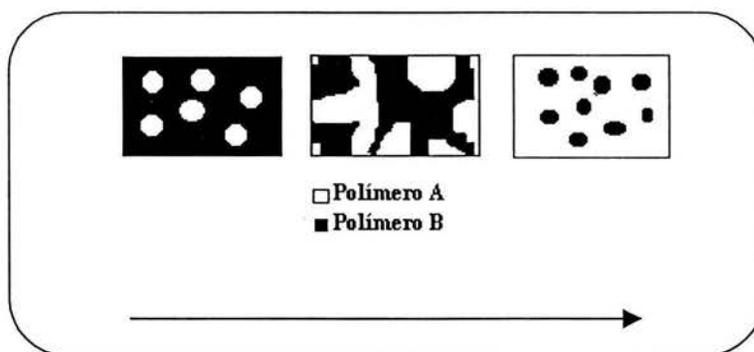


Fig. . 2.1 Cantidad relativa de polímero B en la mezcla inmiscible.

La dependencia de las propiedades de las mezclas y de las condiciones del procesamiento se debe, a factores dados por alguno de los componentes de la mezcla, por ejemplo en la mezcla PET/ABS, se reduce el peso molecular del PET como resultado de una degradación termomecánica y a una posible oxidación de ABS durante el procesamiento, y así al aumentar la temperatura de extrusión, baja el peso molecular del PET, baja la energía de impacto y la resistencia a la tensión en la mezcla (15).

2.6 MÉTODOS DE MEZCLADO.

Los métodos de mezclado tienen la finalidad de preparar un sistema de dos o más componentes para transformar las características originales de los polímeros y así obtener un sistema homogéneo, con la finalidad, por ejemplo, de reciclar estos materiales.

Mezclado por fusión. Este método es el más recurrente para el mezclado de materiales plásticos, este proceso evita el uso de otras sustancias como lo son los disolventes, con los cuales puede producir una contaminación de los componentes de la mezcla.

La desventaja que se tiene en estos procesos es que debido a la cantidad de calor suministrada para mantener viscosidades bajas puede ocurrir una degradación de uno o más polímeros de la mezcla.

Industrialmente se pueden realizar las mezclas de dos formas: el método intensivo donde se utilizan mezcladores internos del tipo Banbury y los continuos, donde se encuentran los extrusores de husillo (que pueden ser sencillos o dobles) y los mezcladores de rodillo.⁽¹⁶⁾

Mezclado en disolución. En este método de mezclado los polímeros se disuelven en uno o más disolventes los cuales eliminan las necesidades de temperatura y esfuerzo cortante que se requieren para realizar un buen mezclado, aquí se evita la degradación térmica de cualquiera de los componentes de la mezcla.

Frecuentemente las características o solubilidad para la mezcla no son encontradas en un disolvente común para los componentes, en este caso se puede usar una mezcla de disolventes.

2.7 INTERACCIONES ENTRE POLÍMEROS Y DISOLVENTES.⁽¹⁷⁾

La interacción entre macromoléculas y varios disolventes, puede describirse como la destrucción de las fuerzas cohesivas intermoleculares resultando en un reacomodo estructural.

Un disolvente ideal es caracterizado por la habilidad para disolver una cantidad de polímero en un intervalo de temperatura, limitado por la temperatura de cristalización.

Un mal disolvente se caracteriza por su incapacidad para disolver cualquier cantidad de polímero a cualquier temperatura debajo de la presión atmosférica.

El **cambio de volumen de la mezcla** puede observarse cuando el disolvente y el soluto polimérico son mezclados. El volumen medido (V) difiere de los volúmenes combinados (V_0) de los dos componentes antes de mezclarse.

El **coeficiente en exceso de expansión termal** (α). Es determinado por diferenciación de la expresión analítica (2.1), observado por el cambio de volumen (V) como función de la temperatura (T):

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p = \text{constante}$$

2.1

El **Volumen libre** (V_F) en disolución a una temperatura (T) es definido como el volumen generado por el movimiento térmico de moléculas y es definido como:

$$V_F = V_T - V_0 \quad 2.2$$

donde:

V_T = es el volumen total de la solución a temperatura T (°K).

V_0 = es el volumen molar teórico del más denso del solvente a 0°C.

La **Fracción volumen libre** (v_F) es definido como la proporción del volumen libre (V_F) entre el volumen total (V_T):

$$v_F = V_F / V_T = (V_T - V_0) / V_T \quad 2.3$$

2.8 CRITERIO DE MISCIBILIDAD TERMODINÁMICA.

De acuerdo con la 2ª Ley de la Termodinámica para el proceso de mezclas dos polímeros:

$$G = H - TS \quad 2.4$$

y

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad 2.5$$

Cuando $\Delta G_m < 0$ la transformación o evento puede ocurrir espontáneamente o naturalmente.

Cuando $\Delta G_m = 0$ el sistema está en equilibrio con respecto a la transformación.

Cuando $\Delta G_m > 0$ la dirección natural hacia el equilibrio es opuesta a la que suponemos.

Para el caso de las mezclas es la inmiscibilidad.

2.9 VOLUMEN EN EXCESO.

El volumen en exceso se puede calcular, como una función de la energía libre en exceso ΔG_e de la mezcla y de la presión:

$$V_e = \left(\frac{\partial(\Delta G_e)}{\partial P} \right)_{T, \Phi_i} \quad 2.6$$

2.10 REGLAS DE MEZCLADO.

El volumen de la mezcla puede expresarse como:

$$V^M = \sum_i w_i * V_i + \Delta V^M \quad 2.7$$

Donde w_i es la fracción peso de componente i y V_i su volumen específico.

Como una primera aproximación para el incremento de volumen de mezcla, ΔV^M , Paul y Barlow¹⁹.

Proponen.

$$\Delta V^M = V^e \prod_i w_i \quad 2.8$$

Para una mezcla binaria en donde los volúmenes se manejan en cm^3/g , se establece la expresión siguiente para el volumen de mezcla de un polímero A con otro B.

$$V^M = w_A V_A + w_B V_B + w_A w_B V^e \quad 2.9$$

Cuando $\Delta G^M > 0$, tendrá una desviación positiva del volumen de mezcla respecto al volumen ideal V^I expresado en la ecuación 2.7 como la suma de propiedades parciales, y cuando $\Delta G^M < 0$, una desviación negativa. Pero el hinchamiento o contracción de la mezcla no son necesariamente criterios de estabilidad.

El modelo de UNIFAC establece la siguiente regla de mezclado para el volumen :

$$V^M = \frac{w_A V_A + w_B V_B}{k(R_A w_A + R_B w_B)} \quad 2.10$$

En donde k es una constante adimensional que depende de las interacciones entre ambas moléculas. R_A y R_B son contribuciones de grupo para las unidades de celda de cada molécula.

2.11 MODELO DE FLORY-HUGGINS.

Flory J.P. y Huggins M.L: (21, 22 ,23), investigaron en 1941 los sistemas polímero - disolvente mediante un modelo de red un la cual se calcula un número de maneras de "arreglar" el conjunto de macromoléculas flexibles..

El problema consiste en calcular las configuraciones posibles de todas las macromoléculas, suponiendo que los distintos arreglos poseen la misma energía y que cada unidad repetitiva ocupa una celda de la red.

El cambio de energía libre de un sistema causado por la adición de una mol de componente "y" a un sistema infinito es llamada la energía parcial molar de Gibbs o potencial químico.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \equiv \bar{G}_i = \mu_i \quad 2.11$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad 2.12$$

Donde μ_i es el potencial químico y μ_i^0 es el potencial químico de la sustancia pura.

$$\mu_u^c - \mu_u^0 = \mu_u - \mu_u^0 \quad 2.13$$

$$\mu_u^c - \mu_u^0 = -\Delta G_m = -(\Delta H_u - T\Delta S_u) \quad 2.14$$

Donde:

ΔH_u = cambio de calor de la unidad repetitiva del polímero.

ΔS_u = cambio de entropía de la unidad repetitiva del polímero.

Considerando que :

$T_m^0 = \Delta H_u / \Delta S_u$ es constante porque en el equilibrio no hay un cambio neto de energía y sustituyendo en la ecuación (2.14):

$$-\Delta G_m = \mu_u^c - \mu_u^0 = -\Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_m^0}\right) \quad 2.15$$

Aquí Flory obtiene una expresión para $\mu_u - \mu_u^0$, que representa la disminución del potencial químico de la unidad en la fase líquida, debido a la presencia de un diluyente:

$$\mu_u - \mu_u^0 \cong -RT \left(\frac{V_u}{V_1}\right) \left[(1 - \Phi_2) - X_{12} (1 - \Phi_2)^2 \right] \quad 2.16$$

V_1 = es el volumen molar del disolvente (cm^3/mol)

V_u = es el volumen molar de la unidad estructural del polímero (cm^3/mol) y ϕ_2 es la fracción volumen de la unidad estructural del polímero.

Sustituyendo las ecuaciones 2.14 y 2.15 en 2.16 y reemplazando la temperatura de fusión en equilibrio por la de la mezcla (T por T_m), se obtiene la ecuación general de disminución del punto de fusión para la mezcla:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u}\right) * \left(\frac{V_u}{V_1}\right) * (\Phi_1 - X_{12}\Phi_2) \quad 2.17$$

En el modelo de Flory-Huggins la ΔG_m se puede presentar también como:

$$\Delta G_m = k * T m (n_1 * \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + X_{12} n_1 \Phi_2) \quad 2.18$$

Considerando que:

$$\Phi_i = \frac{\eta_i * \chi_i}{\eta_0}$$

$$\eta_0 = \eta_1 * \chi_1 + \eta_2 * \chi_2$$

$$\chi_i = \frac{(\overline{Mn})_i}{(Mi)_j}$$

Entonces:

$$\Delta G_m = RTm * \left(\frac{\Phi_1}{\chi_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{\chi_2} \ln \Phi_2 + X_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad 2.19$$

Donde:

R= constante universal de los gases.

Φ_i = Fracción volumen de los polímeros en la mezcla.

η_i = Son el número de moles de los polímeros en la mezcla.

χ_i = Son grados de polimerización de los polímeros.

$(Mn)_i$ = Son los pesos moleculares número promedio.

$(Mi)_j$ = Son los pesos moleculares de la unidad repetitiva del polímero correspondiente.

Igualando las ecuaciones 2.15 y 2.18 y sustituyendo K (constante de Boltzman) por R (constante de los gases) se tiene:

$$-\Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_m^0} \right) = -[RT(\eta_1 \ln \Phi_1 + \eta_2 \ln \Phi_2 + X_{12} \eta_1 \Phi_2)] \quad 2.20$$

Arreglando esta expresión para obtener la ecuación en forma lineal:

$$\frac{\Phi_2}{T_m} \left(-\frac{T_m^0}{\Delta H_u} + \frac{T_m}{\Delta H_u} - \frac{\chi_1}{R\Phi_1 \ln \Phi_1} - \frac{\chi_2}{R\Phi_2 \ln \Phi_2} \right) = \frac{1}{X_{12}} * \frac{1}{R\Phi_1 T_m} \quad 2.21$$

Los subíndices 1 y 2 corresponden a los polímeros en estudio.

ΔH_u = Es la entalpía de fusión de la unidad cristalina del PET (J/mol).

T_m = Es la temperatura de fusión en equilibrio de la mezcla(°K).

T_m^0 = Es la temperatura de fusión del PET (K)

Como se puede notar, con esta ecuación se puede calcular el parámetro de interacción de Flory χ_{12} , con el inverso de la pendiente de una gráfica en la cual las ordenadas corresponden al término izquierdo de la igualdad y las abscisas al término $\frac{1}{RTm\phi_1}$.

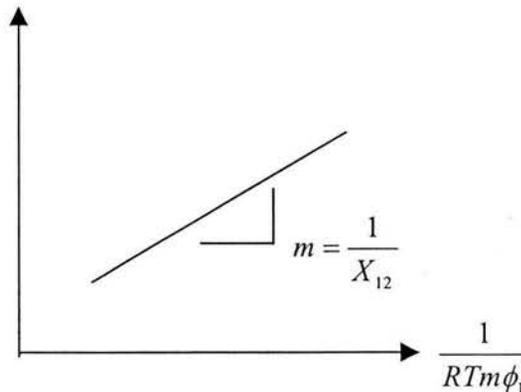


Fig. 2.2 Gráfica representativa para el cálculo del parámetro de interacción de Flory.

2.12 SISTEMAS POLÍMERO - POLÍMERO

En la preparación de mezclas de polímeros deben ser considerados los siguientes factores: Si son polímeros cristalinos o amorfos, si estas mezclas serán preparadas en el estado líquido y finalmente las condiciones en las cuales se realizará el mezclado.

Varias factores afectan la miscibilidad de los polímeros: el peso molecular, la distribución de pesos moleculares de los polímero, degradaciones, oxidaciones, reacciones de entrecruzamiento.

La cristalización en una mezcla polimérica líquida ocurre cuando ésta es enfriada por debajo del punto de fusión de equilibrio T_m^0 , esto es, la temperatura de cristalización siempre es menor o igual al temperatura de fusión $T_C \leq T_m^0$.

La diferencia $\Delta c = T_m^0 - T_C$ es una medida del subenfriamiento, el cual depende de la rapidez de enfriamiento y el mecanismo de nucleación.

Existen tres mecanismos de nucleación:

1. Nucleación homogénea espontánea, la cual rara vez ocurre en mezclas de polímeros.
2. Nucleación inducida por la orientación, ocasionada por la alineación de macromoléculas y su cristalización espontánea.
3. Nucleación heterogénea, la cual ocurre en una superficie en la frontera de la fase.

Scott y Tompa⁰ desarrollaron la teoría del cálculo de la entropía combinatoria de mezcla.

Número de celdas:

$$\eta = \chi_A \eta_A + \chi_B \eta_B \quad 2.22$$

χ_i = Grado de polimerización del polímero i,

η_i = Numero de moles del polímero i.

y la fracción volumen es:

$$\Phi_i = \frac{\chi_i * \eta_i}{\eta_0} \quad 2.23$$

De la ecuación de Flory-Huggins se tiene:

$$\Delta S_c = -R(\eta_A \text{Ln}\Phi_A + \eta_B \text{Ln}\Phi_B) \quad 2.24$$

De las ecuaciones (2.22) y (2.23) en (2.24) se tiene:

$$\Delta S_c = -R\eta_0 \left[\frac{\Phi_A}{\chi_A} \text{Ln}\Phi_A + \frac{\Phi_B}{\chi_A} \text{Ln}\Phi_B \right] \quad 2.25$$

Introduciendo V^M (volumen de mezcla) en cm^3/g y los volúmenes molares de las unidades de cadena asignadas a cada celda V_{ui} en cm^3/mol . La ecuación anterior queda:

$$\Delta S_c = -RV^M \left[\frac{\Phi_A}{\chi_A * V_{UA}} \text{Ln}\Phi_A + \frac{\Phi_B}{\chi_B * V_{UA}} \text{Ln}\Phi_B \right] \quad 2.26$$

En el modelo de red se asume que todas las celdas ocupan el mismo volumen por lo tanto la ecuación (2.26) se convierte en:

$$\Delta S_c = -R \left(\frac{V^M}{V_r} \right) \left(\frac{\Phi_A}{\chi_A} \text{Ln} \Phi_A + \frac{\Phi_B}{\chi_B} \text{Ln} \Phi_B \right) \quad 2.27$$

donde:

V_r = Volumen molar del segmento interactuante mas pequeño.

Barlow y Paul llevan la ecuación (2.26) a una expresión en términos de volúmenes específicos de los polímeros a partir de:

$$V_{ui} = V_i * M_{ui} \quad 2.28$$

y

$$\chi_i = \frac{M_i}{M_{ui}} \quad 2.29$$

donde:

V_i = Volumen del polímero i (cm^3/g).

M_{ui} = Es el peso molecular de la cadena o unidad del polímero i.

M_i = Es el peso molecular del polímero i.

La forma común para la entropía combinatoria es:

$$\Delta S_c = -R V^M \left[\frac{\Phi_A}{V_A * M_A} \text{Ln} \Phi_A + \frac{\Phi_B}{V_B * M_B} \text{Ln} \Phi_B \right] \quad 2.30$$

Para los polímeros de alto peso molecular la entropía resultara muy pequeña, lo que lleva a la formación de microfases.

En los sistemas polímero - polímero, las energías de los diversos contactos no tienen siempre el mismo valor, por tal motivo estos sistemas no son atermicos en la mayoría de los casos. Esto quiere decir que al variar el número de contactos según las configuraciones, éstas no tendrán todos la misma energía por lo tanto la probabilidad de su existencia en la disolución será diferente. Por esto Guggenheim⁽¹⁾, propuso que no solamente es necesario un termino entálpico en las ecuaciones termodinámicas si no que además se tiene que tomar en cuenta las modificaciones de las conformaciones en la entropía total de la mezcla.

Siendo B el cambio medio de entalpía libre para la formación de un contacto segmento polímero A—segmento de polímero B por volumen que ocupa dicho contacto en la mezcla. Como una primera aproximación, se expresa ΔG_{AB} de mezcla considerando el número de contactos en la mezcla : $\chi_A N_A \Phi_A$ y el volumen que ocupa el contacto es V_r .

$$\Delta G_{AB} = V_r * \chi_A * N_A * \Phi_B * B \quad 2.31$$

ó

$$\Delta G_{AB} = N_0 * V_r * \chi_A * \Phi_A * \Phi_B * B \quad 2.32$$

donde:

N_0 = número de segmentos totales en la mezcla.

Si la expresión (2.32) se presenta en función del volumen de mezcla V^M (cm^3/g) la expresión queda:

$$\Delta G_{AB} = V^M * \Phi_A * \Phi_B * B \quad 2.33$$

La entropía libre total de la mezcla es:

$$\Delta G^M = -T * \Delta S_c + V^M * \Phi_A * \Phi_B * B \quad 2.34$$

ΔS_c = Entropía combinatoria calculada despreciando la influencia de las interacciones.

Quedando la energía libre de Gibbs del sistema expresada como:

$$\Delta G^M = \Delta H_{nc} - T(\Delta S_c + \Delta S_e) \quad 2.35$$

también expresada así:

$$\Delta G^M = \Delta G^{\text{nocomb}} + \Delta G^{\text{comb}} \quad 2.36$$

El cambio de energía no combinatoria es manejado usualmente como cambio de entalpía de mezclado,

$$\Delta H^M = \Delta H_{\text{nocomb}} - T\Delta S_e \quad 2.37$$

que en función del cambio de entalpía para un contacto B , toma la forma :

$$\Delta H^M = V^M * \Phi_A * \Phi_B * B \quad 2.38$$

2.13 MEZCLA DE UN POLÍMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO, MODELO DE NISHI-WANG.

El sistema que se estudia es la mezcla de PET/HDPE donde el HDPE es un polímero cristalino y el PET es un polímero semi-amorfo.

La ecuación de Nishi - Wang describe el comportamiento de la caída en la temperatura de fusión para la mezcla de dos polímeros (cristalino/amorfo).

$$\frac{1}{\Phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_1}^0} \right) = - \left(\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \right) \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right) \quad 2.39$$

Se observa que esta ecuación tiene forma parecida a la ecuación de la recta excepto por la ordenada al origen: $Y = m x$

$$Y = \frac{1}{\Phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_1}^0} \right) \quad 2.40$$

La pendiente es:

$$m = - \left(\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \right) \quad 2.41$$

Para "X":

$$X = \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right) \quad 2.42$$

El parámetro de interacción esta dado por:

$$X_{12} = \frac{BV_{AU}}{RT} \quad 2.43$$

Otra forma de representación de la ecuación de Nishi - Wang se da tomando en cuenta la ordenada al origen quedando como se observa a continuación.

Arreglando la ecuación (2.39) queda:

$$\frac{1}{\Phi_1 T_m} = - \frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right) + \frac{1}{T_{m_1}^0 \Phi_1} \quad 2.44$$

en donde Y se representa por:

$$Y = \frac{1}{\Phi_1 T_m} \quad 2.45$$

y la pendiente es

$$m = -\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \quad 2.46$$

X quedando de la siguiente forma:

$$X = \left(\frac{\Phi_1}{Tm}\right) \quad 2.47$$

Y la ordenada al origen es:

$$b = \frac{1}{Tm^o \Phi_1} \quad 2.48$$

2.14 PARÁMETRO DE INTERACCIÓN

2.14.1 Por parámetro de solubilidad

La introducción del parámetro de solubilidad en el cálculo de la entalpía de mezcla de una disolución es tratada por Scott²³ al adoptar la expresión propuesta por Hildebrand para el estudio de disoluciones regulares:

$$\Delta H^M = (n_1 * V_1 + n_2 * V_2) \Phi_1 \Phi_2 \left[\left(\frac{\Delta U_1}{V_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{\Delta U_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad 2.49$$

en donde

ni es el número de moles,

Φi es la fracción volumen.

Vi es el volumen molar y,

ΔUi la energía molar de vaporización del componente i.

En esta ecuación el término $\Delta U_i / V_i$ es la densidad de energía cohesiva (CED) que representa la energía para vaporizar un centímetro cúbico el componente i en estado líquido. Por lo tanto:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad 2.50$$

donde δ_i es el parámetro de solubilidad.

Para una mezcla de polímeros, la ecuación 2.49 se transforma en la siguiente de acuerdo a los parámetros de solubilidad de cada polímero.

$$\Delta H^M = V^M \Phi_A \Phi_B (\delta_A - \delta_B)^2 \quad 2.51$$

Los parámetros de solubilidad se ha utilizado ampliamente para la predicción de propiedades en las disoluciones de polímeros, por lo que se cuentan ya con tablas reportadas para la solubilidad de copolímeros, homopolímeros y disolventes orgánicos.

La principal dificultad para usar estos parámetros de solubilidad en las mezclas de polímeros es que solamente son entre relaciones polímero - disolvente.

P.A. Small²⁴ desarrollo una correlación con la cual se puede obtener el parámetro de solubilidad de un polímero con base en su estructura:

$$\delta = \frac{1}{\rho} \frac{\sum F_j}{M_k} \quad 2.52$$

donde:

ρ es la densidad del polímero en g/cm^3 .

F_j es la atracción molar de los grupos que componen la cadena siendo una propiedad aditiva en $\frac{\text{cal}^{1/2} \text{mol}}{\text{cm}^{3/2}}$

M_k es el peso molecular de la unidad de cadena (g/mol).

Para los valores de F_j ya existen tablas pero, la principal limitante en el uso de la ecuación 1.6.28 es que estos valores dependen si los grupos son polares o no polares, o si se pueden formar puentes de hidrógeno.

Otro autor J. Biros²⁵ propuso que el parámetro de solubilidad es función de un coeficiente de expansión térmica y del coeficiente de compresibilidad del polímero:

$$\left(\frac{\partial \ln \delta}{\partial T}\right)_P = -\alpha \quad 2.53$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln \delta}{\partial P}\right)_T = \beta \quad 2.54$$

Con estas expresiones se puede calcular el parámetro de solubilidad de un polímero a cualquier temperatura y presión si se sabe el valor a condiciones estándar (25°C y 1 atm.).

Scott obtuvo por medio de una media aritmética de pesos moleculares promedio en peso de dos polímeros en una mezcla esto para saber si existe compatibilidad:

$$\Delta \delta = 3.3 \left(\frac{RT\rho}{2M_w} \right) \quad 2.55$$

Solo que esta correlación no permite saber en que composiciones existe compatibilidad.

2.14.2 Parámetro de interacción en el modelo de Flory-Huggins.

La dificultad para encontrar una función B o un modelo para poder predecirlo llevó a varios investigadores al uso de parámetros adimensionales que se pueden obtener de datos experimentales.

Siendo que χ_H y χ_S son los parámetros de interacción entálpico y entrópico respectivamente. Las siguientes ecuaciones tienen en cuenta estos términos:

$$\Delta S^M = \Delta S_c - V^M * \Phi_A * \Phi_B \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) = \Delta S_c - \frac{V^M}{V_r} * \Phi_A * \Phi_B * \chi_S \quad 2.56$$

y

$$\Delta H^M = V^M * \Phi_A * \Phi_B \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right) = \frac{V^M}{V_r} * \Phi_A * \Phi_B * \chi_H * R * T \quad 2.57$$

donde:

$$\chi_s = \frac{V_r}{R} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) \quad 2.58$$

$$\chi_H = \frac{V_r}{R * T} \left(B - \frac{\partial B}{\partial T} \right) \quad 2.59$$

Por lo tanto la energía libre de Gibbs de mezcla se puede escribir:

$$\Delta G^M = \frac{V^M}{V_r} * \Phi_A * \Phi_B * \chi_{AB} * R * T - T \Delta S_c \quad 2.60$$

donde:

$$\chi_{AB} = \chi_s + \chi_H \quad 2.61$$

2.15 DEPENDENCIA TEÓRICA DE LA Tg CON LA COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS.

Una relación simple con la cual se puede calcular la Tg teórica para una mezcla binaria es la siguiente:

$$Tg = W_1 Tg_1 + W_2 Tg_2 \quad 2.62$$

Si la Tg del polímero y del diluyente no son muy diferentes una expansión de la serie de Taylor truncada de los términos logarítmicas y un arreglo da la comúnmente usada regla inversa de las mezclas:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad 2.63$$

la cual es conocida como la ecuación de Fox cuando se aplica para Tg. La ecuación de Fox ha sido considerada como una relación empírica ; sin embargo, el procedimiento de derivación que se muestra puede ser visto como representación de un caso limitante de mas de una relación teórica general. Otra relación empírica comúnmente usada puede ser derivada de la ecuación:

$$\text{Ln}\left(\frac{Tg}{Tg_1}\right) = \frac{W_2 \Delta Cp_2 \text{Ln}\left(\frac{Tg_2}{Tg_1}\right)}{W_1 \Delta Cp_1 + W_2 \Delta Cp_2} \quad 2.64$$

es la regla logarítmica de mezclas dada como:

$$\text{Ln}Tg = W_1 \text{Ln}Tg_1 + W_2 \text{Ln}Tg_2 \quad 2.65$$

CAPITULO 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 OBTENCIÓN DE LAS MEZCLAS COMPATIBILIZADAS PET/HDPE:

Los métodos para obtener las mezclas fueron los siguientes:

****Método de mezclado por disolución**

****Método de mezclado por fusión.**

- El poli(tereftalato) de etileno se obtuvo de botellas de agua purificada, reduciendo su tamaño a hojuelas por medio de un molino de cuchillas.
- Antes de utilizar el PET en hojuelas se lavó con agua a una temperatura de 40°C para después secarse en una estufa a 45° C de temperatura durante 24 horas.
- El poli(etileno) de alta densidad se obtuvo de botellas sin pigmentar molidas, no se requirió tratamiento previo.
- La selección de los compatibilizantes se realizó de acuerdo a la investigación bibliográfica y se tomó en cuenta también la disponibilidad de los compatibilizantes, es decir que sean comerciales.

3.1.1 PREPARACION DE LAS MEZCLAS POR DISOLUCIÓN.

Para conocer y seleccionar que disolventes necesitamos utilizar, se realizaron pruebas, auxiliándonos con la bibliografía^(28, 29, 30), se procedió conforme a la siguiente tabla:

POLIMERO	DISOLVENTE	CONCENTRACIÓN	TEMPERATURA °C	TIEMPO (HORAS)	OSERVACIONES
PET	Dicloroetileno	5%	32.5	72	No disolvió
PET	1,1,2,2, Tetracloroetano	5%	32.5	72	Se hinchó
PET	Fenol(6)/ 1,1,2,2, Tetracloroetano(4)	5%	32.5	72	Se disolvió
HDPE	Dicloroetileno	5%	32.5	72	No disolvió
KRATON	1,1,2,2, Tetracloroetano	5%	32.5	72	Se hinchó
PRIMACOR	1,1,2,2, Tetracloroetano	5%	32.5	72	Se disolvió
HDPE	Dicloroetileno	10%	46	24	No disolvió
HDPE	1,1,2,2, Tetracloroetano	5%	46	24	Se disolvió
PET	1,1,2,2, Tetracloroetano	5%	46	24	Se hinchó
HDPE	1,1,2,2, Tetracloroetano	2%	115	3	Se disolvió
HDPE	1,1,2,2, Tetracloroetano	5%	115	3	Se disolvió

Tabla 3.1. Pruebas de disolución.

Cabe señalar que para el mezclado por disolución se utilizó como compatibilizante el Kraton FG 1901 X porque se encontró que es soluble en 1,1,2,2, tetracloroetano solvente en el cual se puede disolver el PET, y el agente Primacor 4608 se utilizó en el mezclado por fusión, ya que no es soluble en el 1,1,2,2 tetracloroetano.

Las películas de las mezclas de PET/HDPE se prepararon usando el método de disolución que se describe a continuación:

Se prepararon las disoluciones batch para el compatibilizante y el PET, como sigue:

Polímero (gr.)	Disolvente (mL.)	Concentración (%)
KRATON (2.5444)	1,1,2,2, Tetracloroetano (25)	10
PET (10.0601)	Fenol(6)/1,1,2,2 Tetracloroetano(6) (25)	10

Tabla 3.2. Preparación de las soluciones Batch.

Las películas de las mezclas se prepararon en el intervalo de composiciones que se muestra a continuación, tomando los volúmenes de las soluciones y pesando la cantidad aproximada de poli(etileno) de alta densidad en la balanza analítica.

No. mezcla	%PET	%HDPE	PET (Sol. ml.)	KRATON (Sol. ml.)	HDPE (gr.)	1,1,2,2 Tetracloroetano (ml.)
1	99.0396	0.9604	2.475	0.250	0.0024	3.0
2	97.7654	2.2346	2.450	0.250	0.0056	3.0
3	96.8064	3.1936	2.425	0.250	0.0080	3.0
4	94.9241	5.0759	2.375	0.250	0.0127	3.0
5	90.0721	9.9279	2.250	0.250	0.0248	3.0
6	79.7766	20.2234	2.000	0.250	0.0507	3.5
7	69.6102	30.3898	1.750	0.250	0.0764	4.5
8	59.4530	40.5470	1.500	0.250	0.1023	5.5
9	49.8405	50.1595	1.250	0.250	0.1258	5.5
10	39.7141	60.2859	1.000	0.250	0.1518	6.5
11	29.8924	70.1076	0.750	0.250	0.1759	6.5
12	19.2753	80.7247	0.500	0.250	0.2094	6.5
13	9.9960	90.0040	0.250	0.250	0.2251	6.5
14	1.9524	98.0476	0.050	0.250	0.2511	8

Tabla 3.3. Obtención de películas de mezclas.

A partir de las disoluciones de los polímeros y del compatibilizante, se prepararon las disoluciones a la concentración deseada para cada una de las mezclas, como se observa en la Tabla anterior.

Se tomó 1 ml. de la disolución, se extendió en una caja Petri, se dejó evaporar a temperatura ambiente el disolvente dentro de la campana de extracción de vapores durante 72 horas, Para retirar posibles trazas de disolvente se dejaron las películas durante 24 horas dentro de una estufa a una temperatura constante de 45°C.

3.1.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS POR FUSIÓN.

Este método consiste en mezclar los dos polímeros HDPE y PET junto con el compatibilizante (PRIMACOR 4608) en estado líquido o sea llevando estos polímeros a su temperatura de fusión. Este procedimiento se realizó por medio de una prensa marca Carver que cuenta con calefacción controlada.

El procedimiento se describe a continuación:

Se precalentó la prensa a 480 °F que es la temperatura de fusión de nuestro PET puro, se pesaron en una balanza analítica las siguientes cantidades de polímero y compatibilizante tratando de cubrir todo el intervalo de composiciones para la mezcla. Con los polímeros pesados en balanza analítica, se colocaron los "pellets" de los tres componentes sobre una lámina de aluminio cubierta con teflón, la cual se tapó con otra lamina del mismo material, para posteriormente llevarlas a la prensa previamente calentada, las temperaturas a las cuales se trabajó, fueron disminuyendo de acuerdo al aumento de la concentración de HDPE en la mezcla, esto se puede observar en la siguiente tabla:

No. de mezcla	PET (gr.)	HDPE (gr.)	Compatibilizante PRIMACOR 4608 (gr.)	Temperatura de trabajo de la prensa (°F)
1	0.5000	0	0	480
2	0.4867	0.0147	0.05	470
3	0.4730	0.0249	0.05	460
4	0.4490	0.0530	0.05	450
5	0.4005	0.1080	0.05	440
6	0.3511	0.1491	0.05	430
7	0.2504	0.2511	0.05	420
8	0.1500	0.3536	0.05	400
9	0.1186	0.4063	0.05	380
10	0.0560	0.4550	0.05	360
11	0.0250	0.4780	0.05	340
12	0	0.5000	0	300

Tabla 3.4 Cantidades de polímero necesarias para la preparación de las mezclas.

3.2 CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS.

Para hacer la caracterización de las mezclas se determinaron:

- a) Puntos de fusión de los polímeros puros y de las mezclas por medio del aparato Fisher Jones.
- b) Puntos de fusión y entalpías de fusión por medio de DSC (calorimetría diferencial de barrido).
- c) Densidad de los polímeros puros y de las mezcla se usó la columna de gradiente de densidad.
- d) Observación de las fases por medio del microscopio electrónico de barrido.

3.2.1 PUNTOS DE FUSIÓN DE LOS POLÍMEROS PUROS Y DE LAS MEZCLAS POR MEDIO DEL APARATO FISHER JONES.

De acuerdo con la norma ASTM D- 789 para la determinación de temperaturas de fusión por medio de aparato Fisher Jones, se tomaron muestras de polímero puro así como de las mezclas de aproximadamente 0.2 mg, empleando una velocidad de calentamiento de 4°C por minuto, en esta determinación se requirió de dos cubreobjetos circulares de aproximadamente 18 mm de diámetro.

El termómetro con el cual se observó la temperatura de fusión cubre un intervalo de temperaturas de -20 °C a 300 °C la escala esta dividida en 1°C.

Una vez colocada la muestra se observa a través de la lupa para saber cuando empieza a fundirse el material, tomando nota de cuando empieza la fusión y a que temperatura termina.

3.2.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).

Este estudio se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca JEOL modelo JSM-35CF. La preparación de las muestras para la observación fue la siguiente: Las películas se colocaron en un porta muestras de forma cilíndrica de un diámetro aproximado de 0.5 cm, se recubrieron con grafito ya que éstas mezclas no tiene un comportamiento de material conductor de electrones, finalmente las muestras se recubrieron con un baño de oro.

3.2.3 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

Para hacer una caracterización complementaria, se determinó la densidad de las mezclas, así como también la de los polímeros puros.

Esta determinación se logró por medio del método de la Columna de Gradiente de Densidad, siguiendo la norma ASTM-D1505.

Para establecer el gradiente en la columna de líquidos se procedió a hacer el llenado continuo por la parte superior de la columna empezando por el líquido más denso y terminando con el líquido menos denso.

DISOLVENTES:

Los disolventes con los que se trabajó son el etanol y el tetracloruro de carbono, en la siguiente tabla se muestra algunas de sus propiedades.

	MASA MOLECULAR g/gmol	DENSIDAD 25°C g/ml	PUNTO DE FUSION °C	PUNTO DE EBULLICION °C	VISCOSIDAD A 20°C POISE
ETANOL	46.07	0.785	-130	78	1.2
TETRACLORURO DE CARBONO	153.58	1.595	-95	110.8	0.0096

Tabla 3.5 Propiedades Físicas DE los disolventes usados en la columna de gradiente de densidad

PREPARACION DE LA DISOLUCION.

El etanol y el tetracloruro de carbono son miscibles entre si en todas proporciones, para hacer la disolución que se requiere para la preparación del gradiente de densidad, para nuestro estudio no fue necesario utilizar el etanol puro, por lo que se realizó una disolución para que la densidad mínima en la columna fuera de 0.85 g/ml., la densidad máxima fue la del tetracloruro de carbono puro de 1.595 g/ml.

Para el cálculo del volumen necesario de cada solvente para formar una disolución a una densidad establecida, se hace la suposición, de que los volúmenes de etanol y el tetracloruro de carbono son aditivos, con esta suposición la densidad de la mezcla se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\delta m = V_1 \delta_1 + V_2 \delta_2$$

En donde:

δm = densidad de la mezcla.

δ_1 = densidad del etanol.

δ_2 = densidad del tetracloruro de carbono.

V_1 = fracción volumen del etanol.

V_2 = fracción volumen del tetracloruro de carbono.

$$V_1 + V_2 = 1$$

Donde la sumatoria de estas fracciones debe ser igual a 1.

Las fracciones de volumen quedan así:

1) Fracción volumen de etanol:

$$V_1 = \frac{(\delta_m - \delta_2)}{(\delta_1 - \delta_2)}$$

2) Fracción volumen de tetracloruro de carbono.

$$V_2 = \frac{(\delta_m - \delta_1)}{(\delta_2 - \delta_1)}$$

Una vez calculadas las fracciones, estas se multiplican por un volumen determinado y se obtienen los volúmenes necesarios para formar una disolución a la densidad deseada.

$\delta M=$	0.85	FV1=	0.91975309	V (ml) etanol	570.246914
$\delta 1=$	0.785	FV2=	0.08024691	V (ml) tetracloruro de carbono	49.7530864
$\delta 2=$	1.595	FV tot=	1		

Tabla 3.6 Volúmenes de disolvente utilizados en la columna de gradiente.

El sistema utilizado es el que se muestra en la Figura. 3.1, El líquido menos denso es colocado en el vaso A y el líquido más denso es colocado en el vaso B. El primer líquido que es introducido a la columna es el más denso, y constantemente en el vaso B, se va formando una disolución entre el disolvente más ligero y el disolvente mas pesado, disminuyendo así la densidad de la disolución que entra en la columna.

El líquido del vaso A debe ser introducido al vaso B por flujo directo del fondo del vaso A al fondo del vaso B.

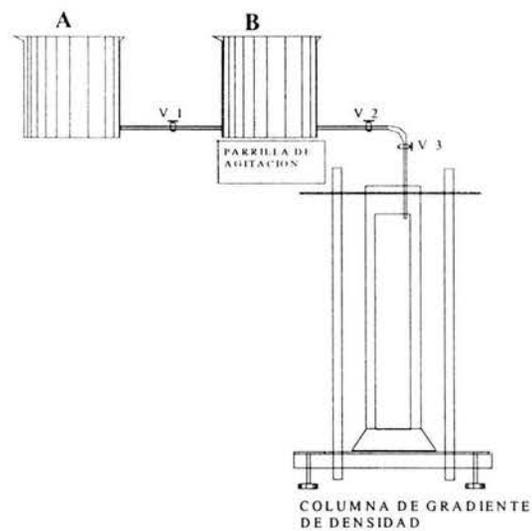


Fig 3.1 Columna de gradiente de densidad.

La calibración de la columna se logró a partir de 8 flotantes cuyas densidades ya están previamente determinadas con una precisión de 1×10^{-4} , que se enlistan a continuación:

Flotante	Densidad (g/mL)
1	1.4845
2	1.3892
3	1.3550
4	1.2886
5	1.0874
6	1.1882
7	1.0274
8	0.9147

Tabla 3.7 flotantes calibrados y sus densidades.

La gráfica de calibración y la ecuación para obtener las densidades de los polímeros puros y de las mezclas se presentan en la parte de resultados.

3.3 OBTENCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES DE LOS SISTEMAS POLI(ETILENO) DE ALTA DENSIDAD -1,1,2,2 TETRACLOROETANO Y POLI(TEREFTALATO) DE ETILENO - 1,1,2,2 TETRACLOROETANO.

Para sistemas de dos componentes, cuando las moléculas de un polímero se encuentran disueltas a una temperatura a la cual son perfectamente miscibles en el disolvente, se puede considerar que las moléculas del polímero se encuentran en forma extendida.

Si se disminuye la temperatura, por debajo de la cual se encuentran en equilibrio las fuerzas de largo alcance del polímero y las interacciones polímero - solvente, estas moléculas se empiezan a enrollar en si misma presentándose dos fases en el sistema.

La forma de representar estas fases a condiciones de temperatura y concentración diferentes de un sistema dado, se le llama **Diagrama de Fases**.

Las etapas para la elaboración del Diagrama de Fases fueron las siguientes:

1. Obtención de las propiedades del disolvente.
2. Preparación de disoluciones a diferentes concentraciones.
3. Determinación visual del punto de turbidez a temperatura controlada.
4. Construcción del Diagrama de Fases.

1) PROPIEDADES DEL DISOLVENTE.**1,1,2,2 tetracloroetano.**

Peso molecular: 167.85 g/mol.

Presión de vapor: 14 mmHg a 25°C

Solubilidad en agua: 0.1-1.0 g/ml

Daños a la salud: altamente tóxico por inhalación e ingestión, tóxico por absorción de la piel, irritante de ojos y pulmones, peligros de efectos acumulativos y afecta al sistema nervioso.

2) PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES:

Para desarrollar el diagrama de fases se tomaron como referencia trabajos anteriores reportados ^(31, 32, 33), en los cuales nos recomiendan la concentración necesaria para lograr una buena disolución de polímeros en solventes, y así observar claramente el comportamiento del sistema a la temperatura a la cual aparece turbidez en relación con su composición en peso.

Para este experimento se realizaron disoluciones con un intervalo de concentración de 2.56×10^{-3} g/ml a 2.8×10^{-3} g/ml.

W HDPE	ml disolvente (1,1,2,2 tetracloroetano)	Peso en g de HDPE
0.01616	7.80	0.002
0.04040	7.80	0.005
0.05655	7.80	0.007
0.07269	7.80	0.009
0.09690	7.80	0.012
0.12110	7.80	0.015
0.14529	7.80	0.018
0.17752	7.80	0.022
0.20168	7.80	0.025
0.22582	7.80	0.028
0.24191	7.80	0.030

Tabla 3.8 Datos para el desarrollo de diagrama de fases polímero- solvente.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los datos utilizados que son los resultados del análisis térmico (tabla 4.1) para calcular los parámetros de interacción de acuerdo con el modelo planteado en el capítulo II, para las mezclas preparadas por disolución y por fusión. Así como también los resultados de las observaciones hechas por medio del microscopio electrónico de barrido y los resultados de densidad obtenidos con la columna de gradiente.

En la Tabla 4.1 se muestra los datos experimentales para las mezclas PET/HDPE compatibilizadas con KRATON FG1901 X, por medio del método de disolución, para todo el intervalo de composiciones desde 100% en peso hasta 0% en peso de Poli(tereftalato) de etileno con su respectiva composición de Poli(etileno) de alta densidad, la fracción volumen de las mezclas es calculó según la ecuación 2.23 y los datos de temperatura de fusión fueron obtenidos por termicroscopía.

De la misma manera en la Tabla 4.2 se puede observar ahora los datos experimentales para la misma mezcla pero compatibilizada con PRIMACOR 4608, obteniendo para estas mezclas los valores de temperatura de fusión y fracción volumen respectivas.

Con los datos de las tablas 4.1 y 4.2 se realizaron los cálculos para obtener los parámetros de interacción por medio de los modelos planteados en el Capítulo 2.

De la ecuación 2.39 del capítulo 2, que representa un primer arreglo para un modelo de un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang), se obtienen los valores de "X" y "Y" con las ecuaciones 2.40 y 2.41 graficando estos valores para así determinar el parámetro de interacción, por medio de la pendiente de la gráfica obtenida con el uso de la ecuación 2.43. La Tabla 4.3 muestra los datos que se utilizaron para la determinación de esta gráfica a alta concentración de PET y la Tabla 4.4 muestra los datos para alta concentración de HDPE. Todas estas mezclas fueron compatibilizadas con KRATON FG 1901 X.

En la Tabla 4.5 observamos los datos que se requirieron para calcular la misma gráfica solo que ahora es para la mezcla compatibilizada con PRIMACOR 4608, para altas concentraciones de PET, y la Tabla 4.6 para el mismo compatibilizante pero a alta concentración de HDPE.

Una vez construidas las gráficas para el cálculo de "B" (densidad de energía de interacción), Figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, se procedió a calcular el parámetro de interacción. Las tablas 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 muestran los resultados obtenidos.

Un segundo arreglo de la ecuación de Nishi- Wang se observa en la ec. 2.44 en la cual se toma en cuenta a la ordenada al origen. Con el uso de las ecuaciones 2.45 y 2.47 se encontraron los puntos, los cuales se grafican para así obtener la pendiente y usando este valor en la ecuación 2.46 tenemos el valor "B", que finalmente nos da los parámetros de interacción para cada mezcla. Las gráficas para las mezclas compatibilizadas con KRATON FG 1901 X se realizaron de acuerdo a los valores de las tablas 4.11 y 4.12, para alta concentración de PET y alta concentración de HDPE respectivamente.

Las gráficas para las mezclas compatibilizadas con PRIMACOR 4608 se construyeron con los valores de las tablas 4.13 y 4.14. Como en el caso anterior se obtuvo el valor de "B" para cada uno de los casos y con este valor se calcularon los parámetros de interacción, que se reportan en las tablas 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18.

DENSIDAD.

A las mezclas se les determinaron las densidades, para la realización de este estudio se preparó una columna de gradiente de densidad, en la calibración de la columna se graficaron las alturas en las que se encuentran los flotantes patrón contra su densidad, para así encontrar la ecuación representativa de la columna.

La gráfica y ecuación se presentan en la Figura 4.9.

Los resultados de las densidades de las mezclas se presenta en las Tablas 4.19 para la mezcla compatibilizada con KRATON FG 1901 X, y 4.20 para la mezcla compatibilizada con PRIMACOR 4608, así mismo se presentan gráficas de estos resultados en las figuras 4.10 y 4.11.

DIAGRAMA DE FASES POLÍMERO –DISOLVENTE.

La Tabla 4.21 muestra los datos obtenidos al determinar el punto de turbidez esto es para obtener el diagrama de fases del sistema poli(etileno) de alta densidad-1,1,2,2 tetracloroetano.

La Fig. 4.12 representa el diagrama de fases HDPE- 1,1,2,2 tetracloroetano. En este diagrama se puede observar, que al tomar una línea de tendencia hay una temperatura máxima a partir de la cual la temperatura de separación de fases empieza a disminuir, debido a que siendo la concentración mayor, es mayor la posibilidad que las fuerzas de largo alcance entre las moléculas del polímero se vean favorecidas y se encuentra mas "lentamente" la temperatura de turbidez

Si la densidad de poli(etileno) obtenida por columna de gradiente a 20°C es de 0.9520 (g /cm³), se obtienen los volúmenes del polímero y del solvente así como las fracciones volumen para cada uno de ellos, los valores se presentan en la Tabla 4.22.

Con estos datos se construyó la gráfica de la Figura 4.12, de la cual se obtienen los siguientes valores críticos:

$$\text{Fracción de volumen crítica} = 0.182$$

$$\text{Temperatura crítica} = 363.9 \text{ } ^\circ\text{K}$$

En la Fig. 4.13 podemos observar ahora el diagrama de fases PET-1,1,2,2 tetracloroetano de la cual se obtiene los siguientes valores críticos:

$$\text{Fracción volumen crítica} = 0.295$$

$$\text{Temperatura crítica} = 410.0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

DIAGRAMA DE FASES POLÍMERO – POLÍMERO

Con los datos obtenidos de las Tablas 4.1 y 4.2 se construyeron los diagramas de fases para las mezclas PET/ HDPE compatibilizadas con KRATON FG 1901 X y PRIMACOR 4608, estos diagramas se pueden observar en las figuras 4.14 y 4.15

Con las ecuaciones 2.62, 2.63 y 2.65 se calcularon las Tg teóricas para las mezclas, y estas temperaturas se grafican y comparan con las Tg's reportadas en la literatura, y dicha comparación la podemos observar en las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18.

MICROSCOPIÓ ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

En la Figura 4.19 y 4.20 se presentan las imágenes de los polímeros puros para el PET y el HDPE respectivamente, estas micrografías se tomaron a 600X .

Las micrografías de las mezclas compatibilizadas con 10% en peso de KRATON FG1901 X obtenidas con el MEB 4.21) 2/98 PET/HDPE, 4.22) 10/90 PET/HDPE, 4.23) 30/70 PET/HDPE 4.24) 50/50 PET/HDPE. 4.25) 99/1 PET/HDPE, 4.26) 95/5 PET/HDPE, 4.27) 70/30 PET/HDPE, 4.28) 50/50 PET/HDPE.

Las micrografías de las mezclas compatibilizadas con 10% en peso de PRIMACOR 4608 obtenidas con el MEB, 4.29) 97/3 PET/HDPE, 4.30) 90/10 PET/HDPE, 4.31) 70/30 PET/HDPE, 4.32) 50 /50 PET/HDPE.

No. DE MEZCLA	% PESO PET	% PESO HDPE	Φ PET	Φ HDPE	T _m (K)
1	100	0.0	1	0	521.15
2	99.0	1.0	0.938	0.062	519.15
3	97.0	3.0	0.865	0.135	517.15
4	96.0	4.0	0.816	0.184	517.15
5	94.0	6.0	0.732	0.268	516.15
6	90.0	10.0	0.570	0.430	515.15
7	79.0	21.0	0.365	0.635	511.15
8	69.0	31.0	0.231	0.769	521.15
8	69.0	31.0	0.231	0.769	413.15
9	59.0	41.0	0.176	0.824	519.15
9	59.0	41.0	0.176	0.824	412.15
10	49.0	51.0	0.127	0.873	512.15
10	49.0	51.0	0.127	0.873	413.15
11	39.0	61.0	0.088	0.912	514.15
11	39.0	61.0	0.088	0.912	413.15
12	29.0	71.0	0.059	0.941	515.15
12	29.0	71.0	0.059	0.941	413.15
13	19.0	81.0	0.034	0.966	517.15
13	19.0	81.0	0.034	0.966	414.15
14	9.0	91.0	0.016	0.984	415.15
15	2.0	98.0	0.003	0.997	417.15
16	0.0	100	0	1	418.15

Tabla 4.1 Datos para preparar las mezclas PET/HDPE compatibilizadas con KRATON FG 1901 X, preparadas por disolución.

No. DE MEZCLA	% PESO PET	% PESO HDPE	Φ PET	Φ HDPE	Tm (K)
1	100	0	1	0	521.15
2	97	3	0.825	0.175	515.15
3	95	5	0.735	0.265	513.15
4	90	10	0.568	0.432	512.15
5	80	20	0.369	0.631	511.15
5	80	20	0.369	0.631	415.15
6	70	30	0.254	0.746	519.15
6	70	30	0.254	0.746	414.15
7	50	50	0.127	0.873	510.15
7	50	50	0.127	0.873	412.15
8	30	70	0.059	0.941	516.15
8	30	70	0.059	0.941	409.15
9	20	80	0.035	0.965	412.15
10	10	90	0.016	0.984	416.15
11	5	95	0.008	0.992	417.15
12	0	100	0	1	418.15

Tabla 4.2 Datos para preparar las mezclas PET/HDPE compatibilizadas con PRIMACOR 4908, preparadas por fusión.

**CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN
POLÍMERO – POLÍMERO χ_{12} PARA EL SISTEMA
PET/HDPE EN PRESENCIA DE DOS AGENTES
COMPATIBILIZANTES.**

Como ya lo hemos mencionado, con los datos obtenidos en la tabla 4.1 y utilizando la ecuación 2.39 se realizaron los siguientes cálculos.

$$\Phi_1 \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_1^0}} \right) = - \left(\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \right) \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right)$$

$$Y = m * X$$

	Tm (°K)	% PESO PET	%PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
PET	521.150	100	0	1.000	0	1.449	0	0.00192	0.0000000
1	519.150	99.0396	0.9604	0.938	0.062	1.435	0.01307	0.00181	0.0000079
2	517.150	97.7654	2.2346	0.865	0.135	1.417	0.0304	0.00167	0.0000172
3	517.150	96.8064	3.1936	0.816	0.184	1.403	0.04345	0.00158	0.0000182
4	516.150	94.9241	5.0759	0.732	0.268	1.376	0.06906	0.00142	0.0000254
5	515.150	90.0721	9.9279	0.570	0.43	1.305	0.13507	0.00111	0.0000392
6	511.150	79.7766	20.2234	0.365	0.635	1.156	0.27515	0.00071	0.0001027

Tabla 4.3 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) primer arreglo (alta concentración de PET), para mezclas compatibilizadas con Kraton FG 1901X.

	Tm (°K)	% PESO PET	%PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
12	414.150	19.2753	80.7247	0.034	0.966	0.2794	1.098295	0.00233	0.0024988
13	518.150	9.996	90.004	0.016	0.984	0.1449	1.224544		
13	415.150	9.996	90.004	0.016	0.984	0.1449	1.224544	0.00237	0.0024478
14	417.150	1.9524	98.0476	0.003	0.997	0.0283	1.333981	0.00239	0.0024042
HDPE	418.150	0	100	0.000	1	0	1.360544	0.00239	0.0023915

Tabla 4.4 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) primer arreglo (alta concentración de HDPE), para mezclas compatibilizadas con Kraton FG 1901X.

$$\frac{1}{\Phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_1^o}} \right) = - \left(\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \right) \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right)$$

$$Y = m * X$$

	T _m (°K)	% PESO PET	% PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
PET	521.150	100	0	1.000	0	1.4492754	0	0.00192	0.0000000
1	515.150	97	3	0.825	0.175	1.4057971	0.040816327	0.00160	0.0000271
2	513.150	95	5	0.735	0.265	1.3768116	0.068027211	0.00143	0.0000407
3	512.150	90	10	0.568	0.432	1.3043478	0.136054422	0.00111	0.0000594
4	511.150	80	20	0.369	0.631	1.1594203	0.272108844	0.00072	0.0001018

Tabla 4.5 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) primer arreglo (alta concentración de PET), para mezclas compatibilizadas con Primacor 4608.

	T _m (°K)	% PESO PET	% PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
9	412.150	20	80	0.035	0.965	0.2898551	1.088435374	0.00234	0.0000361
10	416.150	10	90	0.016	0.984	0.1449275	1.224489796	0.00236	0.0000117
10	417.150	5	95	0.008	0.992	0.0724638	1.292517007	0.00238	0.0000058
HDPE	418.150	0	100	0.000	1	0	1.360544218	0.00239	0.0000000

Tabla 4.6 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) primer arreglo (alta concentración de HDPE), para mezclas compatibilizadas con Primacor 4608.

MODELO PARA CALCULAR B (Densidad de energía de interacción a alta concentración de PET)

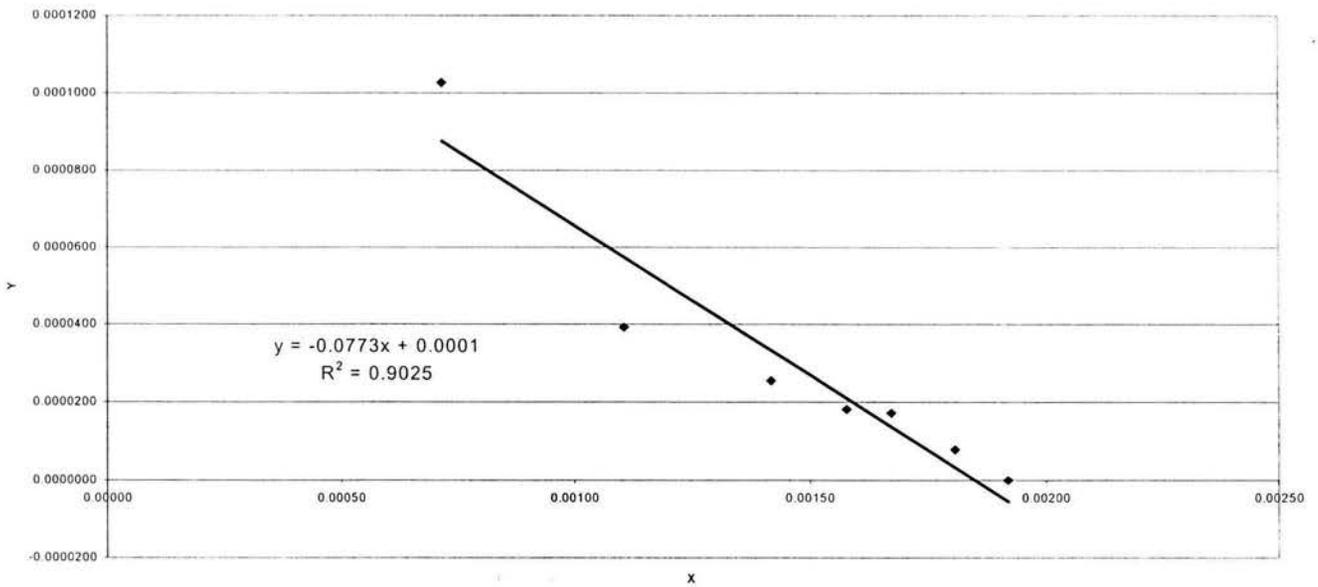


Fig. 4.1 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de PET de la mezcla compatibilizada con Kraton FG 1901 X.

MODELO PARA CALCULAR B (Densidad de energía de interacción a alta concentración de HDPE)

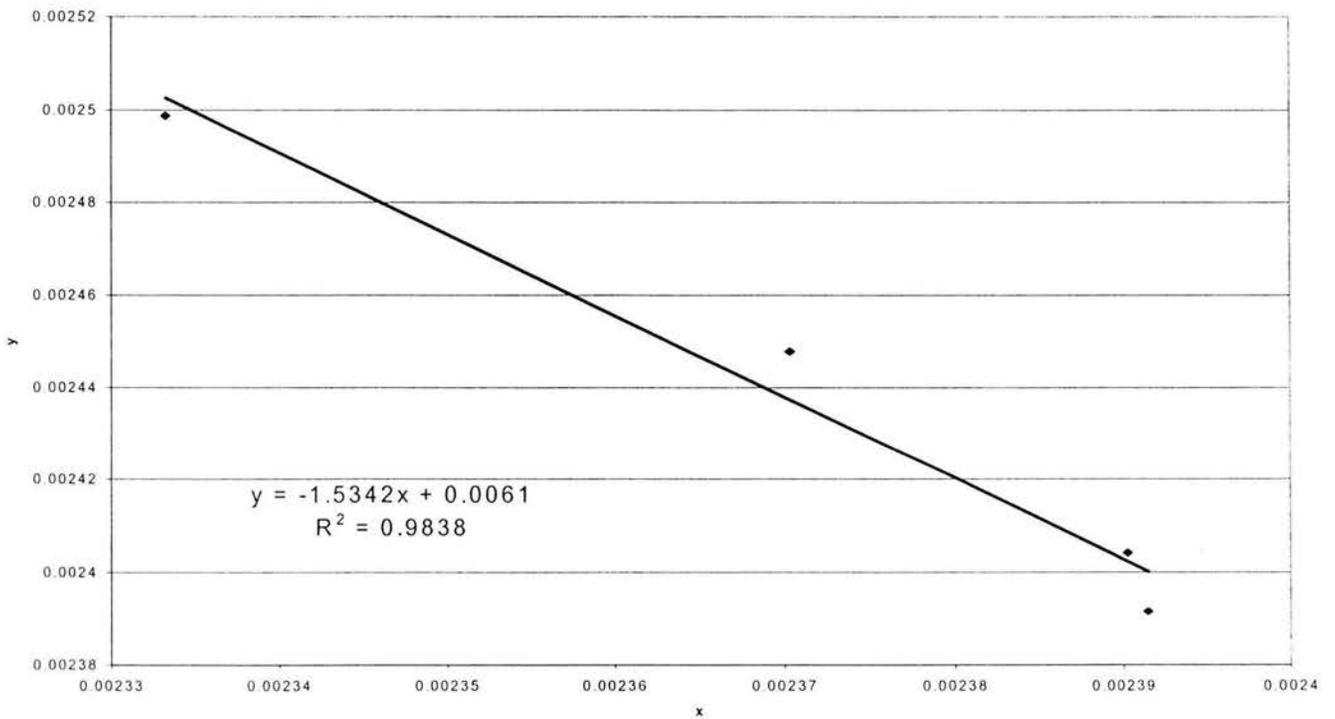


Fig. 4.2 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de HDPE de la mezcla compatibilizada con Kraton FG 1901 X.

MODELO PARA CALCULAR B (Densidad de energía de interacción a alta concentración de PET)

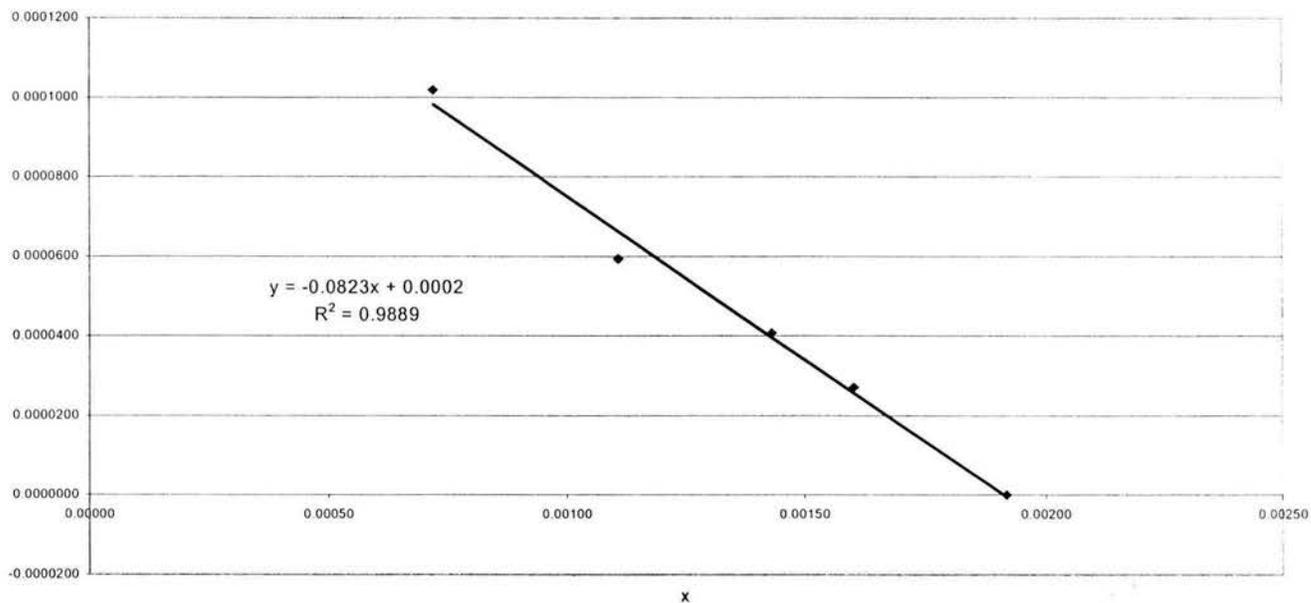


Fig. 4.3 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de PET de la mezcla compatibilizada con Primacor 4608.

MODELO PARA CALCULAR B (Densidad de energía de interacción a alta concentración de HDPE)

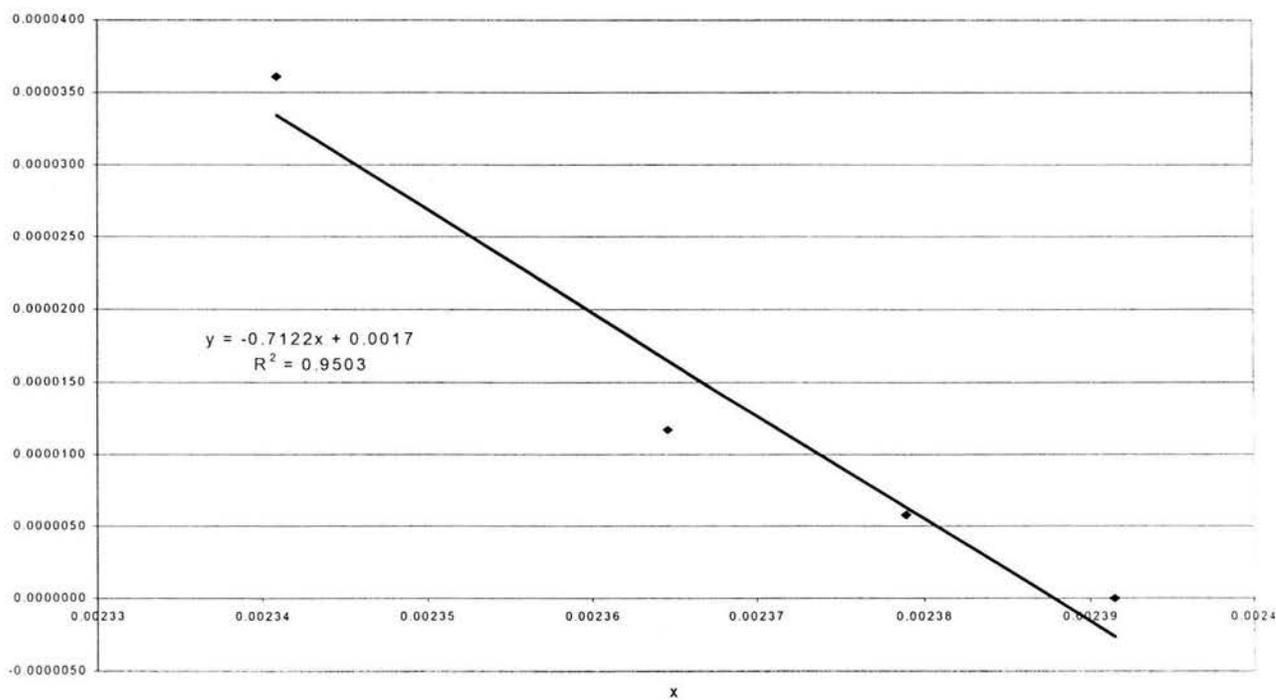


Fig. 4.4 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de HDPE de la mezcla compatibilizada con Primacor 4608.

PARÁMETROS DE INTERACCIÓN PARA EL PRIMER ARREGLO

m	B (J/cm³)	X₁₂
-0.0773	8.7662	0.43090114

Tabla 4.7 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el KRATON FG 1901 X, a altas concentraciones de PET.

m	B (J/cm³)	X₁₂
-1.5342	195.61	12.517337

Tabla 4.8 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el KRATON FG 1901 X, a altas concentraciones de HDPE.

m	B(J/cm³)	X₁₂
-0.0823	9.3332	0.47316274

Tabla 4.9 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el PRIMACOR 4608, a altas concentraciones de PET.

m	B(J/cm³)	X₁₂
-0.7122	90.8055	0.76106131

Tabla 4.10 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el PRIMACOR 4608, a altas concentraciones de HDPE.

SEGUNDO ARREGLO

$$\frac{1}{\Phi_1 T_m} = -\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right) + \frac{1}{T_m^0 \Phi_1}$$

$$Y = m * X + b$$

	Tm.(°K)	% PESO PET	%PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
PET	521.150	100	0	1.000	0	1.449	0	0.00192	0.001918
1	519.150	99.0396	0.9604	0.938	0.062	1.435	0.01307	0.00181	0.002054
2	517.150	97.7654	2.2346	0.865	0.135	1.417	0.0304	0.00167	0.002236
3	517.150	96.8064	3.1936	0.816	0.184	1.403	0.04345	0.00158	0.002370
4	516.150	94.9241	5.0759	0.732	0.268	1.376	0.06906	0.00142	0.002647
5	515.150	90.0721	9.9279	0.570	0.43	1.305	0.13507	0.00111	0.003406
6	511.150	79.7766	20.2234	0.365	0.635	1.156	0.27515	0.00071	0.005353

Tabla 4.11 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) segundo arreglo (alta concentración de PET), para mezclas compatibilizadas con Kraton FG 1901X.

	Tm (°K)	% PESO PET	%PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
12	414.150	19.2753	80.7247	0.034	0.966	0.2794	1.098295	0.00233	0.002499
13	518.150	9.996	90.004	0.016	0.984	0.1449	1.224544	-----	-----
13	415.150	9.996	90.004	0.016	0.984	0.1449	1.224544	0.00237	0.002448
14	417.150	1.9524	98.0476	0.003	0.997	0.0283	1.333981	0.00239	0.002404
HDPE	418.150	0	100	0.000	1	0	1.360544	0.00239	0.002391

Tabla 4.12 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) segundo arreglo (alta concentración de HDPE), para mezclas compatibilizadas con Kraton FG 1901X.

$$\frac{1}{\Phi_1 T_m} = -\frac{BV_{BU}}{\Delta H_{BU}^c} \left(\frac{\Phi_1}{T_m} \right) + \frac{1}{T_m^0 \Phi_1}$$

$$Y = m * X + b$$

	T _m (°K)	% PESO PET	% PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
PET	521.150	100	0	1.000	0	1.4492754	0	0.00192	0.001918
1	515.150	97	3	0.825	0.175	1.4057971	0.040816327	0.00160	0.002352
2	513.150	95	5	0.735	0.265	1.3768116	0.068027211	0.00143	0.002651
3	512.150	90	10	0.568	0.432	1.3043478	0.136054422	0.00111	0.003438
4	511.150	80	20	0.369	0.631	1.1594203	0.272108844	0.00072	0.005306

Tabla 4.13 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) segundo arreglo (alta concentración de PET), para mezclas compatibilizadas con Primacor 4608.

	T _m (°K)	% PESO PET	% PESO HDPE	Φ ₁	Φ ₂	n PET	n HDPE	X	Y
9	412.150	20	80	0.035	0.965	0.2898551	1.088435374	0.00234	0.002514
10	416.150	10	90	0.016	0.984	0.1449275	1.224489796	0.00236	0.002442
10	417.150	5	95	0.008	0.992	0.0724638	1.292517007	0.00238	0.002415
HDPE	418.150	0	100	0.000	1	0	1.360544218	0.00239	0.002391

Tabla 4.14 Modelo para un polímero cristalino y uno amorfo (Ecuación de Nishi Wang) segundo arreglo (alta concentración de HDPE), para mezclas compatibilizadas con Primacor 4608.

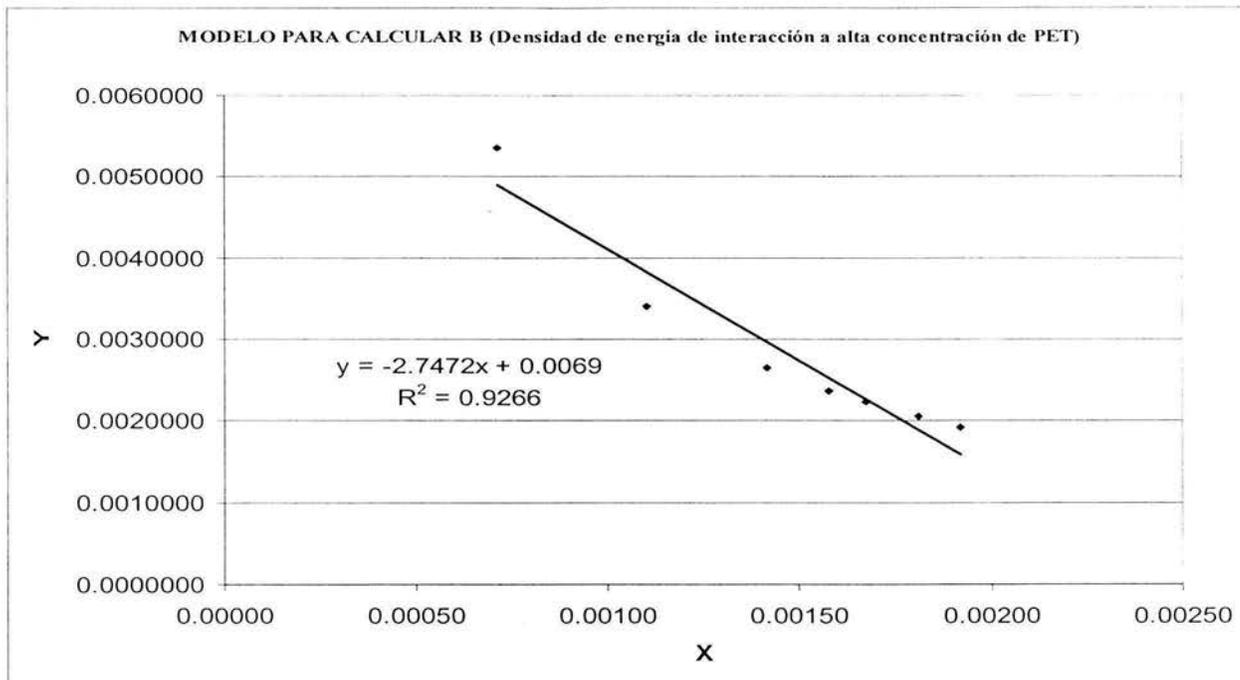


Fig. 4.5 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de PET de la mezcla compatibilizada con Kraton FG 1901 X. segundo arreglo.

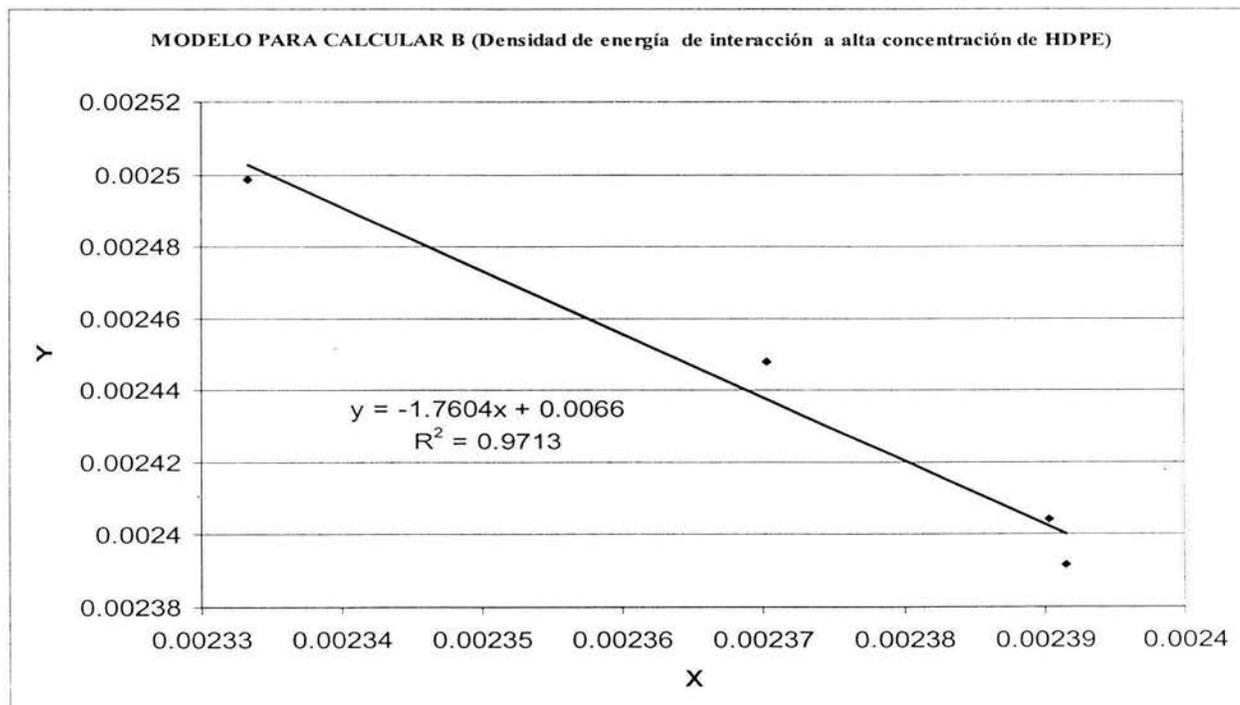


Fig. 4.6 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de HDPE de la mezcla compatibilizada con Kraton FG 1901 X. Segundo arreglo.

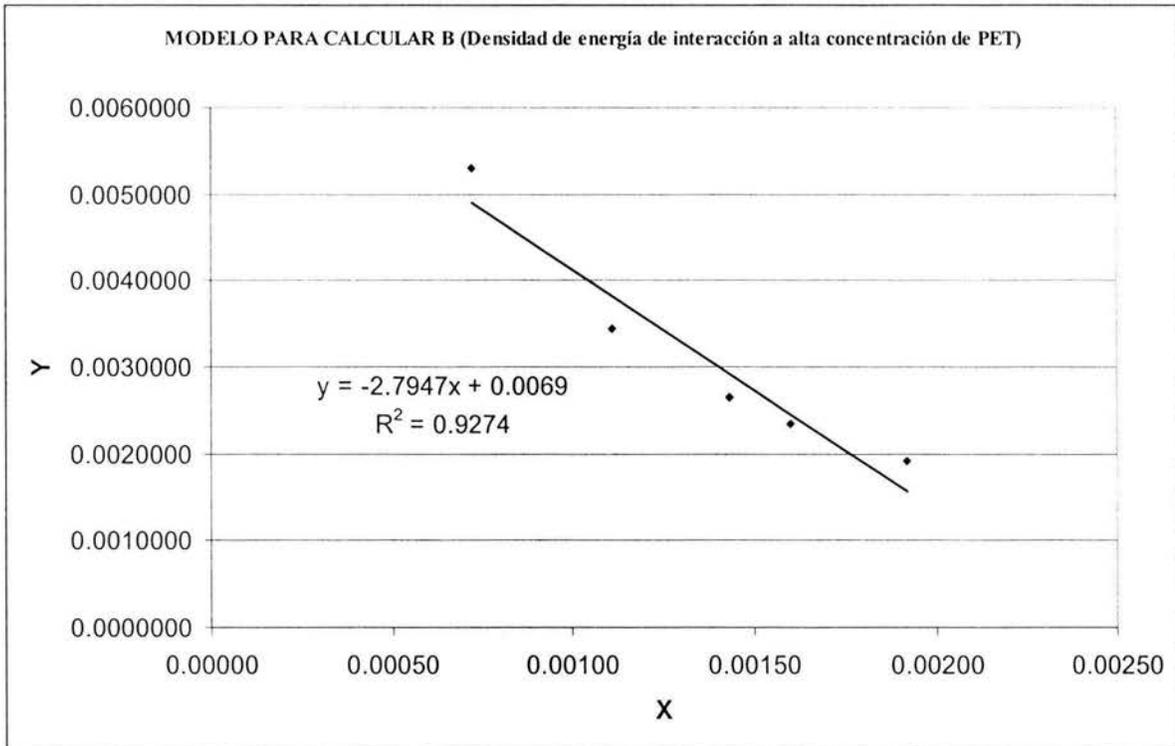


Fig. 4.7 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de PET de la mezcla compatibilizada con Primacor 4608. Segundo arreglo.

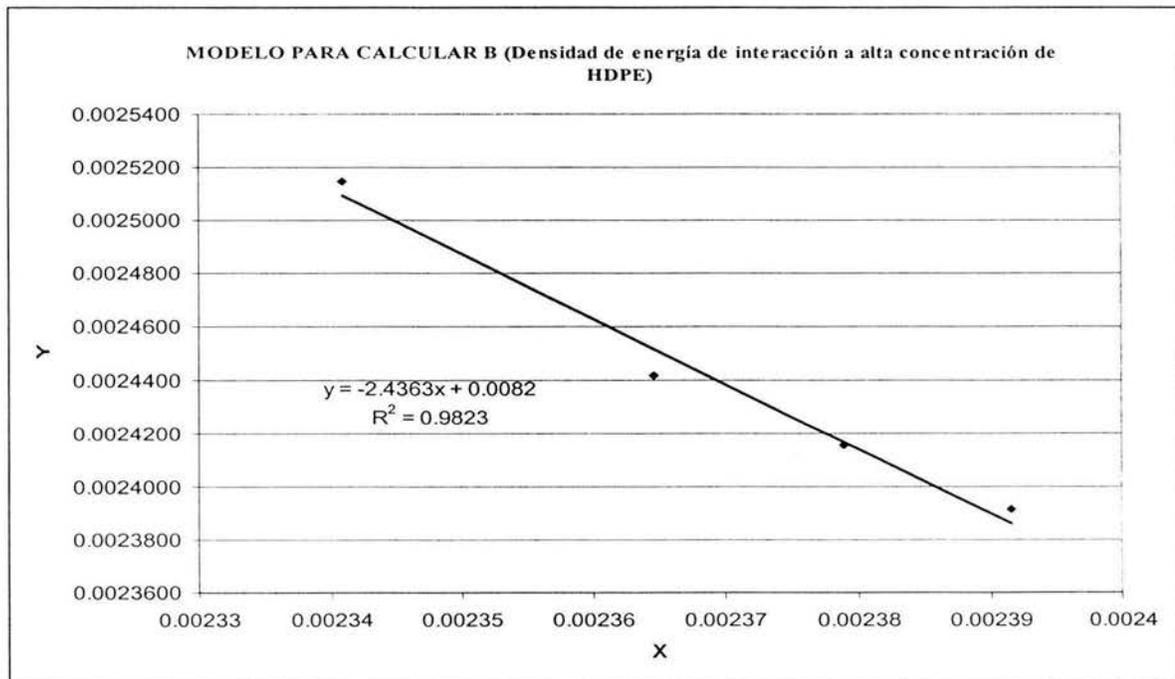


Fig. 4.8 Gráfica para determinar "B" (densidad de energía de interacción) a alta concentración de HDPE de la mezcla compatibilizada con Primacor 4608. Segundo arreglo.

PARÁMETROS DE INTERACCIÓN PARA EL SEGUNDO ARREGLO

m	B (J/cm³)	X₁₂
-2.7472	311.5	15.31399

Tabla 4.15 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el KRATON FG 1901 X, a altas concentraciones de PET.

m	B (J/cm³)	X₁₂
-1.7604	224.45	14.36287

Tabla 4.16 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el KRATON FG 1901 X, a altas concentraciones de HDPE.

m	B(J/cm³)	X₁₂
-2.7947	316.9	16.06741

Tabla 4.17 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el PRIMACOR 4608, a altas concentraciones de PET.

m	B(J/cm³)	X₁₂
-2.4373	310.76	2.60451

Tabla 4.18 Valores del parámetro de interacción encontrados para las mezclas compatibilizadas para el PRIMACOR 4608, a altas concentraciones de HDPE.

GRAFICA DE CALIBRACION DE LA COLUMNA DE GRADIENTE DE DENSIDAD, ALTURA VS DENSIDAD.

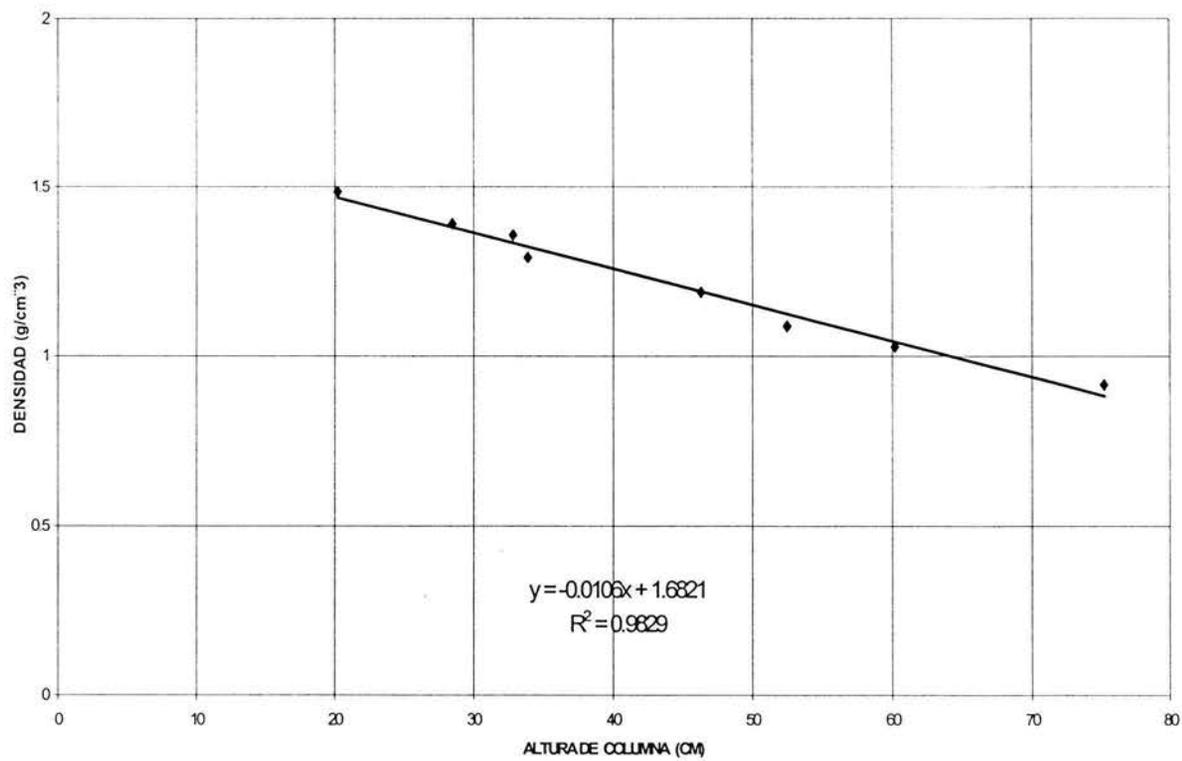


Fig. 4.9 Calibración de la columna de gradiente de densidad, ecuación de la columna.

% peso de PET	Densidad (g/cm ³)
100	1.3874
90	1.4129
89	1.4118
88	1.3938
86	1.3906
81	1.3535
73	1.3514
63	1.2804
45	1.1648
36	1.2051
27	1.1903
17	1.1606
9	1.1288
2	1.0302
0	0.9539

Tabla 4.19 Densidades de las mezclas compatibilizadas con KRATON FG 1901 X.

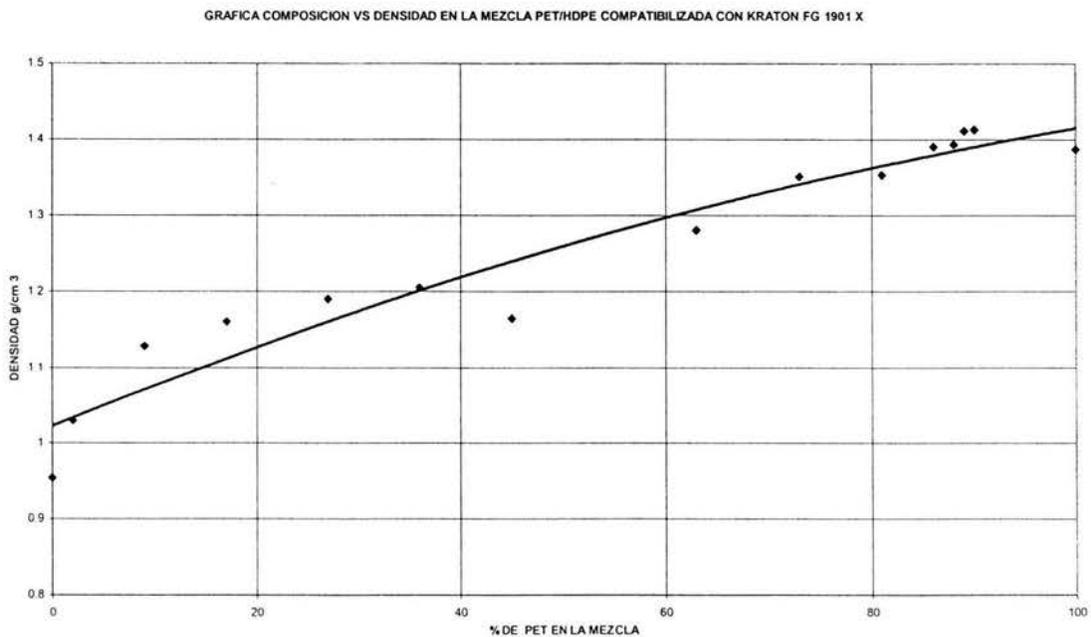


Fig. 4.10 Gráfica de porcentaje de PET en la mezcla contra densidad encontrado en la columna de gradiente para la mezcla compatibilizada con KRATON FG1901 X.

% en peso de PET	Densidad (g/cm ³)
100	1.387
95	1.3728
90	1.2363
50	0.9948
30	0.9633
20	1.1733
10	0.9581
5	1.0158
0	0.953

Tabla 4.20 Densidades de las mezclas compatibilizadas con PRIMACOR 4608.

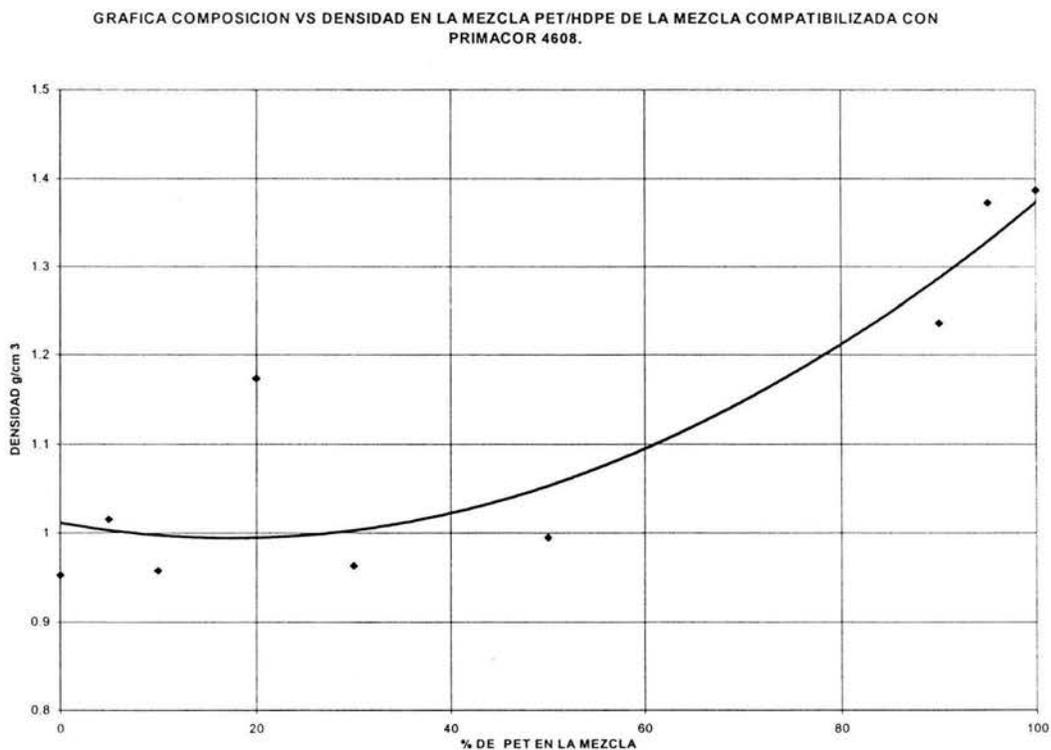


Fig. 4.11 Gráfica de porcentaje de PET en la mezcla contra densidad encontrado en la columna de gradiente para la mezcla compatibilizada con PRIMACOR 4608.

Disolución No.	Concentración (g/mL)	TEMPERATURA DE TURBIDEZ °C
1	2.56×10^{-4}	80
2	6.41×10^{-4}	82
3	8.97×10^{-4}	84
4	1.15×10^{-3}	87
5	1.54×10^{-3}	88
6	2.31×10^{-3}	91.5
7	2.82×10^{-3}	90
8	3.21×10^{-3}	90.5
9	3.59×10^{-3}	89.5
10	3.85×10^{-3}	88.9

Tabla 4.21 Temperatura de turbidez de disoluciones de HDPE en 1,1,2,2 tetracloroetano a diferentes concentraciones.

Disolución	Vol. Polímero (cm ³)	Vol. Disolvente (cm ³)	Vol. Total (cm ³)	Φ_2	T turbidez (°K)
1	0.00210084	12.3708	12.37290084	0.016979368	353.15
2	0.005252101	12.3708	12.3760521	0.042437611	355.15
3	0.007352941	12.3708	12.37815294	0.059402572	357.15
4	0.009453782	12.3708	12.38025378	0.076361775	360.15
5	0.012605042	12.3708	12.38340504	0.10178979	361.15
6	0.018907563	12.3708	12.38970756	0.152607016	364.15
7	0.023109244	12.3708	12.39390924	0.186456454	363.15
8	0.026260504	12.3708	12.3970605	0.211828475	363.65
9	0.029411765	12.3708	12.40021176	0.2371876	362.65
10	0.031512605	12.3708	12.40231261	0.254086524	361.65

Tabla 4.22 Cálculo de fracciones volumen para preparar el diagrama de fases HDPE-1,1,2,2 tetracloroetano.

Disolución No.	Concentración (g/mL)	TEMPERATURA DE TURBIDEZ (°C)
1	0.014164253	125
2	0.019078366	129
3	0.022352696	131
4	0.028302449	133
5	0.034247595	136
6	0.038703435	137
7	0.047607358	136

Tabla 4.23 Temperatura de turbidez de disoluciones de PET en 1,1,2,2 Tetracloroetano a diferentes concentraciones.

Disolución No.	Vol Polímero (cm ³)	Vol disolvente (cm ³)	Vol Total (cm ³)	Φ_2	T Turbidez (°K)
1	0.066359843	6.5	6.566359843	0.010106032	398.15
2	0.08938257	6.5	6.58938257	0.013564635	402.15
3	0.104722879	6.5	6.604722879	0.015855757	404.15
4	0.132597606	6.5	6.632597606	0.019991806	406.15
5	0.160450749	6.5	6.660450749	0.024090074	409.15
6	0.181326457	6.5	6.681326457	0.02713929	410.15
7	0.223041537	6.5	6.723041537	0.033175689	409.15

Tabla 4.24 Cálculo de fracciones volumen para preparar el diagrama de fases PET-1,1,2,2 tetracloroetano

DIAGRAMA DE FASES HDPE/1,1,2,2 TETRACLOROETANO

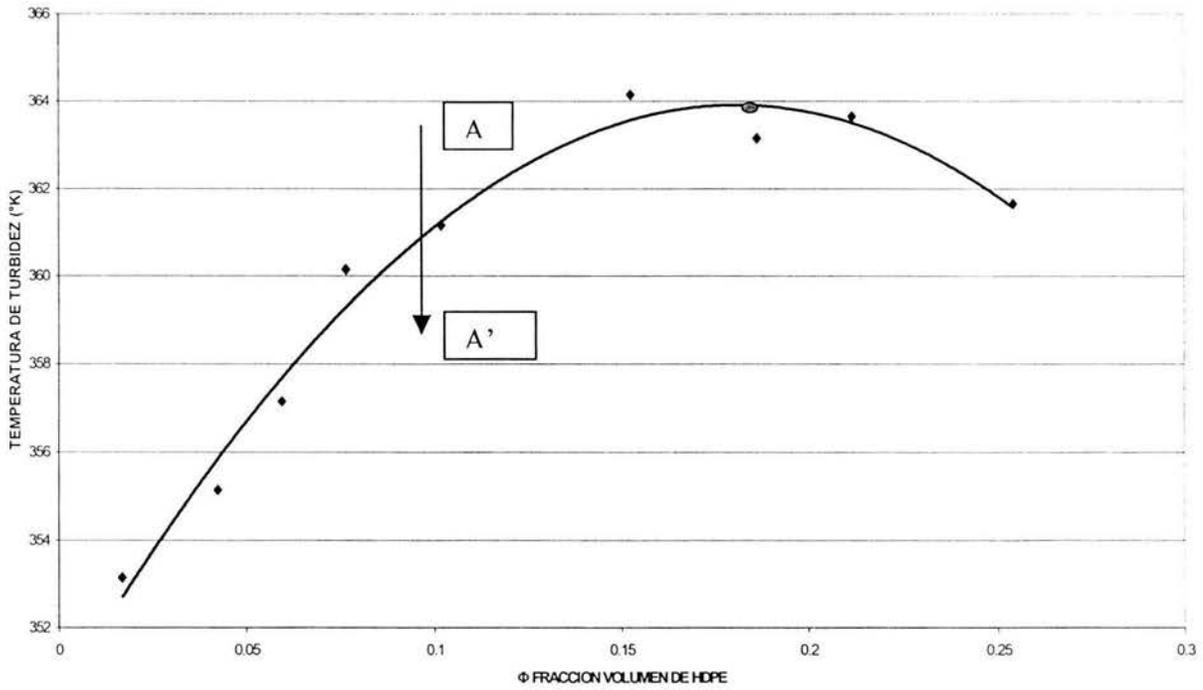


Fig. 4.12 Diagrama de fases poli(etileno) de alta densidad – 1,1,2,2 tetracloroetano.

DIAGRAMA DE FASES PET/1,1,2,2 TETRACLOROETANO

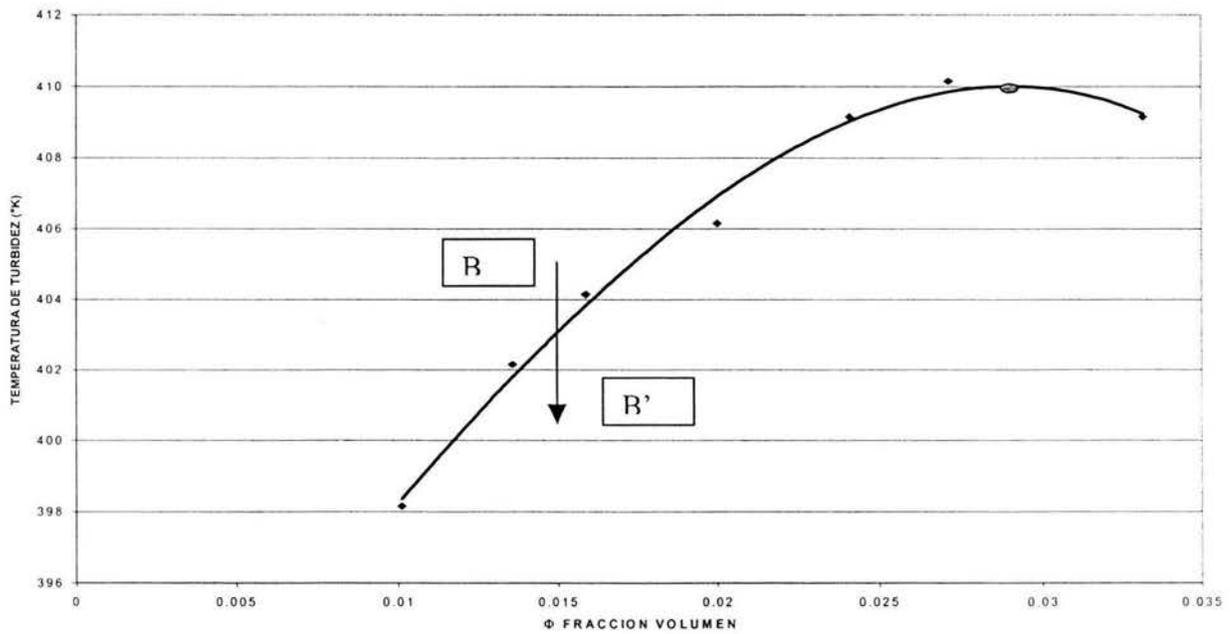


Fig. 4.13 Diagrama de fase PET – 1,1,2,2 Tetracloroetano

DIAGRAMA DE FASE DELA MEZCLA HDPE/PET

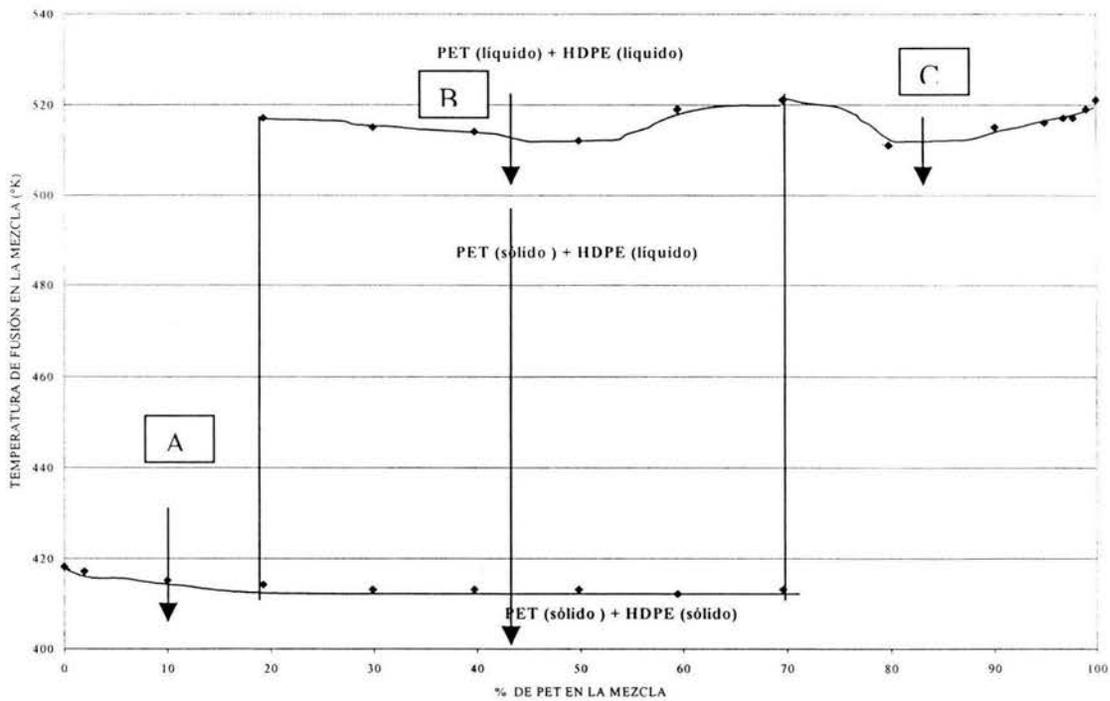


Fig. 4.14 Diagrama de fases PET – HDPE compatibilizada con Kraton FG 1901 X

DIAGRAMA DE FASES PET/HDPE COMPATIBILIZADA CON PRIMACOR 4608

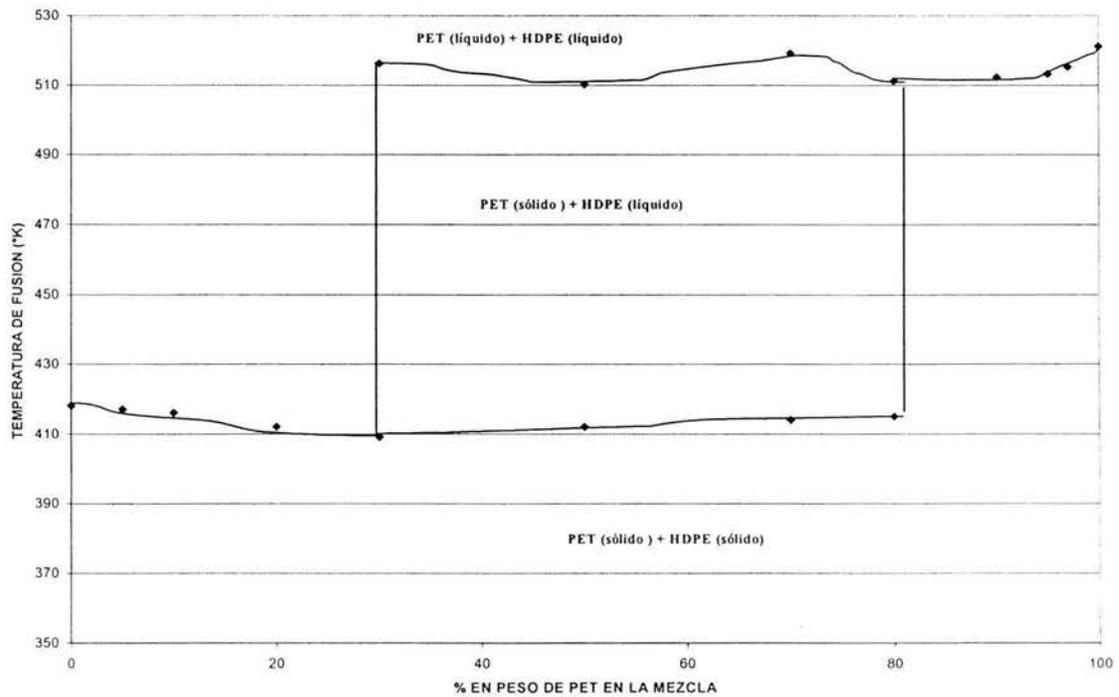


Fig. 4.15 Diagrama de fases PET – HDPE compatibilizada con Primacor 4608.

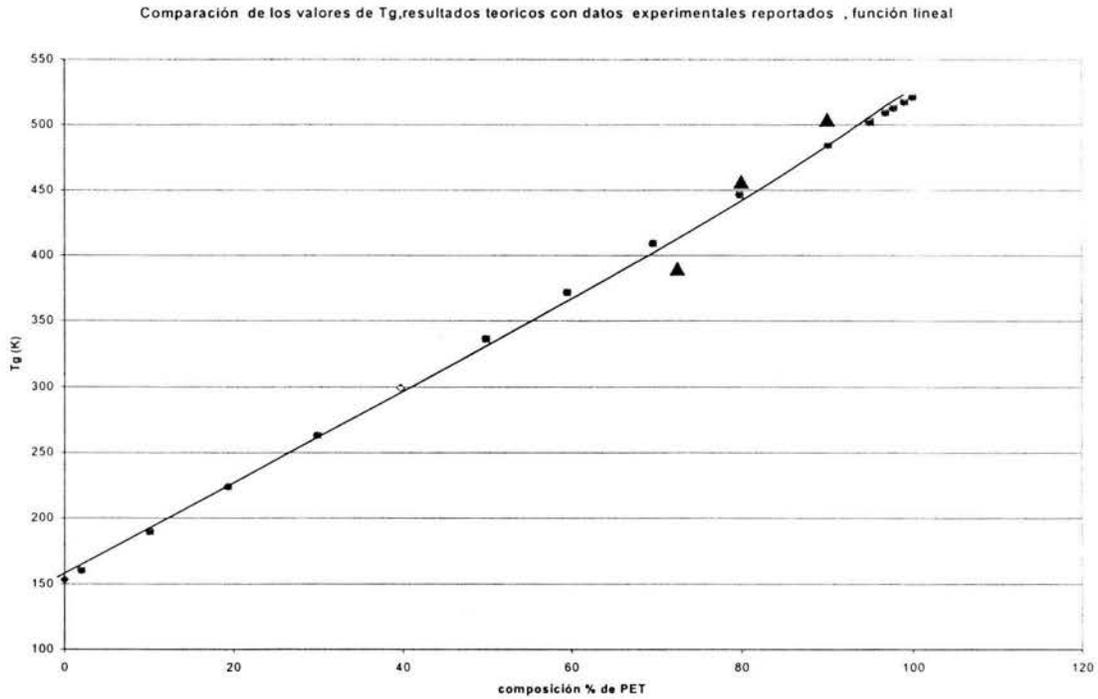


Fig. 4.16 Comparación de los valores teóricos de Tg calculados con una función lineal contra los valores reportados⁽¹⁰⁾.

■ Valor Teórico. ▲ Valor experimental

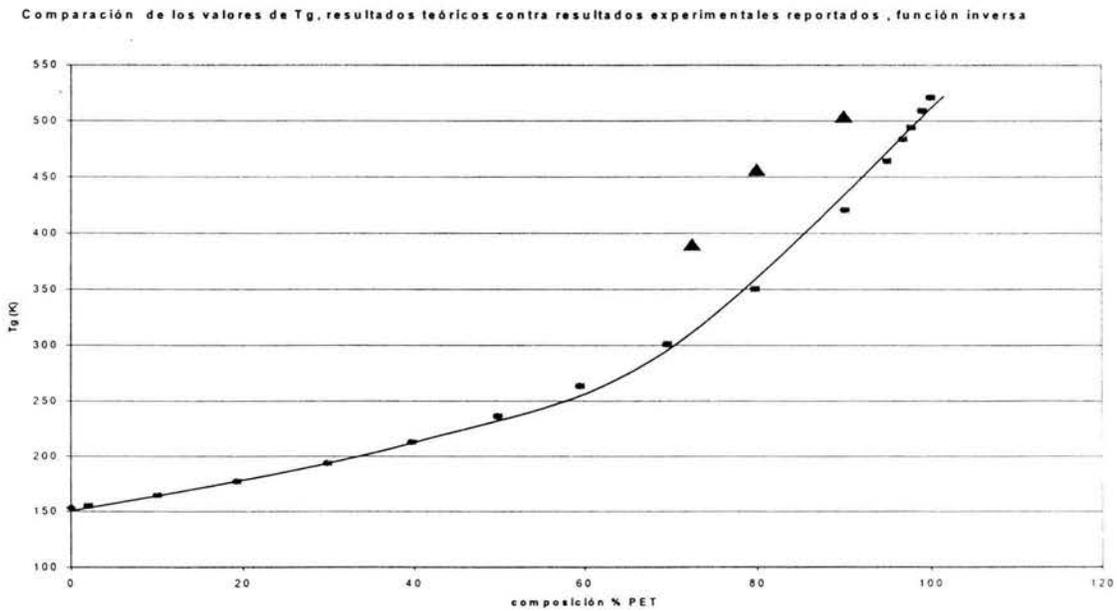


Fig. 4.17. Comparación de los valores teóricos de Tg calculados con una función inversa contra los valores reportados⁽¹⁰⁾.

■ Valor Teórico. ▲ Valor experimental

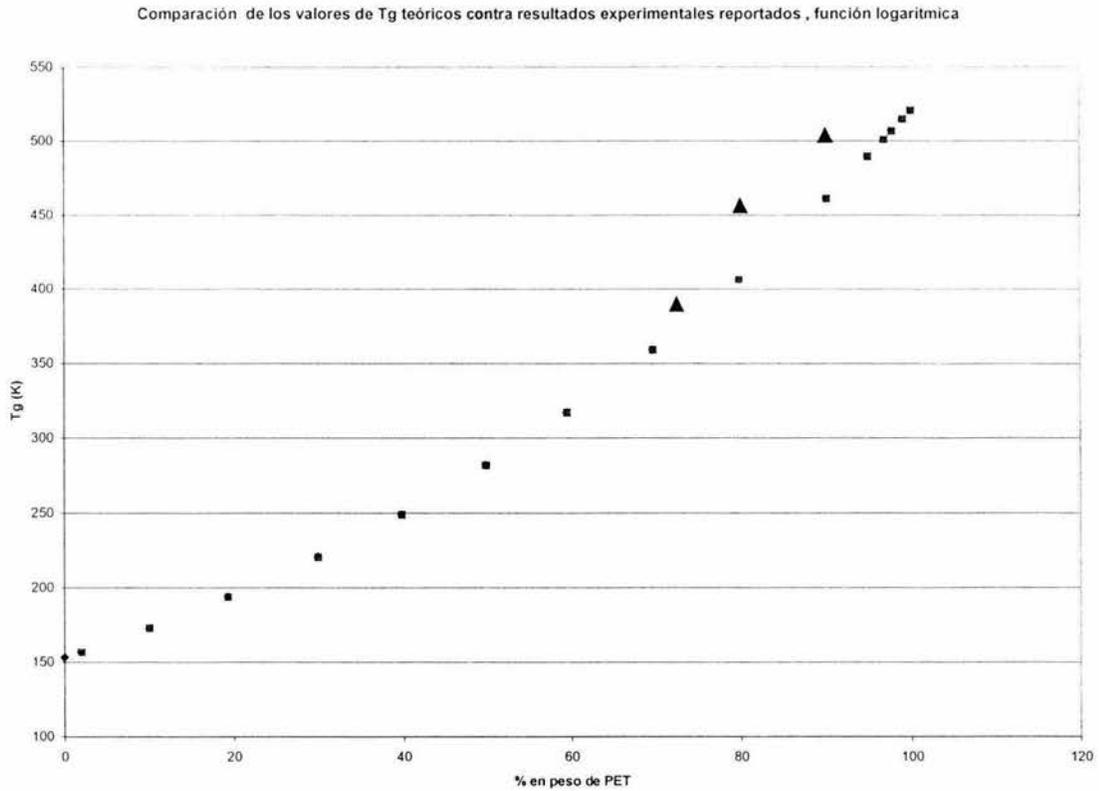


Fig. 4.18 Comparación de los valores teóricos de Tg calculados con una función logarítmica contra los valores reportados⁽¹⁰⁾.

■ Valor Teórico. ▲ Valor experimental

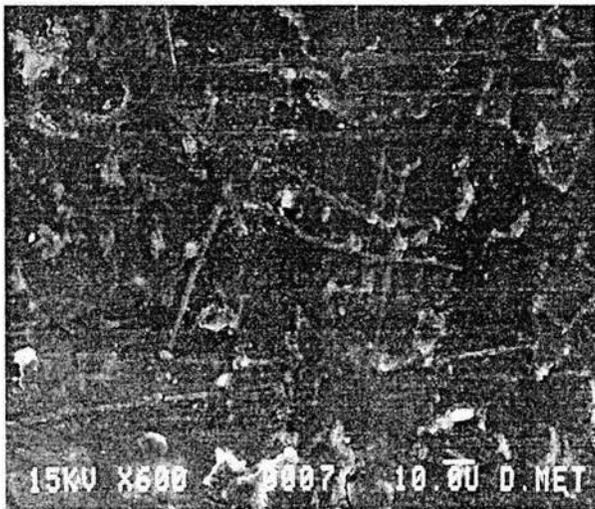


Fig. 4.19 Micrografía de PET puro a 600 X.

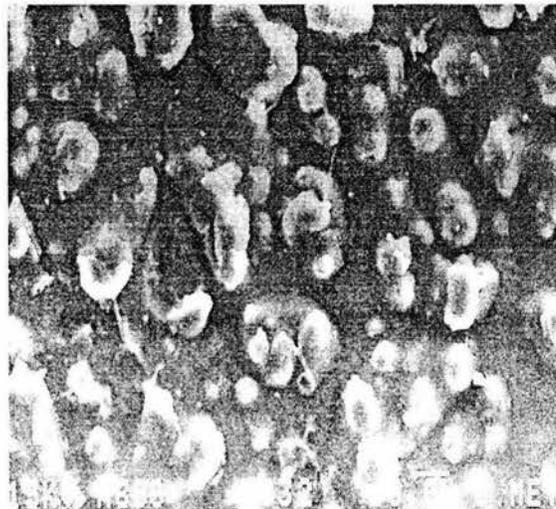


Fig. 4.20 Micrografía de HDPE puro a 600 X

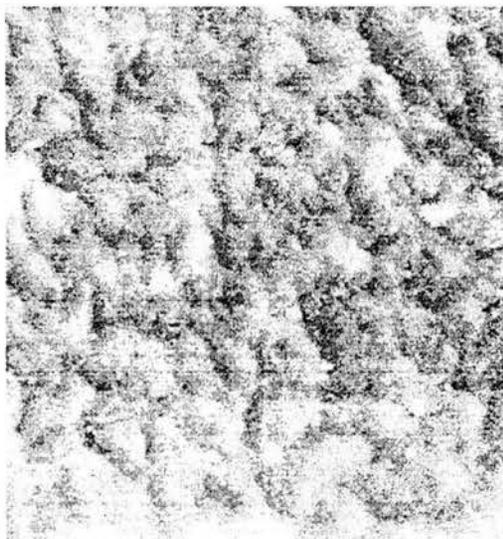


Fig. 4.21



Fig. 4.22

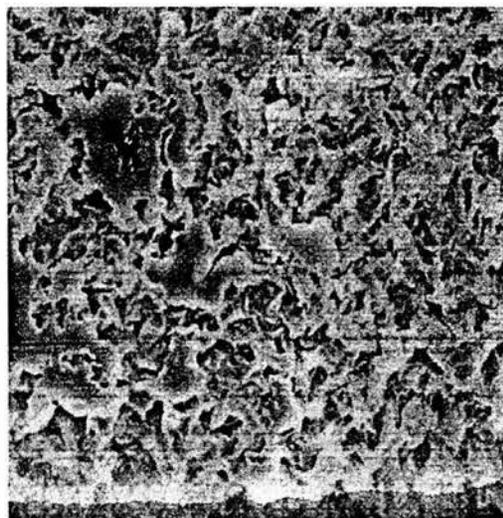


Fig. 4.23

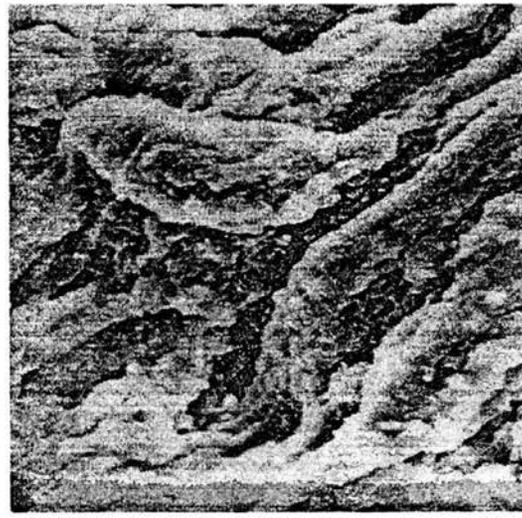


Fig. 4.24

Figuras: Proporciones en peso, 4.21) 2/98 PET/HDPE, 4.22) 10/90 PET/HDPE, 4.23) 30/70 PET/HDPE 4.24) 50/50 PET/HDPE. Todas estas imágenes a 600X.



Fig. 4.25



Fig. 4.26



Fig. 4.27

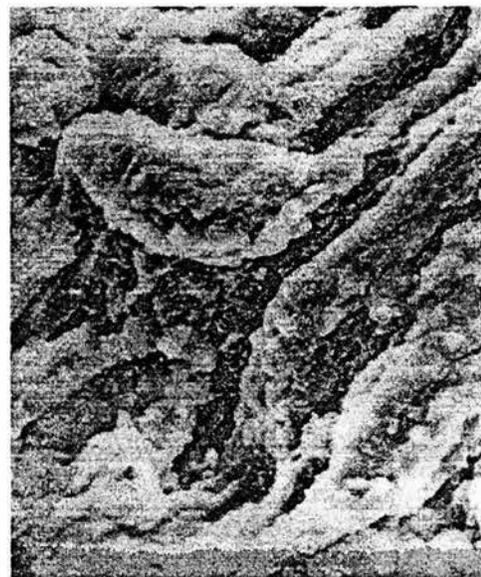


Fig. 4.28

Figuras: Proporciones en peso, **4.25)** 99/1 PET/HDPE, **4.26)** 95/5 PET/HDPE, **4.27)** 70/30 PET/HDPE, **4.28)** 50/50 PET/HDPE. Todas estas imágenes a 600X

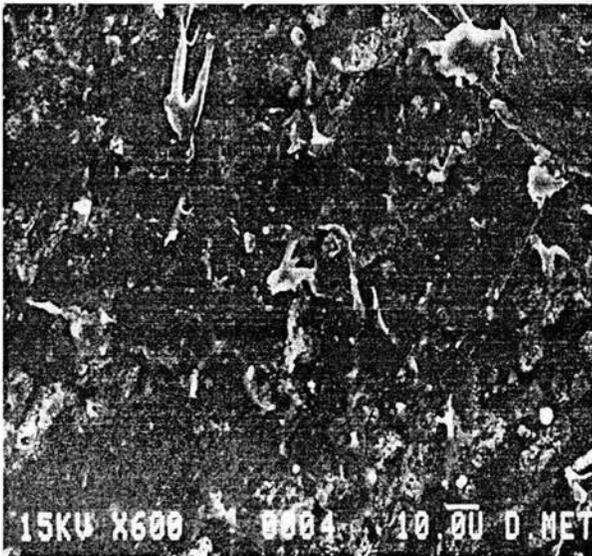


Fig. 4.29

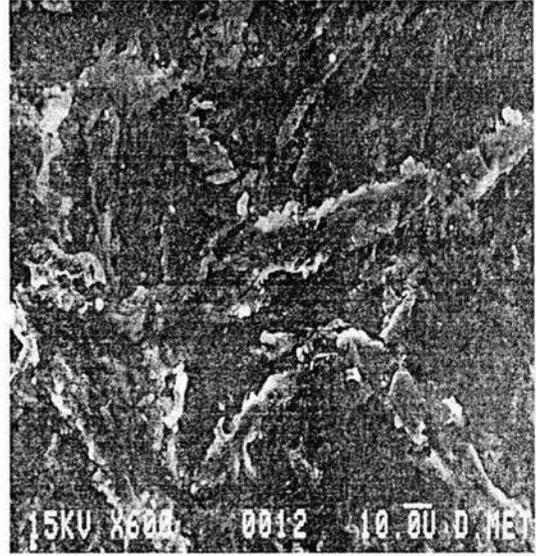


Fig. 4.30

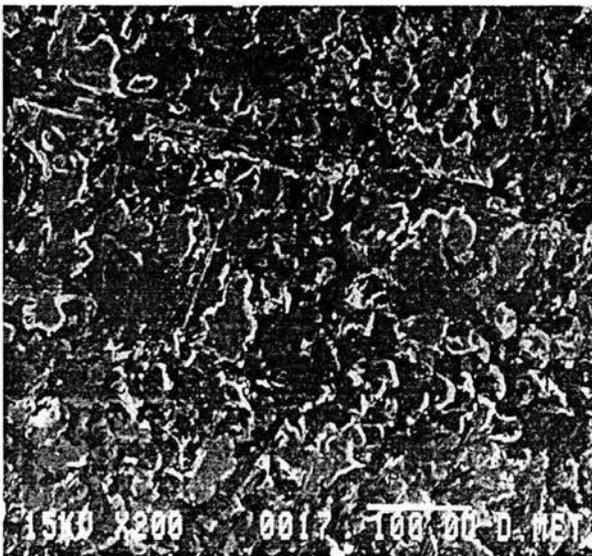


Fig 4.31

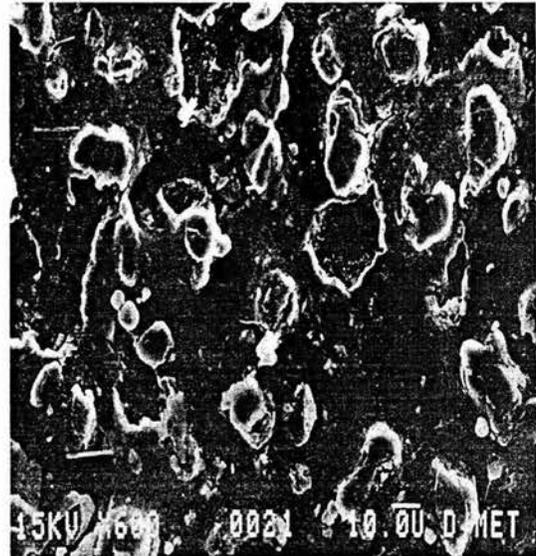


Fig. 4.32

Figuras: Proporciones en peso, 4.29) 97/3 PET/HDPE, 4.30) 90/10 PET/HDPE, 4.31) 70/30 PET/HDPE, 4.32) 50 /50 PET/HDPE. Todas estas imágenes a 600X excepto 4.31

ANÁLISIS DE RESULTADOS:

Los resultados de la termicroscopía para cada mezcla mostraron que en la mezcla compatibilizada con KRATON FG 1901 X, existe un solo punto de fusión donde la concentración de PET es igual o mayor a 79.2% , en este intervalo de temperatura se observa una disminución en la temperatura de fusión comparada con la del PET puro, esto es porque el HDPE y el compatibilizante actúan como impureza.

Sin embargo entre el 80% y 20 % en peso de PET en la mezcla, encontramos dos puntos de fusión, esto se debe a que en este intervalo de composiciones no existe una miscibilidad entre estos dos polímeros, esto será confirmado más adelante en la microscopía electrónica de barrido.

Por el contrario entre el 20 % y el 0% de PET en la mezcla también encontramos un solo punto de fusión, debido a que en este intervalo el PET y el compatibilizante actúan como impurezas disminuyendo el punto de fusión del HDPE como es observado en la Fig. 4.14

De forma similar en la mezcla compatibilizada con PRIMACOR 4608 tenemos un solo punto de fusión donde la concentración de PET es mayor a 80% ya que también el HDPE y el compatibilizante actúan como impureza sobre el PET, que hacen que su punto de fusión disminuya.

Dentro del intervalo de 80% a 20 % de PET en la mezcla se encontraron dos puntos de fusión en la mezcla esto es claramente observado en la Fig. 4.15.

A una concentración menor al 20% de PET en la mezcla se observa una disminución de la temperatura de fusión del HDPE, debido a que en este intervalo de concentraciones el PET y el compatibilizante actúan como impurezas.

PARÁMETRO DE INTERACCIÓN.

Los dos modelos propuestos en el capítulo 2 para encontrar el parámetro de interacción están basados en la ecuación de Nishi – Wang como un arreglo lineal $Y = m * X$ propuesto por Chan Li y Huang⁽³⁶⁾ que describe un sistema conformado por un polímero cristalino y un polímero amorfo.

El otro arreglo $Y = m * X + b$, se utilizó para comparar los datos obtenidos en cuanto al parámetro de interacción (X_{12}).

Los parámetros de interacción más favorables en estas evaluaciones fueron los que tienen un valor más cercano a cero, que conjuntamente con el coeficiente de correlación obtenido en cada uno de los arreglos, y que para fines prácticos se consideró que los mejores valores son los que se acercan a la unidad. Las cuales se describen a continuación:

Primer arreglo

Este arreglo se observa en las tablas 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 donde se obtienen valores de X y Y para la ecuación $Y = m * X$ y que se representan en las gráficas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 lo cual corresponde a un intervalo de composición en peso de 100% a 80% de PET y de 20% a 0% en peso de PET, aplicando una regresión lineal a estos intervalos se obtuvo una pendiente negativa. En la siguiente tabla 4.25 para fines de comparación, se muestran los resultados de los coeficientes de correlación para cada caso y su respectivo parámetro de correlación para el primer caso de la ecuación de Nishi Wang:

Polímero en mayor proporción	Compatibilizante	Coefficiente de correlación:	Valor del parámetro de interacción X_{12}
PET	KRATON FG 1901 X	0.9025	0.4309
HDPE	KRATON FG 1901 X	0.9838	12.5173
PET	PRIMACOR 4608	0.9889	0.47316
HDPE	PRIMACOR 4608	0.9503	0.761060

Tabla 4.25 Comparación de los coeficientes de correlación con los valores del parámetro de interacción para el primer arreglo de la ecuación de Nishi Wang.

Segundo arreglo.

El segundo arreglo se presentan en las tablas 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 para los dos compatibilizantes, y son del tipo $Y = m \cdot X + b$.

Los valores de X y de Y se graficaron obteniéndose las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 y en ellas se distinguen solo pendientes negativas, el intervalo en que se trabajo para estas gráficas fue: un intervalo de composición en peso de 100% a 80% de PET y de 20% a 0% en peso de PET. Obteniendo los coeficientes de correlación y los parámetros de interacción que se observan en la tabla 4.26.

Polímero en mayor proporción	Compatibilizante	Coefficiente de correlación:	Valor del parámetro de interacción X_{12}
PET	KRATON FG 1901 X	0.9266	15.31399
HDPE	KRATON FG 1901 X	0.9713	14.3628
PET	PRIMACOR 4608	0.9274	16.06741
HDPE	PRIMACOR 4608	0.9823	2.60451

Tabla 4.26 Comparación de los coeficientes de correlación con los valores del parámetro de interacción para el segundo arreglo de la ecuación de Nishi Wang.

Como se observa, los valores de los parámetros de interacción, los valores mas cercanos a cero para el parámetro de interacción y por lo tanto termodinámicamente compatibles son los del primer arreglo $Y = m \cdot X$, esto es debido a que en comparación del segundo arreglo $Y = m \cdot X + b$, aumenta el valor de "Y" y por lo tanto la pendiente de la gráfica es mayor, y esto es reflejado en el aumento en el valor de "B", y por consecuencia aumenta el valor del parámetro de interacción cuando se utiliza la ec. 2.43 para el cálculo de este parámetro.

Pero como se observa en la Tabla 4.25 los comportamientos termodinámicamente compatibles son cuando en la mezcla hay una proporción mayor de PET, es decir mas de 80% de PET en la mezcla,

DENSIDADES DE LAS MEZCLAS.

En cuanto a las densidades de las mezclas se obtuvieron resultados esperados, ya que suponíamos, que al aumentar la concentración de HDPE en la mezcla disminuiría la densidad de la mezcla, esto es observado al analizar las mezclas en la columna de gradiente de densidad mostradas en las figuras 4.10 y 4.11 donde al parecer en la mezcla compatibilizada con PRIMACOR 4608 no se observó una tendencia homogénea y esto se le puede adjudicar al hecho de que las mezclas se realizaron por medio de un mezclado mecánico. Que no es comparable con las densidades obtenidas por el método de disolución, en el cual si se observa una homogeneidad en los puntos.

DIAGRAMA DE FASES POLÍMERO- DISOLVENTE

HDPE- 1,1,2,2 tetracloroetano.

Este diagrama (Fig. 4.12) podemos estudiarlo de la siguiente manera, tenemos un punto "A" en el cual la composición de esta disolución es de 0.1 (fracción volumen), y su temperatura es de 363 °K, se dice que tenemos una sola fase, constituida por el polímero y el disolvente si a esta disolución le bajamos su temperatura a 361 °K encontramos que el polímero y el disolvente se encuentran en equilibrio, pero por debajo de esta temperatura digamos 360.5 °K observamos que el polímero precipita, es decir vemos turbidez en la disolución. A otras temperaturas inferiores a 259 °K, punto "A'" se observará que se forma dos fases una rica en polímero que se precipita y otra pobre en polímero y las concentraciones respectivas de cada fase se pueden calcular de acuerdo con la regla de la palanca.

PET- 1,1,2,2 tetracloroetano.

Este diagrama (Fig. 4.13) se puede explicar análogamente al anterior, tenemos un punto "B" en el cual la composición de esta disolución es de 0.015 (fracción volumen), y su temperatura es de 405 °K, se dice que tenemos una sola fase, en donde están el polímero y el disolvente, si a esta disolución le bajamos su temperatura a 401 °K encontramos que el polímero y el disolvente se encuentran en equilibrio, pero por debajo de esta temperatura digamos 400.5 °K observamos que el polímero precipita, es decir vemos turbidez en la disolución. A otras temperaturas inferiores a 399 °K, punto "B'" se observará que se forma dos fases una rica en polímero que se precipita y otra pobre en polímero y las concentraciones respectivas de cada fase se pueden calcular de acuerdo con la regla de la palanca.

DIAGRAMA DE FASES PET – HDPE.

Los diagramas de fases construidos en esta tesis tienen aplicaciones prácticas y teóricas (Figuras 4.14 y 4.15), en el primer caso la mezcla fue compatibilizada con KRATON FG 1901 X y en el segundo la mezcla fue compatibilizada con PRIMACOR 4608. Si tomamos por ejemplo tres composiciones diferentes A , B y C de la mezcla PET/HDPE Fig. (4.14).

En la composición "A" 10% PET contra 90% HDPE a la temperatura de 417 °K solidifica en una sola fase resultando en una mezcla compatible apta para aplicaciones prácticas pues presenta propiedades fisicoquímicas estables y constantes.

La mezcla "B" 42% de PET contra 58 % de HDPE , a 517 °K empezará a separarse en dos fases, un fase sólida de PET y la otra fase líquida de HDPE la cual permanece así hasta 415 °K, debajo de esta temperatura también se solidifica dando como resultado un sistema de dos fases cristalinas a temperatura ambiente más una fase miscible de composición fija.

COMPARACIÓN DE LAS (TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA) Tg's TEÓRICAS CON LOS VALORES EXPERIMENTALES DE REFERENCIA.

Las comparaciones sobre las Tg's teóricas se presentan en las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18, los valores teóricos se obtuvieron de las ecuaciones 2.62, 2.64 y 2.65, las cuales representan arreglos lineal, inverso y logarítmico, estos resultados comparados con los datos reportados⁽¹⁰⁾ nos dejan ver que las ecuaciones antes mencionadas solo predicen en cierta manera las Tg's, porque lo que podemos ver es que solamente a concentraciones muy grandes de PET el valor teórico se aproximaba al valor experimental, esto ocurrió en todos los casos, y se observa un mejor comportamiento en el arreglo lineal, como es visto en la Fig. 4.16, es difícil determinar este comportamiento ya que solo encontramos tres valores reportados para esta mezcla, por lo que nuestro análisis se ve muy limitado.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En las figuras 4.19 y 4.20 podemos observar las micrografías correspondientes a los polímeros puros, para el PET y para el HDPE. Que nos serán de utilidad para explicar las micrografías de las mezclas. Donde el PET (Fig. 4.19) se nota una fase oscura, y en cambio el HDPE (Fig. 4.20) se ve una parte más clara o luminosa.

MEZCLA COMPATIBILIZADA CON KRATON FG 1901X

En las figuras **4.21)** 2/98 PET/HDPE, **4.22)** 10/90 PET/HDPE, **4.23)** 30/70 PET/HDPE **4.24)** 50/50 PET/HDPE.

Se presenta una secuencia en la cual va aumentando la cantidad de PET en la mezcla y se observa como la fase correspondiente al HDPE continua (fase clara) va disminuyendo. En la Fig. 4.23 se observa como las fases se encuentran en un llamado "equilibrio" porque las fases están, como se puede observar homogéneas en la mezcla.

4.25) 99/1 PET/HDPE, 4.26) 95/5 PET/HDPE, 4.27) 70/30 PET/HDPE, 4.28) 50/50 PET/HDPE.

Aquí la secuencia de color es diferente porque disminuyen ahora las zonas de color oscuro, a la vez que aumentamos el contenido HDPE en la mezcla.

MEZCLAS COMPATIBILIZADAS PRIMACOR 4608

Las micrografías de las mezclas compatibilizadas con 10% en peso de PRIMACOR 4608 obtenidas con el MEB, 4.29) 97/3 PET/HDPE, 4.30) 90/10 PET/HDPE, 4.31) 70/30 PET/HDPE, 4.32) 50 /50 PET/HDPE.

En estas figuras se observa como las micrografías tienen un color oscuro, y se van aclarando a la vez que aumenta la concentración de HDPE en la mezcla.

Aquí podemos deducir de igual manera que en el caso anterior que en la Fig. 4.31 observamos una buena homogeneidad en las mezclas, es decir que tenemos una compatibilidad "visible".

COMPARACIÓN DE LAS IMÁGENES REPORTADAS DE MEB CON LAS OBTENIDAS EN ESTE ESTUDIO.

Las imágenes reportadas en las referencias^(7, 8, 9 10) son muy similares a las que obtenemos nosotros, en los porcentajes en peso entre el 70 y el 80% de PET en la mezcla esto se debe a que los porcentajes de agente compatibilizante son variados pero son menores al 10%, que es lo que nosotros requerimos para nuestras mezclas. En comparación para un contenido mayor de PET , más de 90%, la cantidad de compatibilizante es un factor importante para la microscopía ya que en estas imágenes se observa una diferencia marcada y como hemos sugerido esto puede ser debido a la cantidad y tipo de compatibilizante empleado.

CONCLUSIONES:

1. Se lograron obtener películas de las mezclas poli(tereftalato) de etileno/poli(etileno) de alta densidad, utilizando un agente compatibilizante (enlazante), por medio de dos métodos de mezclado que son : mezclado por disolución y mezclado por fusión. Los mejores resultados en cuanto a densidades de mezcla se obtuvieron para el mezclado por disolución , esto se puede deber a que en este método los polímeros se encuentran dispersos en la disolución, y con esto la unión de las cadenas polímero-compatibilizante-polímero es más efectiva, esto queda demostrado cuando se obtuvieron las densidades de las películas, este análisis nos mostró una homogeneidad en la densidad para el mezclado por disolución, por el contrario se encontró una dispersión mayor en los puntos que representan las densidades para las mezclas obtenidas por fusión.
2. Los resultados térmicos y de microscopía nos dan como el mejor compatibilizante al PRIMACOR 4608 [poli(etileco-co-ac. Acrílico)], esto lo podemos afirmar a partir de que los valores encontrados para este compatibilizante son los más cercanos a cero, un segundo criterio para esta conclusión es que las imágenes son muy similares a las imágenes reportadas en las referencias^(6,7,8,9,), aunque el método de mezclado por fusión no garantiza un mezclado uniforme.
3. Los valores de X_{12} (parámetro de interacción) obtenidos en los dos arreglos son diferentes a cero, por lo tanto estrictamente términos termodinámicos las mezclas no son miscibles, pero para el primer arreglo el resultado numérico es más cercano a cero, por lo que para fines prácticos se puede tomar como un sistema compatible. Por lo anterior el modelo que arroja mejores resultados o representa mejor el fenómeno es el primero $Y=m*X$.

4. Las ventajas de este estudio en cuanto al reciclaje se centran en encontrar condiciones de temperatura de mezcla para la recuperación de botella de PET y de HDPE , ya que el mercado esta saturado de estos materiales, y por lo tanto, se desechan en grandes cantidades, y muy poco de este material se recupera o recicla, ya que la información que se tiene es aún escasa.

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.

ΔG	Energía libre de Gibbs (J/mol)
ΔG_M	Energía libre de Gibbs de mezclado (J/mol)
ΔH_{AU}^c	Entalpía de Fusión de la unidad repetitiva del polímero A (J/mol)
ΔH_{BU}^c	Entalpía de Fusión de la unidad repetitiva del polímero B (J/mol)
ΔH_{AU}^C	Entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero A (J/mol)
ΔH_{BU}^C	Entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero B (J/mol)
ϕ_A	Fracción volumen del polímero A (adimensional)
ϕ_B	Fracción volumen del polímero B (adimensional)
μ_{AU}	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero A (J/ mol)
μ_{BU}	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero B (J/ mol)
μ_{AU}°	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero A puro (J/ mol)
μ_{BU}°	Potencial químico de la unidad repetitiva del polímero B puro (J/ mol)
R	Constante de los gases ideales (J/K mol)
$T_m^\circ_A$	Temperatura de fusión del polímero A puro (K)
$T_m^\circ_B$	Temperatura de fusión del polímero B puro (K)
T_m	Temperatura de fusión de la mezcla (K)
X_A	Grado de polimerización del polímero A (adimensional)
X_B	Grado de polimerización del polímero B (adimensional)
X_{AB}	Parámetro de interacción del polímero A con B (adimensional)
T_g	Temperatura de transición vítrea (K)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido

REFERENCIAS

1. A. Calvimontes y J. Palacios, *Revista de la Sociedad Química de México*, 44, No. 4, 270-274, (2000)
2. S. Birch, J Yamaguchi, A. Demmeler, and K. Jost, *Automot. Eng.*, 101, 109 (1993).
3. New Methods of using post-consumer PET in food contacts containers, *Reuse Recycle*, 24, 57 (1994).
4. D. Pringle, *Packag. Week*, 10 9 (1994).
5. M. Arroyo, Thermoplastic Polyesters, *Hanbook of Thermoplastics*, p. 417, Olabisi , de Marcel Decker, Inc., New York (1997).
6. Nikos K. Kalfoglou, Dimitros S. Skafidas and Joannis K Kallitsis, *Polymer*, 36, No. 23, 4453-4462, 1995.
7. Theresa L. Carté and Abdelsamie Moet, *Journal Applied Polymer Science*, 48, 611-624, (1993).
8. Nikos K. Kalfoglou and Dimitrios S. Skafidas, *Polymer*. 35, No. 17, (1194).
9. T.L. Dimitrova and F.P. La Mantia, *Polymer*, 41, 4817-4824, (2000).
10. L. Mascia y F. Bellahdeb, *Advances in Polymer Technology*, 13, No. 2, 99-109, (1994).
11. C. Ramos , "*Ingeniería de los Materiales Plásticos*", Ed. Díaz Santos S.A.; Cap 1, España (1988)
12. Martínez Sergio. "*Modificación de las propiedades de las mezclas HDPE/PET por medio de radiacion*" 2000. Tesis. Facultad de Química UNAM..
13. Kirk-Othmer "*Encyclopedia of Chemical Technology* " 4th ed. Vol. 18 John Wiley and Sons.
14. "*Polymer Data Hanbook*" Edit. James E. Mark, O. University Press. 1999. pp. 158, 160, 161, 164,
15. Cook, W.D. Zang T. "*Journal of Applied Polymer Science*". 62 , 1699-1708, (1996).
16. Martínez Hernández Fernando, "*Mezcla de la resina Polietilenterestolato (PET) con Hule Estireno Butadieno (SBR) funcionalizado con anhídrido maleico (MAH)*". 1998, tesis Facultad de Química U.N.A.M
17. Rabek. J.F. "*Experimental methods in polymer Chemistry*" Physical principles and aplicaciones Ed, John Wiley and Sons. N.Y.

18. Skoog Douglas A. "*Análisis Instrumental*", 4ª edición Edit McGRAW-HILL, 1994.N,Y.
19. Barlow J. W., Paul D.R. *Polymers Blends and Allows*,A review of Selected Considerations, *Polymer Eng , and Sci*, 21, 15 (1981).
20. Mc Master L. P. *Macromolecules*, 6, 760. (1973).
21. Flory P. J. *J. Chem. Phys.* 9. 660 . 1941.
22. Flory P. J. *J. Chem. Phys.* 10. 51 . 1942.
23. Huggins M. L. *J. Chem. Phys.* 9. 440 . 1941.
24. Champetier Georges. *Chimie Macromoleculaire*. Edit. Hermann, Francia 1972.
25. Champetier Georges. *Introducción a la Química Macromolecular*, Epsa Calpe, España. 1973.
26. Barton A ., *Handbook of Solubility Parameter and other Cohesion Parameters* . CRC Press Inc. U.S.A. 1987.
27. Biros J. Zeman L., Petterson D., *Macromolecules*, 4, 30. 1971.
28. A. Gordienko, *Faserforsch. Textiltechn*, 4, 199, (1953).
29. L, H, Tung *J. Polymer Sci.* 20, 495 (1956).
30. L, H, Tung *J. Polymer Sci.* 24, 333 (1957).
31. D.S. Chiu, Y. Takahashi. *Polymer*, 17, 670,(1976).
32. J.E.Mark and P.J. Flory., *Journal of the American Chemical Society.* 87:7 (1965).
33. Brandrup, *Polymer Handbook* 3th Edition, John Wiley and Sons. N.Y. 1989.
34. Chen Li, Huang Y. *Chinese Journal of Polymer Science* 10, No.4 , 94 (1992)