

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**SÍNTESIS DE UN COMPATIBILIZANTE PARA
POLIÉSTER Y POLIOLEFINAS, CON BASE EN
REDES INTERPENETRADAS POLIMÉRICAS.**

Tesis que presenta

Karen Mariana Mancera García

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Aplicadas

en la opción de

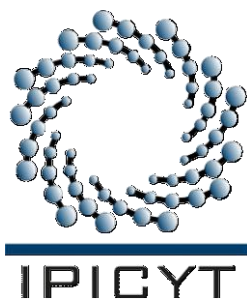
Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre del 2012

Septiembre de 2012



Constancia de aprobación de la tesis

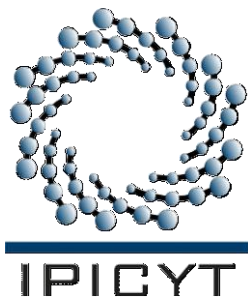
La tesis “**Síntesis de un compatibilizante para poliéster y poliolefinas, con base en redes interpenetradas poliméricas**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Karen Mariana Mancera García** y aprobada el **12 de septiembre de 2012** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Biología Molecular del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
(Director de la tesis)

M. en C. Miguel A. Waldo
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Miguel Avalos Borja
(Miembro del Comité Tutorial)

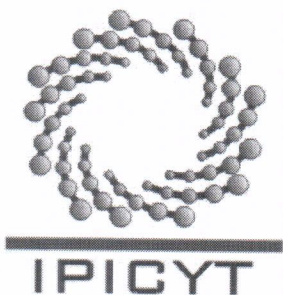
Septiembre de 2012



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de la División de Ingeniería Ambiental y Manejo de Recursos Naturales Renovables del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología No. de registro 375186 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 059 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 12 días del mes de septiembre del año 2012, se reunió a las 12:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

| | | |
|--------------------------------------------|-------------------|------------------------|
| M. en C. Miguel Angel Waldo Mendoza | Presidente | Grupo Polynnova |
| Dr. Miguel Avalos Borja | Secretario | IPICYT |
| Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios | Sinodal | IPICYT |

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

Karen Mariana Mancera García

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de un compatibilizante para poliéster y poliolefinas, con base en redes interpenetradas poliméricas

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

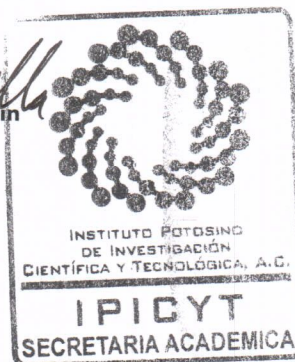
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:55 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 12 días del mes de septiembre de 2012.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Septiembre de 2012

Dedicatorias

Dedico esta tesis a mi familia, a mis amigos y a todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa de mi vida.

*“No fracasaré, porque mi determinación para alcanzar el éxito es lo
suficientemente poderosa”*
Og Mandino

Septiembre de 2012

Agradecimientos

Al **Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios** por su apoyo, asesoría, paciencia y su valiosa amistad. Ha sido un honor y un placer haber trabajado con él durante este proyecto.

Al **Dr. Miguel Avalos Borja y M. en C. Miguel A. Waldo** por sus importantes contribuciones las cuales han enriquecido este trabajo.

A la beca **CONACYT 375186 y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica**, los cuales hicieron posible la realización de este proyecto.

A **mi familia** por su cariño, apoyo, dedicación y empeño constante por ayudarme a ser una persona mejor cada día.

Mi agradecimiento y recuerdo a todos **mis compañeros y hermanas**, con los cuales he compartido hermosos e inolvidables momentos.

A los técnicos de laboratorio IPICYT **M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida, M. en C. M. en C. Guillermo Vidriales Escobar y Juan Pablo Rodas Ortiz** por su amistad y ayuda en el laboratorio.

Al **Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología LINAN-IPICYT** y la técnico **Gladis Judith Labrada** por su apoyo en el uso de los microscopios electrónicos.

Al departamento de tecnología de A. Schulman: **M. Sc. Martha Mejía Martínez, M. Sc. Miguel Waldo y M. Sc. Ismael Crispin** y a los técnicos de laboratorio A. Schulman: **Alejandro Rodríguez, Martha y Martín Martínez Ruiz** por su apoyo en la realización de las pruebas para este proyecto.

Al **Profesor Fernand PLA, Dimitrios Meimaroglou y Sandrine Hoppe** por su gran consejo y apoyo para la realización de la estancia de investigación en el extranjero, así también como al **Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (LRGP)** y los Técnicos que hicieron posible la realización de las pruebas para esta etapa de la tesis.

Septiembre de 2012

Contenido

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| Constancia de aprobación de la tesis | ii |
| Créditos Institucionales | iii |
| Acta de examen | iv |
| Dedicatorias | v |
| Agradecimientos | vi |
| Lista de tablas | x |
| Lista de figuras | xi |
| Abreviaturas | xiv |
| Resumen | xvi |
| Abstract | xvii |
| Capítulo 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Justificación | 3 |
| 1.2 Hipótesis | 4 |
| 1.3 Objetivo general | 4 |
| 1.4 Objetivos específicos | 4 |
| Capítulo 2 MARCO TEÓRICO | 5 |
| 2.1 INTRODUCCIÓN A LOS PLÁSTICOS | 5 |
| 2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS | 5 |
| 2.2.2 Termoplásticos | 7 |
| 2.3 POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) (PAA) | 11 |
| 2.4 PLÁSTICOS DE MAYOR DEMANDA Y PRODUCCIÓN. | 13 |
| 2.5 PROBLEMÁTICA DE GENERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS | 14 |
| 2.6 RECICLAJE DE RESIDUOS PLÁSTICOS EN TÉRMINOS DE SUSTENTABILIDAD. | 16 |
| 2.7 RECICLAJE DE RESIDUOS SÓLIDOS PLÁSTICOS | 17 |
| 2.7.1 Re-uso, clasificación y reciclaje primario. | 19 |
| 2.7.2 Reciclaje mecánico | 20 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.7.3 Reciclaje químico..... | 22 |
| 2.7.4 Recuperación de energía..... | 23 |
| 2.7.5 Ventajas y desventajas del reciclaje de plástico | 23 |
| 2.8 MEZCLAS POLIMÉRICAS..... | 24 |
| 2.9 REDES INTERPENETRADAS POLIMÉRICAS | 25 |
| 2.10 TERMODINÁMICA DE MEZCLAS DE POLIMÉRICAS | 26 |
| 2.10.1 Teoría de Flory-Huggins | 28 |
| 2.10.2 Determinación de la solubilidad de mezclas poliméricas. | 31 |
| 2.11 COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS..... | 33 |
| 2.11.1 Compatibilizantes..... | 34 |
| Capítulo 3 MATERIALES Y MÉTODOS | 36 |
| 3.1 MATERIALES | 36 |
| 3.2 PLAN DE EXPERIMENTACIÓN | 36 |
| 3.2.1 Parte 1: Mezclas PET/PEBD | 36 |
| 3.2.2 Parte 2: Mezclas PET/PP | 38 |
| 3.3 PREPARACIÓN Y MEZCLADO..... | 39 |
| 3.3.1 Mezclas PET/PEBD | 39 |
| 3.3.2 Mezclas PET/PP..... | 39 |
| 3.4 SÍNTESIS DEL COMPATIBILIZANTE | 39 |
| 3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN DEL COMPATIBILIZANTE Y DE LAS MEZCLAS DE PET/PEBD CON Y SIN COMPATIBILIZANTE..... | 43 |
| 3.5.1 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) | 43 |
| 3.5.2 Análisis mecánico | 43 |
| 3.5.3 Análisis térmico..... | 48 |
| 3.5.4 Análisis morfológico | 49 |
| 3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PET/PP CON Y SIN COMPATIBILIZANTE..... | 50 |
| 3.6.1 Análisis mecánico | 50 |
| 3.6.2 Análisis térmico dinámico mecánico (DTMA)..... | 51 |
| 3.6.3 Análisis térmico..... | 51 |

Septiembre de 2012

| | |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.6.4 Análisis morfológico | 51 |
| Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 52 |
| 4.1 SINTESIS DEL COMPATIBILIZANTE | 52 |
| 4.1.1 FTIR..... | 52 |
| 4.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 53 |
| 4.1.3 SEM..... | 55 |
| 4.2 MEZCLAS PET/PEBD | 57 |
| 4.2.1 Parámetro de solubilidad en las mezclas PET/Poliolefinas | 57 |
| 4.2.2 FTIR..... | 58 |
| 4.2.3 ANÁLISIS MECÁNICO | 61 |
| 4.2.4 Análisis térmico..... | 73 |
| 4.2.5 Análisis morfológico | 79 |
| 4.3 MEZCLAS PET/PP | 84 |
| 4.3.1 FTIR..... | 84 |
| 4.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS..... | 89 |
| 4.3.3 Propiedades Dinámico-termomecánicas. | 92 |
| 4.3.4 DSC | 97 |
| 4.3.5 Microscopía SEM..... | 101 |
| Capítulo 5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS | 106 |
| 5.1 Conclusiones..... | 106 |
| 5.2 Perspectivas..... | 109 |
| Capítulo 6 BIBLIOGRAFÍA | 110 |

Septiembre de 2012

Lista de tablas

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1. Propiedades de las poliolefinas comerciales (Fried, 1995)..... | 8 |
| Tabla 2. Resinas plásticas de mayor consumo en México (Fuente: “Hules y plásticos de México”, 2004)..... | 14 |
| Tabla 3. Constantes de atracción molar a 25 °C..... | 32 |
| Tabla 4. Composición de las mezclas de acuerdo al diseño experimental. | 37 |
| Tabla 5. Composición de las mezclas de PET/PP..... | 38 |
| Tabla 6. Parámetros de solubilidad (δ). (Fried, 1995)..... | 57 |
| Tabla 7.- Propiedades térmicas de las mezclas PET/PEBD (75/25 % en peso) con y sin compatibilizante. | 76 |
| Tabla 8. Propiedades térmicas de las mezclas PET/PEBD (25/75 % en peso) con y sin compatibilizante. | 78 |
| Tabla 9. Parámetros morfológicos de las muestras PET/PEBD con y sin compatibilizante..... | 80 |
| Tabla 10. Resultados del análisis DMTA. | 95 |
| Tabla 11. Comportamiento térmico de las mezclas. | 97 |
| Tabla 12. Parámetros morfológicos de las mezclas PET/PP con y sin compatibilizante..... | 101 |

Lista de figuras

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Estructura química de poli (ácido acrílico)..... | 12 |
| Figura 2. Producción mundial de plásticos 1950-2010. (Fuente: Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa en 2010- PlasticsEurope)..... | 13 |
| Figura 3. Generación de RSM y residuos plásticos en miles de toneladas, periodo 1992-2009. (SEMARNAT, 2011) | 15 |
| Figura 4. Volumen de residuos plásticos y volumen de reciclaje en miles de toneladas, periodo 1992-2009 (SEMARNAT, 2011)..... | 16 |
| Figura 5. Representación en dos dimensiones de la malla de Flory-Huggins conteniendo moléculas de disolvente () y moléculas de soluto ()..... | 29 |
| Figura 6. Diagrama del sistema de reacción. | 40 |
| Figura 7. Formación de la red interpenetrada polimérica. | 41 |
| Figura 8. Partes generales del equipo de ensayo de tensión-elongación..... | 45 |
| Figura 9. Ilustración de la probeta de prueba, para el ensayo de tensión- elongación (Fried, 1995). | 45 |
| Figura 10. Equipo de prueba de impacto (Mascareñas, 2008). | 47 |
| Figura 11. Comparativa de espectros IR del compatibilizante y de sus constituyentes. | 52 |
| Figura 12. Análisis DSC de la IPN a dos proporciones (70/30 y 90/10 % en peso) y sus componentes (PAA y TPE respectivamente). | 54 |
| Figura 13. Arreglo molecular de acuerdo al peso molecular : PAA (●) y TPE (●) en la IPN. .. | 55 |
| Figura 14. Morfología de la IPN 70/30 (PAA/TPE) utilizada como compatibilizante de mezclas poliméricas a 500x y 1000x de magnificación..... | 56 |
| Figura 15.- Morfología de la IPN 90/10 (PAA/TPE) utilizada como compatibilizante de mezclas poliméricas a 125x y 1000x de magnificación..... | 56 |
| Figura 16. Infrarrojo de las mezclas 3-75C70/1 (1 % en peso de compatibilizante), 7-75C70/5 (5 % en peso de compatibilizante), 75/25 (sin compatibilizante), PET y PEBD..... | 59 |
| Figura 17. Interacciones posibles del compatibilizante con la mezcla polimérica..... | 60 |
| Figura 18. FTIR de las mezclas 25/75, 2-25C90-1 y 6-25C90-5 a longitud de onda de 550 a 2000 cm^{-1} | 61 |
| Figura 19. Elongación al rompimiento de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, MC1, MC2, 75/25 sin compatibilizante y PET. | 62 |

Septiembre de 2012

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20. Elongación al rompimiento de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, MC3, MC4, 25/75 sin compatibilizante y PEBD. | 63 |
| Figura 21. Esfuerzo al rompimiento de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, MC1, MC2, 75/25 sin compatibilizante y PET. | 65 |
| Figura 22. Esfuerzo al rompimiento de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, MC3, MC4, 25/75 sin compatibilizante y PEBD. | 66 |
| Figura 23. Módulo de Young de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, MC1, MC2, 75/25 sin compatibilizante y PET. | 67 |
| Figura 24. Módulo de Young de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, 25/75 sin compatibilizante y PEBD. | 68 |
| Figura 25. Módulo de flexión de las mezclas 1-75C90/1, 3-75C70/1, 5-75C90/5, 7-75C70/5, 75/25 sin compatibilizante y PET. | 70 |
| Figura 26. Módulo de flexión de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, 25/75 sin compatibilizante y PEBD. | 70 |
| Figura 27. Resistencia al impacto de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, 75/25 sin compatibilizante y PET. | 71 |
| Figura 28. Resistencia al impacto de las mezclas 2-25C90/1, 4-25C70/1, 6-25C90/5, 8-25C70/5, 25/75 sin compatibilizante y PEBD. | 72 |
| Figura 29. Análisis termogravimétrico de las mezclas 75/25 (PET/PEBD) compatibilizadas, sin compatibilizante y PET. | 73 |
| Figura 30. Análisis termogravimétrico de las mezclas 25/75 (PET/PEBD) compatibilizadas, sin compatibilizante y PEBD. | 74 |
| Figura 31. Resultados del análisis calorimétrico (DSC) de las mezclas sin compatibilizante, PET y PEBD. | 75 |
| Figura 32. Termograma de las mezclas compatibilizadas con 75 % PET y 25 % PEBD y la mezcla sin compatibilizante. | 77 |
| Figura 33.- DSC de las mezclas compatibilizadas con 25% PET y 75% PEBD y la mezcla sin compatibilizante. | 78 |
| Figura 34. Micrografías superficiales a 1000x de magnificación de: <i>a)</i> Mezcla 75/25 % en peso. (PET/PEBD) sin compatibilizante, <i>b)</i> Mezcla compatibilizada 1-75C90/1, <i>c)</i> Mezcla compatibilizada 5-75C90/5, <i>d)</i> Mezcla compatibilizada 3-75C70/1 y <i>e)</i> Mezcla compatibilizada 7-75C70/5. | 81 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 35.- Imágenes SEM a 1000x de magnificación de: a) Mezcla 25/75% en peso. (PET/PEBD) sin compatibilizante, b) Mezcla compatibilizada 2-25C90/1, c) Mezcla compatibilizada 6-25C90/5, d) Mezcla compatibilizada 4-25C70/1 y e) Mezcla compatibilizada 8-25C70/5..... | 83 |
| Figura 36. Espectro FTIR del PET, PP y IPN a 4000-550 cm ⁻¹ | 85 |
| Figura 37. Espectro FTIR de las mezclas 25/75 % en peso (PET/PP), mezcla 1 sin compatibilizante (línea negra), mezcla 2 con 1 % en peso de compatibilizante (línea roja), mezcla 3 con 3 % en peso de compatibilizante (línea verde) y mezcla 4 con 5 % en peso de compatibilizante (línea morada).86 | |
| Figura 38. Reacción de transesterificación y alcoholisis entre el PAA de compatibilizante y el PET de la mezcla..... | 87 |
| Figura 39. Espectro FTIR de las mezclas 50/50 % en peso (PET/PP) con 0, 1, 3 y 5 % en peso de compatibilizante correspondientes a las mezclas 5, 6, 7 y 8 respectivamente. | 87 |
| Figura 40. Análisis infrarrojo de las mezclas con 75% PET y 25% PP con 0, 1, 3 y 5% en peso de compatibilizante, correspondientes a las mezclas 9, 10, 11 y 12 respectivamente. | 88 |
| Figura 41. Elongación al rompimiento (%) de las mezclas (PET/PP). | 89 |
| Figura 42. Esfuerzo al rompimiento (Mpa) de las mezclas (PET/PP). | 90 |
| Figura 43. Módulo de Young de las mezclas sin compatibilizante y sus componentes..... | 91 |
| Figura 44. Módulo de Young (MPa) de las mezclas (PET/PP). | 91 |
| Figura 45. Análisis DMTA en valores de Tan δ del PET y el PP. | 92 |
| Figura 46. Módulo elástico de las mezclas con respecto al contenido de PET a distintas temperaturas. | 93 |
| Figura 47. Análisis DMTA en valores de E' y E'' de las mezclas con fase continua de PP (75% en peso). | 94 |
| Figura 48. Módulo E' y E'' de las mezclas PET/PP con proporción 50/50. | 95 |
| Figure 49. Tan δ de las mezclas 75/25% en peso. (PET/PP)..... | 96 |
| Figura 50. Termogramas DSC de las mezclas 25 % en peso PET y 75 % en peso PP con 0, 1, 3 and 5 % en peso de compatibilizante. | 98 |
| Figura 51. Termogramas DSC de las mezclas 50% en peso PET y 50% en peso PP con 0, 1, 3 y 5% en peso de compatibilizante. | 99 |
| Figure 52. Termograma DSC de las mezclas 75 % en peso de PET y 25 % en peso de PP con 0, 1, 3 y 5 % en peso de compatibilizante. | 100 |
| Figura 53. Mezclas 25/75 (PET/PP) a 1000x de magnificación, a) Mezcla 1: sin compatibilizante, b) Mezcla 2: 1% de compatibilizante, c) Mezcla 3: 3% de compatibilizante y d) Mezcla 4: 5% de compatibilizante | 102 |

Septiembre de 2012

Figura 54. Mezclas 50/50 % en peso (PET/PP) a 1000x de magnificación, a) Mezcla 5 sin compatibilizante, b) Mezcla 6 con 1 % de compatibilizante, c) Mezcla 7 con 3 % de compatibilizante y d) Mezcla 8 con 5 % de compatibilizante..... 103

Figura 55. Mezclas 75/25 % en peso (PET/PP) a 1000x de magnificación: a) Mezcla 9 sin compatibilizante, b) Mezcla 10 con 1 % of compatibilizante, c) Mezcla 11 con 3 % of compatibilizante y d) Mezcla 12 con 5 % de compatibilizante..... 104

Abreviaturas

| | |
|----------------------|------------------------------------------------------------------|
| ASTM | American Society for Testing Materials |
| DTMA | Análisis Térmico Dinámico Mecánico |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| E´ | Módulo elástico |
| E´´ | Módulo viscoso |
| FTIR | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier |
| HIPS | Poliestireno de alto impacto |
| IPN | Red Interpenetrada Polimérica (Interpenetrating Polymer Network) |
| MAH | Anhídrido Maléico |
| MPa | Megapascales |
| N₀ | Número de Avogadro |
| n_A | Número de moles del componente A |
| n_B | Número de moles del componente B |
| P | Presión |
| M_n | Peso molecular promedio en número |
| M_w | Peso molecular promedio en peso |
| PAN | Poliacrilonitrilo |
| PAA | Poli (ácido acrílico) |
| PA | Poliamida |
| PC | Policarbonato |
| PVC | Poli (cloruro de vinilo) |
| PS | Poliestireno |
| PET | Poli (etilen tereftalato) |
| PE | Polietileno |
| PMMA | Poli (metacrilato de metilo) |

Septiembre de 2012

| | |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| PP | Polipropileno |
| PU | Poliuretano |
| R | Constante universal de los gases |
| Rpm | Revoluciones por minuto |
| SEM | Microscopia Electrónica de Barrido |
| SEMARNAT | Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales |
| T | Temperatura |
| tan δ | Cociente del módulo de pérdida con respecto al módulo de almacenamiento |
| T_c | Temperatura de cristalización |
| T_g | Temperatura de Transición Vítrea |
| TGA | Análisis Termogravimétrico |
| TPE | Elastómero termoplástico |
| T_m | Temperatura de fusión |
| Δ | Parámetro de Solubilidad |
| ΔG_m | Variación de la Energía Libre de Gibbs de Mezcla |
| ΔH_m | Variación de la Entalpía de Mezcla |
| ΔS_m | Variación de la Entropía de Mezcla |
| H | Viscosidad |
| X | Parámetro de interacción de Flory–Huggins |
| χ_s | Parámetro de interacción debido a la contribución entrópica |
| δ | Parámetro de solubilidad |
| ϕ_1, ϕ_2 | Fracción volumen de los componentes 1 y 2. |

Septiembre de 2012

Resumen

Síntesis de un compatibilizante para poliéster y poliolefinas, con base en redes interpenetradas poliméricas

Las necesidades de la sociedad actual van en aumento incesante, por lo que es de imperiosa necesidad optimizar los recursos para que las generaciones futuras no sufran de escasez ni de problemas de contaminación a causa de la falta de un tratamiento adecuado de los desechos que actualmente se generan por parte de la comunidad. Es por lo anterior, que el uso de materiales de fuentes de desecho y su reincorporación en el ciclo productivo, traerá consigo beneficios ambientales, económicos y sociales.

Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas poliméricas de poli (etilen tereftalato) (PET) con polietileno de baja densidad (PEBD) y de PET con polipropileno (PP), provenientes todos ellos de desechos para reciclaje, se evaluó el desempeño de una red interpenetrada polimérica (IPN) con base en elastómero termoplástico tipo ABA y poli (ácido acrílico) (PAA), como compatibilizante de dichas mezclas poliméricas inmiscibles.

El proyecto se dividió en dos partes, donde en la primera parte se analizó el efecto del compatibilizante en concentraciones de 1 y 5 % en peso en las mezclas PET/PEBD (25/75 y 75/25 % en peso, respectivamente), y de la cantidad relativa de poli (ácido acrílico) (PAA) de 70 y 90 % en peso en el compatibilizante, en términos de su comportamiento térmico y mecánico. En la segunda parte del proyecto, se evaluó el desempeño del compatibilizante con la relación de 70/30 % en peso de PAA/elastómero termoplástico (TPE), para mejorar la interacción interfacial de las mezclas poliméricas compuestas de PET y polipropileno (PP) en proporciones entre ellos de 25/75, 50/50 y 75/25 % en peso. Las mezclas fueron caracterizadas a través de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA), análisis mecánico térmico dinámico (DMTA), microscopía electrónica de barrido y se analizó la respuesta mecánica con pruebas de tensión-elongación, resistencia al impacto y prueba de flexión. Los resultados mostraron que el nuevo material compatibilizado presenta mejores propiedades respecto a sus materiales de procedencia con cambios en su morfología y comportamiento térmico en función al contenido de poli (ácido acrílico) y de la cantidad de compatibilizante.

PALABRAS CLAVE: Mezclas poliméricas, compatibilizante, polietileno de baja densidad, poli (etilen tereftalato), poli (ácido acrílico), elastómero termoplástico.

Septiembre de 2012

Abstract

Synthesis of a compatibilizer for polyester and polyolefins, based on interpenetrating polymer networks

Every day, more resources are required to satisfy the needs of the modern society. Optimize resources is imperative so that future generations not suffer scarcity and pollution problems due to lack of an adequate treatment of the current generated solid waste. For this reason, the use of waste materials and its reincorporation in the production cycle will bring benefits in terms of environment, economic and social aspects.

This thesis focuses on the polymeric materials known as plastics, which production has increased exponentially in recent decades. This increased in the consumption of plastics is due to its versatility as a consequence of their physical and chemical properties. We evaluated the performance of an interpenetrating polymer network based on ABA-type elastomer and poly (acrylic acid) as a compatibilizer of such plastics. In order to improve the mechanical and thermal properties of polymer blends of poly (ethylene terephthalate) (PET) and low density polyethylene (LDPE) from waste for recycling, since these materials are major plastic waste generated.

The project was divided into two parts. The first part the analysis of the effect of compatibilizer in concentrations of 1 and 5 % w/w in the blends PET/LDPE (25/75 and 75/25 % w/w, respectively) and the relative amount of poly (acrylic acid) of 70 and 90 % w/w in the compatibilizer. In the second part, it was evaluated the performance of the compatibilizer with ratios of 70/30 % w/w PAA/thermoplastic elastomer (TPE) respectively, for polymer blends composed of PET and polypropylene (PP) with proportions of 25/75, 50/50 and 75/25 % w/w.

The blends were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamical mechanical thermal analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM) and analyzed the mechanical response to stress-elongation test, impact resistance and flexion test. The results show that the new compatibilized material has better properties with regard to their source materials by changes in morphology and thermal behavior depending on the content of poly (acrylic acid) and the amount of compatibilizer.

KEY WORDS: Polymer blends, compatibilizer, low density polyethylene, poly (ethylene terephthalate), poly (acrylic acid), thermoplastic elastomer.

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el planeta atraviesa por una serie de problemas ambientales de gran impacto, generado por el uso irracional de los recursos naturales y la mala disposición de los desechos, esto se debe a la creciente demanda de bienes a consecuencia del aumento exponencial de la población que se presenta de manera alarmante. Es por lo anterior que el reuso de los materiales y recursos ya no es una propuesta, sino una necesidad que se debe realizar con el fin de optimizarlos al máximo. Dentro de los materiales que tienen propiedades físicas y químicas necesarias para ser reutilizados están los plásticos, los cuales, por su larga vida útil nos provee de una oportunidad de su reciclado y reutilización.

El uso de los plásticos es vasto, debido principalmente a sus propiedades y características físico-químicas, y por ello han llegado a sustituir parcial o totalmente materiales como el vidrio, la madera, materiales industriales y de construcción convencionales, como el concreto, metales y sus aleaciones. Además, nuevas aplicaciones específicas para los plásticos se encuentran día a día (Brindis et al., 2002). En el caso de los metales, a pesar de su buen desempeño, su uso implica altos costos debido al peso y a su manufactura, por lo que para reducir el uso de los metales, es necesario buscar nuevos materiales que presenten buenas características físicas, baja densidad, alta seguridad y durabilidad; esto se puede lograr con el empleo de materiales no metálicos de procedencia natural o sintetizados artificialmente como son los plásticos. Cabe resaltar que el éxito en el uso de los materiales plásticos depende de la profundidad del conocimiento de sus propiedades físicas, químicas, mecánicas, entre otras, así también, como las condiciones y el procesamiento adecuado de los mismos. Sin embargo, el uso desmedido de los plásticos y la falta de un plan adecuado en el manejo de residuos, se ha incrementado la cantidad de residuos generados de estos materiales, causando un grave problema de contaminación. Lo anterior se debe a las características fisicoquímicas de estos materiales, los cuales no se degradan fácilmente y además no se tiene una conciencia ambiental para su reciclaje, una adecuada disposición y el aprovechamiento de estos residuos.

Septiembre de 2012

Es importante señalar que el reciclado de los plásticos tiene sus complicaciones, especialmente desde el punto de vista de compatibilidad dado que, en general, las mezclas poliméricas son termodinámica y químicamente inmiscibles, es decir, que presentan incapacidad de formar una sola fase homogénea al mezclarse. Un ejemplo particular es el caso de las poliolefinas (como el polipropileno (PP) y polietileno (PE)), ya que estos materiales no se pueden mezclar con la mayoría de los plásticos (como el poli (etilen tereftalato) (PET) o el poliestireno (PS)) debido a su incompatibilidad, lo cual ha dificultado su procesamiento en la etapa de recuperación de materiales a través de reciclado y limita la factibilidad de obtención de nuevos productos con buenas características a partir de estos tipos de plásticos, los cuales están dentro de los materiales de mayor uso y por tanto mayor desecho.

En las últimas décadas, muchos investigadores han enfocado sus estudios en la obtención de mezclas poliméricas inmiscibles mejoradas a partir de la adición de un tercer componente, el cual contiene grupos funcionales y estructura química similar a los materiales que componen la mezcla, por lo que se obtiene una mejor adhesión interfacial entre los componentes, así como una mayor estabilidad morfológica, debido a la formación de nuevos enlaces tanto físicos como químicos. Para el caso particular de mezclas poliméricas entre el poliéster más utilizado que es el PET con poliolefinas (PE y PP), sobre las cuales se enfocará este proyecto, se han utilizado diversos tipos de compatibilizantes, donde los grupos funcionales reactivos más utilizados para compatibilizar estas mezclas son el ácido acrílico (Xanthos et *al.*, 1990), anhídrido maléico (Kasama et *al.*, 2006, Hsien-Tang et *al.*, 2005, Pawlak et *al.*, 2006) y grupos epoxi (Torres et *al.*, 2000) que pueden reaccionar con los grupos terminales hidroxilo o carboxilos de PET. Sin embargo, a pesar de que se han logrado buenos resultados, a la fecha aun se busca un compatibilizantes más efectivo y con bajos costos de producción.

Debido a lo anterior, en este trabajo de investigación el principal objetivo fue el desarrollo de un nuevo compatibilizante para mezclas de PET con dos tipos diferentes de poliolefinas (PP y PE) provenientes de materiales ya utilizados y que en primera instancia se consideran de desecho. La finalidad de este estudio es dar a estos materiales un mayor valor comercial y desde el punto de vista ecológico, reducir la contaminación y el problema de la disposición de basura, así como utilizar los recursos naturales de manera íntegra.

Septiembre de 2012

1.1 Justificación

El incremento en el uso de plásticos ha traído consigo mayor generación de desperdicios, lo cual causa diversos problemas, tales como la reducción de la vida útil de los rellenos sanitarios, riesgos a la salud de las personas y al medio ambiente y su incineración puede provocar contaminación severa a la atmósfera. El reciclaje de los plásticos nos provee de una forma de aprovechamiento para la fabricación de nuevos materiales, y esto a su vez implica un beneficio ambiental. Una de las principales limitantes en el reciclado es la disminución de la calidad de los plásticos y la merma en sus propiedades mecánicas reduciendo su campo de aplicación. Además, cabe señalar que para su procesamiento se requiere una detallada separación de los diferentes plásticos, lo cual implica mayor costo de operación; ya que los plásticos como las poliolefinas son incompatibles con otros plásticos debido a su estructura química saturada y que denota la ausencia de grupos funcionales.

Actualmente, se han realizado diversas investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales con mejores características a partir de mezclas heterogéneas de polímeros. Cabe señalar que las mezclas de polímeros inmiscibles con frecuencia se prefieren sobre las mezclas miscibles, ya que, se pueden combinar algunas de las propiedades importantes de cada componente de la mezcla.

Las mezclas heterogéneas han resultado ser de gran utilidad en una amplia variedad de aplicaciones, con mejores propiedades relativas a su alta resistencia al impacto y estabilidad térmica satisfactoria. Es por lo anterior que el reciclaje de varios plásticos en conjunto, a través de una compatibilización, puede generar un material competitivo en el mercado, en términos de su comportamiento térmico, resistencia mecánica y con beneficios para el medio ambiente, en términos de que sería un material reciclado, reduciéndose así la demanda de material nuevo y la consecuente demanda energética que conlleva ello, así como la reducción en la extracción y refinado de petróleo.

Hoy en día, existen diversos compatibilizantes en el mercado que han logrado compatibilizar o fusionar en buena medida los plásticos de interés, pero a la fecha no se ha mejorado satisfactoriamente la compatibilidad de los mismos, y esto se debe a que actualmente la mayoría de los compatibilizantes comerciales son de tipo injertados o funcionalizados, lo que implica invertir mucha energía de radiación para conformar al copolímero compatibilizante, además de que aun no se tiene control en el número de grupos funcionales injertados en la matriz polimérica.

Septiembre de 2012

Es por lo anterior que para lograr una mejor mezcla polimérica se debe diseñar el compatibilizante de acuerdo con la estructura, morfología y características de los materiales a compatibilizar, por lo que la síntesis de un compatibilizante específico y con base en redes interpenetradas poliméricas (IPN) con menores costos de síntesis, aplicado a la mezcla heterogénea de interés, producirá un material final con mejores características físicas y químicas.

1.2 Hipótesis

La síntesis de una red interpenetrada polimérica (IPN), con base en un polímero acrílico y un elastómero termoplástico, tendrá grupos funcionales capaces de interactuar con los grupos funcionales del PET, así como una estructura química afín a las poliolefinas, permitiendo la compatibilización de estos dos polímeros en una mezcla.

1.3 Objetivo general

Sintetizar una IPN con base en poli (ácido acrílico) (PAA) y un elastómero termoplástico (TPE), y evaluar su desempeño en la compatibilización de mezclas poliméricas de PET/PEBD y PET/PP, en términos de sus propiedades térmicas y mecánicas.

1.4 Objetivos específicos

- Sintetizar un compatibilizante en base a una IPN con dos relaciones de contenido de PAA en el copolímero.
- Llevar a cabo las mezclas de PET/PEBD con y sin compatibilizante mediante un diseño de experimentos.
- Desarrollar las mezclas de PET/PP con y sin compatibilizante mediante diseño experimental.
- Caracterización de las mezclas resultantes por métodos mecánicos, térmicos, microscopía electrónica y espectroscopía infrarroja para determinar el efecto del compatibilizante, y su estructura, sobre el comportamiento mecánico y térmico del material resultante.

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

2.1 INTRODUCCIÓN A LOS PLÁSTICOS.

En los últimos tiempos, el uso de los plásticos ha sido muy amplio y ha cubierto una diversidad de campos, debido principalmente a sus propiedades y características, demostrando tener un sinnúmero de aplicaciones comerciales. Con respecto a materiales industriales y de construcción, los plásticos han llegado a sustituir en varias aplicaciones a las aleaciones metálicas.

De acuerdo con Donald (2004), los *plásticos* son materiales poliméricos de origen natural o modificados, que en ocasiones contienen otros aditivos, por lo que un *polímero* es un material que consiste en macromoléculas en cadena con pesos moleculares promedio de 10,000 a más de 1, 000,000 g/mol que se forman al unir gran cantidad de unidades repetitivas de estructura química idénticas, llamadas monómeros, mediante un enlace químico covalente. Una resina plástica comercial puede contener dos o más polímeros en adición a varios aditivos. Estos últimos son adicionados para mejorar algunas propiedades tales como la procesabilidad, estabilidad térmica y ambiental, y propiedades mecánicas del producto final (Fried, 1995). La producción de materiales plásticos ha sufrido un aumento continuo y casi exponencial en los últimos treinta años (Luengo, 1993). Además del incremento cuantitativo en la demanda de lo que podríamos denominar termoplásticos tradicionales (polietileno, poliestireno, poli (cloruro de vinilo), polipropileno, etc.), en las nuevas tecnologías como la electrónica, telecomunicaciones, medicina, ingeniería, entre muchas otras y la creciente preocupación por el reciclado de los materiales ha disparado la demanda de polímeros con propiedades cada vez más específicas en condiciones de trabajo más extremas.

2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a su origen, al método de síntesis, a su estructura molecular o a la familia a la que pertenecen (Donald, 2004). De acuerdo a su origen, los polímeros pueden ser naturales, semi-sintéticos o sintéticos.

Septiembre de 2012

Los *polímeros naturales* son los que existen en la naturaleza. Las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas y presentan estructuras muy complejas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc. Los *polímeros semi-sintéticos* son los que se obtienen por la transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc. Y los *polímeros sintéticos*, son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular (que pueden presentar entre uno y tres tipos de monómeros que se repiten a lo largo de la cadena polimérica); por ejemplo: poliamida, poliéster, poliestireno, policloruro de vinilo (PVC), polietileno, etc.

Otra clasificación de los polímeros es de acuerdo a su estructura molecular que puede ser lineal o ramificada. Un *polímero lineal* es aquel que está formado por una única cadena de monómeros, mientras que un *polímero ramificado* es aquel que está formado cadenas secundarias o pendientes que se ramifican partiendo de la cadena principal.

Finalmente, se pueden clasificar en función de su comportamiento mecánico y térmico como termoplásticos, termoestables y elastómeros. Lo *termoplásticos* son polímeros lineales o ramificados en los cuales las cadenas de moléculas no están entrecruzadas o presentan pocos entrecruzamientos, exhiben cadenas lineales flexibles y comportamiento plástico y dúctil. Tiene alta rigidez y baja extensión. Entre átomos de cadenas diferentes existen enlaces de Van der Waals, relativamente débiles. Pueden ser amorfos o cristalinos y tienen la capacidad de que pueden ser reprocesados. Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (cloruro de vinilo) (PVC), etc. Los *termoestables* están constituidos por largas cadenas lineales o ramificadas de moléculas que están fuertemente unidas por enlaces cruzados o entrelazados para formar estructuras de redes tridimensionales. No se funden al calentarse, sino que empiezan a descomponerse, por lo que son difíciles de reprocesar y reciclar. Algunos ejemplos de estos materiales son las resinas epoxi, resinas de poliéster, resinas fenólicas, poliamidas, etc. Por último, los *elastómeros* que pueden ser termoplásticos o termoestables son polímeros ligeramente entrelazados en forma de moléculas en espiral que se pueden estirar de manera reversible. La diferencia principal entre los elastómeros termoestables y los elastómeros termoplásticos es el grado de entrecruzamiento en sus estructuras. Los elastómeros también se conocen como hules y presentan deformaciones elásticas > 200 %. Ejemplos: Cauchos, neoprenos, poliuretanos, siliconas, etc.

Septiembre de 2012

Los elastómeros termoplásticos tienen la facilidad de procesamiento de los termoplásticos y el comportamiento elástico de los elastómeros, esto se debe a la ausencia de una etapa de vulcanización por separado. Algunos ejemplos de estos materiales son los elastómeros SBS, elastómeros olefínicos, elastómeros de uretano, copoliésteres.

2.2.2 Termoplásticos

Como se mostró previamente, los termoplásticos son polímeros que pueden ser procesados por una variedad de métodos, incluyendo extrusión y moldeo. Estos materiales son utilizados en diversas aplicaciones tales como películas para embalaje, cintas magnéticas y fotográficas, contenedores para bebidas y alimentos, partes de automóviles y tapicería, entre muchas otras. Los termoplásticos son ampliamente comercializados, siendo los de mayor volumen las poliolefinas (principalmente PE y PP), los polímeros basados en estireno (PS y HIPS), PVC y el PET (Fried, 1995).

2.2.2.1 Poliolefinas

Las poliolefinas son materiales que se obtienen a partir de la polimerización de olefinas también llamadas alquenos, que son moléculas que presentan dobles enlaces en las uniones carbono-carbono. Las poliolefinas incluyen el polipropileno y varios grados de polietileno, diferenciados en base a su cristalinidad y densidad. Los polietilenos más importantes son el polietileno de baja densidad (PEBD) y el polietileno de alta densidad (PEAD), en la Tabla 1 se muestran algunas de sus propiedades de mayor interés.

2.2.2.1.1 Polietileno

Como sabemos, el etileno es uno de los más importantes petroquímicos, puede ser polimerizado por una variedad de técnicas para producir una gran diversidad de productos como por ejemplo materiales de bajo peso molecular y alta cristalinidad, polietileno de ultra alto peso molecular (HMWPE) o de alta y baja densidad, PEAD y PEBD, respectivamente.

Septiembre de 2012

El polietileno de baja densidad es producido mediante polimerización por radicales libres utilizando trazas de oxígeno y peróxido como iniciador, bajo condiciones de altas presiones y reacciones en continuo, donde se opera a temperaturas de hasta 250 °C y presiones de 3,000 atm. Pequeñas cantidades de co-monómeros polares tales como acrilatos, vinil esteres y vinil éteres, pueden ser adicionados durante el proceso de polimerización, para modificar las propiedades del producto, particularmente para impartir flexibilidad a bajas temperaturas a través de la reducción de la cristalinidad. Por ejemplo, la incorporación de pequeñas cantidades (<7 %) de vinil acetato, resulta en películas de polietileno (PEBD modificado) con mayor dureza, claridad y brillo.

Los pesos moleculares del PEBD típicamente se encuentran en un intervalo entre los 6,000 y 40 000 g/mol (Fried, 1995). En una polimerización con oxígeno como iniciador, el peso molecular puede ser reducido con el incremento de la concentración de oxígeno. La polimerización por radicales libres del etileno produce moléculas altamente ramificadas. El número de ramificaciones puede llegar a ser de 30 en 500 unidades de monómero. Las ramificaciones actúan como defectos que reducen la cristalinidad, como lo demuestra la baja densidad y las bajas temperaturas de fusión de cristalinidad del PEBD comparado con el PEAD, también se ve reflejado su alta ductilidad (alta elongación al rompimiento) y resistencia de alto impacto. Las ramificaciones pueden ser reducidas con el incremento de la presión de polimerización. Algunas características particulares de este polímero es su alta resistividad específica, es resistente a disolventes orgánicos y a temperaturas más bajas de los 75°C, sin embargo, a altas temperaturas se disuelven fácilmente en presencia de parafinas y olefinas.

Tabla 1. Propiedades de las poliolefinas comerciales (Fried, 1995).

| Propiedad | ASTM | PEBD | PEAD | PP |
|-------------------------------------------|------|------------|-----------|-----------|
| Densidad relativa | D792 | 0.91-0.93 | 0.94-0.97 | 0.90-0.91 |
| Cristalinidad (%) | - | 50-70 | 80-95 | 82 |
| Temperatura de Fusión (°C) | - | 98-120 | 127-135 | 165-171 |
| Resistencia a la tensión (MPa) | D638 | 4.1-16 | 21-38 | 31-41 |
| Módulo de Tensión (GPa) | D638 | 0.10-0.26 | 0.41-1.24 | 0.10-1.55 |
| Elongación al rompimiento (%) | D638 | 90-800 | 20-130 | 100-600 |
| Resistencia al impacto, notched Izod, J/m | D256 | No ruptura | 27-1068 | 21-53 |

La producción de PEAD se realiza por polimerización de etileno en presencia de algunos catalizadores de coordinación, el cual reduce las ramificaciones. La primera catálisis de tipo Philips consistió en el uso de óxido de cromo (CrO_3) soportado en óxido de aluminio, o una base de aluminio-silicio. Esta polimerización es conducida a 100 atm y 200 °C en disolventes de hidrocarburos, donde el catalizador es insoluble. Rutas alternativas emplean catalizadores de tipo Ziegler-Natta o de coordinación, el cual típicamente son complejos de aluminio trialquílicos y titanio u otros con haluros de transición, originalmente eran de trietil de aluminio y tetracloruro de titanio, donde las condiciones de operación se encuentran entre 60 a 75 °C y 1 a 10 atm de presión (Fried, 1995). Las principales aplicaciones comerciales del PEAD incluyen moldeo por soplado de contenedores, cubetas, bolsas plásticas, envases de alimentos, detergentes y productos químicos, artículos para el hogar, cascos, rodilleras, tapas, tubos, etc.

2.2.2.1.2 Polipropileno

Otra de las poliolefinas de más venta en el mercado es el polipropileno (PP), el cual presenta peso ligero y una T_m moderadamente alta (alrededor de los 150 °C). Entre sus aplicaciones se encuentra la fabricación de tubería, láminas, contenedores de moldeo por soplado, y fibras textiles. En general, las α -olefinas tales como el PP no pueden ser polimerizadas por radicales libres o catálisis iónica. El PP atáctico puede ser producido con el uso de un ácido de Lewis o un compuesto organometálico donde el producto es un polímero gomoso ramificado sin importantes aplicaciones comerciales. A través de la catálisis desarrollada por Ziegler-Natta a temperaturas entre 50° a 80° C y presiones de 5 a 25 atm, se puede tener un control sobre la estéreo regularidad del material, es decir, se puede obtener un PP isotáctico con alta cristalinidad. El PP sindiotáctico puede ser producido a través de una catálisis heterogénea tipo Ziegler-Natta a bajas temperaturas. Comparado con su contraparte isotáctica, el PP sindiotáctico tiene una T_m ligeramente más baja y es más susceptible a los disolventes. En comparación al PEAD, el PP isotáctico tiene una T_m más alta, cristalinidad ligeramente más baja y mejor resistencia a la fractura.

2.2.2.2 Poliésteres

De acuerdo con Fried (1995), el poliéster más importante en la industria es el poli (etilen tereftalato) (PET), el cual es principalmente reconocido por su uso como fibra desde 1953. Los grupos éster del PET son polares, donde el átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene una carga negativa y el átomo de carbono del carbonilo tiene una carga positiva. Las cargas positivas y negativas de los diversos grupos éster se atraen mutuamente. Esto permite que los grupos éster de cadenas vecinas se alineen entre sí en una forma cristalina y debido a ello, den lugar a materiales mecánicamente resistentes.

La principal aplicación actual del poli (etilén tereftalato) es en la producción de botellas para el envase de bebidas, gracias a su bajo peso, bajo costo y fácil reciclaje (Noriega, 2012). Otras aplicaciones de este material son para la producción de fibras, películas, contenedores para productos comestibles, debido a su combinación única de propiedades mecánicas, físicas y de permeabilidad, así como la capacidad de procesamiento (Aglietto et al., 2004). Este material, al cual le corresponde el número 1 en el código internacional de reciclaje, presenta tasas de recuperación que oscilan entre 20 y 30 %, que son relativamente bajas, pero este porcentaje solo es particular de países de primer mundo, ya que en México, de acuerdo a datos presentados por la SEMARNAT, menos del 1 % de los residuos plásticos en el país, son recuperados a través del reciclaje.

En particular, el PET es ampliamente utilizado como un plástico de ingeniería, ya que ofrece, entre otras características, excelentes propiedades de resistencia a la alta temperatura, a la fluencia y a los disolventes. La desventaja de éste material una vez que ya fue usado y desechado, el PET recuperado después de la limpieza durante su reciclado, no se considera adecuado para la producción de botellas de bebidas o agua y una nueva ruta debe ser desarrollada para su transformación en productos útiles (Aglietto et al., 2004).

2.2.2.4 Elastómeros

Los elastómeros se pueden clasificar en tres grupos principales, elastómeros diénicos, elastómeros no diénicos, y elastómeros termoplásticos. Entre los elastómeros diénicos se encuentran el polibutadieno, el poliisopreno y el policloropreno, los cuales son polimerizados a partir de monómeros que contienen dos dobles enlaces secuenciales. Los elastómeros diénicos también incluyen

Septiembre de 2012

copolímeros diénicos tales como los elastómeros de estireno-butadieno (SBR) y copolímeros de butadieno y acrilonitrilo. Por otro lado, entre los elastómeros no diénicos podemos señalar el poliisobutileno, los polisioxanos, el poliuretano y los flouroelastómeros. Los elastómeros no diénicos presentan sitios saturados y de esta manera requieren métodos alternativos de entrelazamientos para la vulcanización, tales como el uso de monómeros trifuncionales en el caso de polimerizaciones por copolimerización (Fried, 1995). Finalmente, los elastómeros termoplásticos tales como el terpolímero SBS, son termoplásticos que contienen segmentos rígidos y segmentos suaves. Los elastómeros termoplásticos comerciales pueden ser procesados sin la formación de entrecruzamientos que normalmente se forma a través de la vulcanización. En lugar de enlaces covalentes, las estructuras del dominio rígido son utilizadas para crear una estructura en forma de red tridimensional. Los elastómeros termoplásticos pueden estar hechos a partir de poliuretanos, poliésteres, poliolefinas, y copolímeros en bloque de estireno.

Dentro de los elastómeros termoplásticos encontramos los elastómeros SBS, que son los de mayor importancia comercial como es el caso del copolímeros en bloque de tipo ABA, compuesto de un alto peso molecular (50 a 100,000) de poliestireno en bloque al inicio y final de la cadena y la porción central de mayor peso molecular (20,000 a 200,000) de polibutadieno u otras olefinas tales como isopreno y etileno-butileno, como es el caso del elastómero de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).

2.3 POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) (PAA)

El poli (ácido acrílico) es un polímero que se obtiene de la polimerización del ácido acrílico, es inocuo y soluble en agua. Este polímero se caracteriza por su capacidad de absorber muchas veces su peso en agua y en las soluciones de agua a pH neutro, muchas de las cadenas laterales de PAA pierden protones por lo que el material puede adquirir una carga negativa. Algunas de sus aplicaciones generalmente como absorbente, dispersante, fabricación de papel, cerámica, pintura, etc. En la Figura 1 se muestra la estructura del PAA, cuya longitud de la cadena del polímero y sus propiedades puede ser cambiadas mediante la variación de las condiciones de reacción.

Septiembre de 2012

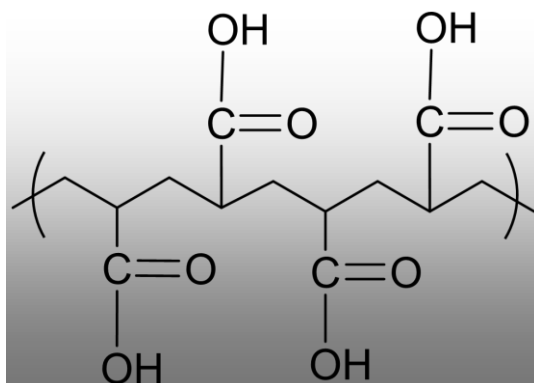


Figura 1. Estructura química de poli (ácido acrílico).

Algunas de las propiedades químicas más del PAA son su punto de fusión que se encuentra a los 116 °C y su densidad de 1.2 g/ml a 25°C. El PAA es un polímero importante para una variedad de aplicaciones industriales y ha sido ampliamente utilizado para estabilizar los coloides, que está estrechamente relacionado a la adsorción. La adsorción de polímeros neutros flexibles en las superficies se ha estudiado extensamente (Li et al., 1999). Otra propiedad del PAA es su interacción con iones metálicos (por ejemplo, la adherencia a sustratos metálicos tales como cobre, zinc, aluminio).

Existen en el mercado nuevos materiales poliméricos de alta tecnología, en los cuales se introducen segmentos definidos de PAA en las estructuras del polímero. Estos pueden ser copolímeros en bloque, polímeros estrella, redes interpenetradas poliméricas, etc., dependiendo de la propiedad deseada y la funcionalidad. Los segmentos de PAA se combinan con otros polímeros como poliacrilatos, poliacrilamidas, poliestireno y poliéteres. El resultado de varios componentes en el material es la combinación de las principales propiedades de los polímeros individuales, como la cristalinidad, la visco-elasticidad y propiedades mecánicas (AUGent Techtransfer, 2012). Por lo tanto se abre un amplio campo para la generación de nuevos materiales con propiedades a medida.

2.4 PLÁSTICOS DE MAYOR DEMANDA Y PRODUCCIÓN.

Un estudio realizado por la asociación de productores de materias plásticas *PlasticsEurope*, presentó que, del 2009 a 2010, la producción mundial de plásticos aumentó en 15 millones de toneladas (6%), es decir, que el 2010 se generaron 265 millones de toneladas, lo que confirmó la tendencia a largo plazo del crecimiento de la fabricación de plásticos de casi un 5% anual durante las dos últimas décadas, además, de acuerdo al análisis realizado se espera que el éxito de los plásticos continúe, ya que por las propiedades únicas que prestan, cada vez se generan mayores aplicaciones cada vez más innovadoras.

A continuación se muestra en la Figura 2 el crecimiento en la producción mundial de plásticos en los últimos 60 años.

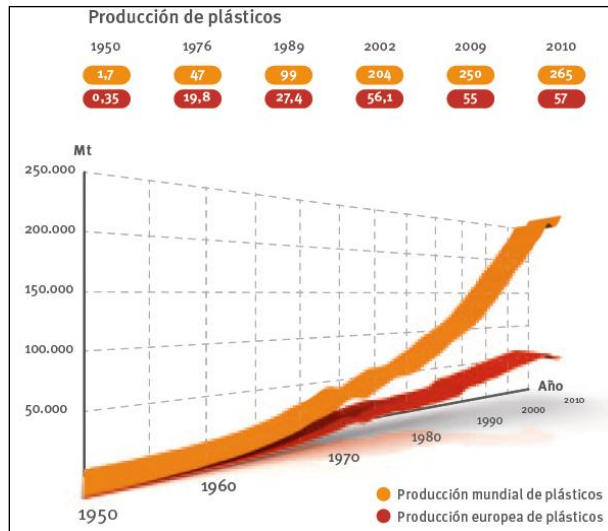


Figura 2. Producción mundial de plásticos 1950-2010. (Fuente: Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa en 2010- PlasticsEurope).

Los sectores de aplicación donde los plásticos tienen mayor demanda son principalmente en el área de producción de envases, en la construcción, en la automotriz y la del equipamiento eléctrico y electrónico, otros sectores con menor demanda corresponde a los utilizados en el campo del deporte, el de la salud y la seguridad, el del ocio, el de la agricultura, el de la industria mecánica, el de los electrodomésticos y el de los muebles, entre otros (PlasticsEurope, 2010). En el caso de México, en la Tabla 2 se presentan los polímeros de mayor consumo.

Septiembre de 2012

Tabla 2. Resinas plásticas de mayor consumo en México (Fuente: “Hules y plásticos de México”, 2004)

| Termoplásticos | Proporción | Termoestables | Proporción |
|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------|-------------------|
| Polietileno de baja densidad (PEBD) | 20.23 % | Emulsiones de poli (acetato de vinilo) (PVA) y Acrílicas | 3.18 % |
| Polietileno de alta densidad (PEAD) | 17.95 % | Poliuretanos | 1.69 % |
| Polipropileno (PP) | 17.77 % | Resinas Alcídicas (no son alquídicas) | 2.95 % |
| Poli(etilentereftalato) (PET) | 11.97 % | Fenol – Formaldehído | 0.44 % |
| Poli (cloruro de polivinilo) (PCV) | 10.15 % | Fenol – Fumáricas | 0.04 % |
| Poliestireno (PS) | 9.38 % | Melamina – formaldehído | 0.16 % |
| | | Maléicas | 0.19 % |
| | | Poliéster | 1.69 % |
| | | Urea – formaldehído | 0.55 % |

De acuerdo con las cifras reportadas en la revista “Hules y plásticos de México”, mostradas en la Tabla 2, el consumo nacional aparente de manufacturas plásticas para el 2004, fue de 4.5 millones de toneladas, donde el principal proveedor de materias primas (Poliétilenos) para la industria del plástico sigue siendo PEMEX. En ese mismo año, el PET fue la resina de mayor tasa de crecimiento, los PE y PP son las resinas de mayor consumo en México.

2.5 PROBLEMÁTICA DE GENERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS

En México se generan cerca de 95 mil toneladas de residuos sólidos municipales por día, es decir, cerca de 35 millones de toneladas al año. De acuerdo con la SEMARNAT, en los últimos años, la generación total de residuos sólidos municipales (RSM) se incrementó, alcanzando 38.325 millones de toneladas en el año 2009. La composición principal de los residuos sólidos municipales es: 53 % de residuos orgánicos, 28 % de residuos con alto potencial de reciclaje (14 % papel y cartón, 6 % vidrio, 4 % plásticos, 3 % metales y 1 % de textiles) y el 19 % restante corresponde a otros materiales. Aunque la cantidad de desechos plásticos solo corresponde al 4 % del total de RSM, solo en el 2009 se produjeron 4,173.60 miles de toneladas de residuos plásticos (SEMARNAT, 2011). La Figura 3 se muestra la tendencia del volumen total de RSM generados y residuos plásticos desde 1992 hasta 2009.

Septiembre de 2012

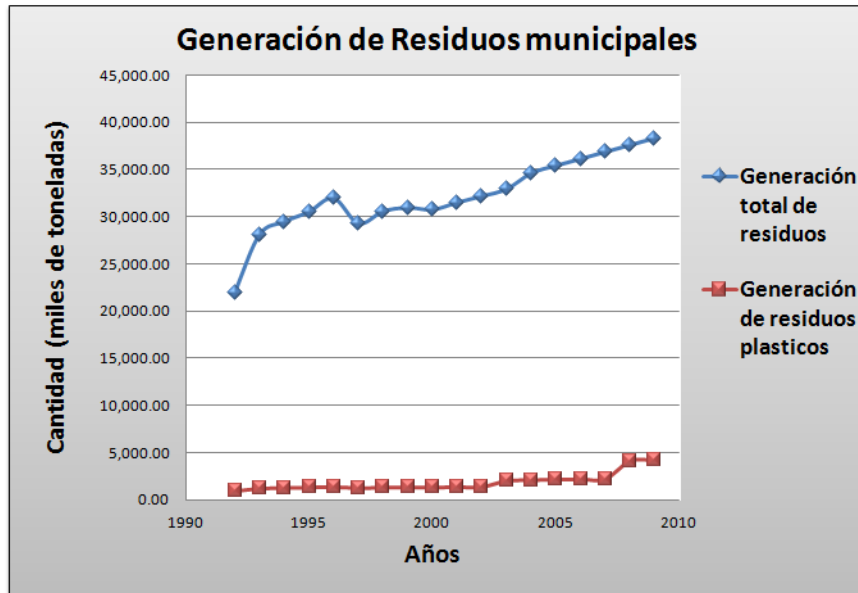


Figura 3. Generación de RSM y residuos plásticos en miles de toneladas, periodo 1992-2009. (SEMARNAT, 2011)

Como se puede apreciar en la figura anterior, la cantidad de residuos plásticos en los primeros 10 años del estudio (1992-2002) tuvo un incremento del 46 %, en tanto que en los subsecuentes 7 años (2002-2009) el incremento fue del 96 %, es decir que se duplicó el porcentaje de generación residual de estos materiales, debido al incremento en su consumo, por ello es preocupante el bajo nivel de reciclado que se tiene actualmente en el país.

De acuerdo a un estudio de mercado de residuos municipales en 1999 (GIRESOL, 2011), los 4 principales polímeros de mayor consumo y por lo tanto los que generan mayor cantidad de residuos son el poli (etilen tereftalato) (PET), el polietileno (PE), poli (cloruro de vinilo) (PVC) y polipropileno (PP), que pertenecen al grupo de los termoplásticos donde su principal característica es que son reciclables. En la Figura 4 se muestra la cantidad de residuos plásticos entre los años de 1992 al 2009 (SEMARNAT, 2011), en la cual del total de generación de plásticos, solo el 0.45 % fue recuperado en el reciclaje.

Septiembre de 2012

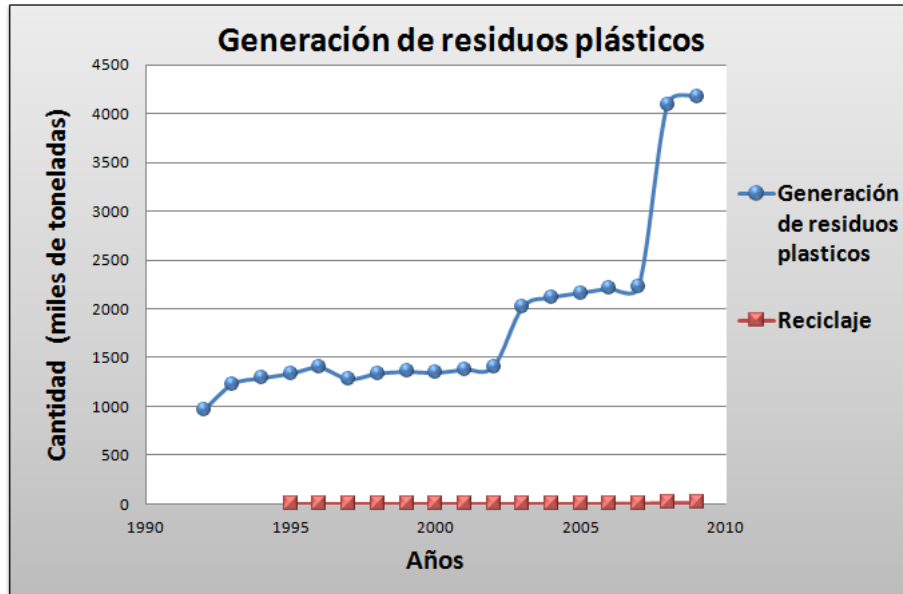


Figura 4. Volumen de residuos plásticos y volumen de reciclaje en miles de toneladas, periodo 1992-2009 (SEMARNAT, 2011).

Las consecuencias derivadas de la mala disposición y tratamiento de los residuos han traído consigo efectos negativos a la sociedad y al medio ambiente, en las que podemos mencionar por ejemplo, la contaminación de agua cuando estos desechos son vertidos en los cuerpos de agua superficiales, los cuales alteran la estructura física del hábitat e impactan negativamente la calidad del agua; el agua subterránea de los acuíferos puede contaminarse por la infiltración de lixiviados derivados de la descomposición de los residuos. Los residuos también impactan la calidad del aire, ya que su descomposición genera malos olores, así como producción de humos, gases y partículas en suspensión por la quema intencional o espontánea de la basura. Por otro lado, la presencia de vectores (ratas, cucarachas e insectos) asociados a los tiraderos puede provocar la trasmisión de enfermedades (SEMARNAT, 2001).

2.6 RECICLAJE DE RESIDUOS PLÁSTICOS EN TÉRMINOS DE SUSTENTABILIDAD.

El reciclaje de plástico puede verse desde el punto de vista de sustentabilidad con respecto a que tan útil, tecnológicamente factible, económicamente viable, ambientalmente efectivo y socialmente aceptable puede ser su reciclaje, tomando en cuenta la paulatina disminución en la producción de petróleo en nuestro país

Septiembre de 2012

(SEMARNAT, 2012). Un ejemplo de las ventajas del reciclaje de estos materiales es el reciclaje de PET en Alemania, el cual se ha calculado que ha traído consigo un ahorro del 60 % de energía en comparación a la producción con materia primaria, lo cual indica una considerable reducción en los costos de producción y un mejor aprovechamiento de este material (Cortinas, 2010). De acuerdo al estudio del potencial de reciclaje del PET, realizado por la arquitecta Elvira Schwanssee en el 2008, una de las conclusiones obtenidas fue que el reciclaje del PET en México no solamente es urgente respecto a un mejor manejo de la gestión integral de residuos sólidos y para evitar la reducción de vida útil de los rellenos sanitarios municipales, sino que también puede proveer a la sociedad de beneficios para el medio ambiente y un pensamiento hacia una economía sustentable que ahorre materia prima y recursos energéticos.

En el Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) en la Agenda 21 en su capítulo 21, se afirma que una gestión ambientalmente racional de desechos es uno de los asuntos ambientales de mayor preocupación en el mantenimiento de la calidad del medio ambiente y, sobre todo en el logro de un desarrollo ecológicamente racional y sostenible en todos los países, por lo que se propone que al maximizar el reciclaje y la reutilización de forma ordenada e integral, de acuerdo a los criterios ecológicos, se promoverá a disminuir considerablemente el volumen de los desechos en las disposiciones finales y a su vez se mejorará la economía de los recursos primarios y la reutilización de la materia derivada el petróleo. Esta es una de las razones de que, hoy en día, la industria del plástico debe estar comprometida a satisfacer las necesidades actuales de hoy sin comprometer las necesidades de mañana.

2.7 RECICLAJE DE RESIDUOS SÓLIDOS PLÁSTICOS

Como ya hemos visto, el aumento en la generación de basura y el espacio cada vez menor de los rellenos sanitarios y tiraderos, están obligando a la búsqueda de opciones alternativas para la eliminación o reaprovechamiento de los residuos sólidos plásticos. Años de investigación han dado como resultado una serie de técnicas de tratamiento, reciclado y recuperación de los residuos sólidos plásticos lo cual puede ser económica y ambientalmente factible. De acuerdo a los reportado por Al-Salem, la industria del plástico ha identificado con éxito las tecnologías para el tratamiento de recuperación y reciclaje de los residuos de los productos de desecho y como ejemplo en el 2002, 388 toneladas de polietileno

Septiembre de 2012

(PE) obtenido a partir de los artículos desechados, fueron utilizados para producir productos textiles, esto nos habla de una mayor optimización de los materiales, los cuales eran considerados como basura.

Los residuos sólidos plásticos de las resinas comerciales, se han reciclado exitosamente dando lugar a diferentes productos tales como: partes de automóviles, electrodomésticos, textiles, invernaderos, películas, entre otras. Los procesos de tratamiento y reciclaje se encuentran divididos en cuatro categorías principales: la categoría primaria corresponde a la re-extrusión, la secundaria es referente al reciclado mecánico, la terciaria es para los tratamientos químicos y la cuarta categoría implica la recuperación de energía y la oxidación completa o parcial del material. Estos métodos de tratamiento han obtenido buenos resultados y se han aplicado dependiendo de las características de la zona y de lo que se quiere obtener. Para que el reciclaje de residuos, en este caso enfocados principalmente a los plásticos, pueda tener mayor éxito y relevancia a nivel social, es necesario establecer de manera obligatoria una gestión integral de residuos a través de sistemas de ayuda en la selección, aplicación de técnicas apropiadas, tecnologías y programas de gestión para lograr los objetivos y las metas específicas de un manejo adecuado de los residuos. El objetivo principal del manejo integral de residuos es controlar la generación de residuos de los procesos para satisfacer las necesidades de la sociedad con un mínimo impacto ambiental y en un uso eficiente de los recursos mediante la reducción desde la fuente, la reutilización y el reciclaje.

Las etapas que se deben considerar para llevar a cabo el manejo integral de residuos de acuerdo a lo señalado por Al-Salem (2009) son primeramente establecer los lugares de mayor generación de residuos o instalar un lugar de acopio general para que desde ese punto se comience la etapa dos, que es el manejo de los desechos, clasificación y tratamiento en la fuente, como tercera etapa se realiza la transferencia de la recolección para llevarla a la cuarta etapa donde se hace la separación y el tratamiento, en la quinta etapa corresponde al transporte de los residuos que no se pueden reciclar y los cuales finalmente en la sexta etapa son llevados al destino final que preferentemente es un relleno sanitario. A continuación se detallará cada uno de los procesos de tratamiento y reciclaje de acuerdo a sus características y metodología utilizada.

2.7.1 Re-uso, clasificación y reciclaje primario.

Dentro de las ventajas que se obtienen con el re-uso de los plásticos, de acuerdo con el estudio sobre reciclaje de plásticos realizado por Al-Salem (2009), son generalmente la conservación de los combustibles fósiles, ya que la producción de plásticos utiliza entre el 4 y el 8 % de la producción mundial de petróleo, además, se logra una reducción de energía y de los residuos sólidos urbanos en los lugares de disposición final, así también como la reducción de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y de dióxido de azufre (SO₂), que llegan a la atmósfera debido a la quema intencional o accidental de estos materiales.

Se han desarrollado diversas técnicas con la finalidad de separar y clasificar los residuos plásticos. En la industria del reciclaje, la clasificación y la identificación se debe realizar en un corto período de tiempo para influir positivamente en el balance económico. Existen técnicas de selección manuales y automáticas, pero en el caso de las botellas de plástico es difícil, debido a la variabilidad de formas y colores de las mismas, por lo que esta parte es mejor hacer la clasificación manualmente. Se ha intentado hacer la clasificación de acuerdo a la diferencia en densidades pero no ha resultado muy útil, debido a que las densidades de los plásticos son muy semejantes. Para mejorar esta técnica se han utilizado hidrociclones, en los cuales se utiliza una centrífuga para separa los materiales de acuerdo a su capacidad de retención de humedad, su variación en la densidad (de porosidad, cargas, pigmentos, etc.), tamaño de partículas, y su nivel de liberación de otros materiales.

Otra técnica para separar más fácilmente los residuos plásticos, es por separación triboeléctrica, la cual se basa en que puede distinguir entre dos resinas con sólo frotar una contra otra, donde un material se carga positivamente, y el otro se carga negativamente o se mantiene neutro y por lo tanto, pueden ser separadas debido al fenómeno de transferencia de carga. El tamaño de partícula requerido en este proceso para obtener mayor calidad es de 2-4 mm. Tecnologías más avanzadas realizan la separación de los residuos plásticos por una técnica de aceleración de velocidad, desarrollado por Result Technology AG (Suiza). Esta técnica utiliza un acelerador de alta velocidad para la delaminación de los residuos triturados, y el material delaminado se separa por clasificación utilizando aire, tamices y electrostática.

Septiembre de 2012

En general, el paso más importante en el proceso del reciclaje es la clasificación, independientemente de qué tan eficiente es el sistema de reciclado. Uno de los principales problemas que se presenta en el reciclaje es la eliminación de la pintura y de algunos recubrimientos de plásticos. Algunas técnicas utilizadas para solucionar este problema son la molienda, abrasión y utilización de solventes, entre otros, dependiendo de las características de los materiales. Sin embargo, ninguna de las técnicas previamente mencionadas es del todo eficaz y requieren condiciones controladas de procesamiento. Además, se debe tomar en cuenta la degradación del material durante cada tipo de proceso, el cual disminuye su valor en el mercado de los productos reciclados.

Un tipo de reciclaje no aplicable a todo tipo de desechos plásticos es el reciclaje primario o re-extrusión, el cual utiliza materiales plásticos de desecho que tienen características similares a los productos originales y sólo es posible con residuos semi-limpios. Por ejemplo, los productos finales que no cumplen con las especificaciones de calidad, son peletizados y se reintroducen en el circuito del reciclaje o de las últimas etapas de la fabricación.

2.7.2 Reciclaje mecánico

El reciclado mecánico o reciclaje secundario, es el proceso de recuperación de residuos plásticos a través de medios mecánicos, sin embargo solo puede realizarse con solo un tipo de resina ya sea PET, PE, PP, etc. Algunos de los principales problemas que enfrenta ese proceso son la degradación y la heterogeneidad de los residuos plásticos, ya que la aplicación de energía o calor puede causar degradaciones mecánicas y de foto-oxidación en el producto resultante disminuyendo su calidad.

En general, el primer paso del reciclado mecánico es la reducción del tamaño del plástico a una forma más adecuada (gránulos, polvo u hojuelas), a través de la trituración. Dentro de los pasos que se llevan a cabo generalmente en el reciclado mecánico son:

- *Corte/trituración:* Las grandes piezas de plástico son cortadas por cizalla o una sierra para su transformación posterior en pequeñas hojuelas.
- *Separación de contaminantes:* El papel, polvo y otras impurezas se separan del plástico generalmente en un ciclón.

Septiembre de 2012

- *Flotación:* Los diferentes tipos de hojuelas de plástico se separan en un tanque flotante de acuerdo a su densidad. La aplicación de este proceso no es muy efectivo debido a la mínima diferencia de densidades entre los distintos tipos de plásticos, por lo que la separación se realiza generalmente de forma manual previo a la trituración.
- *Fresado:* Los plásticos de un solo tipo de polímero se muelen juntos.
- *Lavado y secado:* En esta etapa se realiza un prelavado y un lavado, dependiendo de las características del material, que es lavado con agua. En algunos casos se realizan lavados químicos para eliminar los pegamentos de las etiquetas, en la cual se utiliza sosa cáustica y tensoactivos.
- *Aglutinación:* El material es acumulado y almacenado para enviarse al proceso posterior.
- *Extrusión:* El plástico es extruido para ser peletizado y ser vendido como producto final.

Una vez obtenido el producto final, este material es utilizado como materia prima para nuevos productos, donde son nuevamente fundidos por técnicas de moldeo donde algunas se mencionan a continuación:

- *Moldeo por extrusión:* En este proceso la resina es fundida y extruida a través de un molde por medio de uno o dos tornillos para formar un producto moldeado. Los productos de este proceso incluyen tubos, láminas y revestimientos de alambre.
- *Moldeo por inyección:* En esta técnica, la resina es fundida y se inyecta en un molde para solidificar y formar el producto deseado. Los productos fabricados de esta gama son diversos como lavabos, cubos y modelos de plástico para productos más grandes como las defensas automotrices.
- *Soplado:* Se comienza con un parison (masa fundida de plástico hueco) obtenida por extrusión o moldeo por inyección se sujeta en un molde, y se infla con aire para producir botellas para todo tipo de usos, tales como botellas de champú. Las botellas de PET se obtienen por medio de moldeo por estirado-soplado con el fin de hacerlos menos propensos a romperse.
- *Moldeo al vacío:* Consiste en una hoja reblandecida por calor, la cual está emparedada en un molde, el espacio entre la lámina y el molde es sellado y evacuado para formar productos tales como tazas y bandejas.
- *Moldeo por inflación:* Es un tipo de moldeo por extrusión, donde se infla una resina fundida en un cilindro para formar una película. Este método se utiliza para fabricar productos tales como bolsas de compra.

Un ejemplo donde se utiliza el reciclaje mecánico, es el reciclaje de PET, como en caso de Reino Unido y EUA, donde cerca de tres cuartas partes del PET desechado, es recuperado. Este material reciclado es generalmente utilizado en la fabricación de fibras para alfombras, prendas de vestir y otro tipo de botellas, entre otras.

2.7.3 Reciclaje químico

El reciclaje químico, también conocido como tratamiento terciario, es un proceso de tecnología avanzada que convierten los materiales plásticos en moléculas más pequeñas a través de la depolimerización, generalmente son convertidos en líquidos o gases, los cuales son adecuados para su uso como materia prima para la generación de productos petroquímicos y plásticos nuevos. Los productos de reciclaje químico han demostrado ser útiles como combustible. Entre los procesos que se realizan en el reciclaje químico, se encuentran por ejemplo, la pirólisis, gasificación, líquido-gas de hidrogenación, la ruptura de viscosidad o de craqueo catalítico y el uso de residuos plásticos como un agente reductor en altos hornos. Debido a la naturaleza de algunos polímeros, como el Poli (etilen tereftalato) (PET) y algunas poliamidas (nylon 6,6), pueden ser eficientemente depolimerizados. En particular, el polietileno (PE) ha sido considerado como una materia prima potencial para el combustible (gasolina). Al-Salem y colaboradores en el 2009 estudiaron el comportamiento de craqueo térmico del PEAD y observaron que éste se fragmenta térmicamente en gases, líquidos, ceras, sustancias aromáticas y carbón, a través de reacciones primarias y secundarias. Existen varios métodos de reciclado químico que se encuentran actualmente en uso, tales como el tratamiento químico directo con participación de la gasificación, la fundición de alto horno o en el horno de coque y la degradación por licuefacción.

Los polímeros sintetizados por condensación, tales como el PET y el nylon, sufren una degradación para producir unidades de monómero, que puede ser utilizado como materia prima o monómero de reciclaje, mientras que los polímeros de vinilo tales como poliolefinas producen una mezcla que contiene numerosos componentes para su uso como combustible. La principal ventaja del reciclaje químico es la posibilidad de tratar polímeros heterogéneos y contaminados con uso limitado de pre-tratamiento.

2.7.4 Recuperación de energía.

La recuperación de energía se refiere básicamente a la quema de residuos para producir energía en forma de calor, vapor y electricidad. Los materiales plásticos poseen un valor calorífico muy alto, considerando que son derivados del petróleo crudo lo cual los hace una fuente de energía conveniente, además, producen agua y dióxido de carbono durante la combustión, similares a otros combustibles derivados del petróleo. En general, se considera que con la incineración de los residuos plásticos se puede obtener una reducción del volumen de 90-99%.

Las principales desventajas en la incineración de residuos plásticos sólidos, es la emisión de ciertos contaminantes gaseosos como son el CO₂, los NO_x y los SO_x así como también la generación compuestos orgánicos volátiles (COV), humo (material particulado), partículas asociadas a metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), dibenzofuranos policlorados (PCDF) y las dioxinas. Las sustancias cancerígenas (hidrocarburos aromáticos policíclicos, nitro-PAH, dioxinas, etc) se han identificado en partículas en el aire de la incineración o combustión de los polímeros sintéticos tales como PVC, PET, PS y PE.

2.7.5 Ventajas y desventajas del reciclaje de plástico

Como ya vimos anteriormente, dentro de las principales ventajas del reciclaje es la reducción de volumen de los residuos plásticos que son llevados directamente a los rellenos sanitarios, al igual que la conservación de los recursos del petróleo no renovables. Ciertos inconvenientes aparecen cuando se recicla por la vía mecánica ya que el esfuerzo aplicado al material en el reprocesamiento va deteriorando y degradando al material disminuyendo sus propiedades mecánicas. Otro obstáculo importante en el reciclado de plásticos es que la separación de un solo componente puede ser difícil y costoso (Ballauri et *al.*, 1996), por lo que, se considera que es necesario realizar mezclas poliméricas. Sin embargo estas mezclas son generalmente inmiscibles o incompatibles entre sí, lo cual significa que una mezcla de diferentes polímeros puede tener propiedades mecánicas inferiores que hacen que los productos reciclados sean inadecuados para muchas aplicaciones.

Septiembre de 2012

En general, para que cualquiera de los diversos tratamientos de reciclado tenga éxito, se deben considerar las características de los productos resultantes, los cuales dependen del tipo plástico de origen. Al-Salem (2009) declara que el tratamiento terciario de desechos plásticos es la solución más sostenible debido a que no sólo se recupera valiosos productos petroquímicos como materia prima, proporcionando en el proceso de una ruta de reciclaje, también produce energía en forma de calor, vapor, etc. Sin embargo, los niveles de inversión y el consumo de energía son tales que sólo plantas a muy grande escala podrían ser económicamente viables (EuPR, 2010), por ello se sigue en la búsqueda incesante de soluciones más efectivas, como la compatibilización.

2.8 MEZCLAS POLIMÉRICAS

Las mezclas poliméricas, de acuerdo a la definición de la IUPAC (Work et al., 2004), macroscópicamente son una mezcla homogénea de dos o más especies diferentes de polímero. Otra definición descrita por Fried (1995) menciona que es el mezclado de dos o más polímeros, la cual se ha convertido en una técnica importante para mejorar la relación costo-rendimiento de los plásticos comerciales. De acuerdo con Sperling (1992) en las mezclas poliméricas no hay enlaces covalentes entre los diferentes polímeros, por lo que dependiendo del tipo de componentes de la mezcla, se determinará la interacción entre ellos, básicamente interacciones de tipo secundario. Un ejemplo de la utilidad de las mezclas poliméricas, es que pueden reducir el costo de un termoplástico de ingeniería, o bien para mejorar la procesabilidad a altas temperaturas, la sensibilidad térmica del termoplástico o mejorar la resistencia al impacto.

En términos de miscibilidad, una mezcla polimérica se define como una mezcla homogénea estable, que exhibe propiedades macroscópicas similares a las que se esperarían para un material homogéneo, sin embargo a nivel microscópico se pueden presentar características de una mezcla heterogénea (Mascareñas, 2008). La homogeneidad se define a un nivel tal, que es responsable de propiedades macroscópicas tales como la temperatura de transición vítrea (T_g) y la transparencia óptica. La mezcla miscible (o compatible) es aquella que exhibe una transición vítrea única dado que la miscibilidad implica homogeneidad de la mezcla hasta una escala semejante a la responsable de los movimientos cooperativos asociados con la T_g .

Septiembre de 2012

Las mezclas poliméricas pueden ser homogéneas o de fase separada, lo cual depende de muchos factores, tales como la cinética del proceso de mezclado, la temperatura de procesamiento, y la presencia de disolvente o de otro aditivo; sin embargo, la primera consideración para determinar la miscibilidad de dos polímeros es su termodinámica gobernada por las consideraciones de energía libre, la cual se explicará más a detalle en el siguiente punto. Muchas de las mezclas poliméricas son preparadas por métodos altamente sofisticados, dentro de los tipos de mezclas que podemos encontrar son en bloque, de tipo injertado y de red interpenetrada polimérica (Sperling, 1992). Las mezclas de polímeros ofrecen la posibilidad de preparar los materiales poliméricos con propiedades adaptadas a necesidades específicas (Ballauri et al., 1996).

2.9 REDES INTERPENETRADAS POLIMÉRICAS

Las redes interpenetradas poliméricas o IPN por sus siglas en inglés, son combinaciones de dos o más polímeros en forma de red, en donde, al menos un polímero es sintetizado y /o entrelazado en presencia del otro (Fried, 1994). Las IPN se distinguen de otros sistemas multipoliméricos por dos razones: la primera es que la IPN ante un solvente no se disuelve, solo se hincha, y la segunda es que se suprime su capacidad de reptación (también conocido como flujo bajo esfuerzo constante), es decir, que sus entrelazamientos no fluyen.

Existen diferentes tipos de IPNs las cuales se clasifican de acuerdo a su método de síntesis, los cuales son básicamente dos: *la secuencial y la simultánea*. El procedimiento general para sintetizar de manera secuencial, es tener el monómero 1 y un agente entrecruzante y polimerizarlo en forma de red. Luego el monómero 2 y el entrecruzante son polimerizados en presencia del polímero 1 y así formar la IPN. Una red interpenetrada simultánea, comienza con una mezcla de ambos monómeros y son polimerizados simultáneamente pero por diferentes rutas, tales como polimerización en cadena y polimerización por pasos. De esta manera cuando reaccionan, los dos polímeros no interfieren el uno con el otro, solamente se diluye uno en el otro. Además de los métodos antes mencionados de polimerización de IPN, existen otros métodos de preparación, en el que cabe resaltar el de gradiente IPN, donde una manera de preparar este tipo de materiales involucra un hinchamiento parcial del primer polímero en una mezcla con el segundo monómero, seguido de una polimerización rápida (Sperling, 1981).

Septiembre de 2012

En general las redes interpenetradas poliméricas están constituidas de al menos dos polímeros diferentes. Dentro de las aplicaciones de estos materiales podemos mencionar la de liberadores de medicamentos en forma controlada, debido a su capacidad hincharse. Otra aplicación importante es la síntesis de polímeros termoplásticos para la elaboración de cables, adhesivos, materiales con resistencia a impactos entre otros.

2.10 TERMODINÁMICA DE MEZCLAS DE POLIMÉRICAS

El conocimiento de la termodinámica de las mezclas poliméricas nos permite predecir el efecto del mezclado y nos ayuda a comprender su naturaleza (Mascareñas, 2008). Cuando dos polímeros son mezclados, la mayoría resulta en un sistema que exhibe una total separación de fases. Cuantitativamente, esto puede ser explicado en términos de la reducción de la entropía de mezclado de dos tipos de cadenas de polímeros. En este caso, ningún tipo de cadena puede intercambiar sus segmentos, debido a su enlaces covalentes. Además, cabe señalar que el calor endotérmico habitual de la mezcla y la entropía de la mezcla es muy pequeña, por lo que es poco probable que sea negativa la energía libre de mezclado y por lo tanto se considera un proceso desfavorable (Sperling, 1992).

De forma general, la relación entre el cambio de la energía libre de Gibbs debido a la mezcla (ΔG_m), la entalpía (ΔH_m) y la entropía (ΔS_m) de una mezcla para un sistema reversible está dada como (Fried, 1994):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Sí ΔG_m es positiva sobre todo el intervalo de composición a una temperatura dada, los dos polímeros en la mezcla se separan en fases que son puras con respecto al otro componente, promoviendo un estado de equilibrio. Para una miscibilidad completa, las siguientes dos condiciones son necesarias: ΔG_m debe ser negativa y que la segunda derivada de ΔG_m con respecto a la fracción volumen del componente 2 (ϕ_2) debe ser mayor a cero sobre todo el intervalo de composición.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

Septiembre de 2012

Si $\Delta G_m < 0$, indica que en las condiciones ideales para obtener una mezcla polimérica miscible, se tiene que no hay variación en el volumen ($\Delta V_m = 0$) o que no hay cambio en la entalpía (ΔH_m) y por lo tanto, las propiedades de las soluciones ideales dependen enteramente de los efectos de la entropía, por lo que la ecuación (1) queda de la siguiente manera (Rudin, 1982):

$$\Delta G_m = - T\Delta S_m \quad (\text{solución ideal}) \quad (3)$$

El valor crítico de la interacción de la energía libre es bastante pequeño para cualquier par de polímeros de alto peso molecular por lo que el principio general nos dice que dos polímeros son compatibles mutuamente solo si la interacción de energía libre resultante es favorable, y por lo tanto negativa (Coleman et al., 1991). Para mezclas binarias de moléculas pequeñas, una expresión particular simple para la energía libre de Gibbs de una mezcla se obtiene si la energía de interacción entre la diferencia de los componentes es la misma para la energía de interacción entre las moléculas similares, es decir, que el intercambio de energía es cero:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_A \ln x_A + n_B \ln x_B \quad (4)$$

Donde n_A y n_B son el número de moles de los componentes A y B y x_A , x_B corresponden a las fracciones molares.

Hay una serie de supuestos críticos que forman la base de esta "mezcla ideal" de tratamiento, de los cuales los más importantes son (Coleman et al., 1991):

- 1.- Las fuerzas que actúan entre moléculas iguales y moléculas deferentes son idénticas, de modo que la mezcla es aleatoria.
- 2.- Las moléculas A y B son aproximadamente del mismo tamaño y forma.
- 3.- El volumen libre es despreciable.

Las consideraciones anteriores nos muestran que es difícil tener un tratamiento preciso para obtener una mezcla polimérica ideal, por lo que se deben tomar en cuenta un conjunto particular de supuestos que son necesarios para que obtengamos con éxito el tratamiento de mezclas de polímeros, en particular aquellos en los que hay interacción fuerte, específica.

Septiembre de 2012

A partir de lo visto anteriormente, la mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles, ya que generalmente la ΔS_m tiene un valor mucho menor debido a la desproporción de tamaño entre disolvente y soluto y no cumple con las condiciones ideales ($\Delta S_m = -\Delta G_m / T > 0$). En otras palabras se puede decir que si consideremos un tipo de polímero, en el estado amorfo, todas sus cadenas están entrelazadas entre sí en forma aleatoria y caótica, por lo que su entropía es alta. En una mezcla, los componentes tienden a estar en mayor desorden que cuando están separados, por lo que tienen mayor entropía y la mezcla se ve favorecida por la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, un polímero amorfo está tan desordenado, que no gana suficiente entropía cuando se mezcla con otro polímero por lo tanto la mezcla polimérica se ve desfavorecida.

Paul Flory y Maurice Huggins propusieron el primer modelo de soluciones poliméricas, donde proporcionan información fundamental acerca del sistema en cuestión, tal como el tamaño y la forma del soluto en presencia del disolvente en todo el intervalo de concentración, da una buena aproximación para el cálculo de la energía libre tomando en cuenta las aportaciones entrópicas, por lo que ofrece un buen balance entre la profundidad de sus bases teóricas y su posibilidad en aplicaciones de ingeniería.

2.10.1 Teoría de Flory-Huggins

La teoría de Flory-Huggins se basa generalmente en los supuestos de que si se tiene una mezcla de un solvente de bajo peso molecular (componente 1) con un soluto de bajo peso molecular (componente 2), la molécula de soluto se supone que tiene el mismo tamaño como una molécula de disolvente, de esta manera solo una molécula de soluto o una de disolvente pueden ocupar un solo sitio en la red o malla a un tiempo dado, es decir, cada sitio en la malla tiene un volumen igual al de las moléculas de disolvente o soluto; la molécula de polímero se compone de m unidades monoméricas o segmentos, cada uno definido a partir de los volúmenes de la molécula de polímero (V_p) y de la molécula de disolvente (V_s), como sigue: $m = V_p/V_s$. Cada segmento tiene un número z (*número de coordinación*) de sitios vecinos disponibles, cabe resaltar que las interacciones moleculares no contribuyen a la entropía pero sí al calor de mezclado (Moctezuma, 2008). A continuación se muestra en la Figura 5 una representación del modelo de red o malla (Fried, 1995).

Septiembre de 2012

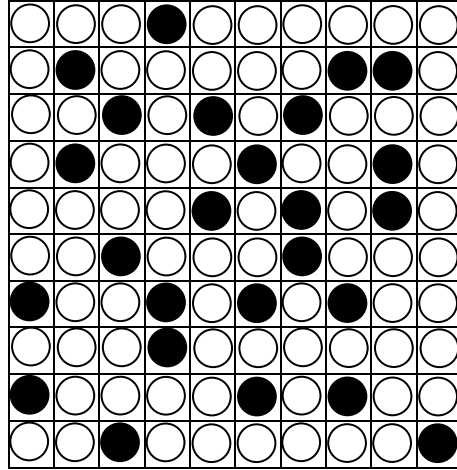


Figura 5. Representación en dos dimensiones de la malla de Flory-Huggins conteniendo moléculas de disolvente (●) y moléculas de soluto (○).

El incremento en la entropía debido a la mezcla de disolvente y soluto, ΔS_m , se puede obtener a través de la ley de Boltzmann. Tengamos en cuenta que, por la ley de Boltzmann, el número de estados microscópicos (o microestados) de un sistema, asociados a un estado macroscópico particular, está directamente ligado con la entropía de dicho sistema.

$$\Delta S_m = k \ln \Omega \quad (5)$$

Donde k es una constante de Boltzmann tal que $k = 1.380662 \times 10^{-23}$ J/K y Ω es el número total de maneras de organización de las moléculas de solvente n_1 y moléculas de soluto n_2 , donde $N = n_1 + n_2$, es el número total de sitios en la malla. La función de probabilidad está dada como:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2!} \quad (6)$$

Donde usando la aproximación de Stirling de: $\ln n! = n \ln n - n$, nos lleva a la expresión para la entropía de mezcla como se muestra a continuación:

$$\Delta S_m = -k (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (7)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes de la disolución.

Septiembre de 2012

Para determinar la entalpía del sistema, Flory propuso la idea de energía de contacto entre las moléculas como causa de la entalpía de mezcla, donde utilizó la siguiente expresión para el calor de mezclado:

$$\Delta H_m = z\Delta\omega_{12}y n_1\phi \quad (8)$$

De la ecuación anterior, Flory definió el parámetro de interacción caracterizado por las interacciones entre pares de segmentos poliméricos:

$$\chi = \frac{z\Delta\omega_{12}y}{kT} \quad (9)$$

donde z es el número de coordinación definido anteriormente, $\Delta\omega_{12}$ se refiere a la energía de contacto asociada con la mezcla de polímero y disolvente, y es el cociente del volumen de una molécula de polímero entre el volumen de una molécula de disolvente ($y = m$); y finalmente, T es la temperatura.

Con lo anterior, la entalpía de la solución queda:

$$\Delta H_m = kT\chi n_1\phi_2 \quad (10)$$

χ está relacionada con la cantidad adimensional de energía de interacción de moléculas de polímero con disolvente. Con lo anterior podemos obtener una expresión general para obtener la energía libre de la mezcla como se presenta a continuación:

$$\Delta G_m = kT [(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + \chi n_1\phi_2] \quad (11)$$

El valor de χ puede relacionarse con los parámetros de solubilidad, δ , a través de:

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (12)$$

donde V_1 es el volumen molar del disolvente y R es la constante universal de los gases. Esta ecuación nos provee de un criterio para el análisis cualitativo de la solubilidad de tales sistemas. Sin embargo los resultados experimentales sugieren la siguiente ecuación.

Septiembre de 2012

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (13)$$

donde el término χ_s mide la contribución entrópica y suele asociarse al número de coordinación, z , de la siguiente manera: $\chi_s = 1/z$ (a χ_s se le suele llamar constante de malla). Valores usuales son $0.3 < \chi_s < 0.4$ o bien $\chi_s = 0.34$. Los parámetros de solubilidad, δ , se encuentran tabulados para muy diversas sustancias o pueden ser calculados de acuerdo a la contribución de sus grupos funcionales como se verá en el siguiente apartado.

2.10.2 Determinación de la solubilidad de mezclas poliméricas.

Como se vio en la sección anterior, se puede estimar el parámetro de interacción χ en la mezcla polimérica a través de el parámetro de solubilidad, δ , que es característico de cada material. El parámetro de solubilidad está relacionado con la energía cohesiva, E^{coh} , o la energía molar de vaporización de un líquido puro, ΔE^v , como se muestra a continuación (Fried, 1995):

$$\delta_i = \sqrt{E_i^{coh}} = \sqrt{\frac{\Delta E_i^v}{V_i}} \quad (14)$$

Donde ΔE^v está definido como el cambio de energía en la isoterma de vaporización del líquido saturado a un estado de un gas ideal de una dilución infinita, en otras palabras, está relacionado con la entalpía de vaporización ($\Delta E_i^v \approx \Delta H_i^v - RT$), y V_i es el volumen molar del líquido. Las unidades de δ son $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ o $(\text{MPa})^{1/2}$. Experimentalmente, el parámetro de solubilidad de un polímero puede ser determinado comparando el hinchamiento de una muestra de polímero entrecruzado inmerso en diferentes solventes. Alternadamente, el parámetro de solubilidad de un polímero puede ser estimado por el uso de uno de varios métodos de contribución de grupos químicos, tales como los dados por Small y Hoy (Fried, 1995). El cálculo de δ por un método de contribución de grupos, requiere de valores de las constantes de atracción molar, F_i , para cada grupo químico en la unidad repetitiva de un polímero. Los valores de F_i pueden ser obtenidos por análisis de regresión de datos de propiedades físicas para un gran número de compuestos orgánicos. En la Tabla 3 se enlistan algunas de las más importantes constantes de atracción molar (Fried, 1995).

Septiembre de 2012

Tabla 3. Constantes de atracción molar a 25 °C.

| Grupo | Constante de atracción molar, F, (MPa) ^(1/2) cm ³ mol ⁻¹ | |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| | Small | Hoy |
| -CH ₃ | 438 | 303 |
| -CH ₂ - | 272 | 269 |
| >CH- | 57 | 176 |
| >C< | -190 | 65.5 |
| -CH (CH ₃)- | 495 | (479) |
| -C (CH ₃) ₂ - | 686 | (672) |
| -CH=CH- | 454 | 497 |
| >C=CH- | 266 | 422 |
| Fenil | 1504 | 1398 |
| <i>p</i> - fenileno | 1346 | 1442 |
| -O- (éter) | 143 | 235 |
| -OH | - | 462 |
| -CO- (cetonas) | 563 | 538 |
| -COO- (ésteres) | 634 | 668 |
| -OCOO- (carbonato) | - | (904) |
| -CN | 839 | 726 |
| -N=C=O | - | 734 |
| -NH- | - | 368 |
| -S- (sulfuros) | 460 | 428 |
| -F | (250) | 84.5 |
| -Cl (primario) | 552 | 420 |
| -Br (primario) | 696 | 528 |
| -CF ₃ (<i>n</i> -flouorocarbonos) | 561 | - |
| -Si- | -77 | - |

El parámetro de solubilidad de un polímero es calculado a partir de las constantes de atracción molar presentadas anteriormente y el volumen molar V_i (unidades de cm³ mol⁻¹), como:

$$\delta_i = \frac{\sum_{i=1} F_i}{V_i} \quad (15)$$

Donde la sumatoria se realiza sobre todos los grupos en la unidad repetitiva. Una vez que se tiene calculado el parámetro de solubilidad para un determinado polímero, en el caso de mezclas poliméricas se ha definido que muestran mayor miscibilidad, si la diferencia entres sus parámetros de solubilidad (δ) es reducida.

2.11 COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Los residuos plásticos que son reciclados, generalmente presentan mezclas de polímeros que en su mayor parte, son inmiscibles o incompatibles. El procesamiento de dichas mezclas, sin la adición de un agente compatibilizante, genera sistemas con dispersión no homogénea y poca adhesión entre las fases, resultando en mezclas con propiedades mecánicas reducidas. Para lograr una mejor adhesión de los componentes individuales, se induce un proceso de compatibilización mediante la adición de un agente químico que posea afinidad con todos los polímeros constituyentes de la mezcla.

La compatibilización reduce la tensión interfacial entre las fases de la mezcla, promoviendo una mejor cohesión entre ellas. Esta combinación entre los materiales mejora las propiedades mecánicas de los productos finales. La compatibilidad entre polímeros depende de la estructura y las propiedades morfológicas y mecánicas de los polímeros que se desean compatibilizar, al igual que también se debe tomar en cuenta la termodinámica de compatibilización, es decir, la energía libre de mezclado (ΔG_m) ya que frecuentemente para polímeros amorfos, se determina su temperatura de transición vítrea (T_g), y el corrimiento de ésta respecto a cada uno de los componentes puros de la mezcla, para determinar si una la mezcla es inmisible o no.

La compatibilización entre distintos polímeros se puede realizar de diferentes maneras, como es la adición de un polímero de estructura intermedia y afín a los polímeros que forman la mezcla o bien la compatibilización reactiva, la cual contempla la formación de enlaces covalentes o iónicos que ocurre en la interface de la mezcla polimérica a través de reacciones químicas (Mascareñas et al., 2008). Existen dos tipos principales de compatibilizantes que son: de bloque y al azar. Los compatibilizantes de bloque deben ser por un lado compatibles con la fase continua y por el otro con la fase dispersa. Por otra parte, un copolímero al azar debe contener grupos polares para efectuar la compatibilización mediante la creación de interacciones físicas que favorezcan al incremento en la rigidez, dispersión y cohesión polar. En general, el compatibilizante debe ser compatible con una de las fases (de preferencia la matriz) y crear interacciones específicas con la otra fase (usualmente la discontinua).

Septiembre de 2012

Existe otro tipo de compatibilizante que son los polímeros funcionales, los cuales consisten básicamente en efectuar reacciones químicas en la interface situada entre los grupos funcionales de los polímeros “*in situ*” creando un copolímero de injerto. El polímero funcionalizado es miscible con la fase continua y puede reaccionar con los grupos funcionales de la fase dispersa.

Entre mezclas de polímeros termoplásticos la combinación de polipropileno (PP) con poli (tereftalato de etileno) (PET) ofrece algunas ventajas sobre los componentes puros. El PET puede mejorar la rigidez del PP a temperaturas más altas, mientras que la poliolefina podría facilitar la cristalización de PET por nucleación heterogénea elevando aún más la rigidez de mezcla (Papadopoulo *et al.*, 1999).

2.11.1 Compatibilizantes

Un compatibilizante es un polímero o copolímero que, cuando es agregado a una mezcla inmisible, reduce la tensión interfacial de cada componente, previniendo aglomeraciones de los mismos y mejorando la dispersión de la fase dispersa en la matriz y viceversa (Valdez *et al.*, 2009). La disminución de la tensión interfacial entre las fases, se ve algunas veces directamente representada en la mejora de todas sus propiedades.

Como ya se mencionó anteriormente, existen en el mercado compatibilizantes comerciales, entre los que se encuentran los polímeros al azar, los copolímeros en bloque y los compatibilizantes funcionales. Los compatibilizantes más utilizados son las poliolefinas injertadas con anhídrido maléico (PE-g-MAH). También se encuentran polímeros en bloque de estireno-etilenbutilen-estireno (SEBS), etilen vinil acetato, que compatibilizan mezclas de polietileno/policarbonato, y etilen vinil acetato (Merijs *et al.*, 2004). Por otra parte, los polímeros en bloque hechos de poliestireno-polietileno/polibutilen tereftalato sirven como compatibilizantes para las mezclas de óxido de polifenileno/ácido tereftálico (Mascareñas, 2008). Fung y su grupo de investigación en el 2006 combinaron PET reciclado con fibra de vidrio con la adición de un copolímero de SEBS (estireno-etilen/butilen-estireno) con anhídrido maléico injertado, lo cual tuvo una influencia significativa en la mejora de sus propiedades mecánicas. Se ha investigado mucho últimamente sobre las mezclas de PET y PE, debido a la alta disponibilidad y relativo bajo costo de estos plásticos, con la finalidad de mejorar su compatibilidad y mejorar sus propiedades

Septiembre de 2012

mecánicas (Hsien-Tang et *al.*, 2005). De acuerdo a los trabajos realizados por Pracella y colaboradores en el 2004, se ha demostrado que es posible obtener un material compuesto con mejores características mecánicas a partir de la mezclas de PET reciclado y poliolefinas, con la adición de varios copolímeros que contienen grupos funcionales reactivos como son el anhídrido maléico, ácido acrílico y glicidil metacrilato. Sin embargo, de acuerdo con lo reportado por Torres en el 2000, la síntesis de GMA con poliolefinas funcionalizadas por copolimerización en solución es relativamente costosa para ser utilizados en grandes cantidades en productos tales como las mezclas de PEAD/PET.

Otro caso particular es el de las mezclas de PET con PP. Trabajos realizados por Papadopoulou (2000) presentaron buenos resultados en la mejora de este tipo de mezclas poliméricas con compatibilizantes como el PP-g-MA (Oromiehie et *al.*, 1999), LLDPE-g-MA y el SEBS-g-MA. Además, en este mismo trabajo, se mejoró la eficiencia de la PP-g-MA, con la adición de poliolefina termoplástica TPO atribuido a mejorar la emulsificación de la anterior en la interfase, y la reducción de la migración de PP-g-MA solo en la fase de PP y retardo de cristalización del PET en la presencia del aditivo elastomérico. Hsien-Tang (2005) utilizó MA-injertado en elastómero de polietilen-octano (POE-g-MA) y los resultados obtenidos indicaron que las mezclas PET/PP pueden ser efectivamente compatibilizada con la adición de este copolímero, debido a la interacción tipo Van Der Waals entre los segmentos olefínicos de POE-g-MA con el PP, mientras que los grupos MA se afinarse con similares grupos carbonilo PET.

Actualmente, la mayoría de las investigaciones sobre la compatibilidad de mezclas poliméricas inmiscibles suelen utilizar compatibilizantes de tipo injerto o copolímeros, lo que limita la cantidad de grupos funcionales disponibles para mejorar las interacciones y las reacciones químicas en los sistemas reactivos. Por lo tanto, en el presente proyecto, se propone la síntesis de un compatibilizante, con base en una red interpenetrada obtenida a partir de la polimerización del ácido acrílico en presencia de un elastómero termoplástico, que permita la unión entre dos o más polímeros provenientes del reciclaje como son las mezclas PET con PE y PET con PP, para la obtención de un producto final con mejores propiedades térmicas y mecánicas, respecto a la mezcla sin compatibilizante. Las mezclas compatibilizadas tendrán mayor aplicabilidad y valor comercial.

Capítulo 3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

Los materiales empleados para las mezclas poliméricas fueron obtenidos de residuos plásticos sólidos, en el caso del PET se adquirieron de botellas plásticas de bebidas que fueron lavadas y cortadas, con densidad aparente de 0.785 g/ml y para el PEBD se obtuvo de bolsas de embalaje de post-consumo, las cuales fueron trituradas y presentan una densidad aparente de 0.419 g/ml. Los pellets de PP reciclado fueron provistos por A. Schulman de México S.A. de C.V. (San Luis Potosí, Mexico).

Para la síntesis de la red interpenetrada polimérica (IPN) se utilizó el azobutironitrilo (Dupont, USA) con el nombre comercial de Vazo64®, como iniciador. El elastómero termoplástico fue provisto por Dynasol S.A. de C.V. (Altamira, Tamaulipas, México). El tolueno (98 % de pureza) se compró de Baker (NJ, USA), el ácido acrílico (99 % de pureza) se compró de Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). El agua destilada fue obtenida por un sistema de purificación con membrana de ósmosis inversa, como surfactante se utilizó un detergente neutro libre de fosfatos disuelto al 30 % en agua destilada y se obtuvo de HYCEL reactivos químicos (Guadalajara, México). El copolímero de polietileno injertado con anhídrido maléico (PE-g-MA) con <0.5 % en peso de MA, utilizado como compatibilizante comercial fue adquirido de Honeywell S.A. de C.V.

3.2 PLAN DE EXPERIMENTACIÓN

3.2.1 Parte 1: Mezclas PET/PEBD

Primeramente se realizó la síntesis del compatibilizantes con base en una polimerización por radicales libres en emulsión, en un reactor de volumen de 500 ml para la obtención de 50 gramos de compatibilizante. Las mezclas del PET y PEBD se realizaron de acuerdo a un diseño de experimentos, donde se evaluaron tres factores con dos niveles cada uno:

Septiembre de 2012

- *Factor 1.- Relación PET/PEBD:*
 - 75/25 % en peso
 - 25/75 % en peso
- *Factor 2.- Tipo de compatibilizante PAA/SEPS a dos diferentes proporciones:*
 - 90/10 % en peso
 - 70/30 % en peso
- *Factor 3.- Concentración de compatibilizante en la mezcla*
 - 1 % en peso
 - 5 % en peso

En la Tabla 4 se presenta el total de las muestras obtenidas de acuerdo a las especificaciones anteriores.

Tabla 4. Composición de las mezclas de acuerdo al diseño experimental.

| Muestra | Identificación | PET (% en peso) | PEBD (% en peso) | Tipo Compatibilizante (PAA/TPE % en peso) | Compatibilizante (% en peso) |
|----------------------|----------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1-75C90/1 | 75 | 25 | 90/10 | 1 |
| 2 | 2-25C90/1 | 25 | 75 | 90/10 | 1 |
| 3 | 3-75C70/1 | 75 | 25 | 70/30 | 1 |
| 4 | 4-25C70/1 | 25 | 75 | 70/30 | 1 |
| 5 | 5-75C90/5 | 75 | 25 | 90/10 | 5 |
| 6 | 6-25C90/5 | 25 | 75 | 90/10 | 5 |
| 7 | 7-75C70/5 | 75 | 25 | 70/30 | 5 |
| 8 | 8-25C70/5 | 25 | 75 | 70/30 | 5 |
| 75/25 | 75/25 | 75 | 25 | - | - |
| 25/75 | 25/75 | 25 | 75 | - | - |
| 75/25/PE-g-MA | MC1 | 75 | 25 | PE-g-MA | 1 |
| 75/25/PE-g-MA | MC2 | 25 | 75 | PE-g-MA | 5 |

3.2.2 Parte 2: Mezclas PET/PP

Para las mezclas de PET con PP, se realizó un diseño experimental con tres diferentes factores como se muestra a continuación:

- *Factor 1.- Relación PET/PP:*
 - 25/75 % en peso
 - 50/50 % en peso
 - 75/25 % en peso
- *Factor 2.- Tipo de compatibilizante:*
 - 70/30 % en peso PAA/SEPS.
- *Factor 3.- Concentración de compatibilizante en la mezcla:*
 - 0 % en peso
 - 1 % en peso
 - 3 % en peso
 - 5 % en peso

De acuerdo a éste diseño, en total se obtuvieron 12 mezclas. En la Tabla 5 se presentan las especificaciones de cada mezcla.

Tabla 5. Composición de las mezclas de PET/PP.

| Mezclas | Identificación | PET (% en peso) | PP (% en peso) | Compatibilizante (% en peso) |
|---------|----------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| 1 | 25/75/0 | 25.00 | 75.00 | 0.00 |
| 2 | 25/75/1 | 24.75 | 74.25 | 1.00 |
| 3 | 25/75/3 | 24.25 | 72.75 | 3.00 |
| 4 | 25/75/5 | 23.75 | 71.25 | 5.00 |
| 5 | 50/50/0 | 50.00 | 50.00 | 0.00 |
| 6 | 50/50/1 | 49.50 | 49.50 | 1.00 |
| 7 | 50/50/3 | 48.50 | 48.50 | 3.00 |
| 8 | 50/50/5 | 47.50 | 47.50 | 5.00 |
| 9 | 75/25/0 | 75.00 | 25.00 | 0.00 |
| 10 | 75/25/1 | 74.25 | 24.75 | 1.00 |
| 11 | 75/25/3 | 72.75 | 24.25 | 3.00 |
| 12 | 75/25/5 | 71.25 | 23.75 | 5.00 |

3.3 PREPARACIÓN Y MEZCLADO

3.3.1 Mezclas PET/PEBD

Las mezclas de PET/PEBD con proporciones de 75/25 y 25/75 % en peso con diferentes concentraciones de compatibilizantes, se realizaron usando un equipo de extrusión de doble husillo a 180 rpm con ocho zonas de calentamiento. Para mezclas con matriz de PET se utilizó un perfil de temperaturas de: 170, 190, 200, 200, 210, 210, 210 y 210 °C debido a la procesabilidad del PET reciclado. Por otro lado, para mezclas con mayor cantidad de PEBD el perfil de temperaturas fue de: 220, 220, 250, 250, 270, 270, 270 y 270 °C. El material obtenido fue cortado en pequeños trozos en una peletizadora. Una vez adquiridos los pellets de la mezcla, éstos fueron procesados en una máquina de inyección a temperaturas de 240 a 260 °C en moldes para pruebas mecánicas bajo normas estandarizadas ASTM.

3.3.2 Mezclas PET/PP

Los pellets de PET, PP y el compatibilizante fueron secados a 100 °C durante 1 día en un horno. Posteriormente, las mezclas PET/PP con y sin compatibilizante fueron extruidas en un DSM 15 cc Xplore Micro Compounder de doble tornillo (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy, Francia). La velocidad del tornillo fue de 250 rpm a una temperatura de 250 °C y tiempo de residencia de tres minutos. Las condiciones de trabajo fueron determinadas de acuerdo con los mejores resultados de pruebas anteriores de tiempo de residencia a 2, 3, 5 y 8 minutos, y temperaturas de 210, 240, 250 y 260 °C.

3.4 SÍNTESIS DEL COMPATIBILIZANTE

Para la síntesis de la red interpenetrada polimérica (IPN) con aplicación como compatibilizante, se llevó a cabo por el método de radicales libres en emulsión. La Figura 6 muestra el esquema del sistema de reacción utilizado para la síntesis de la IPN. Se utilizaron dos proporciones de contenido de ácido acrílico de 22.5 y 27.5 g para los dos tipos de IPN 90/10 y 70/30 % en peso PAA/TPE respectivamente, para la obtención de 25 gramos de compatibilizante en peso teórico.

Septiembre de 2012

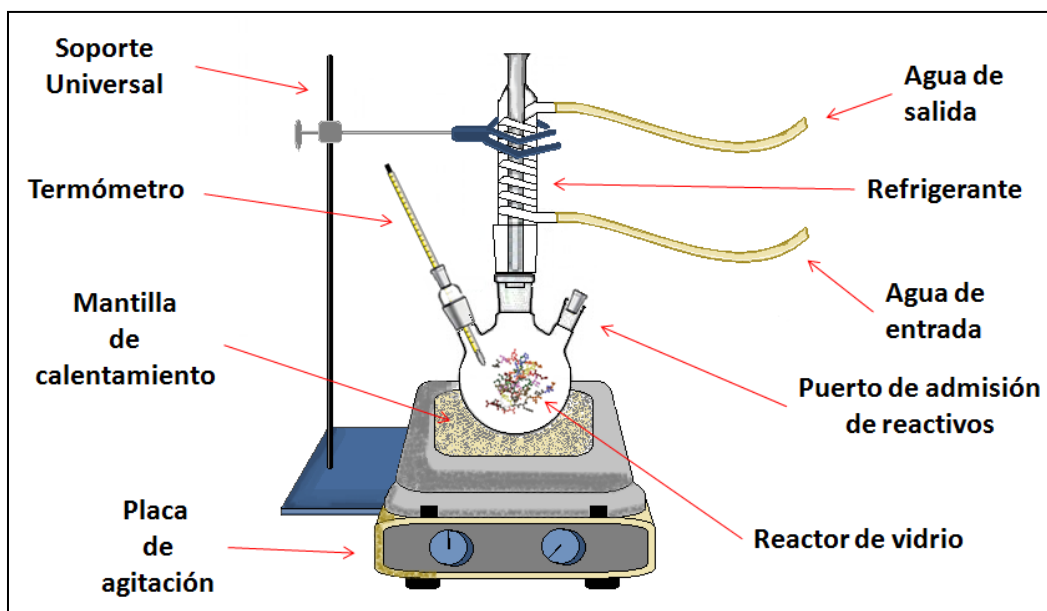


Figura 6. Diagrama del sistema de reacción.

Como se observa en la Figura anterior, el reactor de polimerización constó de un matraz de bola de tres bocas de 500 ml. En la primera boca se ajustó un termómetro para registrar la temperatura durante la reacción. En la segunda boca se colocó el refrigerante con la finalidad de condensar los vapores de ácido acrílico generados en el proceso de polimerización. En la tercera boca se colocó un tapón con el cual se controló la admisión de los reactivos.

En esta técnica de síntesis de polimerización en emulsión, el agua es utilizada como agente de transferencia de calor. En adición al agua y al monómero (ácido acrílico (AA)), las otras partes que constituyen al reactor para la síntesis por emulsión son el iniciador, que debe ser soluble en agua, en este caso particular se utilizó el vazo64® (azo-isobutironitrilo), un componente hidrofóbico (que puede ser el monómero o en este caso el polímero hinchado) y un surfactante con larga cadena de ácido graso. El elastómero termoplástico (TPE), corresponde al elemento hidrofóbico del sistema, el cual fue disuelto previamente en tolueno y estabilizado por las moléculas de surfactante para interactuar con el medio reactivo polar como se representa en la Figura 7. El primero paso para la síntesis de la red interpenetrada polimérica fue la adición de 250 ml agua al reactor de polimerización, la cual se calentó hasta los 70 °C. Posteriormente se adicionó 2.5 ml de surfactante, el cual permitió la interacción entre TPE disuelto en tolueno (colocado posteriormente) con el agente de transferencia de calor. La agitación constante promovió la formación de micelas de TPE generando una emulsión.

Septiembre de 2012

Una vez que se logró un medio homogéneo, se adicionó el ácido acrílico seguido del iniciador para comenzar la polimerización.

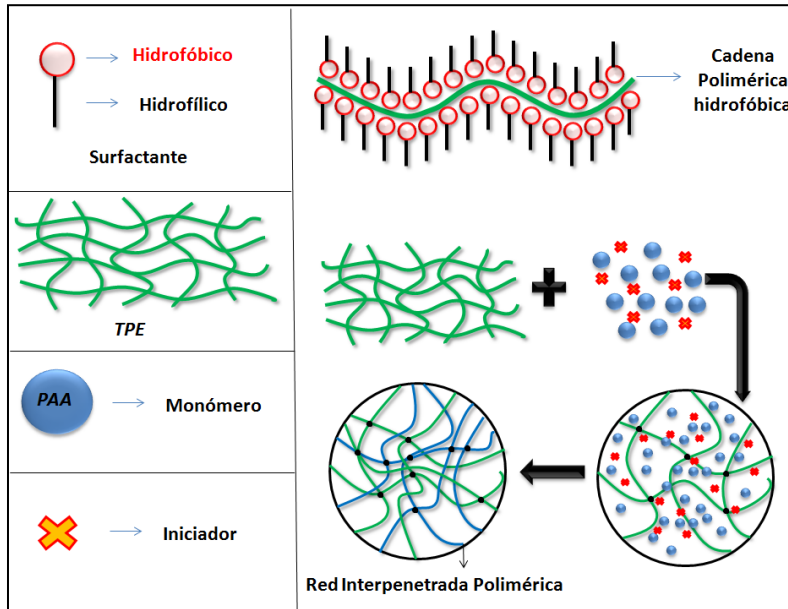
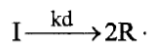


Figura 7. Formación de la red interpenetrada polimérica.

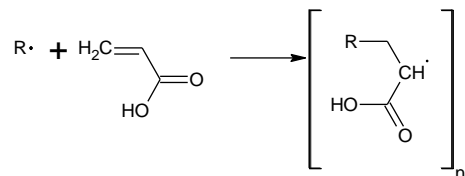
De acuerdo a lo anterior, mientras que el TPE se encuentra disperso en el medio reactivo con la ayuda del surfactante, al mismo tiempo se lleva a cabo la polimerización de PAA, la cual comienza cuando el iniciador entra en contacto con el monómero disuelto en el agua a temperaturas arriba de los 64°C. De esta manera se va polimerizando el PAA a través del TPE generando la red interpenetrada polimérica. En la Figura 7 se muestra la conformación y estructura de la IPN.

La polimerización del PAA se realizó por radicales libres el cual consta de tres etapas esenciales. La primera etapa es la de iniciación donde la reacción comienza por acción de los radicales libres generados de la descomposición térmica (> 64°C) del vaso64 liberados en el agua.

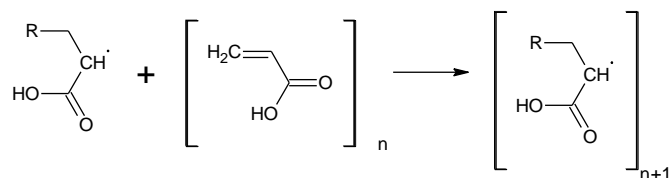


Septiembre de 2012

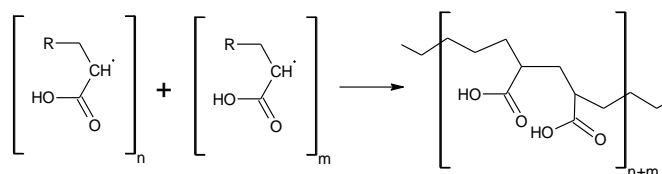
La molécula del iniciador (I) se disocia para producir un par de radicales (R) en una reacción de primer orden con una constante de velocidad k_d .



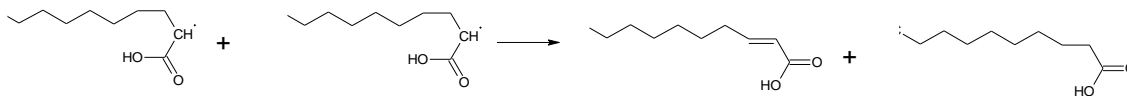
La segunda etapa es la propagación, en la cual, el radical se une al monómero (M) para formar la especie propagadora a la cual se irán adicionado rápidamente gran número moléculas de monómero para ir creando las cadenas poliméricas de PAA.



La última etapa es la terminación, la cual ocurre cuando dos cadenas de propagación arbitrarias con grados de polimerización m y n unen sus terminales con radicales libres como se muestra a continuación.



La terminación también se puede dar por desproporción, donde la reacción genera dos cadenas terminales. Una cadena terminal presenta un grupo carbono insaturado y la otra cadena termina con un grupo completamente saturado.



Septiembre de 2012

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN DEL COMPATIBILIZANTE Y DE LAS MEZCLAS DE PET/PEBD CON Y SIN COMPATIBILIZANTE.

3.5.1 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis para determinar la composición química de los compatibilizantes y las mezclas PET/PEBD con y sin compatibilizante en diferentes proporciones, así como su posible interacción entre ellos, fue realizado por el equipo de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ATR-IR (Attenuated Total Reflectance- Infrared), en el espectrómetro FTIR Nicolet-1700, con ventana de diamante a una longitud de onda de 550 a 4000 cm^{-1} que corresponde a la región del espectro infrarrojo medio, con 64 barridos por muestra.

La espectroscopia infrarroja permite el análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en las muestras, la cual se basa en que las moléculas en estado natural tienen diferentes niveles de energía que se traducen en movimientos constantes a cierta frecuencia, ya sea de tipo rotación o vibración. Entonces al hacer incidir un haz de luz infrarroja sobre la muestra, las moléculas absorberán cierta energía igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional particular al tipo de molécula, ya que cada tipo de molécula presenta un espectro infrarrojo característico, por lo que el equipo recoge las señales transmitidas, resultantes de la interacción anterior, lo cual permite identificarlas. Por ejemplo, el PET presenta grupos carbonilos e hidroxilos los cuales va a estar interactuando con la IPN, específicamente con los grupos carboxílicos del PAA, por lo que es importante el uso de esta técnica analítica para poder determinar si se están presentando o no reacciones de compatibilización.

3.5.2 Análisis mecánico

Para evaluar el desempeño mecánico de las mezclas de PET/PEBD con y sin compatibilizante, se realizaron las pruebas fundamentales de tensión-elongación, de flexión y de impacto a temperatura ambiente (21-23°C).

Básicamente la prueba de tensión elongación consta de colocar una probeta de prueba estandarizada hecha del material a analizar, la cual es sujeta entre dos mordazas, y éstas ejercen un esfuerzo en sentido contrario a una velocidad

Septiembre de 2012

constante para provocar la ruptura de la probeta. Esta prueba nos sirve para saber la resistencia a la ruptura, la elongación del material antes del rompimiento y el módulo de Young principalmente.

La prueba de flexión consta de colocar el material en un cantilver en el cual se ejerce una fuerza en el centro, forzando el material a flexionarse y con lo cual podemos medir la ductilidad de la muestra.

La prueba de resistencia al impacto, esencialmente es la medida de la tenacidad de la muestra, es decir, la medida de la energía que absorbe al material antes de romperse cuando es golpeado por una fuerza determinada. Esta prueba se realiza con un equipo que consta básicamente de un péndulo tipo martillo, el cual a determinada velocidad golpea al material sobre el lado en el que se le hizo una muesca de tamaño estándar. A continuación se explica más a detalle cada ensayo.

3.5.2.1 Prueba de tensión-elongación.

El análisis de tensión-elongación se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D638 en el equipo INSTRON-33R4467 con celda de carga de 5 kN a una velocidad transversal de 50 mm/min, la distancia entre mordazas fue de 11.5 cm, temperatura de 23 °C y humedad relativa de 54%. Se realizaron 6 repeticiones por tipo de muestra.

Las muestras fueron inyectadas y moldeadas en forma de probetas de prueba de acuerdo a la norma ya mencionada. Como se muestra en la Figura 8, la probeta es sujeta en ambos extremos de dos mordazas, la mordaza ubicada en la parte inferior está fija, mientras que la ubicada en la parte superior es móvil, ambas mordazas tiran de la probeta de prueba con una velocidad constante hasta que se rompe en dos piezas. En la Figura 9 se presenta una ilustración de una probeta de prueba. Las medidas de las probetas constaron de un ancho entre los 12.68-12.69 mm y el espesor entre los 3.05 a 3.07mm.

Septiembre de 2012

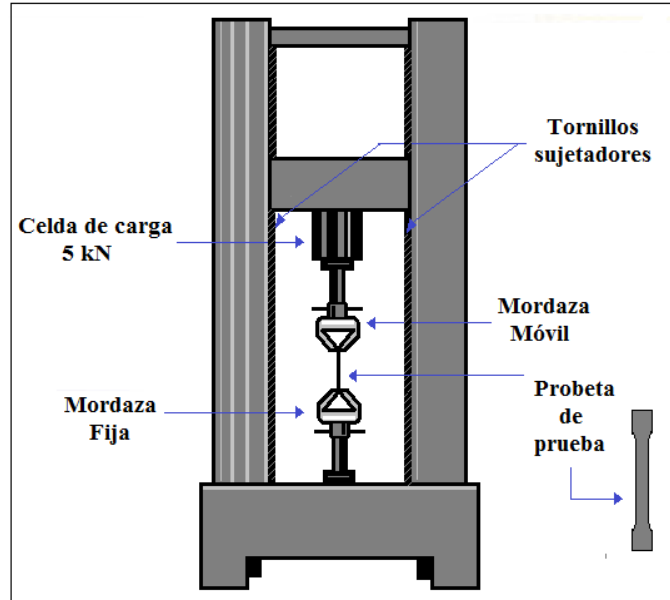


Figura 8. Partes generales del equipo de ensayo de tensión-elongación.

El esfuerzo al rompimiento se define como la tensión máxima soportada por el material antes de su ruptura, y se determina dividiendo la carga máxima antes de la ruptura por el original de área de la sección transversal de la probeta de prueba.

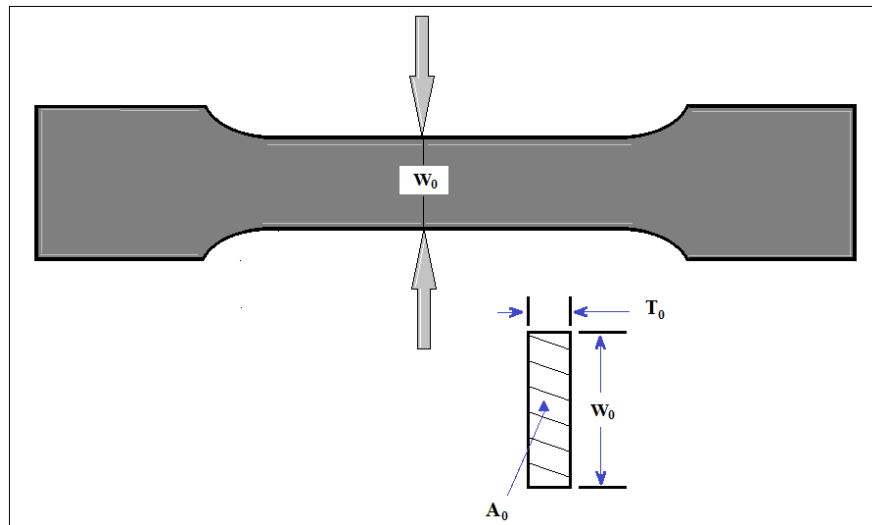


Figura 9. Ilustración de la probeta de prueba, para el ensayo de tensión- elongación (Fried, 1995).

Septiembre de 2012

La elongación al rompimiento, es la capacidad que tiene el material de alargarse antes de llegar a la ruptura del mismo, esta cualidad se debe a la capacidad que tiene las cadenas poliméricas de alinearse y poder estirarse de forma plástica hasta su ruptura, sin embargo, esta propiedad es muy particular de cada material dependiendo de su estructura y composición, ya que, por ejemplo en el caso del PET su capacidad de elongación es muy limitada debido a la rigidez del mismo.

Otra propiedad importante que se determina en esta prueba es el módulo de Young, que en pocas palabras es básicamente la resistencia que opone un material a ser deformado, el cual corresponde al comportamiento elástico de la muestra, es decir, es la relación lineal del esfuerzo aplicado entre la deformación resultante. Matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

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

Donde E es el módulo de Young, σ es el esfuerzo aplicado que se obtiene de la relación fuerza sobre área ($\sigma = F/A$) y ϵ que corresponde a la elongación de material ($\epsilon = (\Delta l/l_0)$). El análisis de las propiedades mecánicas de las muestras nos puede brindar una información más clara de la acción del compatibilizante en la mezcla.

3.5.2.2 Prueba flexión

Esta prueba consiste en colocar la probeta de prueba de medidas y forma estandarizada sobre un cantiliver, en la cual se ejerce una fuerza en el centro y se mide la resistencia que opone el material a ser flexionado. Las pruebas de flexión se llevaron a cabo en el equipo INSTRON-LNMA01 de acuerdo con la norma ASTM D790 a una velocidad de 1.3 mm/min, con espacio de 50 mm, temperatura de 21 °C y humedad relativa de 45 %.

3.5.2.3 Prueba de impacto IZOD

La prueba de impacto se realiza a los materiales con el objetivo de determinar su capacidad de disipar la energía, mientras es golpeado a una fuerza y velocidad determinada. Las pruebas de impacto se llevaron a cabo en el equipo TMI-MONITOR X de acuerdo con la norma ASTM LBPN08 con capacidad del péndulo de 2 FTLB. Se determina prueba de impacto tipo IZOD por tener la característica particular de que las probetas de prueba presentan una ranura de tipo “V” en el centro.

El principio básico de funcionamiento de la prueba de impacto es que se tiene un péndulo, el cual consta de un martillo de masa M y su brazo de masa m . Como se ilustra en la Figura 10, el péndulo es colocado en posición inicial a una altura determinada (h_o), por lo que tendrá una energía potencial inicial ($E_p = m g h_o$). Posteriormente se deja caer el péndulo, la energía potencial se transforma en energía cinética y el péndulo toma una velocidad [$v = \sqrt{2 g h}$] en el punto más bajo. Al llegar a este punto, el péndulo golpea la muestra y ésta absorbe parte de la energía. El péndulo continúa su recorrido con la energía restante y se eleva a una altura final (h_f). Finalmente se calcula la energía absorbida por la muestra de acuerdo a la diferencia de energía potencial en el punto inicial y final de la prueba [$\Delta E_p = m g (h_o - h_f)$].

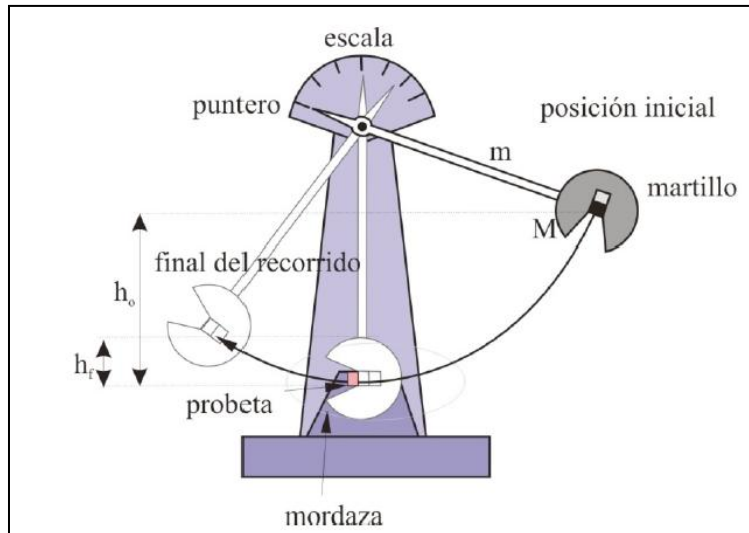


Figura 10. Equipo de prueba de impacto (Mascareñas, 2008).

3.5.3 Análisis térmico

3.5.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Análisis Termogravimétrico: Para evaluar la estabilidad térmica de los materiales se utilizó un analizador termogravimétrico (Pyris 6 TGA) de Perkin-Elmer (USA), utilizando helio como gas de purga a 40 ml/min y con atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 ml/min. El barrido de temperatura se hizo de 25 °C hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El objetivo principal de esta prueba es determinar la resistencia térmica del material, en el cual, se coloca una cantidad determinada de la muestra y ésta es sometida a un incremento de temperatura constante. Para esta prueba se determinó la temperatura a la cual la muestra presenta el 2.5 % de pérdida de peso que corresponde al inicio de la pérdida de material por degradación.

3.5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se realizaron en dos equipo diferentes. Las primeras mezclas se analizaron en el equipo Pyris 6-DSC de Perkin-Elmer (USA). Se llevó a cabo un barrido inicial de calentamiento de 30 °C hasta 300 °C con una velocidad de 10 °C/min seguido de un enfriamiento hasta los 30 °C a la misma velocidad y se continuó con un segundo ciclo con las mismas especificaciones.

La segunda repetición del análisis se realizó en el equipo DSC Q200 V24.4 de TA Instruments (USA). Se realizaron dos ciclos, en el primero se llevó a cabo un barrido de calentamiento inicial hasta los 300°C a una velocidad de 30°C/min, seguido de una estabilización a -90°C con la finalidad de borrar el historial térmico del material. Posteriormente se llevo a cabo el segundo ciclo a partir de los -90°C hasta los 300°C con rampa de calentamiento de 10°C/min y un enfriamiento controlado hasta los 40°C con una rampa de 20°C/min. El gas de enfriamiento fue nitrógeno con flujo de 50 ml/min.

Septiembre de 2012

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica en la cual las muestras son sometidas a un barrido de temperatura a una velocidad constante, con el objetivo de determinar las transiciones de estado del material y su comportamiento a lo largo del cambio constante de temperatura. El principio de operación se basa en que se tienen dos platillos los cuales que van a calentar a una temperatura constante, en uno es colocada la muestra un pequeño recipiente de aluminio y en el otro platillos se coloca el recipiente solo como referencia. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un termopar y un sistema de calentamiento. Debido a que el recipiente con la muestra presenta mayor masa, hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia, por lo que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una fusión, se necesitará que fluya más calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Con lo anterior obtendremos una grafica de flujo de calor con respecto a la temperatura, pudiéndose determinar las temperaturas a las cuales el material presenta cambios de estado. En el caso particular, aplicado al estudio de la compatibilidad de mezclas poliméricas, el análisis de DSC nos puede brindar información sobre la efectividad de la acción del compatibilizante en la mezcla, reflejándose en un cambio en el comportamiento térmico del material.

3.5.4 Análisis morfológico

3.5.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es uno de los métodos más utilizados para el estudio de la morfología de una superficie determinada. El funcionamiento de este dispositivo es a través del uso de un haz de electrones en lugar de un haz de luz (fotones) para generar una imagen. La superficie de la muestra es bombardeada por los electrones los cuales provocan la aparición de diferentes señales que son captadas por los detectores, ya sea, por detectores de electrones secundarios o electrones retrodispersados, los cuales son los más utilizados.

Septiembre de 2012

El detector de electrones secundarios es aquel que capta las señales de los electrones atómicos que son expulsados de la muestra como resultado de una dispersión inelástica con los electrones primarios incidentes provenientes del equipo. Otra forma de radiación resultante con la que puede trabajar el SEM es por electrones retrodispersados, los cuales son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido dispersados elásticamente por los núcleos atómicos (Egerton, 2005). La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal de retrodispersión proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio y pueden identificarse por la intensidad de brillo en la imagen resultante.

El análisis morfológico de las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar, así como las muestras puras, fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, utilizando el microscopio de Barrido Ambiental FEI-QUANTA 200. Las muestras fueron fijadas en un pin de aluminio con recubrimiento de oro y fueron analizadas usando un detector de electrones secundarios SE (Secondary Electrons) en el caso de las mezclas poliméricas y con detector de electrones retrodispersados BSD (backscattered electron detector) para las muestras de compatibilizante.

3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PET/PP CON Y SIN COMPATIBILIZANTE.

3.6.1 Análisis mecánico

3.6.1.1 Prueba de tensión-elongación.

El ensayo de tensión-elongación se llevó a cabo en el equipo INSTRON-33R4467 de acuerdo con la norma ASTM D638 con celda de carga de 5 kN, velocidad transversal de 50 mm/min, distancia entre mordazas de 11.5 cm, temperatura de 23 °C y humedad relativa de 54 %. Se realizaron 5 repeticiones por tipo de muestra.

Septiembre de 2012

3.6.2 Análisis térmico dinámico mecánico (DTMA)

El analizador térmico dinámico mecánico (DMTA V), es un espectrómetro mecánico que mide la relación de esfuerzo/deformación de los materiales viscoelásticos bajo la variación de temperatura, mientras es sometido a una deformación sinusoidal, con ello obtener la magnitud del el modulo elástico o de almacenamiento (E'), el modulo viscoso o de perdida (E'') y el factor de perdida ($\tan \delta$).

Las propiedades dinámico-mecánicas de las mezclas se estudiaron en el equipo Rheometric Scientific (DMTA V) utilizando el método de flexión de tres puntos con el fin de evaluar los posibles cambios en las propiedades viscoelasticas del material inducidas por compatibilización. El intervalo de temperatura estudiado fue -90 a 200 ° C, la velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min en una atmósfera de nitrógeno a la frecuencia de 100 rad/s, con una deformación de 0.01 %. El ensayo se realizó mediante el uso de barras rectangulares que miden aproximadamente 30 x 12,5 x 2,5 mm. Estos se prepararon en una prensa hidráulica, a una temperatura de 250 ° C y una presión de 6600 psi, en un tiempo de 10 min.

3.6.3 Análisis térmico

3.6.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron utilizando el sistema DSC (sistema de METTLER TOLEDO STARe DSC). Las muestras se colocaron en celdas de aluminio sellado, con un peso promedio de 10 mg cada uno. Las muestras se calentaron inicialmente con una velocidad de 10 °C/min hasta 300 °C para eliminar la historia térmica. Se realizó un segundo ciclo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con barrido de temperatura de -90 °C a 300 °C y luego se sometió con un enfriamiento controlado a velocidad de 20 °C/ min.

3.6.4 Análisis morfológico

3.6.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo en un modelo JEOL JSM-6490LV. (Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés, Nancy, Francia). Fue operado a 5 kV. Las muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido y posteriormente fracturadas. Las superficies de fractura fueron cubiertas con una capa delgada de oro-paladio (60/40) antes del inicio del análisis.

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SINTESIS DEL COMPATIBILIZANTE

4.1.1 FTIR

En la Figura 11 se presentan los espectros correspondientes a los compatibilizantes sintetizados con diferentes proporciones: 70/30 y 90/10 % en peso de poli (ácido acrílico) (PAA)/elastómero termoplástico (TPE). Con respecto a los componentes del compatibilizante, el elastómero termoplástico presenta picos característicos de enlaces simples (C-C) cerca de los 571 cm^{-1} , y a 733 cm^{-1} se observa el pico del anillo aromático, a los 1376 cm^{-1} se presentan vibraciones de torsión simétrica (C-H), a los 1459 cm^{-1} presenta vibraciones de deformación ($>\text{CH}_2$) y finalmente dos picos, uno a 2853 cm^{-1} y 2921 cm^{-1} representativos de vibraciones de tensión (C-H). Por otro lado, el PAA presenta los siguientes picos: cerca de los 603 cm^{-1} característicos de los enlaces simples (C-C), a los 1163 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O, se observa otro pico a los 1696 cm^{-1} del carbonilo (C=O) de los ácidos carboxílicos saturados, otro pico a los 2360 cm^{-1} de vibración de estiramiento (C-H) y a los 2957 cm^{-1} se presentan las vibraciones de tensión (O-H).

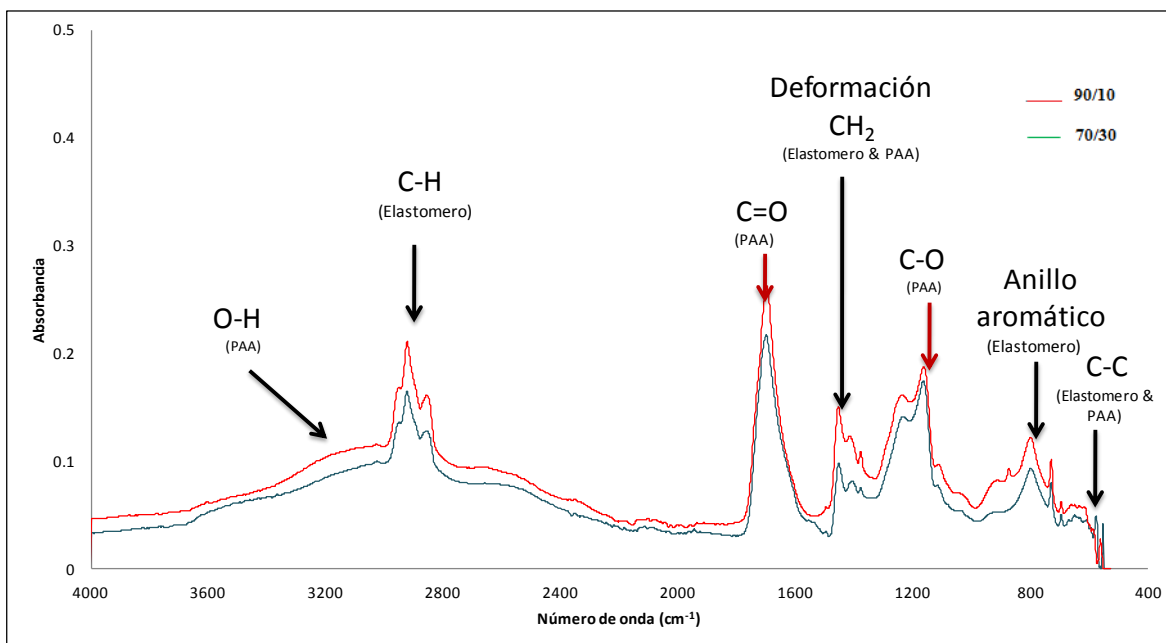


Figura 11. Comparativa de espectros IR del compatibilizante y de sus constituyentes.

Septiembre de 2012

Como se puede apreciar de la Figura 11, existe claramente una superposición de los picos típicos correspondientes a los materiales puros con los del compatibilizante sintetizado y no hay generación de nuevas señales, lo que es indicativo de que no hay una modificación química de los materiales que constituyen el compatibilizante, evidenciando que efectivamente se trata de una red interpenetrada polimérica, donde las interacciones entre los polímeros constituyentes son entrelazamientos, es decir, son enlaces puramente físicos, y por lo tanto, los grupos funcionales presentes en el compatibilizante quedan libres para interactuar con los componentes de la mezcla polimérica. Además, cabe señalar que la diferencia entre las intensidades de las bandas correspondientes a los dos tipos de IPN, obedecen al porcentaje en peso en relación a cada uno de sus componentes, tanto de PAA como de TPE. En otras palabras, cuando la IPN presenta mayor cantidad de porcentaje en peso de PAA, mayor es la intensidad de los picos de absorción.

4.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 12 se muestra el termograma, obtenido por DSC, del compatibilizante y sus componentes. De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis térmico de la red interpenetrada polimérica (IPN) con dos proporciones de PAA (70 y 90 % en peso), donde la temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero termoplástico (componente en menor cantidad), mantiene su comportamiento térmico presentando la misma T_g en ambos tipos de compatibilizante de -58 ± 1 °C, lo cual concuerda con la T_g del polímero puro. Sin embargo, en el caso del PAA, se observa un desplazamiento de la T_g en ambas IPN (70/30 y 90/10 % en peso PAA/TPE) de aproximadamente 32 °C arriba, con respecto al valor correspondiente al polímero puro, es decir, la T_g del PAA cambia de 126.5 °C, a 158 ± 1 °C en el compatibilizante.

Septiembre de 2012

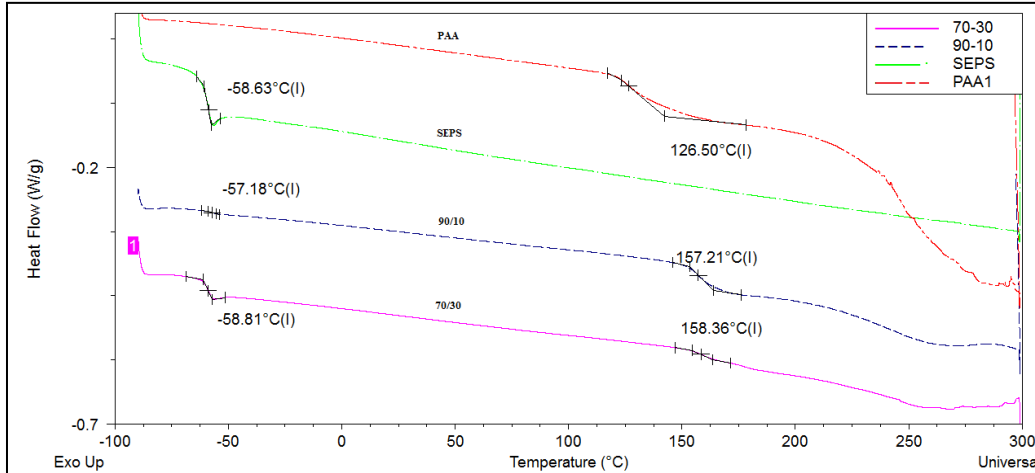


Figura 12. Análisis DSC de la IPN a dos proporciones (70/30 y 90/10 % en peso) y sus componentes (PAA y TPE respectivamente).

Lo anterior puede ser explicado con el modelo de Eyring (Fried, 1995) en el cual el movimiento de las moléculas de un polímero en un determinado espacio, depende de la presencia de espacios vacíos adyacentes, es decir, que el PAA al tener menor cantidad de espacios vacíos debido a la presencia del elastómero termoplástico, el movimiento de los segmentos poliméricos del PAA es mayormente restringido y presenta dificultad para comenzar la existencia de movimientos asociados a su cadena principal, por lo que la temperatura de transición vítrea se incrementa. El desplazamiento de la T_g se refleja solamente en el PAA debido posiblemente a la diferencia en el peso molecular (M_n) de cada polímero, ya que el peso molecular del PAA es aproximadamente de 20,000 g/mol en comparación al peso molecular del elastómero termoplástico (TPE) de 150,000 g/mol. Como el M_n del PAA es mucho menor al del TPE, la movilidad del PAA en la IPN es limitada debido a la presencia del TPE que es mucho más voluminoso como se representa en la Figura 13, en donde se requiere de mayor energía para lograr el movimiento molecular del PAA que se encuentra inmovilizado por el elastómero y en el caso del TPE la presencia del PAA no presenta ser obstáculo para su desplazamiento.

Septiembre de 2012

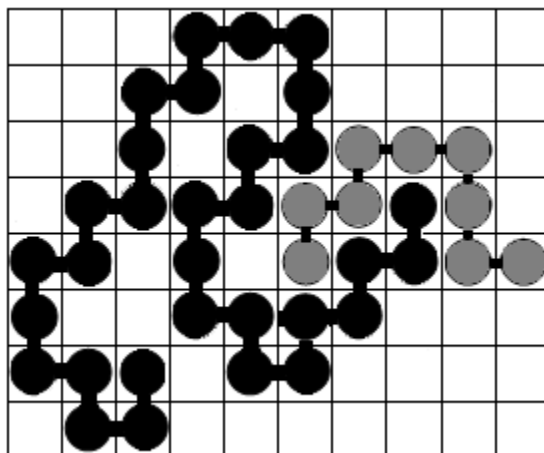


Figura 13. Arreglo molecular de acuerdo al peso molecular : PAA (●) y TPE (●) en la IPN.

Otra referencia que explica este comportamiento es la ecuación de WLF (Williams-Landen- Ferry), la cual se deriva del volumen libre en T_g que surge como una constante fundamental en relación a su viscosidad. Esta expresión considera que es necesario el volumen libre para permitir la rotación de los segmentos de la cadena polimérica, el impedimento de tal rotación es causada por las moléculas vecinas.

4.1.3 SEM

En el análisis morfológico del compatibilizante se observa que la fase dispersa que correspondiente al elastómero termoplástico se encuentra embebida por el enrejado molecular del PAA, donde el tamaño y la forma del dominio del TPE es controlado por la densidad del PAA, la incompatibilidad de los dos componentes, la capacidad de asociación y la proporción relativa de ambos polímeros. La Figura 14 muestra el compatibilizante con proporción 70/30 (PAA/TPE) a través del análisis SEM con detector de electrones retrodispersados, donde las esferas blancas corresponden al elastómero termoplástico, el cual, fue identificado debido a la variación de la composición química con respecto a la fase continua de PAA y la cantidad relativa en la IPN.

Septiembre de 2012

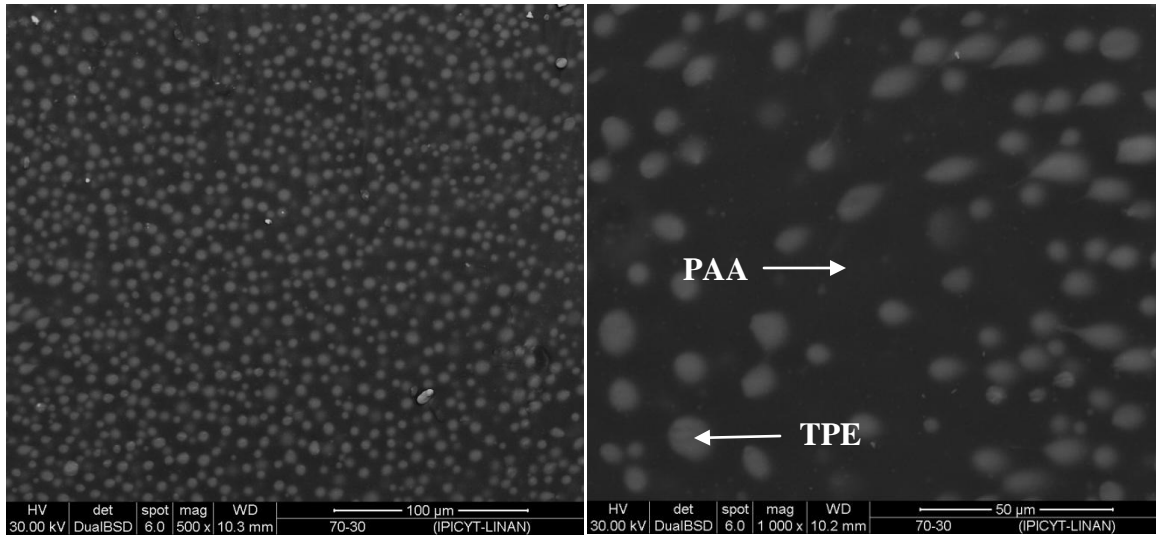


Figura 14. Morfología de la IPN 70/30 (PAA/TPE) utilizada como compatibilizante de mezclas poliméricas a 500x y 1000x de magnificación.

La distribución homogénea y morfología de la muestra presenta una apariencia característica de una red interpenetrada polimérica (Sperling, 1992). Por otro lado para la proporción 90/10 (PAA/TPE), la morfología cambia completamente, ya que no hay una distribución homogénea de la fase dispersa elastomérica en el PAA (Figura 15).

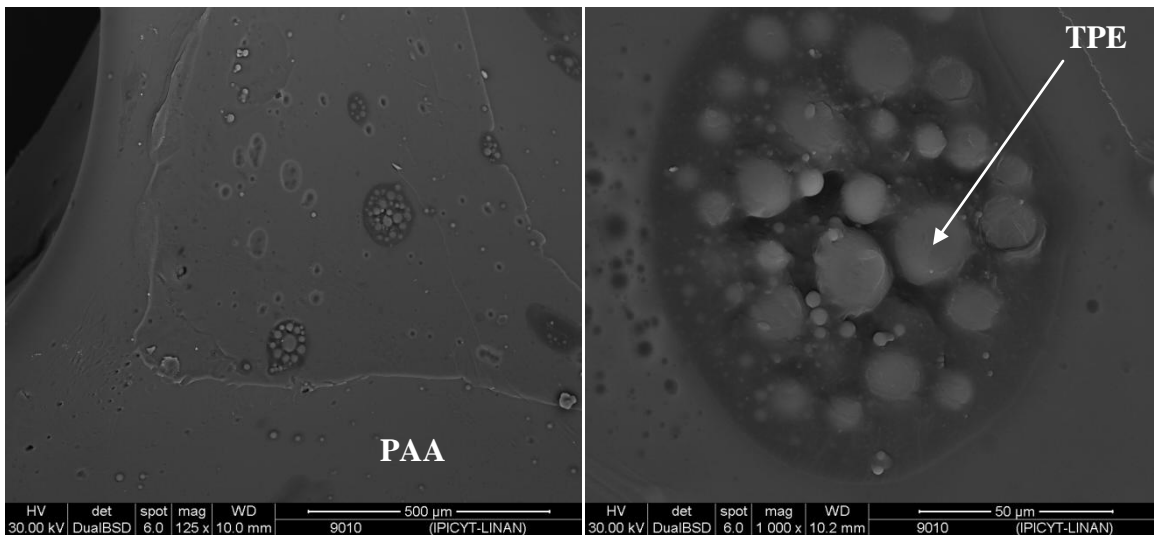


Figura 15.- Morfología de la IPN 90/10 (PAA/TPE) utilizada como compatibilizante de mezclas poliméricas a 125x y 1000x de magnificación.

Como se observa en las micrografías anteriores, el elastómero (esferas blancas) tiende a aglomerarse en núcleos no distribuidos de manera ordenada en la matriz de PAA. Sin embargo, los dominios de TPE están inmersos en el PAA lo que les permitirá interactuar con la poliolefina sin separarse de la IPN.

4.2 MEZCLAS PET/PEBD

4.2.1 Parámetro de solubilidad en las mezclas PET/Poliolefinas

Las mezclas de PET con diferentes poliolefinas se han estudiado ampliamente debido a las ventajas que ofrecen sobre sus materiales de origen y la habilidad de combinar propiedades. Un ejemplo es la fragilidad del PET en una mezcla de éste con una poliolefina, la cual es menos quebradiza. Sin embargo, ambos polímeros presentan una inherente incompatibilidad debido entre otras cosas a la gran diferencia entre los parámetros de solubilidad entre ellos. Para el cálculo del parámetro de solubilidad de todos los componentes de las mezclas, se utilizó el método de Small, en el cual, el parámetro de solubilidad es obtenido a partir de la sumatoria de la contribución de los grupos químicos presentes en cada polímero entre el volumen molar del mismo, por lo que los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de solubilidad (δ). (Fried, 1995)

| Polímero | δ (MPa ^{1/2}) |
|----------|--------------------------------|
| PET | 25.7 |
| PEBD | 18.5 |
| PP | 17.3 |
| TPE | 16.8 |
| PAA | 14.0 |

De acuerdo con los resultados obtenidos, entre menor sea la diferencia entre los parámetros de solubilidad de cada polímero, mayor es la miscibilidad entre ellos. Con lo anterior, claramente observamos que existe una gran diferencia entre el δ del PET y el de las poliolefinas, ya que el PET es una especie polar, mientras que las poliolefinas son apolares, lo cual los hace fuertemente inmiscibles. También se puede observar que el TPE, en todo caso, es más afín al PP y al PEBD debido que los valores del parámetro de solubilidad entre ellos son más cercanos.

Finalmente en el caso del PET y el PAA, a pesar de que existe una gran diferencia entre sus δ , se ha reportado (Oromiehie et al., 1999) que ambos polímeros pueden interactuar y mezclarse misciblemente debido a los grupos funcionales hidroxilo y carbonilo presentes en su estructura química. De lo anterior procede la razón de selección de cada tipo de polímero utilizado en el presente estudio.

4.2.2 FTIR

Las bandas características para el caso del PET se presentan a 724 y 872 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C-H de los anillos aromáticos, a 1015 y 1092 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces C-O del éster (-COO-), a longitudes de onda de 1239 - 1341 cm^{-1} están relacionados con las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces C-O, a 1453 cm^{-1} los grupos -CH₂-, a 1504 y 1577 cm^{-1} se presentan los enlaces C-C del anillo aromático, a 1714 cm^{-1} corresponde a los grupos carbonilo (>C=O) del éster alifático con vibraciones simétricas y a 2917 cm^{-1} el grupo CH₂ con vibraciones simétricas. Respecto a las bandas características del PEBD se observan principalmente 2 picos entre los 2960 a 2850 cm^{-1} por vibraciones de tensión (C-H).

En la Figura 15 se presenta el espectro de las mezclas con 75 % en peso de PET y 25 % en peso de PEBD con compatibilizante 70/30 % en peso de PAA/TPE a 2 concentraciones (1 y 5 % en peso) y sin compatibilizante. Se muestran también los espectros de los componentes puros (PET/PP). Se observa claramente la presencia de los picos característicos de los compuestos presentes en las mezclas conteniendo o no compatibilizante, por lo que se considera que no hay una interacción química significativa entre los elementos, lo que podría indicar que posiblemente se presenten solo interacciones secundarias de puentes de hidrógeno, donde, los grupos funcionales carbonilos (C=O) y los grupos hidroxilos finales del PET podrían interactuar con el grupo carboxilo (COOH) del PAA.

Septiembre de 2012

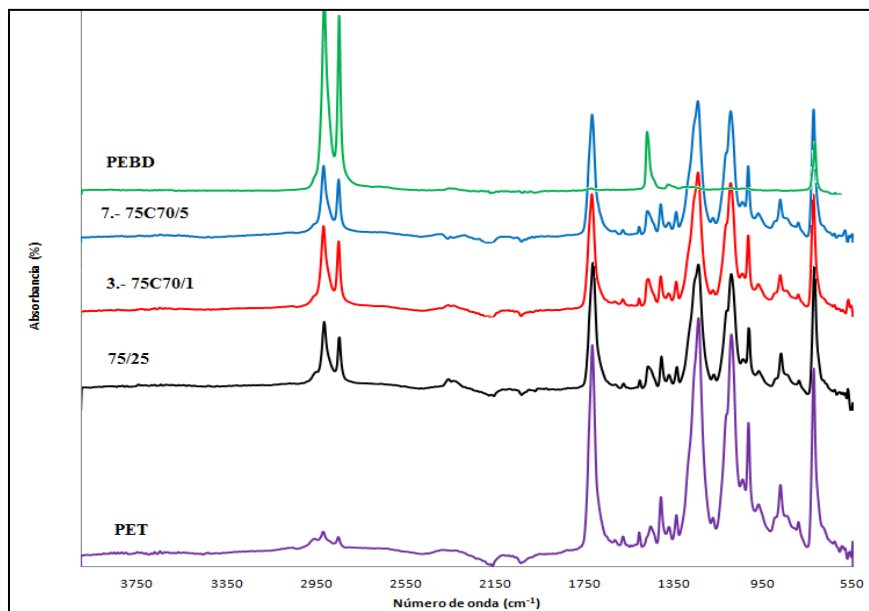


Figura 16. Infrarrojo de las mezclas 3-75C70/1 (1 % en peso de compatibilizante), 7-75C70/5 (5 % en peso de compatibilizante), 75/25 (sin compatibilizante), PET y PEBD.

Por otro lado, debido a que en la estructura química de la unidad repetitiva del elastómero termoplástico hay un grupo etileno en aproximadamente 30 % de su composición, existe una interacción con el PEBD por presentar la misma estructura química y pueden formar dominios entre ellos. Además, cabe señalar que la adición del compatibilizante no incrementa la señal de sus bandas características del mismo, por lo que puede ser evidencia que efectivamente éste está interactuando como compatibilizante. Para las mezclas con matriz de PEBD (4-25C70/1 y 8-25C70/5) en las cuales se utilizó el mismo compatibilizante, se presenta un comportamiento similar en el espectro infrarrojo. Por otro lado, en la Figura 17 se muestran las posibles interacciones entre los componentes de la mezcla con el compatibilizante.

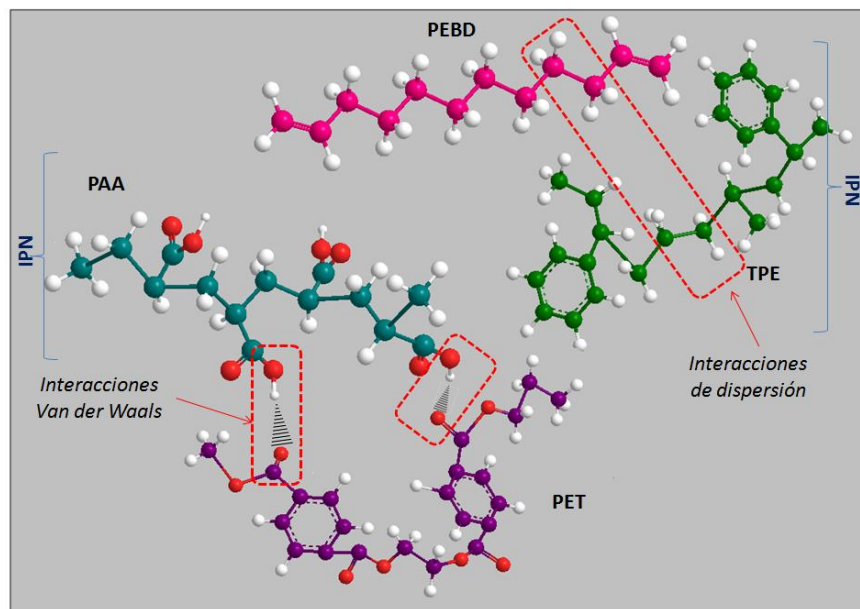


Figura 17. Interacciones posibles del compatibilizante con la mezcla polimérica.

En el caso de las mezclas con 25 % PET y 75 % de PEBD, de acuerdo a los espectros presentados en la Figura 18, se observa un deslizamiento de la banda de los enlaces C-O localizada a los 1245 cm^{-1} hacia longitudes de onda más altas de 1262 cm^{-1} presentadas en las mezclas compatibilizadas. Dicho desplazamiento, de acuerdo con Cesteros (2005), se debe al efecto de la asociación de enlaces de hidrógeno, lo que estaría confirmando las interacciones secundarias entre el compatibilizante y el PAA. Además, tanto la banda del C=O asociado a los carboxilos y al grupo éster del PET (a los 1720 cm^{-1}), así como la banda de los enlaces C-O, presentan una ligera disminución en la intensidad de absorbancia de las bandas conforme aumenta la concentración de compatibilizante, por lo que puede ser debido a un incremento en el número de interacciones del compatibilizante con la mezcla polimérica. Sin embargo, este desplazamiento solo se presentó para las mezclas con 90 % de contenido de PAA en el compatibilizante, lo que sugiere que solo altos contenidos de PAA permiten la generación de éste tipo de reacciones.

Septiembre de 2012

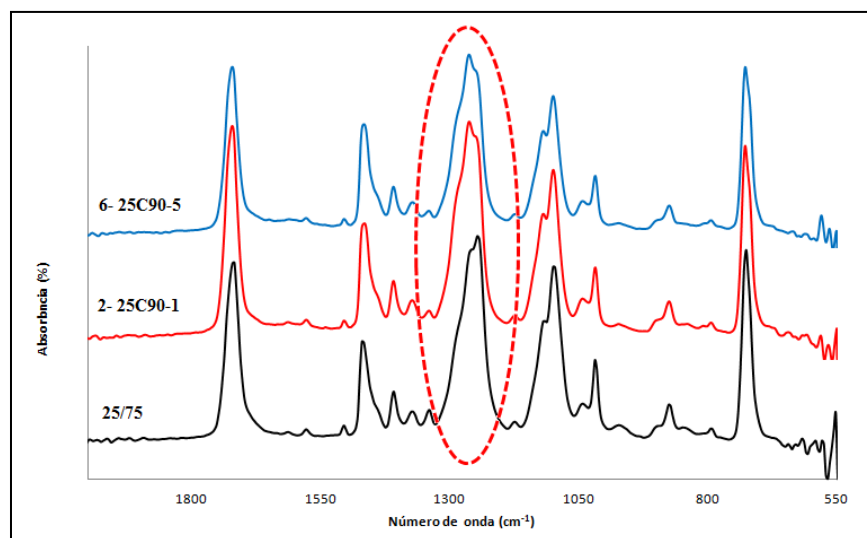


Figura 18. FTIR de las mezclas 25/75, 2-25C90-1 y 6-25C90-5 a longitud de onda de 550 a 2000 cm⁻¹.

Además, cabe mencionar que la disminución en las bandas de C=O y C-O, puede ser debido a una transesterificación o sustitución del grupo funcional hidroxilo (OH) presente en el PAA del compatibilizante y el grupo alcoxi (RO) del éster (Lei et *al.*, 2009). La adición del compatibilizante actúa como agente emulsionante en la interface (Torres et *al.*, 2000), mejorando así la interacción entre los componentes de mezcla.

4.2.3 ANÁLISIS MECÁNICO

4.2.3.1 Tensión-elongación.

Las propiedades mecánicas evaluadas de las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizante se presentan a continuación. En la Figura 19 se muestra la elongación al rompimiento expresado en porcentaje de las mezclas con fase continua de PET (75 % en peso). Las primeras 4 barras azules representan las mezclas compatibilizadas, de las cuales las primeras 2 contienen el compatibilizante 90/10 % en peso (PAA/TPE) y las siguientes 2 tienen compatibilizante 70/30 % en peso (PAA/TPE). En cada par de barras con el mismo compatibilizante, la primera barra contiene 1 % en peso y la segunda 5 % peso del respectivo compatibilizante como se encuentran señaladas. Las barras moradas corresponden a las mezclas con un compatibilizante comercial (PE-g-MA) a 1 y 5 % en peso del mismo en la mezcla. La barra verde corresponde a la mezcla sin

Septiembre de 2012

compatibilizante y la barra roja es el PET puro. Se estableció una línea base con respecto a la mezcla que no contiene compatibilizante y las barra de PET se muestra como referencia.

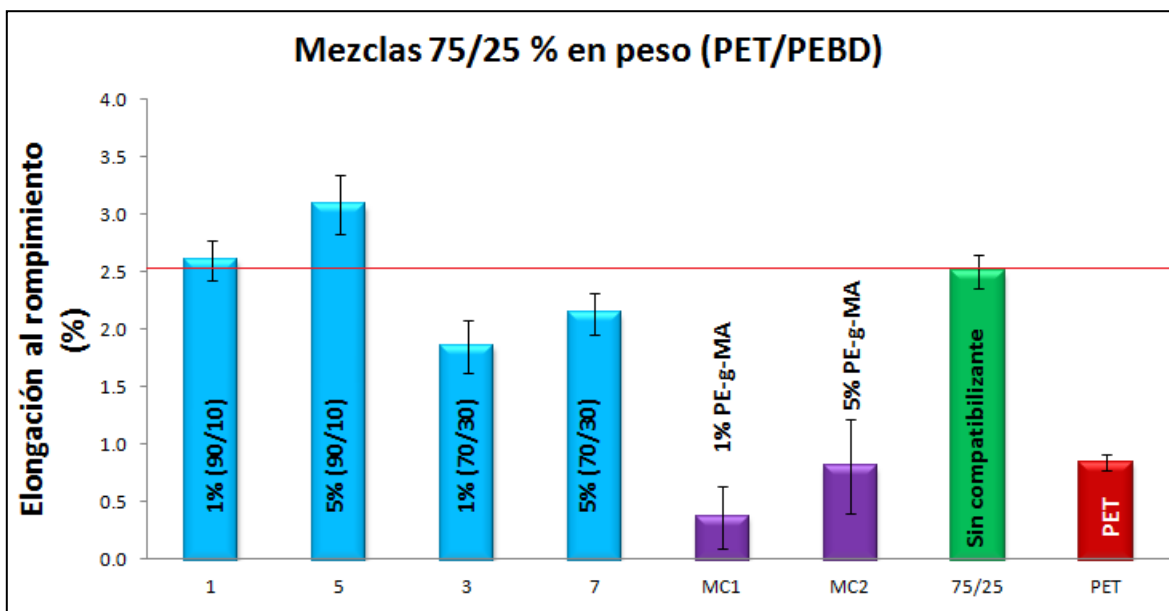


Figura 19. Elongación al rompimiento de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, MC1, MC2, 75/25 sin compatibilizante y PET.

A partir de dicha Figura se aprecia que la mezcla sin compatibilizante presenta mayor elongación al rompimiento respecto al PET puro, es decir, que con bajas concentraciones de PEBD en la matriz de PET se presenta cierto acoplamiento y se mejora la plasticidad del material, sin embargo, posiblemente con el tiempo tiendan a separarse debido a su incompatibilidad. Por otro lado, las mezclas 1-75C90/1 y 5-75C90/5 mostraron mejor desempeño que la mezcla que no tiene compatibilizante y también con respecto las mezclas con el compatibilizante comercial (MC1 y MC2). La mezcla con mayor elongación fue la 5-75C90/5 con una elongación de 24% mayor que la mezcla sin compatibilizante, debido a que tiene mayor concentración de PAA, que puede estar actuando como plastificante por lo que le confiere mayor flexibilidad a la mezcla. Las mezclas MC1 y MC2 presentan muy bajo porcentaje de elongación, posiblemente debido al incremento de cantidad de PEBD en la mezcla y la cantidad de anhídrido maléico contiene grupos funcionales insuficientes que interactúen con el PET, por lo que se incrementa la tensión interfacial debido a la inmiscibilidad de los componentes.

Septiembre de 2012

Las mezclas 3 y 7 que contienen el compatibilizante 70/30 (PAA/TPE) presentan menor elongación que las mezclas con mayor contenido de PAA, debido al incremento en la rigidez del material generado por la formación de dominios no solo de PEBD con el TPE, sino que este último con el PET también es químicamente afín debido a los grupos aromáticos, formando mas enlaces de tipo dispersión entre el compatibilizante y la mezcla. Además, cabe señalar que cuando el compatibilizante tiene alto contenido de PAA, éste le brinda mayor movilidad a la mezcla, lo cual está en concordancia con en análisis de la T_g y al peso molecular de éste polímero cuando forma parte de la IPN y su efecto plastificante dentro de la mezcla polimérica. Cuando se disminuye la proporción de PAA, la movilidad disminuye al igual que los grupos funcionales que generan las reacciones de compatibilización, lo cual se refleja en los bajos porcentajes de elongación.

En la Figura 20 se presentan los resultados de elongación al rompimiento de las mezclas con mayor contenido de PEBD (75 % en peso) compatibilizadas, sin compatibilizante, con el compatibilizante comercial y del PEBD puro.

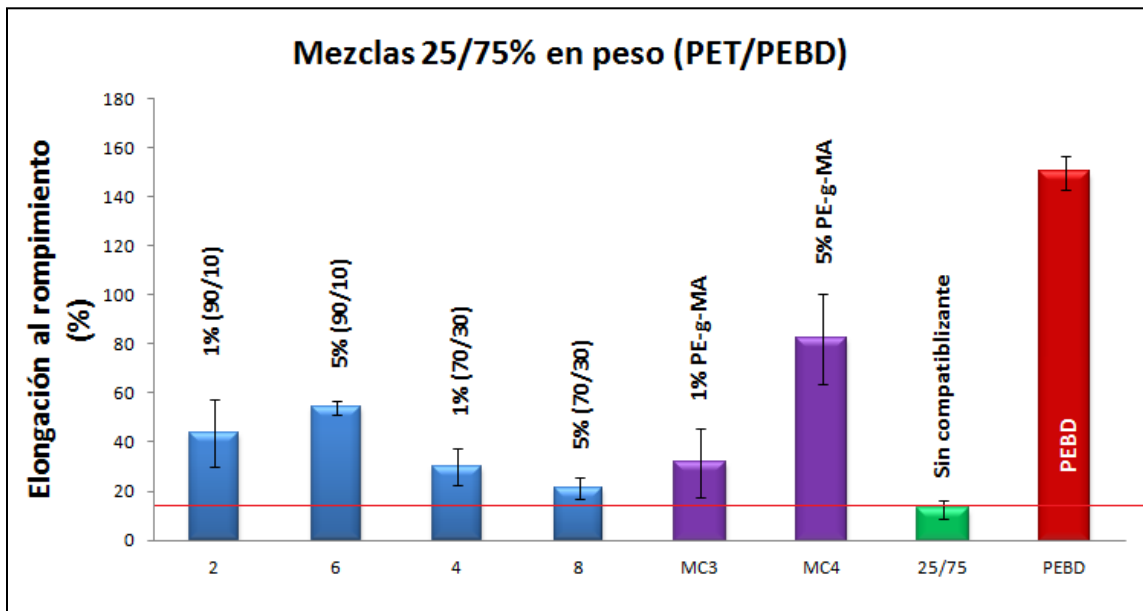


Figura 20. Elongación al rompimiento de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, MC3, MC4, 25/75 sin compatibilizante y PEBD.

Septiembre de 2012

Se observa en la Figura anterior, que todas las mezclas compatibilizadas presentan mejores elongaciones al rompimiento respecto a la mezcla sin compatibilizante. La mezcla no compatibilizada presenta muy baja elongación debido a que la matriz de PEBD exhibe mayor tensión interfacial hacia la fase dispersa de PET, generando un material con pobres propiedades mecánicas.

Las mezclas MC3 y MC4 presentan un buen desempeño ya que el compatibilizante comercial contiene más del 99 % de PE, el cual, es afín con la fase continua de la mezcla y el anhídrido maléico injertado puede ser suficiente para interactuar con el PET que se encuentra en menor cantidad, aunque parece que la interacción entre el polietileno del compatibilizante comercial es el que tiene mayor influencia que los grupos funcionales de éste, y por ello al haber mayor cantidad de PEBD en la mezcla, ello se refleja en mayor elongación.

En el caso de las mezclas compatibilizadas con la IPN sintetizada en el presente trabajo, la mezcla que obtuvo mejor respuesta fue la 6-25C90/5, que contiene 25% en peso de PET, 90% de contenido de PAA en el compatibilizantes y 5% en peso de dicho compatibilizante en la mezcla, el cual tuvo con un incremento del 3.3 veces con respecto la mezcla sin compatibilizante. Esto puede deberse a que existe una buena interacción entre los componentes, especialmente entre el poli (ácido acrílico) y el PET, que al incrementar la concentración de compatibilizante existen más interacciones entre estos componentes resultando en un incremento en la elongación al rompimiento en comparación a la mezcla sin compatibilizante. Es importante notar que todas las mezclas tuvieron menor elongación comparadas con la muestra de PEBD puro, lo cual era de esperarse debido a la presencia en la mezcla de un material rígido como el PET. Además, cabe señalar que el PEBD tiene la capacidad de reorientar sus cadenas poliméricas durante el esfuerzo de tensión, lo cual en las mezclas con PET esta propiedad se ve limitada.

En la Figura 21 se presentan los valores de esfuerzo al rompimiento de las mezclas con mayor concentración de PET, con y sin compatibilizante (IPN y PE-g-MA), y del PET puro.

Septiembre de 2012

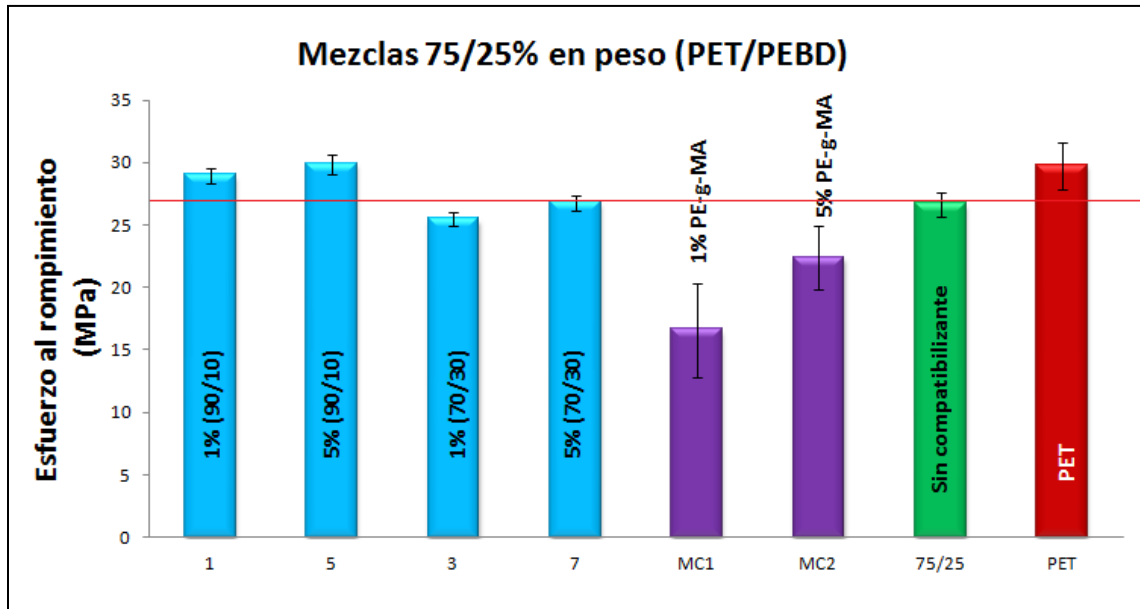


Figura 21. Esfuerzo al rompimiento de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, MC1, MC2, 75/25 sin compatibilizante y PET.

Como se puede apreciar de la Figura antes mencionada, las muestras con matriz de PET que contienen el compatibilizante con 90 % en peso de PAA, presentan un incremento importante del esfuerzo al rompimiento entre 8.7 y 12 % con respecto a la muestra sin compatibilizante, resaltando el efecto del compatibilizante en la mezcla, es decir, que efectivamente éste está funcionando como tal y por ello las mezclas resultantes tienen mejor desempeño mecánico. Además, se aprecia que al aumentar la concentración de dicho compatibilizante en la mezcla se obtienen mejores resultados, debido que este aumento en la concentración de PAA en la mezcla genera mayor cantidad de interacciones de tipo secundarias con el PET, logrando una mejor adhesión interfacial. Esto se verifica al apreciar el comportamiento de las mezclas en donde el contenido de PAA es de 70% en el compatibilizante, y por lo tanto el contenido de grupos funcionales que potencialmente podrían interactuar con los del PET es menor. Asimismo, cabe señalar que el esfuerzo al rompimiento del PEBD es considerablemente menor que el de PET, por lo que se esperaba que el esfuerzo al rompimiento de la mezcla fuera menor que la del PET solo, sin embargo, de acuerdo con la Figura 21, la mezcla 5-75C90/5 presenta una respuesta favorable muy similar a las del PET puro, lo cual nos muestra que con la adición de 5 % en peso de compatibilizante (90 % en peso de PAA) en la mezcla con 75 % de PET y 25 % de PEBD se puede igualar el comportamiento con respecto al esfuerzo al rompimiento en relación con el PET puro.

Septiembre de 2012

En cuanto al compatibilizante comercial (muestras MC1 y MC2) nuevamente, se aprecia que su desempeño es menor comparado con el compatibilizante diseñado y sintetizado en la presente tesis. Al parecer el mecanismo de acción del compatibilizante comercial es por afinidad estructural más que por el contenido del anhídrido maléico, por ello, al tener una mezcla donde es mayoritaria la cantidad de PET, su desempeño como compatibilizante es inferior al compatibilizante desarrollado en esta tesis.

En el caso de las mezclas con matriz de PEBD, la respuesta al esfuerzo al rompimiento se muestra en la Figura 22, para las mezclas con y sin compatibilizante, así como para el PEBD puro.

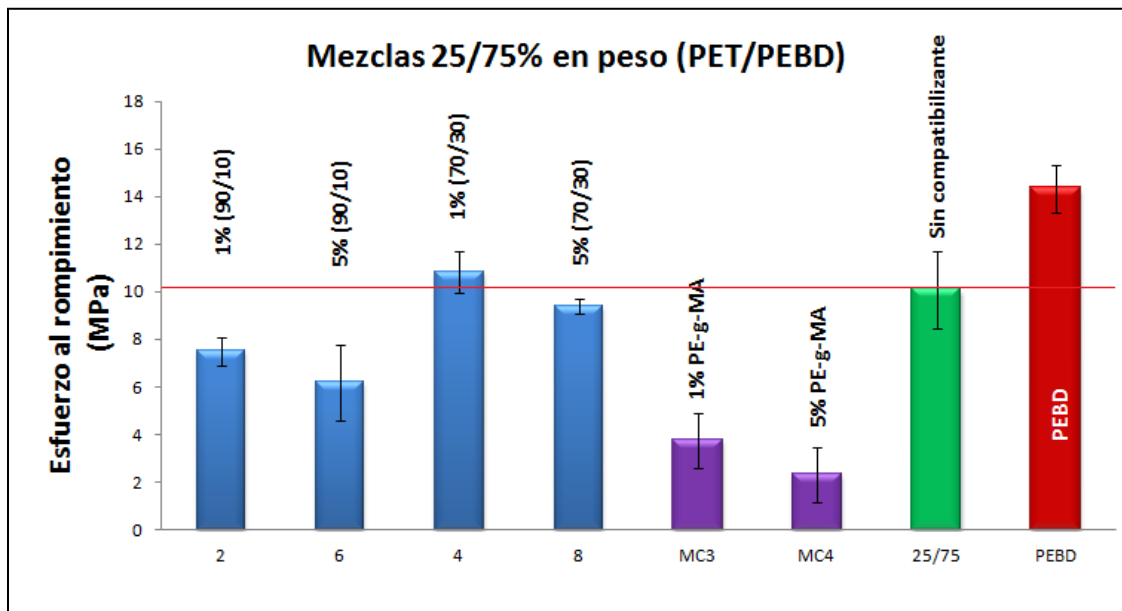


Figura 22. Esfuerzo al rompimiento de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, MC3, MC4, 25/75 sin compatibilizante y PEBD.

En la Figura anterior, se puede confirmar que el mecanismo de acción del compatibilizante es predominantemente a través de los grupos funcionales del PAA y su interacción con PET, por ello, para el caso de las mezclas con un bajo contenido de PET, el esfuerzo al rompimiento es menor que la mezcla sin compatibilizante, pues en este caso, se requiere mayor cantidad de elastómero termoplástico, que es más afín a la matriz y con ello compatibilizar mejor la mezcla. Por lo anterior, cuando justamente se incrementó el contenido del TPE en el compatibilizante en las mezclas 4-25C70/1 y 8-25C70/5, se notó la mejoría en el esfuerzo al rompimiento respecto a las mezclas con un menor contenido del

Septiembre de 2012

elastómero, e incluso la muestra con 1 % del compatibilizante (muestra 4) tuvo mayor esfuerzo al rompimiento que la mezcla sin compatibilizante, donde posiblemente este contenido de IPN en la mezcla puede ser el óptimo para tener una mezcla con buena resistencia al rompimiento. Los bajos valores de esfuerzo al rompimiento de las muestras compatibilizadas podría ser también un indicio del efecto plastificante de la IPN en la mezcla, haciendo el producto resultante más blando y por lo tanto con menor resistencia al momento de la ruptura, esto también debido a que las interacciones de tipo dispersión no son suficientes para lograr una fuerte adhesión entre las fases. Para estas mezclas con mayor cantidad de PEBD en la mezcla, la adición del compatibilizante comercial mostró resultados que fueron menores que los obtenidos con el compatibilizante del presente trabajo; debido a la afinidad de éste con la matriz lo cual lo hace en general un material suave, además de que posiblemente la cantidad de anhídrido maléico no sea suficiente para lograr fuertes interacciones con la fase dispersa de PET.

Con respecto al módulo de Young obtenido de las mezclas con 75 % de PET, en la Figura 23, se presentan los resultados obtenidos.

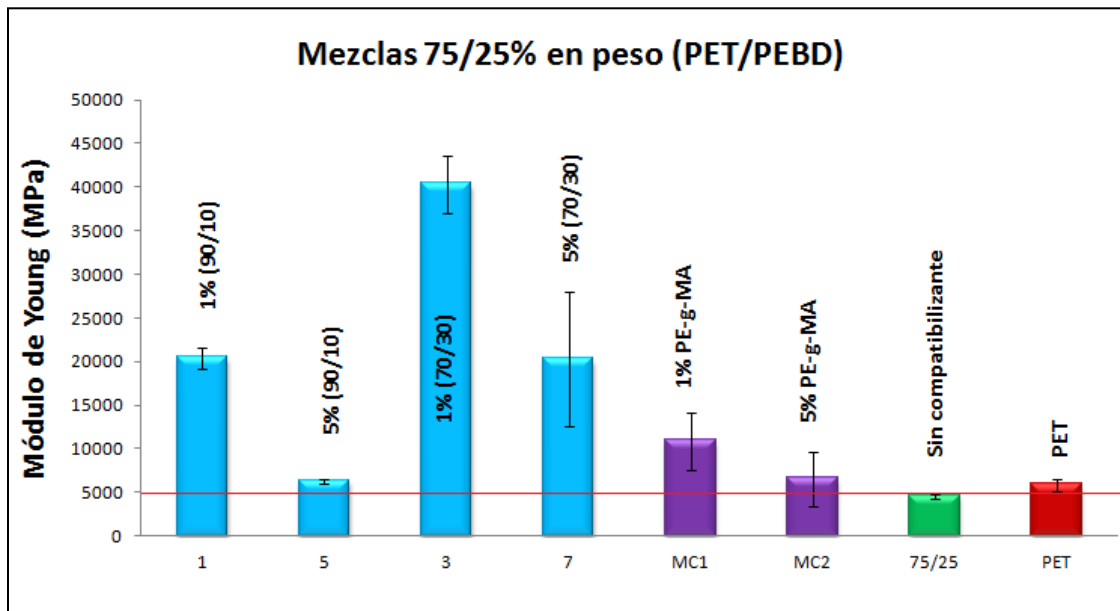


Figura 23. Módulo de Young de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, MC1, MC2, 75/25 sin compatibilizante y PET.

Septiembre de 2012

Se observa en esta Figura, un incremento considerablemente alto en la mezcla 3-75C70/1 (con 1 % en peso de la IPN con 70 % en peso de PAA) de 5.9 veces el módulo de Young en comparación a la mezcla al PET puro y 7.9 veces superior con respecto a la mezcla sin compatibilizante. Esto puede deberse a que, al incrementar la concentración de elastómero termoplástico en la mezcla, por una parte se incrementan las interacciones de tipo dispersión con el PEBD y por otro lado presenta mayor afinidad con los grupos aromáticos del PET, resultando en un aumento de la rigidez del material, aunado a la contribución que se logra por la interacción entre los grupos funcionales del PET con los del PAA. Sin embargo, al aumentar a 5 % en peso la concentración de compatibilizante se disminuye el módulo de Young, muy probablemente debido a un efecto plastificante de éste, por lo que con 1 % en peso del compatibilizante sería suficiente para que las mezclas con 75% PET y 25 % PEBD presenten altos módulos elásticos. Por otro lado, en las mezclas 1 y 5 con matriz de PET y con el compatibilizante 90/10 (PAA/TPE) presentan menor comportamiento elástico debido a la abundancia de PAA y menor contenido del TPE, que por similitud estructural, le confiere también un carácter elástico al compatibilizante.

En la Figura 24 se presenta el módulo de Young para las mezclas con solo 25 % de PET y 75 % PEBD.

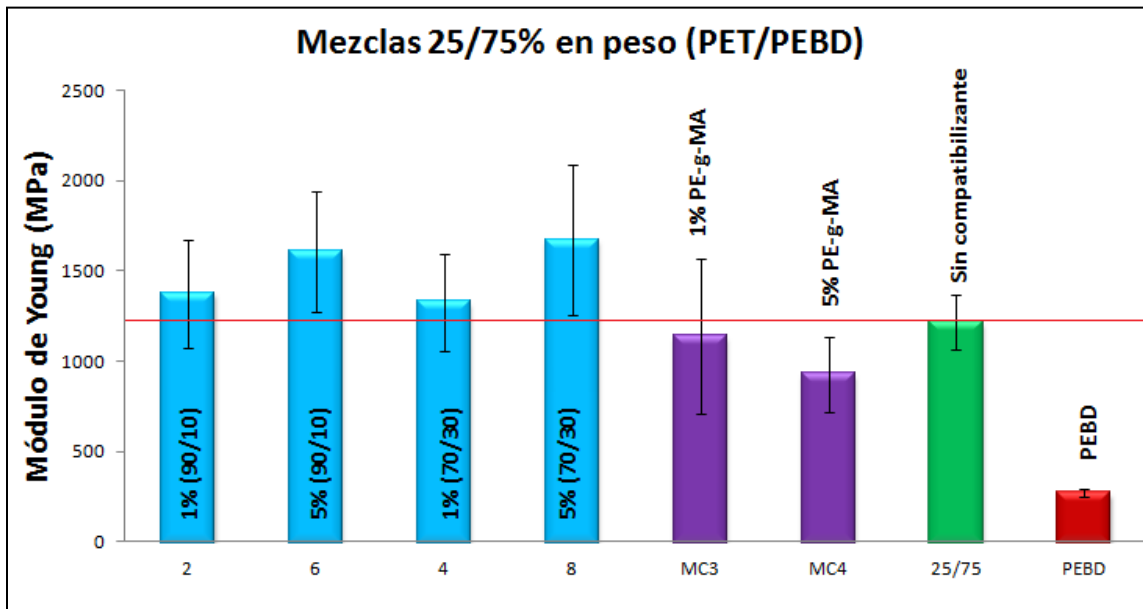


Figura 24. Módulo de Young de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, 25/75 sin compatibilizante y PEBD.

Septiembre de 2012

En la Figura ya mencionada, en general se observa que la adición de 25 % de PET al PEBD provoca un aumento de la rigidez que se ve reflejado en un incremento de módulo de Young. Las mezclas compatibilizadas tienen mayor módulo elástico en relación a las mezclas con el compatibilizante comercial y con respecto a la mezcla sin compatibilizante. De acuerdo con lo reportado con Aglietto en el 2004, en mezclas con 20/80 % en peso (PET/PEMBD - polietileno de muy baja densidad), el material obtenido de la mezcla con el compatibilizante no sólo tiene un módulo mayor que la mezcla de referencia, sino también nuevas propiedades derivadas de las propiedades morfológicas y estructuras macromoleculares que se están formando en la interface. En el caso de la presente tesis, las mezclas compatibilizadas con la IPN presentan un incremento de 9 a 37 %, donde el mejor resultado lo tuvo la mezcla 8-25C70/5. En todos los casos de las mezclas compatibilizadas con la IPN, el módulo de Young fue notoriamente mayor al que exhibió el PEBD y al de las mezclas con el compatibilizante comercial. Por lo que la adición de PET a la matriz de PEBD puede mejorar su comportamiento elástico, mas aun si se compatibiliza adecuadamente.

4.2.3.2 Flexión

En la Figura 25 se presenta el módulo de flexión obtenido de las mezclas con matriz de PET. Se puede observar que en las mezclas con concentraciones de compatibilizante de 5 % en peso, presentan mayor módulo de flexión con respecto a la mezcla sin compatibilizante, donde se obtuvieron incrementos de 10 hasta 14 %, respecto a la muestra sin compatibilizante, indicando el efecto de éste en las mezclas. Todas las mezclas tuvieron menor esfuerzo a la flexión que el PET, dada la presencia del PEBD, el cual es un material mucho más blando que el PET. No obstante, respecto a las mezclas obtenidas con el compatibilizante comercial, es mejor el desempeño de las mezclas con el IPN, posiblemente debido a que el TPE es un material con adecuada resistencia a la flexión dada su estructura tridimensional, que aunque se asemeja a la del polietileno, contiene poliestireno en los extremos que le confieren resistencia mecánica y por otro lado, una porción central elastomérica que le confiere flexibilidad.

Septiembre de 2012

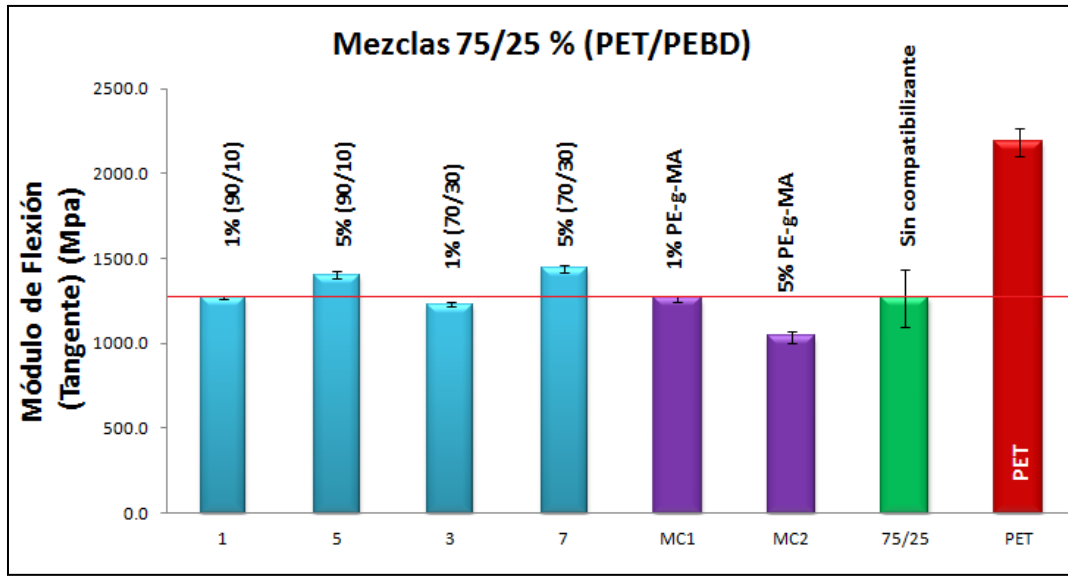


Figura 25. Módulo de flexión de las mezclas 1-75C90/1, 3-75C70/1, 5-75C90/5, 7-75C70/5, 75/25 sin compatibilizante y PET.

En cuanto a las mezclas con mayor concentración de PEBD, en la Figura 26 se presentan los resultados del módulo de flexión obtenidos, así como para el PEBD puro.

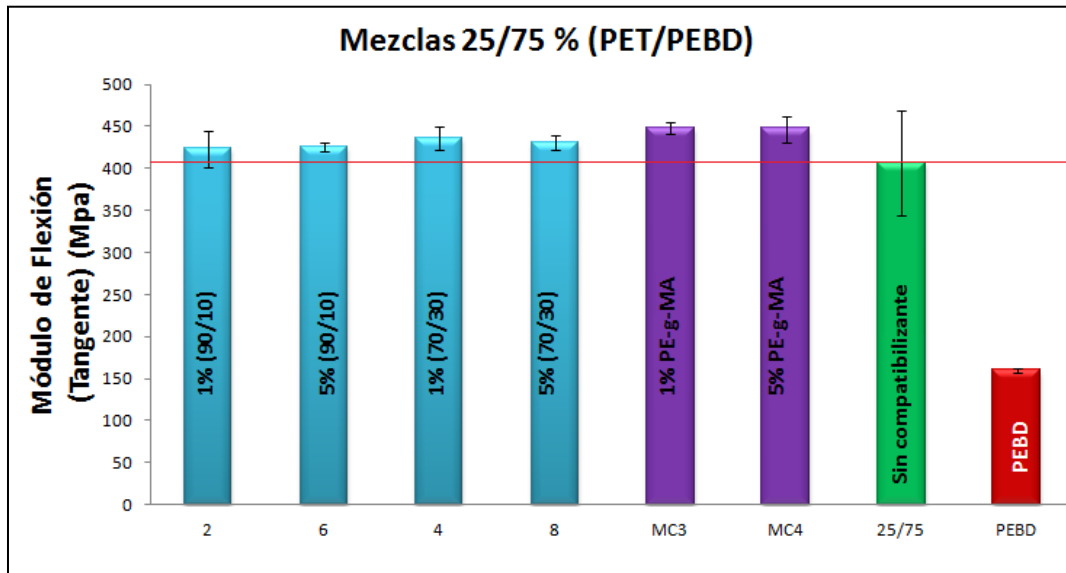


Figura 26. Módulo de flexión de las mezclas 2-25C90/1, 6-25C90/5, 4-25C70/1, 8-25C70/5, 25/75 sin compatibilizante y PEBD.

Septiembre de 2012

Se observa una mejoría de 17.7 MPa hasta cerca de 30 MPa en las mezclas con compatibilizante con base en la IPN, en comparación a la que no lo contiene, y muy superior con respecto al PEBD puro, esto se debe a que la adición de cierto porcentaje de PET en la mezcla, proporciona mayor rigidez al material y por lo tanto se requiere mayor energía para flexionar la muestra. Nuevamente, se aprecia que el material sintetizado sí tiene una función como compatibilizante, a través de su interacción con los dos plásticos componentes de la mezcla. Además, se logra un comportamiento muy similar con respecto a las muestras que contiene compatibilizante comercial, a pesar de que este último es mucho más afín a la mezcla.

4.2.3.3 Impacto IZOD

En la prueba de resistencia al impacto se observa una mejoría marginal de las mezclas con compatibilizantes en comparación con la que no tiene, como se muestra en la Figura 27, cuando las mezclas tuvieron el mayor porcentaje de PET en ellas.

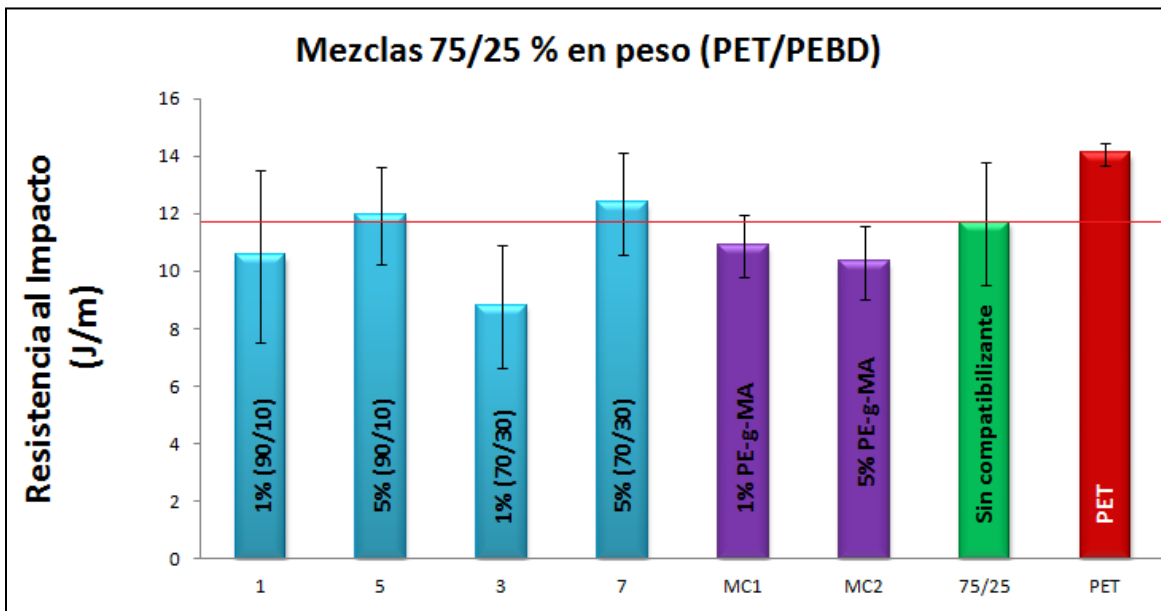


Figura 27. Resistencia al impacto de las mezclas 1-75C90/1, 5-75C90/5, 3-75C70/1, 7-75C70/5, 75/25 sin compatibilizante y PET.

Septiembre de 2012

En este caso, las mezclas 1 y 5 con mayor contenido de PAA tuvieron una mejor resistencia al impacto que la mezcla sin compatibilizante, como consecuencia de la interacción de los grupos funcionales del PAA y el PET, además, como el compatibilizante (90/10) está también actuando como plastificante, este le brinda a la mezcla mayor capacidad de disipar la energía, es decir la mezcla presenta un efecto de endurecimiento y mejoramiento a la fuerza de impacto, lo cual esta aunado a una disminución del módulo de Young visto anteriormente. En el caso de la mezcla 3 con el compatibilizante con menor contenido de PAA, se aprecia una disminución en la resistencia impacto mostrando ser 1% insuficiente para brindarle mayor tenacidad a la mezcla, por ello, cuando se incrementó el contenido del compatibilizante de 1 a 5 % se notó la mejoría en la resistencia al impacto, dado que la porción central del TPE cumple con la función de disipar esfuerzos, gracias a su estructura elastomérica. Las mezclas con el compatibilizante comercial muestran un menor desempeño con respecto a la muestra sin compatibilizante y las muestras compatibilizadas con la IPN, como consecuencia de su estructura que depende fuertemente de la cantidad relativa de sus componentes.

Para las mezclas con solo 25 % en peso de PET, como se presenta en la figura 28, la mezcla 6-25C90/5, obtuvo una incremento de 133 % con referencia a la mezcla sin compatibilizante. Nuevamente se observa un buen desempeño de las mezclas con la IPN con 90% PAA, además de que la mezcla 6, con 5% de compatibilizante, resulta mejor que las mezclas compatibilizadas con PE-g-MA.

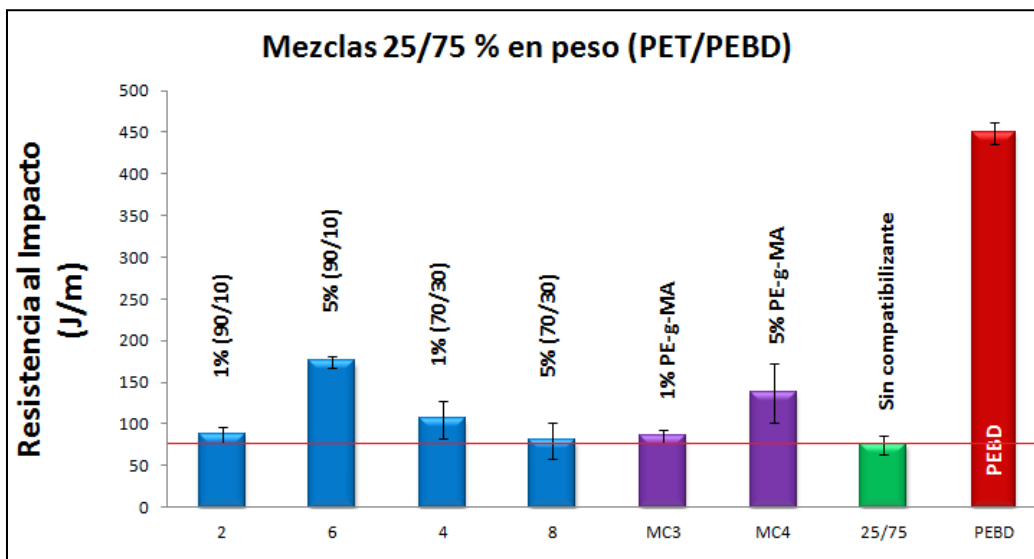


Figura 28. Resistencia al impacto de las mezclas 2-25C90/1, 4-25C70/1, 6-25C90/5, 8-25C70/5, 25/75 sin compatibilizante y PEBD.

Por lo anterior, parece que efectivamente la interacción de los grupos funcionales es el factor predominante para la compatibilización entre los plásticos evaluados.

4.2.4 Análisis térmico

4.2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

De acuerdo al análisis termogravimétrico realizado, se obtuvieron las siguientes temperaturas de descomposición, considerando una pérdida de peso del 2.5 % de las muestras. Como se observa en la Figura 29, referente a las mezclas con fase continua de PET, solo la muestra 3-75C70/1 obtuvo una mayor resistencia térmica de 1.8 °C más con respecto a la que no contiene compatibilizante, sin embargo, se presentó una disminución considerable de esta propiedad al incrementar la concentración del compatibilizante (70/30) en la mezcla debido a que el compatibilizante es menos resistente térmicamente. Por el contrario se observó un incremento en la temperatura de descomposición en las mezclas con el compatibilizante con 90 % PAA al incrementar la concentración de éste en la mezcla, es decir que debido a la compatibilización de las mezclas se mejora la resistencia térmica de las mismas.

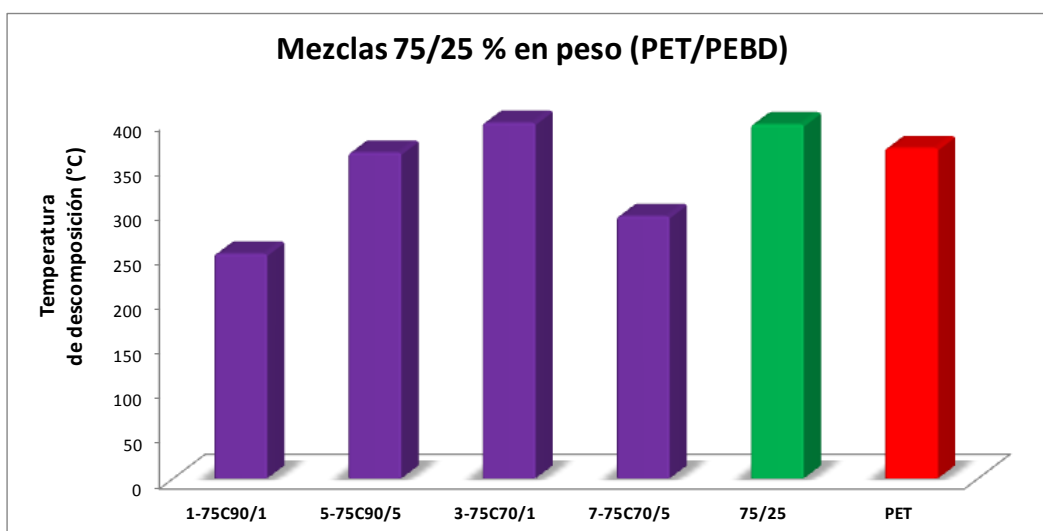


Figura 29. Análisis termogravimétrico de las mezclas 75/25 (PET/PEBD) compatibilizadas, sin compatibilizante y PET.

Para las mezclas con mayor concentración de PEBD, como se muestra en la Figura 30, se observa un incremento de la temperatura de descomposición en las mezclas compatibilizadas con respecto a las que no tienen compatibilizante, a excepción de la mezcla 8-25C70/5, que presentó menor resistencia térmica al contener mayor concentración de compatibilizante (30 % TPE) en la mezcla debido al incremento de termoplástico presente.

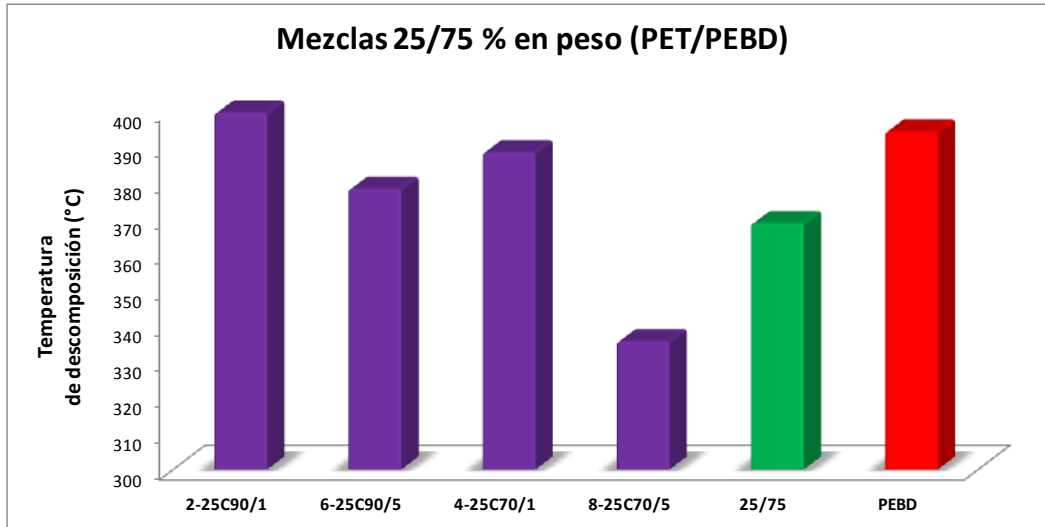


Figura 30. Análisis termogravimétrico de las mezclas 25/75 (PET/PEBD) compatibilizadas, sin compatibilizante y PEBD.

4.2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La influencia del compatibilizante sobre el comportamiento térmico de las mezclas de PET/PEBD, así como de sus componentes y las mezclas no compatibilizadas, se determinaron a través del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). El porcentaje de cristalinidad (χ_c) para el PEBD y el PET fueron calculados con la siguiente ecuación (Torres et al., 2000):

$$\chi_c(\text{wt}\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ}$$

Donde ΔH_m° , PET cristalino es 119.8 J/g y ΔH_m° , PEBD cristalino es 293.0 J/g (Kasama et al., 2006).

Septiembre de 2012

Como se muestra en la Figura 31, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, el PET exhibió una temperatura de fusión (T_m) a 242.6 °C. Para el PEBD, la temperatura de fusión se presentó a 110.2 °C. Las temperaturas de fusión del PEBD y PET en las mezclas 75/25 y 25/75 (PET/PEBD) sin compatibilizante fueron muy cercanas a las T_m de los componentes puros, es decir, no hay un cambio significativo debido a la incompatibilidad de los componentes.

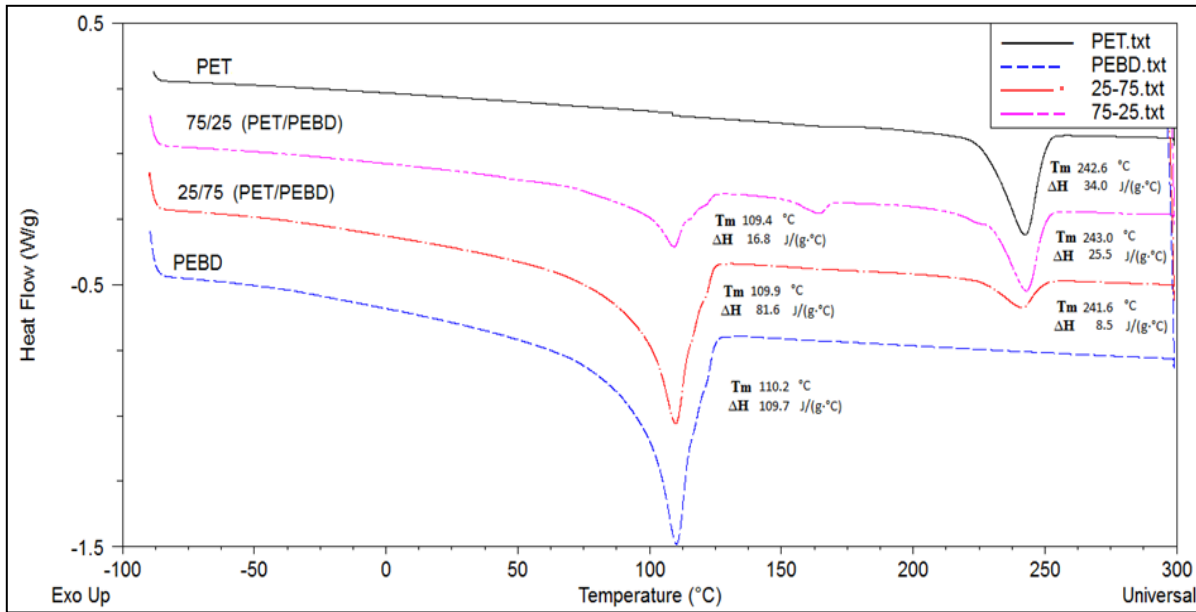


Figura 31. Resultados del análisis calorimétrico (DSC) de las mezclas sin compatibilizante, PET y PEBD.

En la Tabla 7 se presentan los valores de las temperaturas de fusión (T_m), las entalpías de fusión (ΔH_m) y el porcentaje de cristalinidad (χ_c) de las mezclas con fase continua de PET con y sin compatibilizante, así como de los componentes de las mezclas.

Septiembre de 2012

Tabla 7.- Propiedades térmicas de las mezclas PET/PEBD (75/25 % en peso) con y sin compatibilizante.

| Muestras | PEBD | | | PET | | |
|------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|
| | T _m °C | ΔH _m J/(g·°C) | % cristalinidad | T _m °C | ΔH _m J/(g·°C) | % cristalinidad |
| PET | - | - | - | 242.6 | 34.0 | 28.4 |
| PEBD | 110.2 | 109.7 | 37.4 | - | - | - |
| 75/25 | 109.4 | 16.8 | 5.7 | 243.0 | 25.5 | 21.3 |
| M1-75C90/1 | 108.9 | 55.1 | 18.8 | 243.8 | 40.3 | 33.7 |
| M5-75C90/5 | 108.4 | 30.6 | 10.4 | 242.4 | 24.9 | 20.8 |
| M3-75C70/1 | 109.1 | 48.6 | 16.6 | 243.2 | 32.6 | 27.2 |
| M7-75C70/5 | 108.4 | 25.8 | 8.8 | 242.7 | 25.6 | 21.4 |

Como se observa en la Figura 32, para la mezcla 3-75C70/1 presenta dos temperaturas de fusión debida a sus componentes, donde la que corresponde al PEBD se redujo 1 °C por la adición del compatibilizante, además de la formación de otro pico a 118.6°C que puede representar un cambio en la estructura de la mezcla debido a la compatibilización. La temperatura de fusión del PET en dicha mezcla, no varió significativamente. Por otro lado, en la mezcla 7 (75/25, PET/PEBD) con 5 % en peso de compatibilizante (70/10, PAA/TPE), se observa que la T_m del PEBD disminuye ligeramente al igual que su entalpía de fusión (ΔH_m), esta disminución en (ΔH_m) es el resultado de la creación de interacciones entre el PET y el PEBD (Torres et al., 2000).

La cristalinidad de la fase de PEBD incrementa con la adición de 1 % de compatibilizante para ambos tipos de IPN, sin embargo la adición de mayor cantidad de compatibilizante provoca una depresión considerable en la cristalinidad del PEBD, estos resultados son similares a los obtenidos por Pracella (2002) para mezclas 75/25 (PET/PEAD) utilizando E-GMA, E-AA y HDPE-g-MA como compatibilizantes. Se presenta el mismo comportamiento de χ_c para la fase continua de PET, la cual puede ser afectada por la presencia del compatibilizante y por lo tanto por la reactividad y el contenido de sus grupos funcionales resultando en una movilidad reducida de las cadenas. Es decir, la formación de copolímero (debida a las reacciones de transesterificación) reduce la flexibilidad de las cadenas, destruye la simetría y estereorregularidad y por lo tanto disminuye la cristalinidad del PET.

Septiembre de 2012

Cabe señalar, que además con la disminución del tamaño de las partículas dispersas y el aumento la densidad del número de las partículas de PEBD, el efecto de compatibilizante en la cristalización de PET se vuelve más pronunciada. Cabe señalar que todos los ΔH_m de las mezclas se modificaron por la presencia del compatibilizante, como consecuencia de su adecuada interacción con los dos polímeros de la mezcla.

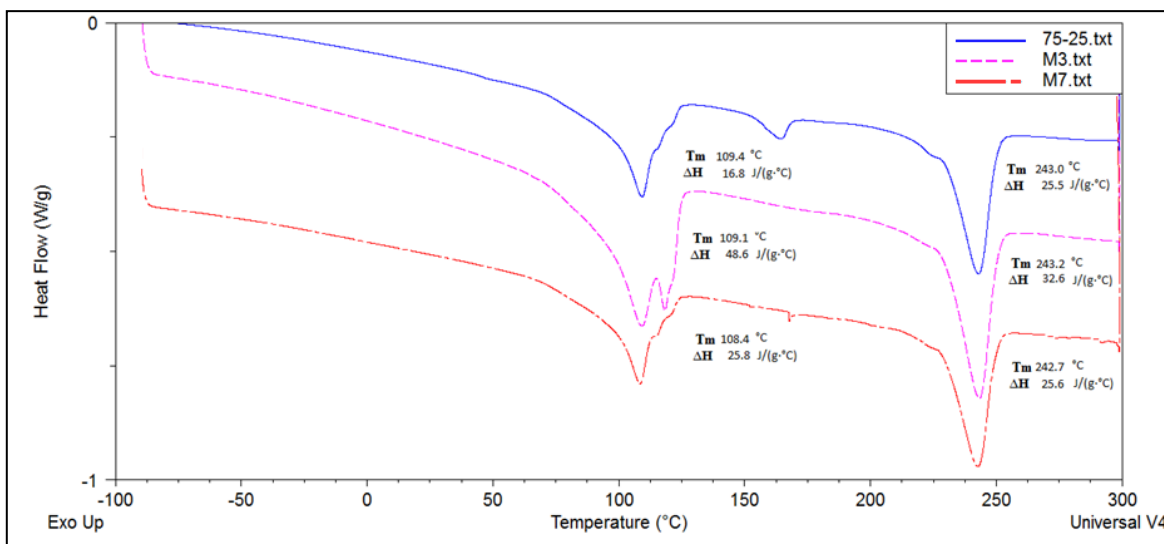


Figura 32. Termograma de las mezclas compatibilizadas con 75 % PET y 25 % PEBD y la mezcla sin compatibilizante.

Se observa un comportamiento similar para el caso de la fase continua de PET donde se observa la disminución de T_m y ΔH_m debido al incremento de concentración de compatibilizante, el cual de acuerdo con Kasama (2006) se debe al efecto de la miscibilidad del compatibilizante con la fase de PEBD y las reacciones químicas de los grupos funcionales con los grupos de la cadena del PET. Se observó el mismo comportamiento para las mezclas 1-75C90/1 y 5-75C90/5.

Para las mezclas con matriz de PEBD, no se observa una variación significativa en las T_m de los dos componentes que conforman la mezcla, como se presenta en la Tabla 8, este comportamiento es normal para polímeros inmiscibles en su estado de fusión (Torres et al., 2000), sin embargo, como se observa en la Figura 33, nuevamente se presenta la aparición de un tercer pico de fusión cercano al PEBD a 118 °C.

Septiembre de 2012

Tabla 8. Propiedades térmicas de las mezclas PET/PEBD (25/75 % en peso) con y sin compatibilizante.

| Muestras | PEBD | | | PET | | |
|------------|----------------------|------------------------|--------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| | T _m °C | ΔH _m J/g | % cristalinidad | T _m °C | ΔH _m J/g | % cristalinidad |
| PET | | | | 242.6 | 34.0 | 28.4 |
| PEBD | 110.2 | 109.7 | 37.4 | | | |
| 25/75 | 109.9 | 81.6 | 27.9 | 241.6 | 8.5 | 7.1 |
| M2-25C90/1 | 109.4 | 109.4 | 37.3 | 242.3 | 10.5 | 8.8 |
| M6-25C90/5 | 108.8 | 84.2 | 28.7 | 240.8 | 7.2 | 6.1 |
| M4-25C70/1 | 110.4 | 118.5 | 40.4 | 243.2 | 12.1 | 10.1 |
| M8-25C70/5 | 108.6 | 80.0 | 27.3 | 240.4 | 9.0 | 7.5 |

Para estas mezclas con matriz de PEBD, la entalpía de fusión (ΔH_m) y el grado de cristalización (χ_c) del PEBD disminuyen cuando el PET es adicionado en la mezcla sin compatibilizante, sin embargo, con la adición de 1 % de compatibilizante, ya sea con 70 o 90 % PAA, la cristalinidad de PEBD vuelve a incrementar, debido a que el compatibilizante puede estar actuando como agente nucleante facilitando la cristalización del PEBD (Torres et al., 2000). Por otro lado al incrementar la concentración de compatibilizante a 5 % se presenta una disminución en el grado de cristalización de la matriz. Esto es debido a que hay mayor la cantidad de IPN que interactúa en la interfase de la mezcla, lo cual disminuye el grado de perfección de los cristales de PEBD.

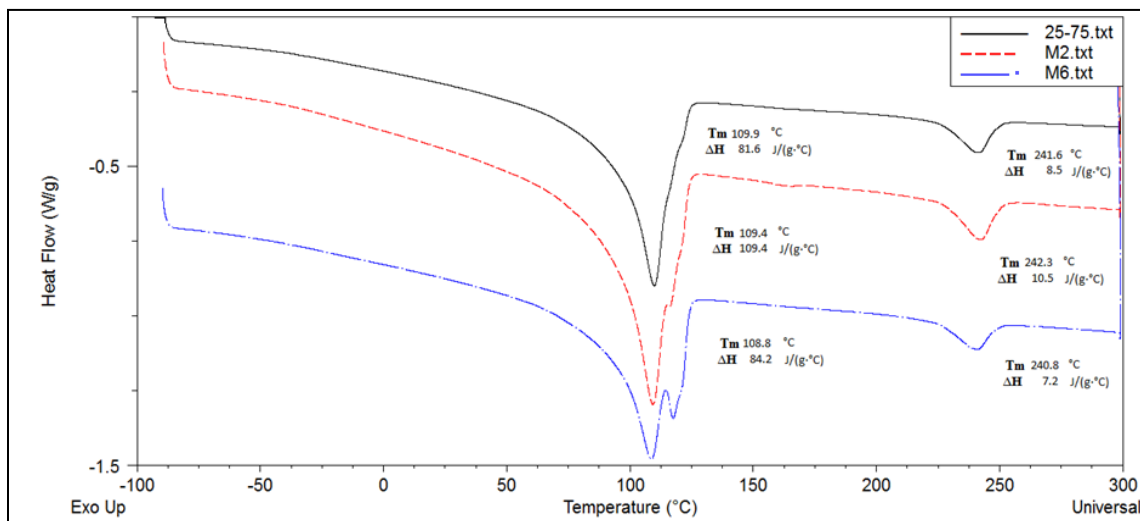


Figura 33.- DSC de las mezclas compatibilizadas con 25% PET y 75% PEBD y la mezcla sin compatibilizante.

Septiembre de 2012

Otro indicio de la compatibilidad de la mezcla polimérica por acción del la IPN es la presencia de la formación de picos de fusión doble, los cuales de acuerdo con lo reportado por Mbarek (2008), cuando la masa del polímero cristalizable se dispersa en pequeñas partículas por acción del compatibilizante en una matriz inmiscible, se genera un fenómeno de cristalización fraccionada.

4.2.5 Análisis morfológico

4.2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las mezclas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), para observar su morfología. Para determinar el diámetro de las partículas de la fase dispersa, se consideraron entre 50 y 100 partículas para ello. El diámetro promedio de partícula en número (D_n) y diámetro promedio de partícula en peso medio (D_w) y el índice de polidispersidad (PDI), se determinaron utilizando las siguientes ecuaciones (Indose et al., 2010.):

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

$$D_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i}$$

$$PDI = D_w/D_n$$

En la Tabla 9 se presentan los valores de D_n , D_w y PDI, en el cual el diámetro promedio de la partícula en número (D_n) y el diámetro promedio de partícula en peso (D_w), nos muestran los valores obtenido a través de la distribución de los diámetros medidos en las imágenes SEM para obtener una cálculo más acertado del tamaño de las partículas de la fase dispersa, presentes en la matriz de la mezcla.

Septiembre de 2012

Tabla 9. Parámetros morfológicos de las muestras PET/PEBD con y sin compatibilizante.

| Muestras | D_n (μm) | D_w (μm) | PDI |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 25/75 | 7 | 13 | 2 |
| 75/25 | 29 | 44 | 2 |
| 1-75C90/1 | 7 | 13 | 2 |
| 5-75C90/5 | 12 | 17 | 1 |
| 3-75C70/1 | 10 | 12 | 1 |
| 7-75C70/5 | 8 | 10 | 1 |
| 2-25C90/1 | 5 | 10 | 2 |
| 6-25C90/5 | 2 | 4 | 1 |
| 4-25C70/1 | 4 | 8 | 2 |
| 8-25C70/5 | 2 | 2 | 1 |

El índice de polidispersidad nos muestra la homogeneidad en los valores de los diámetros de las partículas de la fase dispersa, en el cual, entre mayor es este valor, implica mayor variación en los tamaños de las partículas, es decir, para valores más cercanos a 1, la distribución de los diámetros está centrado en torno a un valor más específico.

En la Figura 34 se presentan las micrografías representativas para las mezclas con fase continua de PET y fase dispersa de PEBD, con y sin compatibilizante.

Septiembre de 2012

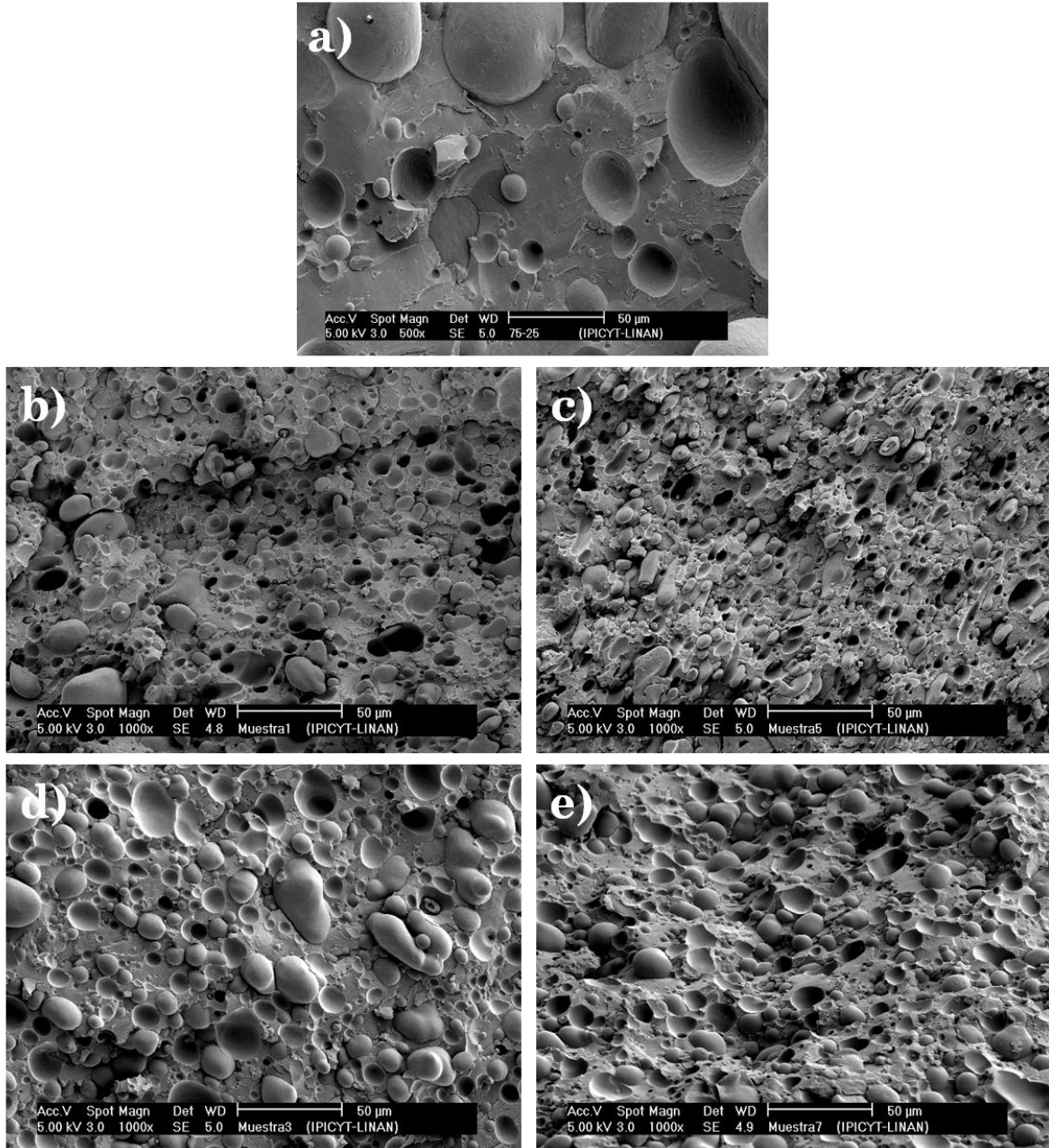


Figura 34. Micrografías superficiales a 1000x de magnificación de: a) Mezcla 75/25 % en peso. (PET/PEBD) sin compatibilizante, b) Mezcla compatibilizada 1-75C90/1, c) Mezcla compatibilizada 5-75C90/5, d) Mezcla compatibilizada 3-75C70/1 y e) Mezcla compatibilizada 7-75C70/5.

Como se puede observar en la imagen correspondiente a la muestra sin compatibilizante (Figura 34-a)) la interacción de la matriz con la fase dispersa es mínima. El tamaño promedio de partícula es de 29 μm, y presenta alta tensión interfacial. El tamaño de partícula grande y la falta de adherencia entre la matriz y

Septiembre de 2012

la fase dispersada, confirma la incompatibilidad de los componentes (Torres et *al.*, 2000). En la siguiente imagen correspondiente a la Figura 34-b) cuando a la mezcla se le adiciona 1 % de compatibilizante con proporción 90/10 % en peso (PAA/TPE), se observa una clara disminución del tamaño de partícula de hasta 7 μm de la fase dispersa en la matriz de PET, lo cual se debe a una mejor interacción entre los componentes de la mezcla, por lo que, con una pequeña cantidad de compatibilizante es suficiente para obtener una disminución considerable del tamaño promedio de partículas. La imagen de la Figura 34-c) de la mezcla compatibilizada con 5 % en peso de compatibilizante se observan claramente las partículas de polietileno de baja densidad dispersas en el interior de la matriz de PET, que presenta una mejora en la adhesión interfacial y en la interacción interfacial con respecto a la mezcla no compatibilizada. Sin embargo, el tamaño promedio del dominio de PEBD fue 12 μm , el cual es un tamaño mayor al observado en la mezcla con 1 % de compatibilizante, el cual, de acuerdo a las pruebas mecánicas y térmicas muestra ser la cantidad adecuada para mejorar la continuidad de la mezcla. Para las siguientes dos imágenes de la Figura 34 d) y e) con 1 y 5 % en peso de compatibilizante respectivamente (compatibilizante con proporción 70/30 (PAA/TPE)), el tamaño promedio de partícula fue de 10 y 8 μm respectivamente, por lo que, la reducción del tamaño de partícula disminuye conforme se adiciona mayor cantidad de compatibilizante, lo cual implica un mayor efecto emulsionante por parte de la IPN 70/30. Sin embargo, el diámetro promedio es mayor al obtenido con el compatibilizante 90/10 con solo 1% del mismo presente en la mezcla, por lo que demuestra que para las mezclas con matriz de PET se lo logran mayores interacciones cuando se tiene más cantidad de PAA en la IPN.

Por otro lado en la Figura 35 se presentan las micrografías de las mezclas con fase continua de PEBD con y sin compatibilizante. En la imagen a) correspondiente a la mezcla sin compatibilizante, se presenta una clara ruptura vítrea debido a la baja interacción interfacial entre los polímeros que componen la mezcla, evidenciando una escasa compatibilidad de la fase dispersa de PET en la matriz de PEBD, en contraste con las mezclas compatibilizadas con 1 y 5 % de compatibilizante 90/10 correspondientes a las siguientes imágenes b) y c) que presentan un cambio notable en la morfología superficial más homogénea y mayor resistencia a la ruptura debido a al comportamiento plástico por la adición del compatibilizante.

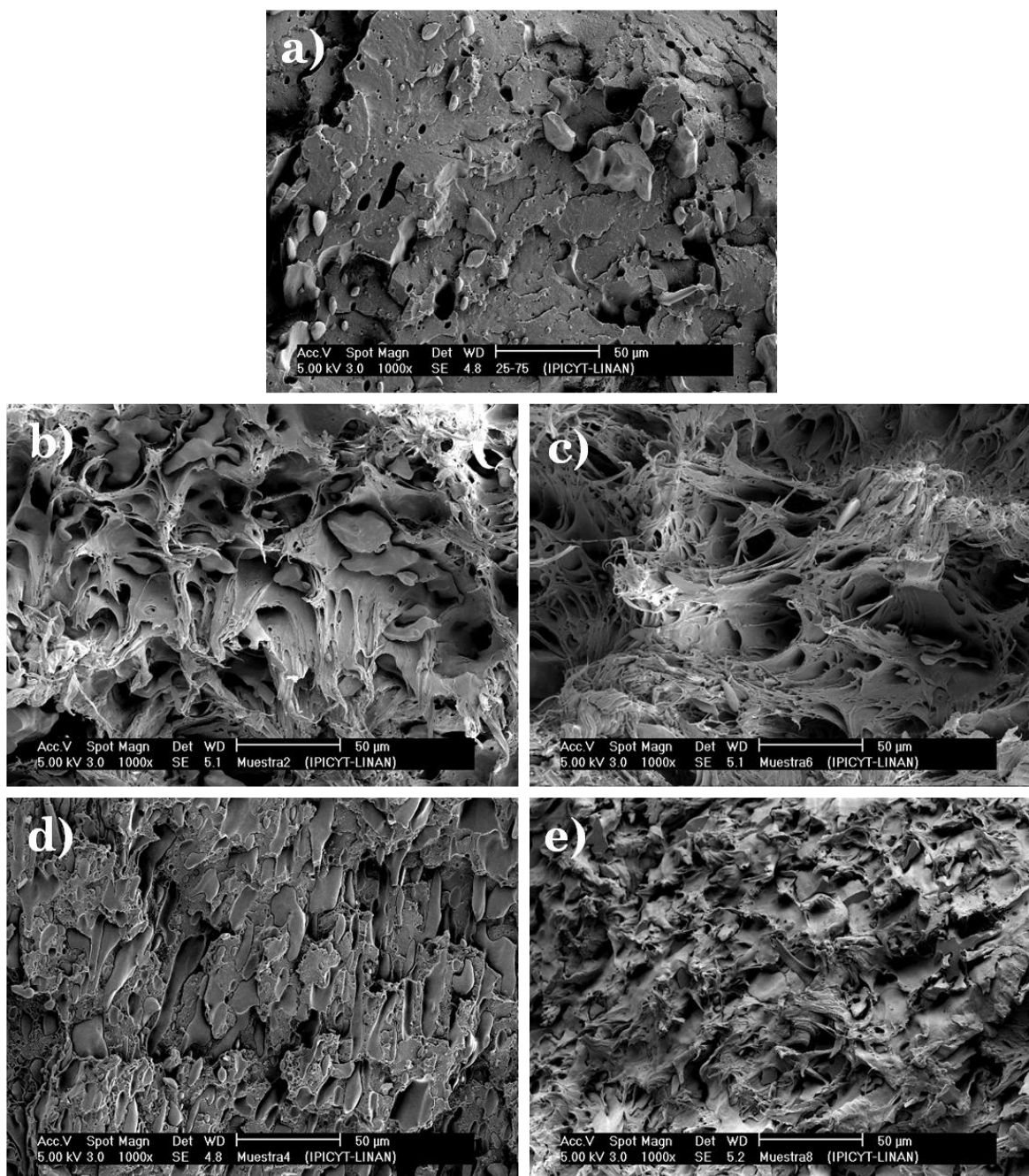


Figura 35.- Imágenes SEM a 1000x de magnificación de: a) Mezcla 25/75% en peso. (PET/PEBD) sin compatibilizante, b) Mezcla compatibilizada 2-25C90/1, c) Mezcla compatibilizada 6-25C90/5, d) Mezcla compatibilizada 4-25C70/1 y e) Mezcla compatibilizada 8-25C70/5.

Septiembre de 2012

Haciendo la comparación de las imágenes de las mezclas compatibilizadas con la IPN con 90 % y 70 % de PAA, se confirma que con mayor cantidad de PAA en el compatibilizante, éste se comporta como plastificante, además que el aumento de la concentración del mismo en la mezcla, presenta una mayor fusión entre las fases dispersa y continua. Por otro lado, las imágenes de la Figura 35-d) y e), correspondientes al compatibilizante con 70 % de PAA, muestran una estructura más rígida por el tipo de fractura. Al aumentar la concentración del compatibilizante se observa enormemente el mejoramiento de la morfología de la muestra con fases más acopladas y una disminución notable de la tensión interfacial en comparación con la mezcla no compatibilizada y la que contiene solo 1 % en peso de IPN (Figura 35-d)), con lo cual se corrobora el efecto favorable del compatibilizante en la mezcla. Además, se presenta una buena dispersión de la fase dispersa la matriz de PEBD, la cual es poco notable ya que los tamaños de partícula son más pequeños. La reducción de tamaño de partícula dispersa en la presencia de compatibilizante está relacionado con la disminución de la tensión interfacial y la supresión de coalescencia, que dependerá de la cantidad de compatibilizante en la mezcla (Pracella et al., 2002)

4.3 MEZCLAS PET/PP

4.3.1 FTIR

La Figura 36 muestra el análisis FTIR de los componentes de las mezclas: PET, PP y el compatibilizante. Los picos principales de PET son en 1704 cm^{-1} correspondiente a la banda de absorción del grupo carbonilo, los picos de alrededor de 3550 cm^{-1} corresponden a los grupos terminales hidroxilo, en 717 cm^{-1} se encuentra en el grupo aromático. Los picos del PP se encuentran a $1454\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al CH_2 y CH_3 .

Septiembre de 2012

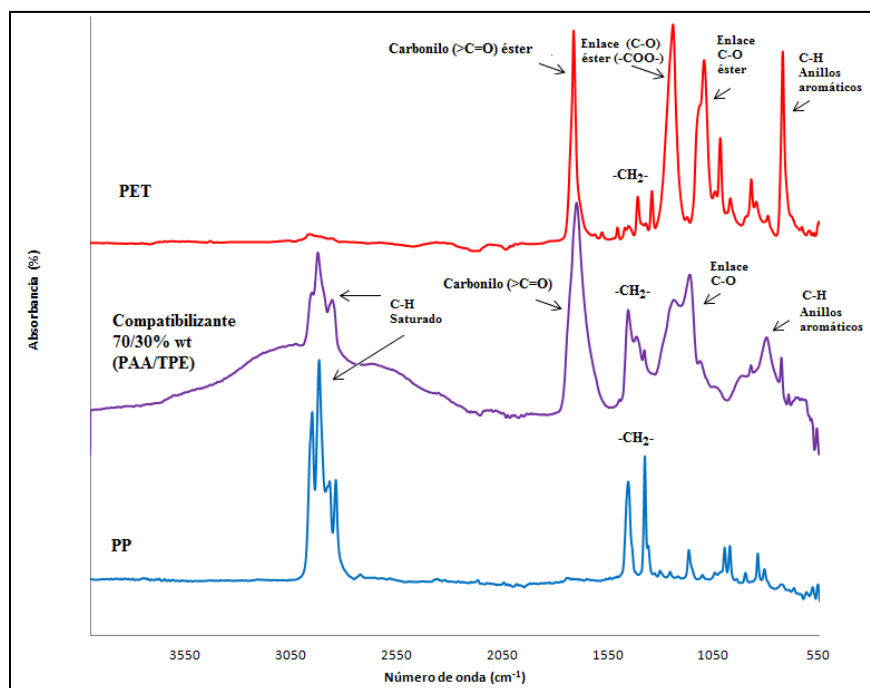


Figura 36. Espectro FTIR del PET, PP y IPN a 4000-550 cm^{-1} .

En cuanto al infrarrojo del compatibilizante, como ya se mostró previamente, éste presenta las bandas características del PAA y el elastómero termoplástico que componen la IPN. Los grupos químicos de ambos componentes no se alteran, lo que significa que los enlaces entre el PAA y el TPE son únicamente físicos, es decir, se encuentran entrelazados, por lo que sus grupos funcionales pueden interactuar libremente con los componentes poliméricos de la mezcla para compatibilizarla. La Figura 37 muestra el análisis infrarrojo de mezcla con 25 % PET y 75 % PP a diferentes concentraciones de compatibilizante.

Septiembre de 2012

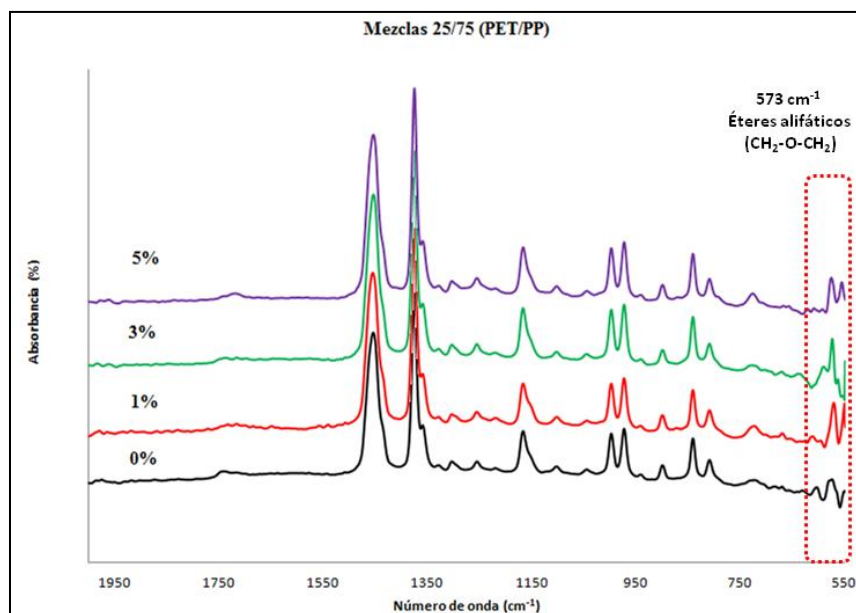


Figura 37. Espectro FTIR de las mezclas 25/75 % en peso (PET/PP), mezcla 1 sin compatibilizante (línea negra), mezcla 2 con 1 % en peso de compatibilizante (línea roja), mezcla 3 con 3 % en peso de compatibilizante (línea verde) y mezcla 4 con 5 % en peso de compatibilizante (línea morada).

De acuerdo a la Figura anterior, se observa que a pesar del incremento en la concentración de compatibilizante en la mezcla con fase continua de PP, las bandas infrarrojas principales de las mezclas no presentan cambios con el incremento de la cantidad de IPN, por lo que posiblemente el compatibilizante se está acoplado completamente dentro de la mezcla. Por otro lado, no se presentan alteraciones en la estructura química de la mezcla debido a que las interacciones son de tipo secundarias, por lo que no son lo suficientemente fuertes para alterar las señales infrarrojas. Sin embargo, a frecuencias cercanas a los 573 cm⁻¹ se presenta un incremento y movimiento de los picos que están asociados a los éteres alifáticos (R-O-R), el cual sugiere que estaría ocurriendo una transesterificación o alcoholisis entre el PAA contenido en el compatibilizante y el PET, generando como subproducto estructuras con grupos éter. En la Figura 38 se presentan las posibles interacciones del PAA con el PET.

Septiembre de 2012

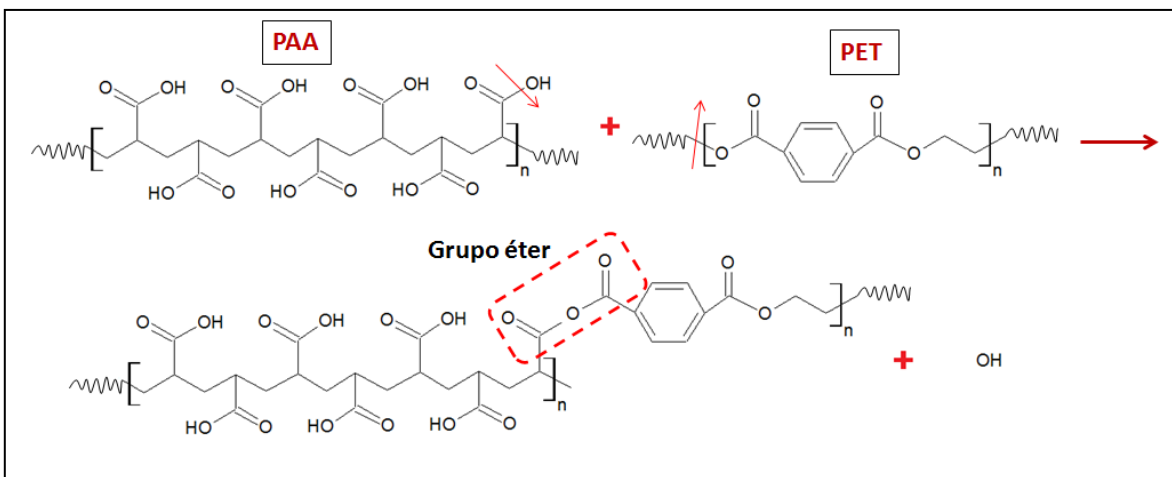


Figura 38. Reacción de transesterificación y alcoholisis entre el PAA de compatibilizante y el PET de la mezcla.

Por otro lado, en la Figura 39 se muestra el espectro infrarrojo de las mezclas 50/50 % en peso (PET/PP) con diferentes concentraciones de compatibilizante.

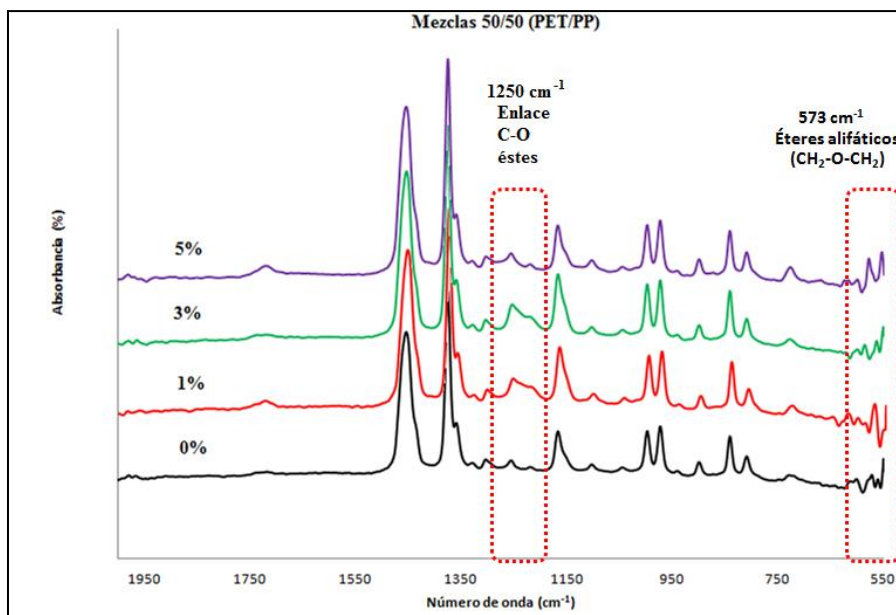


Figura 39. Espectro FTIR de las mezclas 50/50 % en peso (PET/PP) con 0, 1, 3 y 5 % en peso de compatibilizante correspondientes a las mezclas 5, 6, 7 y 8 respectivamente.

Como se observa en la Figura anterior, en las mezcla 6 y 7 con 1 y 3 % en peso de compatibilizante respectivamente, se presentan cambios en las bandas de los enlaces C-O debido al efecto de asociación por enlaces de hidrógeno entre los componentes de la mezcla y el compatibilizante (Cesteros, 2004). Las señales se hacen visibles por el incremento en la cantidad de PET formando mayor número de enlaces. Además, nuevamente se presentan cambios en las bandas relacionadas a los éteres alifáticos confirmando la posible presencia de reacciones de transesterificación o alcoholisis.

En la Figura 40 muestra los espectros FTIR de mezclas 75/25 (PET/PP) con diferentes concentraciones de compatibilizante.

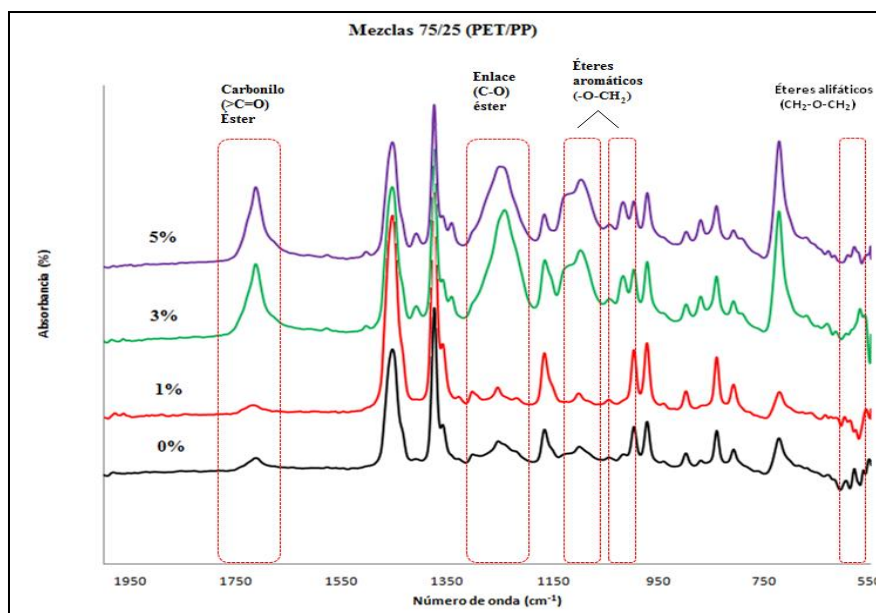


Figura 40. Análisis infrarrojo de las mezclas con 75% PET y 25% PP con 0, 1, 3 y 5% en peso de compatibilizante, correspondientes a las mezclas 9, 10, 11 y 12 respectivamente.

En la Figura anterior se muestran nuevamente cambios en la intensidad en los picos asociados al grupo C=O y el enlace C-O característicos del PET, que de acuerdo con Cesteros (2004) indica la presencia de reacciones químicas entre los grupos funcionales de compatibilizante con la mezcla. Para estas mezclas con matriz de PET debido a la alta cantidad de éste en la mezcla que puede promover mayormente las reacciones de alcoholisis o transesterificación entre el grupo hidroxilo de PAA y el grupo éster en el poliéster, lo que puede explicar la presencia de grupos etér ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$, 570 cm^{-1}) (Hsien-Tang et al., 2006), las cuales se

ven favorecidas con el aumento en la cantidad de compatibilizante. Sin embargo, este incremento de intensidad de los picos de C=O y C-O, también puede estar relacionado con el exceso de compatibilizante que contiene grupos carboxílicos y presenta bandas similares a grupos reaccionados con PET en las mezclas.

4.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

La elongación al rompimiento de las mezclas evaluadas se presenta en la Figura 41, en la cual, se observa que para mezclas con mayor cantidad PP, éstas presentan los mayores porcentajes de elongación, sin embargo, en todas las mezclas a diferentes proporciones de PET/PP se observó una depresión conforme se va incrementando el contenido de compatibilizante. La disminución en la capacidad de elongación del material se debe al incremento en el reforzamiento del material debido a la adición del compatibilizante, el cual está interactuando con ambos componentes de la mezcla disminuyendo la tensión interfacial y mejorando la adhesión entre ellos.

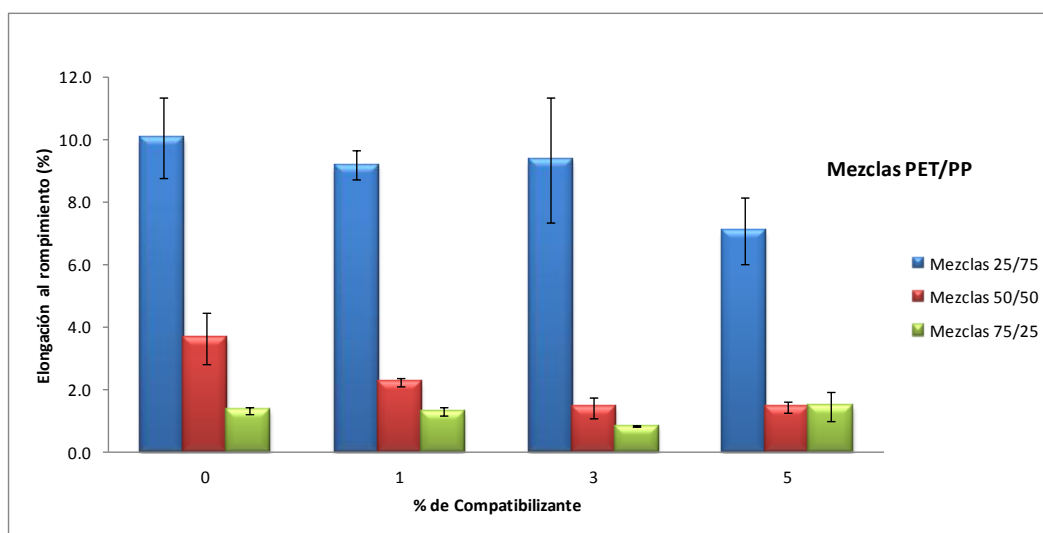


Figura 41. Elongación al rompimiento (%) de las mezclas (PET/PP).

Por otro lado, las mezclas con matriz de PET mantienen invariable su capacidad de elongación a pesar del incremento de compatibilizante.

En la Figura 42, se muestra el esfuerzo al rompimiento de las mezclas. Los resultados obtenidos sugieren que no hay un incremento en el reforzamiento del material a excepción de las mezclas con matriz de PP, en las cuales presenta un

Septiembre de 2012

aumento en esta capacidad lo cual corrobora la mejora en la mezcla por la acción del compatibilizante, por lo que se obtiene un material más resistente.

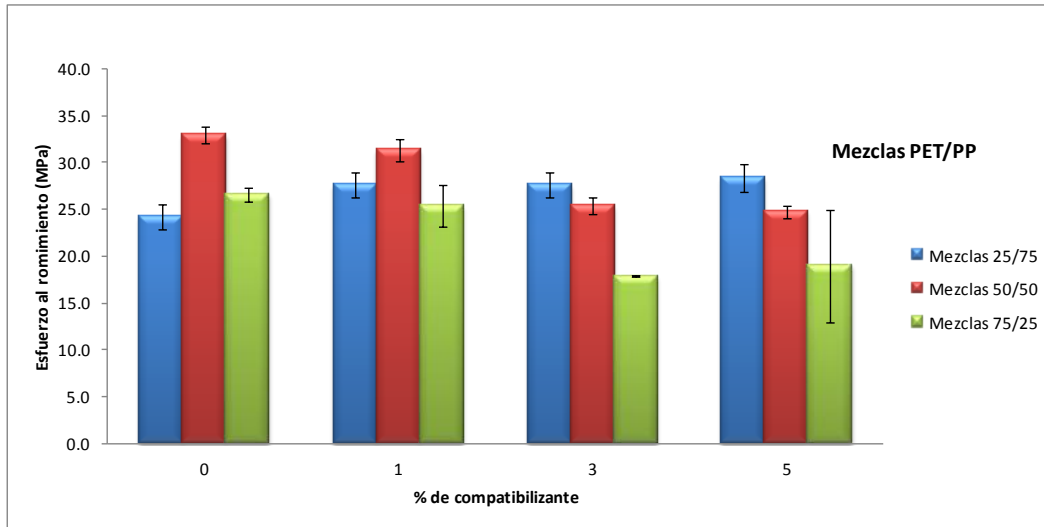


Figura 42. Esfuerzo al rompimiento (Mpa) de las mezclas (PET/PP).

Las mezclas con 50 y 75 % en peso de PET, presentan una disminución de hasta el 33 % en la capacidad de esfuerzo al rompimiento, lo cual se debe a que la presencia de grandes cantidades de PET, impide la capacidad de alineamiento de las cadenas de PP, reduciendo el esfuerzo necesario para romperlo. De acuerdo con Amir (2008), mezclas con PET reciclado, exhiben cambios morfológicos con aumento de la cristalinidad y disminución de la ductilidad del PET que puede ser la razón principal para disminuir la energía a la rotura de los materiales compuestos.

El módulo de Young de las mezclas sin compatibilizante y de los componentes de las mismas se presentan en la Figura 43, donde se observa claramente el PET tiene un mayor módulo elástico que el PP. Lo anterior se explica por la estructura química de los materiales, debido a que el PET presenta menor cantidad de grupos metilo entre grupos de refuerzo como el carbonilo o el fenileno, por lo que el PET es más rígido que el PP (Oromiehie et al., 1999). Las mezclas PET/PP a diferentes proporciones también presentan un módulo mayor al PP, sin embargo este incremento es marginal debido a la inmiscibilidad de la mezcla.

Septiembre de 2012

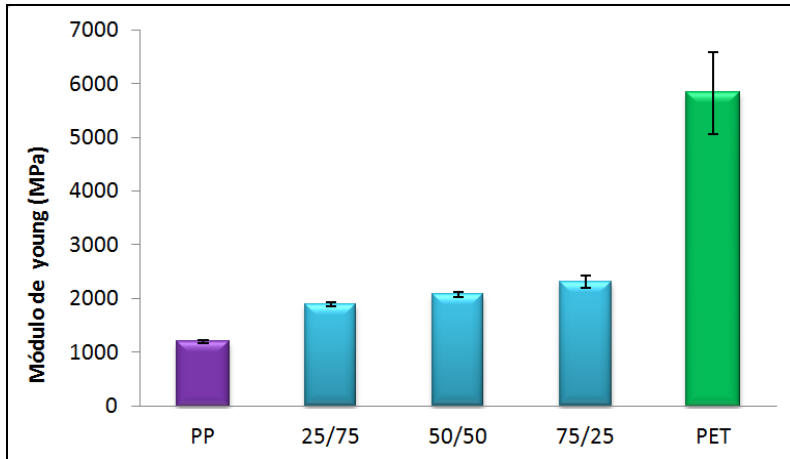


Figura 43. Módulo de Young de las mezclas sin compatibilizante y sus componentes.

En la Figura 44, se muestra en módulo de Young de las mezclas, en las cuales se observa que el incremento de la concentración de IPN aumenta el módulo de Young de las muestras.

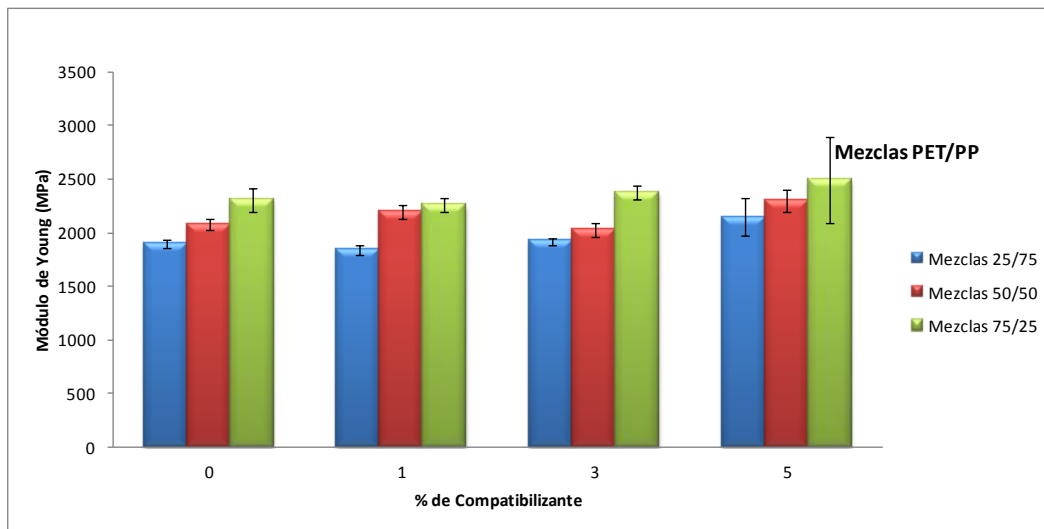


Figura 44. Módulo de Young (MPa) de las mezclas (PET/PP).

A pesar de que se presenta una tendencia al aumento en el módulo de Young de las mezclas compatibilizadas, la modificación es marginal respecto a las mezclas sin compatibilizante.

Por otro lado, se aprecia que a medida que se incrementa el contenido de PET y el porcentaje de compatibilizante en la mezcla, se incrementa el módulo de Young, lo cual estaría corroborando que en el mecanismo de compatibilización, la interacción entre los grupos funcionales del PET y del compatibilizante es esencial, y contribuye fuertemente a dicho mecanismo.

4.3.3 Propiedades Dinámico-termomecánicas.

En el análisis dinámico-termomecánico (DMTA), la respuesta mecánica de un material viscoelástico se estudia en función de la temperatura y el tiempo, mientras se somete a una deformación sinusoidal. Los espectros DMTA en mezclas pueden proporcionar información sobre el grado de interacción polímero-compatibilizante y la interfase de la mezcla. La Figura 45 muestra el comportamiento viscoelástico de los componentes de las mezclas en términos de $\text{Tan } \delta$ o factor de amortiguamiento, el cual se obtiene de la relación del módulo viscoso o de pérdida (E'') y el módulo elástico (E'), y corresponde a la medida de la habilidad de amortiguamiento o disipación de esfuerzos de un material.

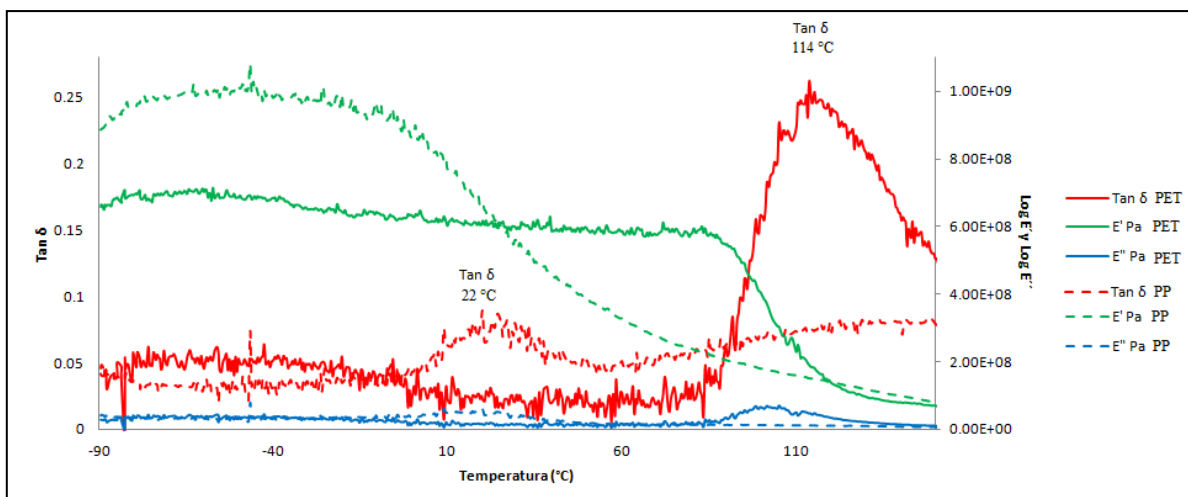


Figura 45. Análisis DMTA en valores de $\text{Tan } \delta$ del PET y el PP.

Para el PET se observó un pico en la señal de $\text{Tan } \delta$ a los 113.7 °C que representa la transición α , la cual se relaciona con los movimientos moleculares dentro de la fase cristalina, es decir, debido a la fricción viscosa entre los cristales o moléculas dentro de los cristales (Silva *et al.*, 2006). Por otro lado el PP mostró

Septiembre de 2012

dos picos que corresponden a dos transiciones, la transición β los 22.1°C (parte amorfa) y la transición α a los 115.1°C (parte cristalina).

En la figura 46 se muestra el comportamiento del módulo elástico para las mezclas no compatibilizadas de PET/PP en función de la composición a diferentes temperaturas. La pendiente de tendencia es positiva para el comportamiento por encima de la temperatura ambiente, pero conforme descende la temperatura, la pendiente tiende a cero.

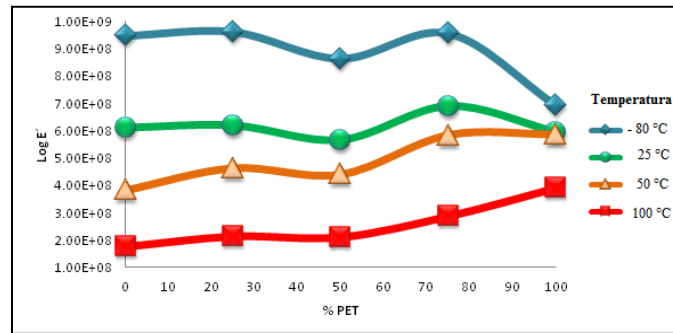


Figura 46. Módulo elástico de las mezclas con respecto al contenido de PET a distintas temperaturas.

El valor de E' más grande se observa para la temperatura de -80°C , y conforme la temperatura es más alta, dicho valor es menor. Por otro lado, conforme se incrementa la proporción de PET a la mezcla, ésta incrementa su módulo elástico. Para la curva que corresponde al análisis a temperatura ambiente (25°C) se observa que a 75 % de PET se obtiene mayor módulo elástico y por el contrario, a 50 % en peso de PET el módulo elástico es menor a todas las mezclas, lo que se puede deber a que el PET está formando dominios aislados en el HDPE y su contribución al módulo efectivo de la mezcla es menor (Herrera et al., 2006).

En la Figura 47 se presenta el comportamiento viscoelástico de las mezclas con matriz de polipropileno. La zona de estudio se ubicó entre los -30 y 50°C aproximadamente, que corresponde a la zona de transición vítrea del material. En estas mezclas el contenido de PET es pequeño y el comportamiento de la mezcla es dominado por la fase continua de PP. Por otro lado conforme aumenta la temperatura el PP muestra un comportamiento elastomérico y la contribución del dominio del PET en el módulo elástico es más notable.

Septiembre de 2012

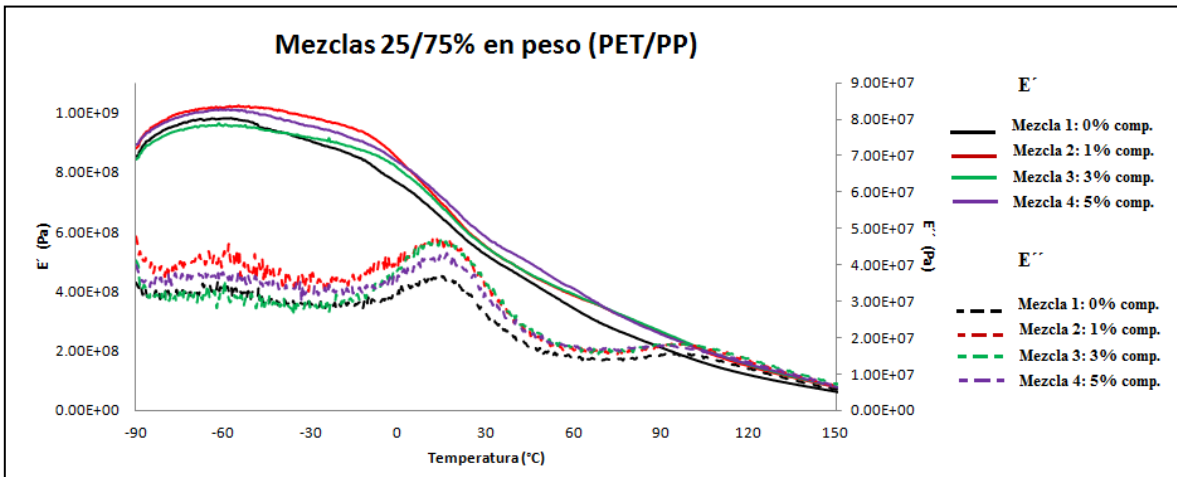


Figura 47. Análisis DMTA en valores de E' y E'' de las mezclas con fase continua de PP (75% en peso).

Las mezclas que tienen compatibilizante presentan mayor módulo elástico. De acuerdo con Hsien-Tang (2005) el incremento en E' indica una mayor interacción entre el PET y PP inducida por el compatibilizante. En esta zona se observa de igual manera un claro aumento en la magnitud del módulo viscoso de las mezclas compatibilizadas con 1 y 3 % en peso de compatibilizante, con respecto a la que no tiene compatibilizante, lo cual puede deberse a un efecto plastificante por acción del compatibilizante. Sin embargo, para la mezcla con 5 % en peso de compatibilizante, el módulo viscoso disminuye, lo que representa un incremento en la rigidez del material.

En la Tabla 10 se presentan los valores de $\tan \delta$, E' y E'' para cada mezcla en una concentración diferente de compatibilizante. Como puede verse, la adición de compatibilizante en las mezclas está generando modificaciones estructurales en la mezcla de polímeros.

Septiembre de 2012

Tabla 10. Resultados del análisis DMTA.

| Mezcla | Pico de transición (°C) | Tan δ | E' (Pa) | E'' (Pa) |
|------------|-------------------------|--------------|----------|----------|
| 1- 25/75/0 | 117 | 0.097 | 1.28E+08 | 1.24E+07 |
| 2- 25/75/1 | 117 | 0.095 | 1.55E+08 | 1.47E+07 |
| 3-25/75/3 | 121 | 0.094 | 1.47E+08 | 1.38E+07 |
| 4- 25/75/5 | 114 | 0.087 | 1.68E+08 | 1.46E+07 |
| 5-50/50/0 | 117 | 0.112 | 1.65E+08 | 1.85E+07 |
| 6-50/50/1 | 117 | 0.108 | 1.97E+08 | 2.13E+07 |
| 7-50/50/3 | 109 | 0.109 | 2.41E+08 | 2.62E+07 |
| 8-50/50/5 | 112 | 0.102 | 1.70E+08 | 1.73E+07 |
| 9-75/25/0 | 110 | 0.133 | 1.65E+08 | 2.20E+07 |
| 10-75/25/1 | 115 | 0.140 | 2.09E+08 | 2.93E+07 |
| 11-75/25/3 | 110 | 0.134 | 2.31E+08 | 3.09E+07 |
| 12-75/25/5 | 114 | 0.126 | 2.04E+08 | 2.57E+07 |

En la Figura 48, se presenta la gráfica Temperatura vs E' y E'' de las mezclas con igual proporción de PET/PP con diferentes concentraciones de compatibilizante.

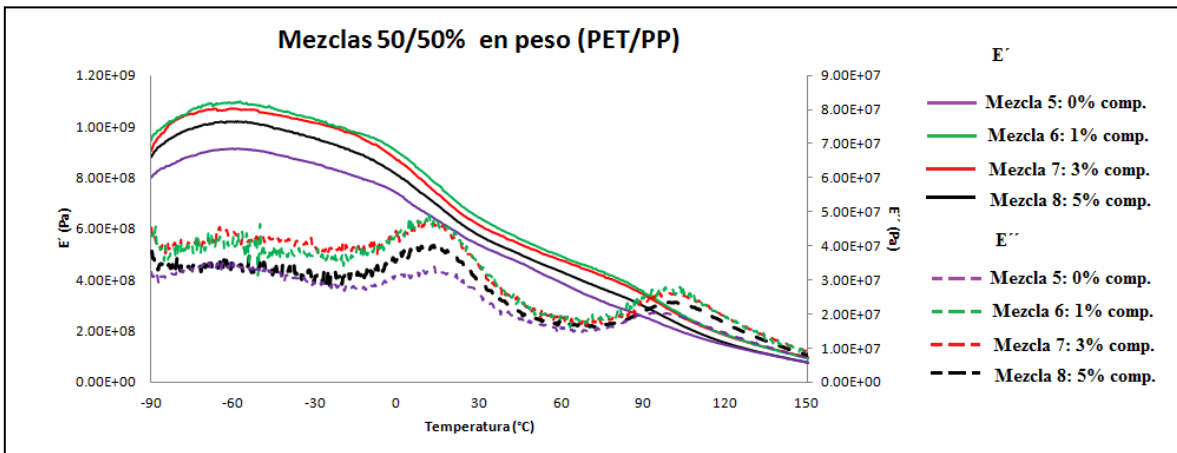


Figura 48. Módulo E' y E'' de las mezclas PET/PP con proporción 50/50.

Como se observa en la imagen anterior, nuevamente se presenta un incremento en E' y E'' con la adición de 1 y 3 % del compatibilizante, sin embargo para la mezcla con 5 % en peso de compatibilizante, los dos módulos E' y E'' disminuyen, debido posiblemente a un exceso de compatibilizante que puede estar afectando la mezcla a estas proporciones como más adelante se explicará.

Septiembre de 2012

En cuanto a las mezclas con fase continua de PET, el efecto del incremento de compatibilizante en la mezcla es más claro, ya que cuando se adiciona 1 % de la IPN, presenta un incremento en E' y en E'' , por lo que al mismo tiempo que hay un reforzamiento, el módulo viscoso también incrementa por efecto del acoplamiento del compatibilizante. Sin embargo, a pesar del aumento en la concentración de compatibilizante a 3 % en peso, el módulo de amortiguamiento permanece constante mientras que el módulo elástico presenta altos valores. El incremento en el módulo elástico (E') implica un aumento en la capacidad del material de recuperarse una vez cese en esfuerzo aplicado sobre él y es consecuencia de una mejor interacción entre los dos polímeros (Herrera et al., 2006). Lo anterior involucra que existe menor tensión interfacial entre las fases de la mezcla debido a una continuidad en la estructura dada por la acción en el compatibilizante.

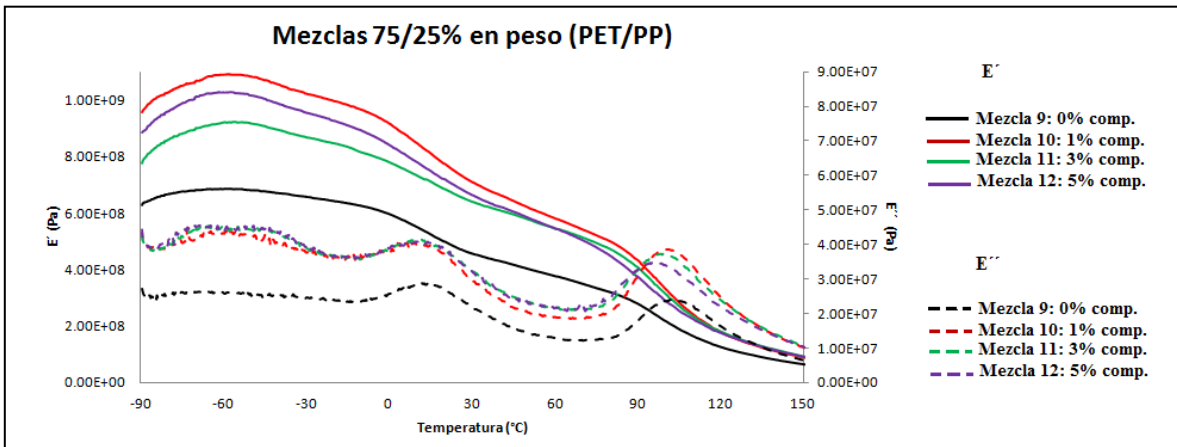


Figure 49. $\tan \delta$ de las mezclas 75/25% en peso. (PET/PP).

Por último, en la mezcla con 5 % se obtiene un buen módulo elástico, sin embargo, a pesar del incremento de la cantidad de compatibilizante no se presenta un aumento en la viscosidad de la mezcla, lo cual se puede concluir que para mezclas de fase continua de PET, el incremento de compatibilizante se asimila adecuadamente por la proporción de 70 % de PAA en el mismo, el cual está interactuando con la gran cantidad de PET, y por otro lado, el TPE presente en 30 % en peso de compatibilizante, interactúa con la fase dispersa de PP. Lo anterior puede representar la proporción adecuada para estas mezclas. Bikiaris (2004) ha reportado de que el aumento en el módulo de almacenamiento está relacionado con el efecto de refuerzo de la mezcla polimérica.

Septiembre de 2012

4.3.4 DSC

Propiedades térmicas analizadas por DSC para los componentes puros y mezclas se resumen en la Tabla 10. La T_m y T_c de PET puro son 238.4 y 188.7 ° C, respectivamente, y 156.1 y 108.5 ° C en el caso de PP. El grado de cristalinidad de los componentes en las mezclas de polímeros se calculó a partir de la relación del ΔH_m observado en el segundo ciclo de calentamiento y la entalpía de fusión de los polímeros 100 % cristalinos (136 J/g para PET y 189J/g para PP).

Tabla 11. Comportamiento térmico de las mezclas.

| Mezclas | PET/PP/ Comp | PP | | | PET | | |
|---------|-----------------|---------------|-----------------------|--------------------|---------------|-----------------------|--------------------|
| | | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) | % cristalinidad | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) | % cristalinidad |
| PP | 0/100/0 | 156 | 88 | 47 | | | |
| PET | 100/0/0 | - | - | - | 238 | 44 | 65 |
| 1 | 25/75/0 | 157 | 78 | 41 | 234 | 6 | 4 |
| 2 | 25/75/1 | 157 | 70 | 37 | 236 | 6 | 4 |
| 3 | 25/75/3 | 158 | 85 | 45 | 235 | 7 | 5 |
| 4 | 25/75/5 | 159 | 84 | 45 | 232 | 7 | 5 |
| 5 | 50/50/0 | 155 | 58 | 31 | 236 | 14 | 10 |
| 6 | 50/50/1 | 158 | 57 | 30 | 238 | 14 | 10 |
| 7 | 50/50/3 | 156 | 60 | 32 | 235 | 14 | 10 |
| 8 | 50/50/5 | 159 | 55 | 29 | 235 | 14 | 10 |
| 9 | 75/25/0 | 157 | 42 | 22 | 238 | 21 | 15 |
| 10 | 75/25/1 | 156 | 36 | 19 | 238 | 22 | 16 |
| 11 | 75/25/3 | 155 | 38 | 20 | 237 | 23 | 17 |
| 12 | 75/25/5 | 156 | 37 | 19 | 235 | 23 | 17 |

La Figura 50 muestra el comportamiento térmico de mezclas con 75 % en peso de PP (Mezclas 1-4). El punto de fusión (T_m) de PP en la mezcla sin compatibilizante es similar a la del PP solo, debido a la falta de interacción de la matriz con la fase dispersa. Sin embargo, el T_m de PET muestra una disminución de 4 °C, lo que podría indicar un grado de interacción con la matriz a estas proporciones.

Septiembre de 2012

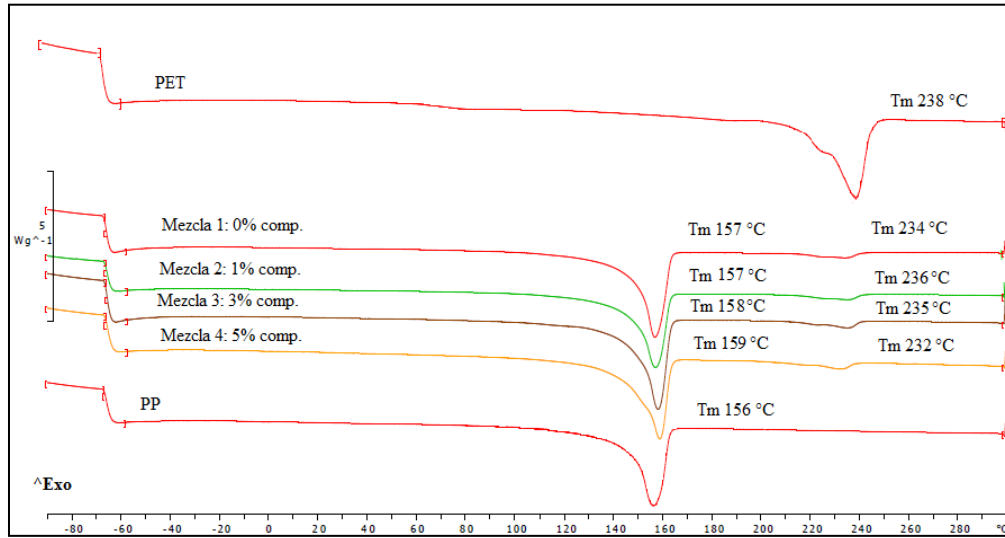


Figura 50. Termogramas DSC de las mezclas 25 % en peso PET y 75 % en peso PP con 0, 1, 3 and 5 % en peso de compatibilizante.

En el caso de las mezclas con fase dispersa de PET como lo muestra la Figura anterior, las mezclas presentan un incremento en la T_m de la matriz de PP con la adición de compatibilizante. Por otro lado, la T_m del PET de las mezclas 2 y 3 se incrementó 1 °C, a excepción de la mezcla 4 con 5 % en peso de compatibilizante, la cual mostró el comportamiento característico de una mezcla compatibilizada, el cual corresponde a una disminución de la T_m de PET mientras que la T_m de PP tiende a aumentar, lo que implica que existe una mejor interacción entre los componentes de la mezcla. Sin embargo, algunos autores que han trabajado con el mismo tipo de mezclas, reportaron que no hay cambios significativos en las temperaturas de fusión de ambos componentes a pesar del incremento de compatibilizante. En términos de cristalinidad del material, la adición de 1 % de compatibilizante disminuye el grado de cristalinidad de la mezcla, sin embargo con la adición de 3 y 5 % se presenta un incremento de χ_c de ambos componentes, por lo que el compatibilizante puede estar actuando como agente de nucleación de cristales de ambos polímeros, mejorando por lo tanto la estructura de la mezcla.

En la Figura 51 se presenta el análisis DSC para las mezclas con igual proporción de PET y PP.

Septiembre de 2012

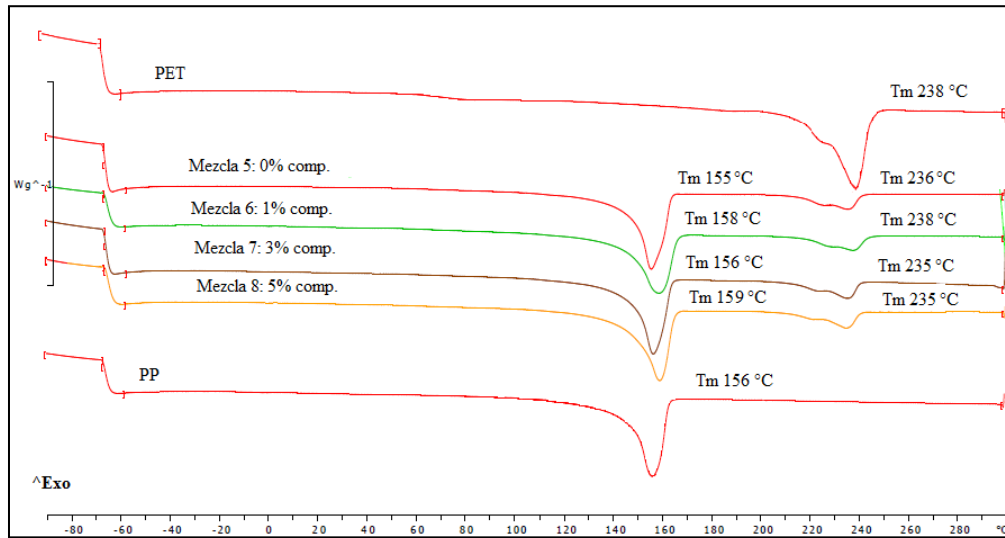


Figura 51. Termogramas DSC de las mezclas 50% en peso PET y 50% en peso PP con 0, 1, 3 y 5% en peso de compatibilizante.

Como se muestra en la Figura anterior, las mezclas con 50 % de PP (mezcla 5-8) presentan un comportamiento similar a las mezclas anteriores. Para este caso, debido a las proporciones de los polímeros, las temperaturas de fusión de ambos componentes tienden acercarse, ya que, se están mejorando las interacciones en la mezcla por la acción del compatibilizante. En el caso de la T_m del PET, ésta disminuye pero su cristalinidad no cambia al aumentar la concentración de compatibilizante. La T_m de PP aumenta ligeramente con la adición de compatibilizante, que puede ser debido a que los enlaces entre el PAA y PET es considerablemente grande, de modo que la suma de las fuerzas es alta y por lo tanto es la fusión sólo es posible a altas temperaturas. Cuando la relación de PET/PP es en la misma proporción, no hay cambios significativos en el grado de cristalinidad de cada componente a pesar del incremento en la concentración de compatibilizante, lo cual puede indicar un buen acoplamiento del mismo en la mezcla.

El termograma de las mezclas con fase continua de PET se presenta en la Figura 52.

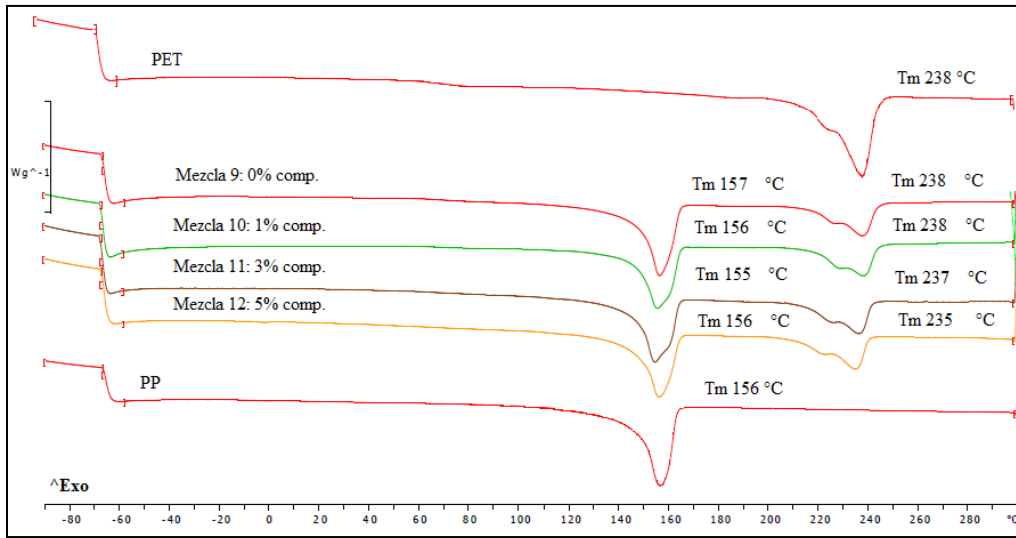


Figure 52. Termograma DSC de las mezclas 75 % en peso de PET y 25 % en peso de PP con 0, 1, 3 y 5 % en peso de compatibilizante.

Cuando las mezclas tienen matriz de PET (Figura 52), el T_m de la fase dispersa es muy similar a la del PP solo, mientras que la temperatura de fusión del PET presenta una disminución conforme se incrementa la cantidad de compatibilizante, este se deba posiblemente que la presencia de PP en la matriz de PET que empieza a fundirse a temperaturas bajas, promueven el movimiento molecular en el fase continua empezando a fundir a temperaturas más bajas, posiblemente debido a la interacción entre las fases para la adición del compatibilizante. El porcentaje de cristalinidad de la fase dispersa no se ve alterada, sin embargo, la matriz presenta un incremento en el grado de cristalinidad promovida por la acción compatibilizante de la IPN.

En general se observa que la T_m de la fase continua cambia mientras que la T_m de la fase dispersa tiende a mantenerse constante. El porcentaje de cristalinidad del componente en mayor proporción se incrementa con la adición de compatibilizante el cual puede estar generando puntos de nucleación debido a la compatibilización. El PET por su parte, experimenta un comportamiento de fusión doble, en el cual como los cristales empiezan a fundir, las cadenas parcialmente fundidas desenlazadas promoverán la recristalización local resultante en cristales secundarios que funde a una temperatura más alta (Awaja et al., 2004).

4.3.5 Microscopía SEM

La morfología de las mezclas fue analizada por SEM. Los efectos del compatibilizante en las mezclas con 75 % de PP pueden observarse comparando las morfologías que se muestran en la Figura 53. En la Tabla 11 se presentan los valores de D_n , D_w y PDI e las mezclas, los cuales fueron obtenidos a partir del cálculo del diámetro de partícula de las imágenes SEM realizadas.

Tabla 12. Parámetros morfológicos de las mezclas PET/PP con y sin compatibilizante.

| Mezclas | D_n (μm) | D_w (μm) | PDI |
|---------|----------------------------|----------------------------|-----|
| 1 | 10 | 13 | 1 |
| 2 | 3 | 4 | 2 |
| 3 | 2 | 4 | 2 |
| 4 | 4 | 6 | 2 |
| 5 | 9 | 24 | 3 |
| 6 | 6 | 24 | 4 |
| 7 | 2 | 4 | 1 |
| 8 | 4 | 6 | 2 |
| 9 | 6 | 7 | 1 |
| 10 | 5 | 5 | 1 |
| 11 | 3 | 5 | 2 |
| 12 | 1 | 3 | 3 |

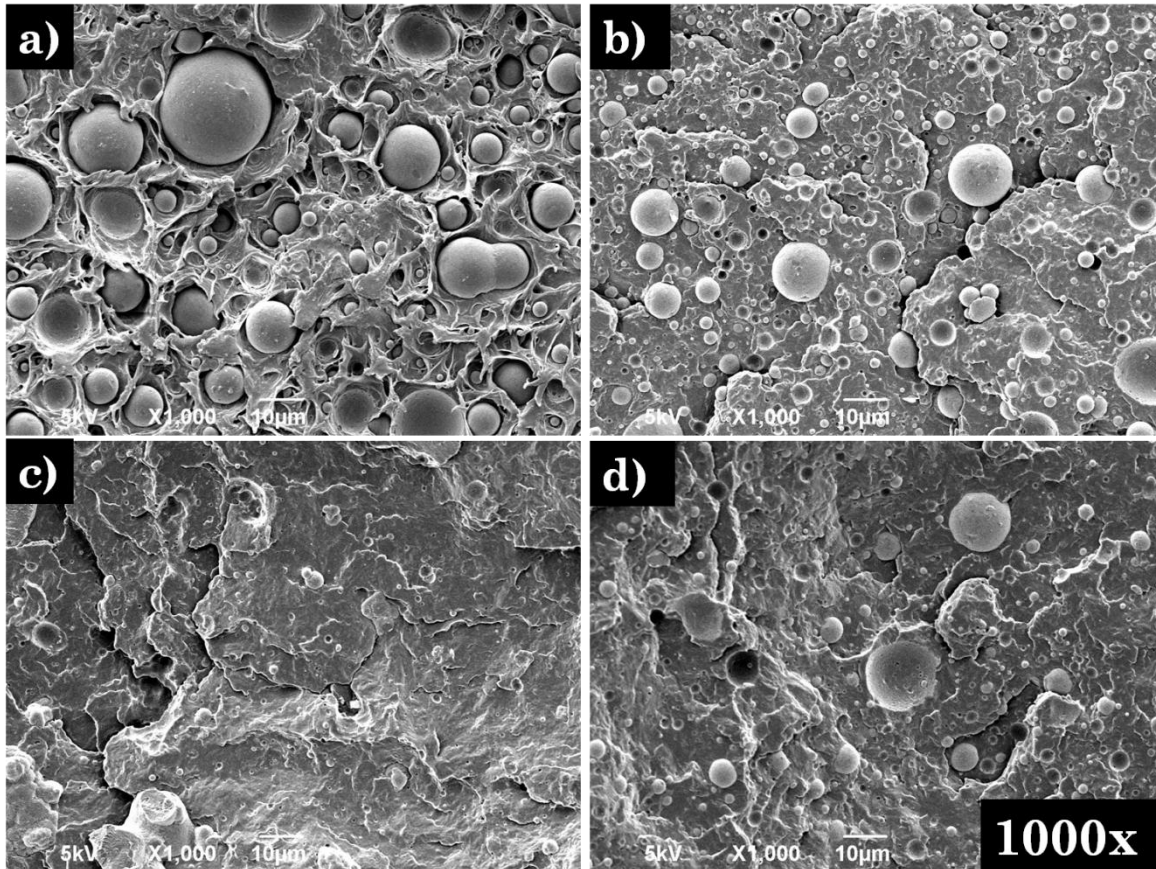


Figura 53. Mezclas 25/75 (PET/PP) a 1000x de magnificación, a) Mezcla 1: sin compatibilizante, b) Mezcla 2: 1% de compatibilizante, c) Mezcla 3: 3% de compatibilizante y d) Mezcla 4: 5% de compatibilizante

La Figura 53 muestra claramente el efecto de compatibilizante en mezclas (25/75 % en peso de PET/PP), donde en la muestra sin compatibilizante (imagen a)) presenta una notable separación entre la matriz de PP y la fase dispersa de PET, las partículas de PET son grandes con tamaños promedio de partícula de 10 μm y sin interacción visible con la matriz de PP debido a su incompatibilidad. Sin embargo, con 1 y 3 % de compatibilizante (imagen b) y c), respectivamente) se observa un aumento en la interacción de los componentes de la mezcla, el cual se refleja en una disminución invisible tamaño medio de partícula (3 μm y 2 μm), el aumento de la adherencia de las partículas de PET matriz y una superficie más homogénea. La concentración de equilibrio (en este caso con 1 y 3 % de IPN), corresponde aproximadamente a la cantidad de copolímero necesario para saturar

la interfaz, y en estas condiciones, la reducción de tamaño de partícula es principalmente debido a la supresión de coalescencia (Pracella et al., 2002), ya que, por otro lado en la imagen d) la adición de 5% de compatibilizante promueve la generación de partículas dispersas más grandes (4 μ m). Esta es una clara evidencia de que el compatibilizante está promoviendo la reducción de la tensión interfacial y la mejor adhesión entre los componentes de la mezcla. Las micrografías de las mezclas compatibilizadas muestran una mejora en la adherencia entre las dos fases, incluso con bajo contenido de IPN, y las dimensiones de las partículas son más pequeñas. Este comportamiento se puede observar también en la siguiente imagen (Figura 54) para mezcla con una proporción de 50/50 % en peso.

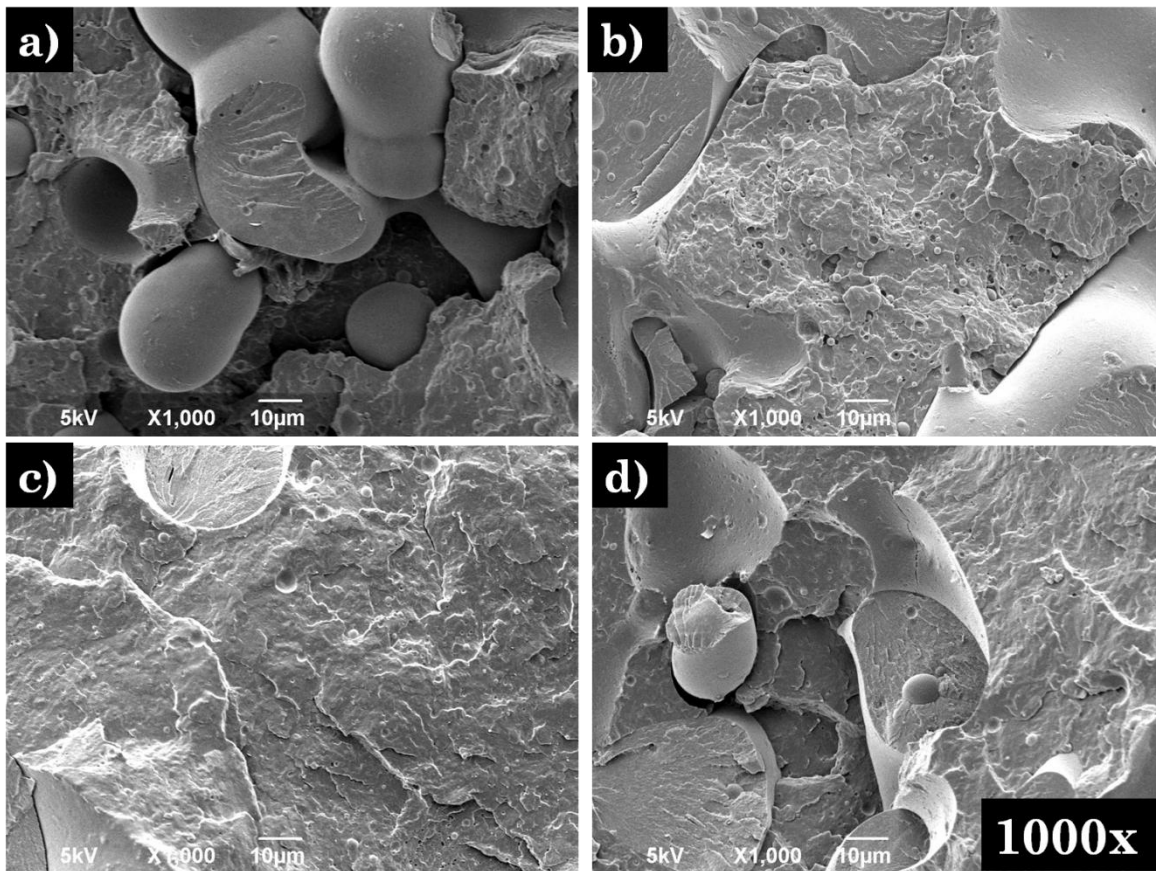


Figura 54. Mezclas 50/50 % en peso (PET/PP) a 1000x de magnificación, a) Mezcla 5 sin compatibilizante, b) Mezcla 6 con 1 % de compatibilizante, c) Mezcla 7 con 3 % de compatibilizante y d) Mezcla 8 con 5 % de compatibilizante.

Para mezclas con 50 % de PET, la imagen 54-a) corresponde a la mezcla sin compatibilizante que muestra las partículas grandes con tamaño promedio de partículas de 9 μm y los límites de gran tamaño que no están unidos con la otra fase. La mezcla con 3 % (imagen 54-c) del compatibilizante tienen mejor adherencia interfacial y morfología con partículas finas con tamaño promedio de 2 μm en contraste con la mezcla sin compatibilizante (Figura 54-b y 54-d), y con las mezclas con 1 a 5 % del IPN (4 y 6 μm respectivamente). De acuerdo con Loyens (2002), cuando se incrementa la proporción del compatibilizante en la mezcla, es posible que parte del compatibilizante se esté combinando con el PP y se esté difundiendo en la fase de PET en forma de micelas resultando en partículas más grandes.

Por último en la figura 55 se presenta el análisis SEM de las mezclas con fase continua de PET.

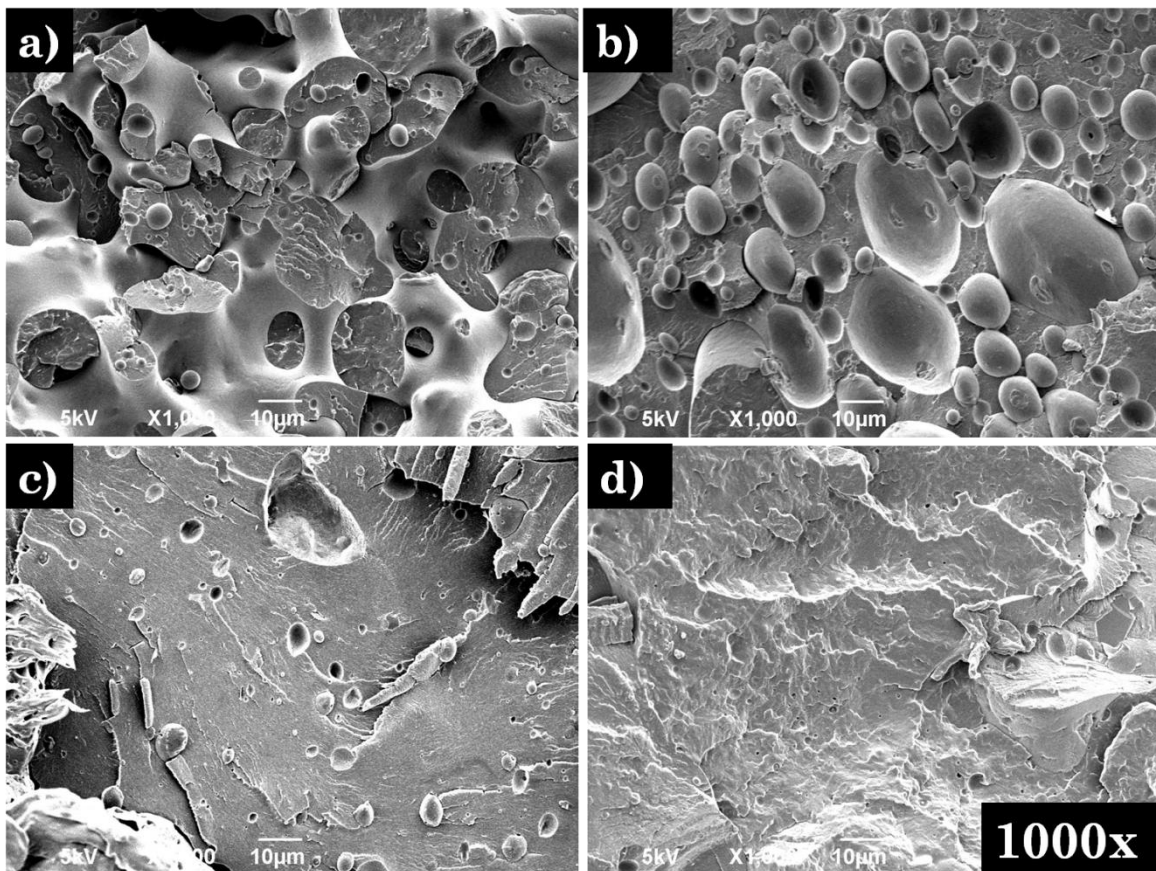


Figura 55. Mezclas 75/25 % en peso (PET/PP) a 1000x de magnificación: a) Mezcla 9 sin compatibilizante, b) Mezcla 10 con 1 % of compatibilizante, c) Mezcla 11 con 3 % of compatibilizante y d) Mezcla 12 con 5 % de compatibilizante.

Septiembre de 2012

La mezcla no compatibilizada 75/25 (PET / PP) (Fig. 55-a) muestra los cráteres dejados en la matriz de PET por el PP, que es común de una unión interfacial pobre. Sin embargo, el tamaño promedio de partícula obtenido fue de 6 μm , lo cual, muestra que a estas proporciones se logra una buena interacción de los componentes de la mezclas a pesar de su incompatibilidad. Es evidente la reducción en el tamaño del dominio, el cual es más pequeño en las muestras compatibilizadas, principalmente la de 5 % de contenido de compatibilizante en la mezcla (Figura 55-d), que muestra un cambio drástico en la morfología obteniendo una morfología homogénea con D_n de 1 μm en comparación con las mezclas con 1 y 3% correspondientes a las imágenes 55-b) y c) respectivamente con diámetros promedio de partícula de 5 y 3 μm . Esto es resultado de la interacción y la adherencia entre el PET y PAA en el compatibilizante debido a las interacciones intermoleculares dipolo-dipolo entre el oxígeno presente en los grupos carbonilo del ácido acrílico y el hidrógeno en el grupo hidroxilo de PET, así como la presencia de reacciones de transesterificación o alcoholisis (Oromiehe et *al.*, 1999).

Capítulo 5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

El objetivo del proyecto fue la síntesis de un nuevo compatibilizante con base en redes interpenetradas poliméricas (IPN), el cual permitió contar con una buena cantidad de grupos funcionales, debido a que se especifica la proporción de cada componente en el material en el momento de la síntesis. En el caso de las mezclas poliméricas entre poliésteres y poliolefinas, éstas dan lugar a nuevos materiales con características específicas dependiendo de las proporciones y propiedades de los componentes.

En general, la adición de poliolefinas a una matriz de PET incrementa su resistencia al impacto, a la tensión y su procesabilidad para el caso de materiales provenientes del reciclaje. Por otro lado, la adición de PET en la fase continua de poliolefina aumenta su módulo de Young. Sin embargo la incompatibilidad entre este tipo de mezclas limita su uso, ya que presenta pobres propiedades mecánicas y térmicas.

Etapas 1 Mezclas PET/PEBD

Los espectros infrarrojos de las mezclas de PET/PEBD mostraron que a concentraciones de 70 % en peso de PAA en el compatibilizante (ya sea con matriz de PET o PEBD) no se presentan cambios en las bandas principales, por lo que sigue la presencia de interacciones dipolo-dipolo. Por otro lado, cuando se utiliza la IPN con 90 % de contenido de PET, se observa un desplazamiento en los enlaces C-O efecto de la existencia de reacciones de transesterificación y/o alcoholisis.

En las pruebas mecánicas, para las mezclas con matriz de PET se obtuvo el mayor incremento en la elongación al rompimiento y esfuerzo al rompimiento con la adición del compatibilizante con 90 % en peso de PAA, en comparación a las mezclas con el otro compatibilizante (70 % en peso PAA), las mezclas con el compatibilizante comercial, y el PET solo. El módulo de Young se incrementó 6 veces con la adición de 1 % compatibilizante con 70 % en peso de PAA. El módulo de flexión aumentó con ambos tipos de IPN. Y en resistencia al impacto con 5% de

Septiembre de 2012

ambos tipos de compatibilizante se logró un aumento en esta propiedad, sin embargo, no incrementa de manera notoria la tenacidad de la mezcla.

En las mezclas con fase continua de PEBD, se obtuvo un incremento de 3 veces la elongación al rompimiento con el compatibilizantes 90/10, sin embargo fue inferior a la respuesta con el compatibilizante comercial. En el esfuerzo al rompimiento, el compatibilizante 70/30 mostró mejores rendimientos. Y en el módulo de Young ambos tipos de IPN mostraron los mayores rendimientos en comparación a las mezclas con el compatibilizante comercial y a la mezcla no compatibilizada. En el modulo de flexión se obtuvo un incremento marginal, mínimamente inferior al compatibilizante comercial. Y en la resistencia al impacto, se obtuvo el mayor incremento con 5 % de la IPN 90/10.

En las propiedades térmicas, las mezclas con matriz de PET presentó incremento de la resistencia térmica con 1 % de compatibilizante 70/30. En las mezclas con mayoría PEBD la adición de 1 % de IPN 90/10 logro incrementar la resistencia térmica de la mezcla, sin embargo, el incremento de concentración de compatibilizante reduce esta propiedad, excepto en las mezclas con fase continua de PET donde el incremento de 1 a 5 % de compatibilizante 90/10 mejora su resistencia térmica. De acuerdo a los resultados obtenidos en el DSC, las temperaturas de fusión de ambos polímeros no varían significativamente debido a la incompatibilidad de los mismos en la mezcla, lo cual se ha observado en diversas investigaciones. El cambio en el ΔH_m y en χ_c , confirman la interacción entre los componentes de la mezcla por acción del compatibilizante. Para mezclas con 1 % en peso de compatibilizante las interacciones promueven la cristalinidad de ambos polímeros, lo cual siguiere un efecto nucleante por parte de la IPN, sin embargo, la adición de mayor cantidad de compatibilizante genera el efecto contrario.

Análisis de las muestras por SEM permitió observar la contribución del compatibilizante en la morfología de las mezclas, en donde la adición de pequeñas cantidades de la IPN en las mezclas de PET/poliolefinas modificó notablemente la morfología. Las mezclas compatibilizadas mostraron una morfología con mayor distribución de partículas de menor tamaño, mientras las no compatibilizadas mostraron mayor coalescencia y tensión interfacial.

Septiembre de 2012

Etapa 2 Mezclas PET/PP

El análisis de IR mostró nuevamente la presencia de las interacciones de tipo transesterificación y/o alcoholisis entre los componentes de las mezclas con la adición del compatibilizante principalmente en mezclas con fase continua de PET como se observó en las mezclas de PET/PEBD.

De acuerdo a las pruebas mecánicas, se observó contenido de PET tiene una influencia positiva sobre el módulo de Young de los materiales compuestos, el cual actúa como reforzador en la mayor parte de las muestras.

El análisis DMTA mostró que las mezclas compatibilizadas presentan mejor capacidad amortiguamiento y por lo tanto un incremento en el módulo elástico cuando tienen 1 a 3 % en peso de compatibilizante, lo cual indica una mayor interacción entre el PET y PP inducida por el compatibilizante

En el DSC, el cambio de T_m de los componentes de las mezclas compatibilizadas, están relacionadas con los tamaños de dominio, por lo que también indica la mejora de la interacción interfacial. A partir del análisis DSC, el T_m de PP y PET se incrementan y reducen respectivamente, lo que confirma una mejor interacción entre ambos polímeros.

A partir del análisis SEM se observó una disminución en el tamaño de las partículas de la fase dispersa en mezclas compatibilizadas dando lugar a una morfología más homogénea, como consecuencia de una mejor adhesión interfacial entre los componentes (PP y PET). Especialmente con 1 y 3 % en peso de compatibilizante en mezclas con 25 y 50 % de PET. Para mezclas con matriz de PET el incremento de compatibilizante en la mezcla, mejora la interacción entre los componentes, observándose en la reducción de los tamaños de partícula principalmente a 5 % en peso de IPN.

En general, la adición del compatibilizante de IPN demostró que mejora las propiedades de las mezclas de polímeros dependiendo de la aplicación final del material, ya que, se pueden manipular sus características dependiendo de la composición de los componentes, para este caso particular de mezclas PET con poliolefinas (PEBD y PP).

Septiembre de 2012

5.2 Perspectivas

Una vez que se ha comprobado la eficiencia del compatibilizante para mezclas de PET con dos diferentes tipos de poliolefinas, se propone la realización de mezclas ternarias entre los mismos, así como la investigación de su efectividad en otro tipo de mezclas como puede ser PP/Nylon.

Evaluar la viscosidad relativa de las mezclas poliméricas, la cual puede ser utilizada como un parámetro de miscibilidad, ya que la relación lineal con la composición, se identifica como un sistema compatible y se obtiene el grado de interacción entre los componentes de la mezcla.

Cálculo experimental de parámetro de interacción de Flory-Huggins para sistemas polímero-polímero, así como el cálculo del peso molecular de los componentes de la mezclas y del compatibilizante, con ello obtener una visión más específica de las propiedades y comportamiento de los mismos.

El desarrollo de diagramas de fase y asociarlas con las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas.

Realizar prueba de intemperismo acelerado con el objetivo de medir la durabilidad del material con respecto del tiempo a condiciones de humedad y radiación.

Septiembre de 2012

Capítulo 6 BIBLIOGRAFÍA

- Aglietto M., Coltelli M. B., Savi S., Lochiatio F., Ciardelli F., Giani M., (2004). Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Via Risorgimento 35, Pisa 56126, Italy. *J Mater Cycles Waste Manag* (2004) 6:13–19.
- Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. (2009) Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Centre for CO₂ Technology, Department of Chemical Engineering, School of Process Engineering, University College London (UCL), Torrington Place, London WC1E 7JE, UK. *Waste Management* 29 (2009) 2625–2643.
- Association of Plastics Manufacturers (PlasticsEurope) the Compelling Facts about Plastics. (2009). An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008. http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100225141556-Brochure_UK_FactsFigures_2009_22sept_6_Final-20090930-001-EN-v1.pdf . 26 de agosto de 2011.
- AUGent Techtransfer. (2012). Easy preparation of specialty polymers containing poly(acrylic acid). <http://www.pcr.ugent.be/Technology/Technology%20Card.pdf>. 17 de Julio del 2012.
- Awaja F., Daver F., Kosior E., F. Cser. (2004). The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET. School of Aerospace, Mechanical and Manufacturing Engineering, RMIT University, PO Box 71, Bundoora, Victoria 3083, Australia. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 78 865–884
- Ballauri B., Trabuio M., and La Mantia F. P. (1996). Compatibilization of recycled poly(ethylene terephthalate)/polypropylene blends using a functionalized rubber. La Mantia FP, editor. *Recycling of PVC and mixed plastics*. Toronto: Chem Tec, p. 77.
- Beltran, M., Marcilla, A. (2004). Tecnología de polímeros. Departamento de ingeniería química. Universidad de Alicante. <http://iq.ua.es/materiales.html> . 10 de enero del 2011.
- Bikiaris D., Prinos J., Botev M., Betchev C., Panayiotou. C. (2004) Blends of Polymers with Similar Glass Transition Temperatures: A DMTA and DSC Study. Laboratory of Organic Chemical Technology Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Greece. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 726–735
- Brindis E. A. (2002). Propiedades básicas de los polímeros. Facultad de ingenierías Química y Mecánica. Universidad de Matanzas, Cuba. <http://www.bibliociencias.cu/gsd/collect/libros/index/assoc/HASHdff3.dir/doc.pdf>. 13 de enero del 2011.

Septiembre de 2012

- Brydson, J.A. (1988). Rubbery Materials and their compounds. Formely Head, Department of Physical Sciences and Technology, Polytechnic of North London, UK. 13,426.
- Cesteros Iturbe L. C. (2004). Aplicaciones de la FTIR al estudio de la interacciones polímero-polímero. Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Leioa. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Vizcaya. España. Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 5(3).
- Coleman M. M. Graf J.F. Painter P. C. Specific Interactions and the miscibility of polymer blends. Technomic Publishing CO., INC. Page: 1-5.
- Cortinas, C. (2010). Reciclaje de plásticos, en el contexto del desarrollo sustentable y humano.
[http://www.semarnat.gob.mx/eventos/anteriores/experienciasresiduos/Documents/Reciclaje dePl%C3%A1sticos.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/eventos/anteriores/experienciasresiduos/Documents/Reciclaje%20de%20pl%C3%A1sticos.pdf) 15 de enero del 2012.
- Donald R., Pradeep A., Phulé P. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. Thomson cuarta edición. 669.
- Egerton Ray F. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy. Department of Physics, University of Alberta. Springer Science+Business Media, Inc. Page: 125-137
- EuPR (European Plastics Recyclers). 2010. How to increase the mechanical recycling of post-consumer plastics. Strategy Paper of the European Plastics Recyclers Association. February 2010.
[http://www.plastkemiforetagen.se/Material/How%20to%20increase%20the%20mechanical %20recycling%20of%20post-consumer%20plastics.pdf](http://www.plastkemiforetagen.se/Material/How%20to%20increase%20the%20mechanical%20recycling%20of%20post-consumer%20plastics.pdf) 16 de febrero del 2012.
- Fung K. L., Li R. (2006). Effect of blending sequence on the mechanical properties of ternary blends prepared from recycled poly (ethylene terephthalate). Department of Physics and Materials Science, City. University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong.
- Fried J. R. (1995). Polymer Science and Technology. University of Cincinnati. Prentice Hall PTR. Page 4.
- García, D., Ballart, R., Parres F., López J. (2007). Characterization of blends of poly (vinyl chloride) waste for building applications. Mechanical and Materials Engineering Department, Polytechnic. University of Valencia. Alcoy, Spain Springer Science Business Media. 42:10143–10151.
- Gestión Integral de Residuos Sólidos (GIRE SOL). (2011).
http://www.giresol.org/libro_electronico/ 17 de abril del 2011.

Septiembre de 2012

- Hsien-Tang C., Yao-Kuei H. (2005). Impact-Modified Poly (ethylene terephthalate)/Polyethylene-Octene Elastomer Blends. Graduate School of Polymer Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, Province of China. *Journal of Polymer Research* 12: 355–359.
- Hules y plásticos de México, 2004. Características de la industria mexicana de los plásticos. *Revista Tecnológica*. http://hulesyplasticosdemexico.es.tl/LA-INDUSTRIA-DEL-PL%C1STICO-EN-M%C9XICO.htm#_ftn10 1 de febrero del 2010.
- Indose A., Seno J., Kyung H. Ahn, Sabu T. (2010). Rheology and Morphology of Polytrimethylene Terephthalate/Ethylene Propylene Diene Monomer Blends in the Presence and Absence of a Reactive Compatibilizer. School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Priyadarshini Hills, Kottayam, Kerala, India. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE* 2010.
- Kasama J. and Sukunya C. (2006). Compatibilization of recycled high density polyethylene (HDPE)/polyethylene terephthalate (PET) blends. School of Polymer Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand. *Sci. Technol.* 14(1):1-8.
- Li H., Liu B., Zhang X., Gao C., Shen J. and Zou G. (1999). Single-Molecule Force Spectroscopy on Poly(acrylic acid) by AFM. Key Lab for Supramolecular Structure and Spectroscopy and Department of Chemistry and National Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, People's Republic of China. *Langmuir* 1999, 15, 2120-2124.
- Loyens W., Groeninckx G. (2002) Phase Morphology Development in Reactively Compatibilised Polyethylene Terephthalate/Elastomer Blends. Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven), Department of Chemistry, Laboratory of Macromolecular Structural Chemistry (MSC), Celestijnenlaan 200F, 3001 Heverlee, Belgium. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, No. 10/11.
- Luengo Rico, G. (1993). Mezclas de polímeros, estudio de su compatibilidad. Tesis doctoral Facultad de Ciencias Químicas. Departamento Química Física 1 Madrid, España.
- Mascareñas S. K. (2008). Estudio del efecto compatibilizante del copolímero SAN en mezclas PVC/ABS. Instituto Politécnico Nacional. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. Unidad Altamira.
- Mbarek S., Carrot C., Chalamet Y., Jaziri M., Elleuch B. (2008). Fractionated Crystallization of High-Density Polyethylene as an Evidence of Dispersed Phase Morphology in PET/HDPE Blends. Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Jean Monnet, Faculté des Sciences et Techniques, France. *Int J Mater Form* (2008) Suppl 1:635–638

Septiembre de 2012

- Merijs R., Jablonskis I., Zicans J., Kalnins M. and Bledzki A. K. (2004). Deformational properties of irradiated composite materials based on PET and PE. *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 40, No. 3, 2004.
- Noriega M. *Tecnologías y desarrollos para procesamiento del PET*. (2012). *Tecnología de Plástico*. Edición 4. Vol. 24, Mayo 2009. Pag. 10-13. <http://www.plastico.com/magazine/TPMAY09.pdf> 1 de Febrero del 2012.
- Moctezuma E. M. (2008). *La Teoría de Flory–Huggins en la Ingeniería de Soluciones y Mezclas de Polímeros*. *ContactoS* 68, 54–62.
- Oromiehie A., Meldrum I. G. (1999). Characterization of polyethylene Terephthalate and Functionalized Polypropylene Blends by Different Methods Iran Polymer Institute, P.O .Box 149651115, Tehran, I .R. Iran. Department of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, Middlesex UBB 3PH, UK. *Iranian Polymer Journal / Volume 8 Number 3*.
- Pawlak A., Morawiec J., Pazzagli F., Pracella M., Galeski A. (2002). *Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) and High-Density Polyethylene by Compatibilized Blending*. Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, 90-363 Lodz, Poland. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 1473–1485.
- Papadopoulou C.P., Kalfoglou N.K. (2000). Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. Department of Chemistry, University of Patra, 26500 Patra, Greece. *Polymer* 41. 2543–2555.
- Pracella M., Pazzagli F., Galeski A. (2002). Reactive compatibilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/polyethylene blends. Centro Studi sui Materiali Macromolecolari Polifasici e Biocompatibili, CNR, Via Diotalvi. Pisa, Italy. *Polymer Bulletin* 48, 67-74.
- Pracella M., Rolla L., Chionna D., Galeski A. (2002) *Compatibilization and Properties of Poly (ethylene terephthalate)/Polyethylene Blends Based on Recycled Materials*. Centro Studi sui Materiali Macromolecolari Polifasici e Biocompatibili, CNR, Via Diotalvi 2, Pisa 56126, Italy. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, No. 10/11.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). 2012. Agenda 21, Capítulo 21. <http://www.pnuma.org/deramb/Chapter21Agenda21.php> 2 de febrero del 2012.
- Sarrabi S., Colin X., Tcharkhtchi A. (2008). Isothermal Oxidation Kinetics of Unstabilized Polypropylene in the Molten State. LIM (UMR-CNRS 8006), Arts et Métiers Paristech, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 2030–2040.

Septiembre de 2012

- Schexnaydre R. J., Mitchell B. S. 2008. Solid-State Blending of Poly(ethylene terephthalate) With Polystyrene: Extent of Compatibilization and its Dependence on Blend Composition. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Tulane Institute for Macromolecular Engineering and Science, Tulane University, New Orleans, Louisiana POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE—2008.
- Sperling L. H. (1981). Interpenetrating Polymer Networks in EPST 1st ed. Vol. 1 pp 288-306. Lehigh University. Lehigh University.
- Sperling L.H. (1992). Introduction to physical polymer science. 2nd Edition. Pp Lehigh University. Bethlehem, Pennsylvania.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). 2011. Compendio de Estadísticas Ambientales 2010 www.semarnat.gob.mx 17 de abril del 2011. http://aplicaciones.semarnat.gob.mx/estadisticas/compendio2010/01_ambiental/residuosSoslidosU_01.html 21 de mayo del 2011.
- Torres N., Robin J. J., Boutevin B. (2001). Study of Compatibilization of HDPE–PET Blends by Adding Grafted or Statistical Copolymers. CERE MAP, route des Salins, B.P. 118, 34140 Meze, France. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 81, 2377–2386.
- Valdez Reyes H. M. (2009). Sistemas de Manufactura: Plásticos y Polímeros. Instituto Tecnológico de Tijuana, Baja California. <http://www.slideshare.net/herovalrey/plasticos-y-polimeros>. 12 de enero del 2011.
- Work W. J. Horie K. Hess M. And Stepto R. F. T. 2004. “Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials”. Burnett Road, Huntingdon Valley, PA 19006, USA. IUPAC Recommendations 2004. Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 11, pp. 1985–2007, 2004. <http://www.iupac.org/publications/pac/2004/pdf/7611x1985.pdf> 16 de febrero del 2012.
- Xanthos M., Patel A., Dey S., Dagli S. S. and Jacob C. (1994). Compatibilization of Refined Commingled Post-Consumer Plastics. Polymer Processing Institute at Stevens Institute of Technology, Castle Point, Hoboken, New Jersey, 07030. Advances in Polymer Technology, Vol. 13, No. 3,231-239.
- Zhou R.-J. Burkhart T. (2011). Polypropylene/SiO₂ nanocomposites filled with different nanosilicas: thermal and mechanical properties, morphology and interphase characterization Department of Materials Science, Institute for Composite Materials, Technical University of Kaiserslautern. J Mater Sci (2011) 46:1228–1238.