

## CAPITULO I. MARCO TEÓRICO

### 1.1 GENERALIDADES

#### 1.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Algunos polímeros recientes son resultados no esperados en el trabajo experimental de los químicos, algunos se encuentran en la naturaleza y han sido utilizados por el hombre por varios miles de años e incluso algunos forman parte de nuestros cuerpos. Todas estas sustancias que se les llaman polímeros o macromoléculas, son moléculas gigantes con intervalos de masas molares de varios miles a varios millones.

Debido a la diversidad de funciones y estructuras encontradas en el campo de las macromoléculas, resulta útil presentar un esquema que agrupe a los materiales bajo encabezados convenientes, y una forma de hacer éstos se muestra en el esquema propuesto en la figura 1.1.

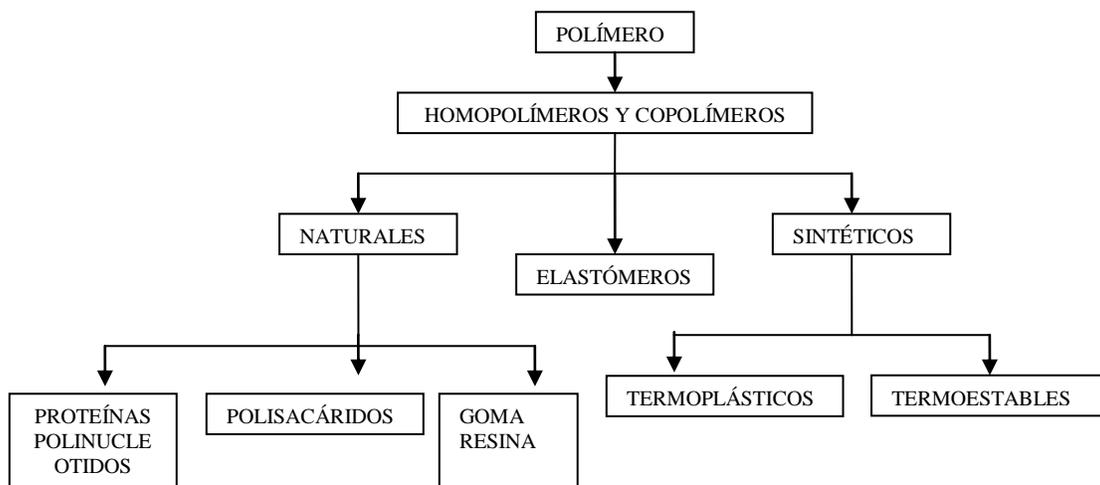


Figura 1.1.- Clasificación general de los polímeros

## CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

Los polímeros naturales usualmente tienen más estructuras complejas que los polímeros sintéticos; sin embargo, casi siempre tratamos más con los del segundo grupo cotidianamente.

En seguida se describen brevemente cada tipo de polímero presentado en la figura 1.1.

Los materiales como el polietileno, el polivinil cloruro (PVC), el polipropileno, y otros que contienen una sola unidad estructural, se llaman homopolímeros. Los homopolímeros, a demás, contienen cantidades menores de irregularidades en los extremos de la cadena o en ramificaciones.

Por otro lado los copolímeros contienen varias unidades estructurales, como es el caso de algunos muy importantes en los que participa el estireno; estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final.

Los polímeros naturales son aquellos que provienen directamente del reino vegetal o animal, por ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, ácidos nucleicos, etc.

Los polímeros artificiales son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos, de ciertos polímeros naturales. Ejemplo: nitrocelulosa, etonita, etc.

Los polímeros sintéticos son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materia prima de bajo peso molecular. Ejemplo: nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, polimetano, etc.

Muchos elementos, como el sílice, forman polímeros llamados polímeros inorgánicos que según su estructura o propiedades se pueden dividir de la siguiente forma:

Plásticos; Normalmente se incluye dentro del término genérico de "plástico" los termoplásticos, que son polímeros que no presentan entrecruzamientos lineales o

ramificados, y los termoestables que son polímeros que no presentan un alto grado de entrecruzamiento y los elastómeros, los cuales son polímeros con un bajo grado de entrecruzamiento. ( <http://www.monografias.com/trabajos44/polimeros.shtml>, Enero, 2008).

### **1.1.2 MÉTODOS PARA SINTETIZAR COPOLÍMEROS INJERTADOS**

Existen tres métodos generales para llevar a cabo la preparación de copolímeros injertados que son: (a) transferencia de cadenas (donde un monómero se polimeriza en presencia del polímero a ser injertado), (b) activación de una molécula polimérica; y (c) introducción de grupos funcionales reactivos dentro del polímero.

#### **1.1.2.1 TRANSFERENCIA DE CADENAS**

Tres componentes son necesarios para llevar a cabo la inserción por transferencia de cadenas: el polímero, el monómero y un iniciador. La función del iniciador es la de polimerizar al monómero para formar un radical libre o ión polimérico (algunas veces al radical libre se le llama macroradical). El crecimiento de la cadena del monómero que se está polimerizando termina por la transferencia al polímero principal (sobre el cual va a ser injertado), dejando un radical o ión libre sobre dicho polímero. Entonces, la copolimerización “injerto” tiene lugar a partir del radical polimérico o ión.

Alternativamente, el mismo iniciador radical o ión puede atacar directamente al polímero original para formar un radical libre o ión sobre la cadena principal, el cual inicia la polimerización del monómero.

### 1.1.2.2 TRANSFERENCIA DE CADENAS POR RADICALES LIBRES

A esto tipo de técnica en algunos textos se le conoce también como inserción “de parte de”; y consiste en la creación de sitios activos en forma de radicales libres sobre la cadena del polímero, capaces de iniciar al crecimiento de otras cadenas laterales de un segundo monómero. La formación del radical libre se puede llevar a cabo de dos formas:

1. Sustrayendo hidrógenos lábiles de la cadena polimérica dejando un radical libre por cada hidrógeno sustraído.
2. Eliminando otro tipo de elementos diferentes al hidrogeno por ejemplo, los halógenos, o sobre elementos como el oxígeno. La iniciación se puede llevar a cabo utilizando peróxidos, técnicas de irradiación o métodos térmicos.

De esta forma, se puede mencionar algunos ejemplos de injertos que han sido sintetizados por las dos formas de iniciación de radicales libres; como la síntesis de copolímeros injerto de poliolefinas con monómeros acrílicos; por ejemplo la síntesis del poli (ácido acrílico-g-propileno) o el poli(metilmacrilato-g-polietileno), llevadas a cabo por Hsiue G. y Huang W. K., 1990. Mediante la técnica de preirradiación de la cadena poliolefínica con CO; o los injertos de anhídrido maléico-g-polietileno de baja densidad y poli(anhídrido malico-g-etileno), que fueron sintetizados por Gabara W. Y Porejko S., 1967 mediante el uso de un medio homogéneo (copolimerización en disolución) y con la presencia de radicales iniciadores de peróxidos como el peróxido de benzoílo y el azobisisobutinitrilo (AIBN).

Por otra parte, también se pueden mencionar trabajos de síntesis por la segunda forma de iniciación de radicales libres que principalmente se han llevado a cabo sobre el PVC utilizando diferentes técnicas. Por ejemplo, Ravve y Khamis, 1962 sintetizaron el injerto de monóxido de butadieno sobre PVC utilizando peróxido de benzoílo como iniciador en suspensión acuosa, para obtener un PVC de alto impacto.

También se han preparado injertos tipos interpolímeros mediante calentamiento del PVC mezclado con polietileno, polipropileno y polivinil acetato en un mezclador intensivo tipo “Bambury” con peróxido de benzoílo o azobisisobutinitrilo como iniciadores. Tales interpolímeros han sido utilizados en la fabricación de botellas por inyección y soplado (Ravve y Khamis, 1962).

La efectividad de la injertación por la técnica de radicales libres es función de la reactividad y la polaridad, tanto del sitio radical como del monómero utilizado. En este sentido, la longitud de cada injerto dependerá del grado de iniciación y la concentración del monómero, pero el mecanismo por el cual la terminación del crecimiento del radical que se lleva a cabo determinará la cantidad de ramificaciones y entrecruzamientos en el sistema, dicha terminación se puede llevar a cabo de dos formas: por combinación o por desprotonación. Si la terminación es exclusivamente por combinación, entonces el entrecruzamiento será alto.

### **1.1.2.3 TRANSFERENCIA CATIONICA DE CADENAS**

La mayor parte de las técnicas para producir copolímeros “injerto” por técnicas cationicas involucran el uso de haluros del tipo Friedel-Crafts tales como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  y  $\text{SnCl}_4$ . Estos ácidos de Lewis originan la formación de un carbocación en la cadena del polímero principal, el cual a su vez propicia la reacción de injerto del monómero y crecimiento de cadena del mismo.

### **1.1.2.4 INTRODUCCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN EL POLÍMERO**

Esté método origina la formación de sitios activos con grupos funcionales en posiciones al azar a lo largo de la cadena polimérica para formar un iniciador multifuncional de reacciones de injerto. Algunos autores la llaman a este método injerto “onto” (por encima de). Estos sitios funcionales activos pueden ser atacados por una segunda cadena en crecimiento, formando enlaces covalentes.

Este método es considerado por algunos autores como una variante de la polimerización aniónica.

### **1.1.3 SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE COPOLÍMEROS INJERTADOS**

#### **1.1.3.1 SEPARACIÓN**

En todos los métodos descritos antes, el contaminante principal del injerto final es el homopolímero del monómero que va a ser injertado, así como los productos de reacciones laterales que se forman en el curso de la reacción de injerto. En segundo lugar, también hay que separar al copolímero “injerto” resultante del iniciador utilizado (si es que se usó), así como el residuo de monómero que no se injertó; y el o los solventes del medio de reacción.

Siguiendo un orden de separación del injerto obtenido, lo primero que se hace es ver si existe la posibilidad de recuperar el solvente utilizado como medio de reacción; y en la mayor parte de los casos, se utilizan solventes en los cuales el copolímero injertado es soluble en caliente (por arriba de la temperatura ambiente), pero no en frío. De esta forma, el solvente se recupera por una filtración a vacío, llevándose consigo al iniciador (también en la mayoría de los casos), parte del monómero que quedó sin reaccionar y algunos productos de reacciones laterales (homopolímeros, etc.).

#### **1.1.3.2 PURIFICACIÓN**

Una vez que se separó el solvente del injerto, este debe ser purificado por destilación a presión reducida, con un buen sistema de condensado (como trampas de CO<sub>2</sub>).

Por otro lado, nos queda el injerto impuro; y para llevar a cabo su purificación, el método más comúnmente utilizado son lavados sucesivos con un solvente

diferente al utilizado como medio de reacción (o mezcla de éstos en una proporción adecuada), que pueda arrastrar el monómero que quedó sin reaccionar (por efectos de polaridad), el iniciador utilizado, parte del solvente y los productos de reacciones laterales.

Para realizar la elección de tal solvente, es muy común elegir aquel en el que sea soluble el monómero a injertar (en frío), ya que generalmente el homopolímero del mismo también lo es (por ejemplo, el anhídrido maléico y el polianhídrido maléico son solubles en acetona).

Algunos investigadores como Hsiue G. y Huang W. K., 1990 han sugerido lavados ácido-base para la purificación del injerto, siempre y cuando el monómero que se va a injertar tenga este tipo de propiedades ácido-básicas.

Como ya se mencionó los efectos de la polaridad por la elección adecuada del o de los solventes en la purificación del injerto son de gran importancia, especialmente cuando se requiere purificar un copolímero bi-tri-injertado.

Cuando se tiene el caso específico de separar solo el homopolímero del monómero, los métodos más frecuentemente utilizados son: la extracción del mismo con un solvente, la precipitación fraccionada y la precipitación selectiva.

Cuando se realiza el aislamiento de polímeros de pesos moleculares variantes, se puede llevar a cabo la separación de los polímeros injertados de la mezcla de productos de reacción mediante la técnica de GPC (cromatografía de permeación en gel), que tiene un amplio uso, como lo describe el trabajo de Kennedy y Nakao, 1978 los cuales llevaron a cabo la separación del injerto poli(estireno-g-cloruro de vinilo).

Una vez que se ha aislado el copolímero "injerto", éste debe secarse y eliminar el solvente con el que fue purificado o la humedad. Para ello, generalmente se le

coloca en hornos a la temperatura de evaporación del solvente (aunque algunos investigadores prefieren colocarlo a una temperatura cercana a la temperatura de fusión del polímero original). Cuando se usa en estas condiciones, el producto tiende a aglomerarse, por lo que muchas veces se tienen que realizar las operaciones de molienda y tamizado.

### **1.1.4 COPOLIMERIZACIÓN (CARACTERÍSTICAS GENERALES)**

Una alternativa de mejoramiento es intentar la síntesis de cadenas que contengan más de un monómero y examinar el comportamiento del producto. Por la elección de dos (o quizá más) monómeros disponibles, A y B, las cadenas que incorporan ambos pueden ser sintetizadas utilizando radicales libres o iniciadores iónicos y muchos productos exhiben mejoramiento de cualidades en comparación con los homopolímeros originales. A lo anterior se le conoce como copolimerización.

En 1930 Staudinger, estableció que cuando dos monómeros copolimerizaban la tendencia de cada monómero a entrar en la cadena podía diferir marcadamente. Lo anterior lo comprobó al hacer reaccionar una mezcla equimolar de los monómeros acetato de vinilo y cloruro de vinilo, resultando que la composición química del producto variaba a través de la reacción y que las proporciones de los monómeros cloruro-acetato en el copolímero cambiaban de 9:3 y luego a 5:3 y finalmente a 5: 7 (Cowie J. M., 1991). Este fenómeno conocido como “movimiento de la composición” es una característica de muchas copolimerizaciones y ha sido atribuido a la mayor reactividad de uno de los monómeros en la mezcla.

### **1.1.5 COPOLÍMEROS**

Los copolímeros contienen varias unidades estructurales, como es el caso de algunos muy importantes en los que participa el estireno.

Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final; así, por ejemplo, en el

ABS, el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación particular.

Evidentemente al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van variando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida.

No solo cambian las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas. Las mezclas físicas de polímeros, que no llevan uniones permanentes entre ellos, también constituyen a la enorme versatilidad de los materiales poliméricos. Son el equivalente a las aleaciones metálicas.

En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra. Por ejemplo, el óxido de polifenilo tiene excelente resistencia térmica pero es muy difícil procesarlo. El poliestireno tiene justamente las propiedades contrarias, de manera que al mezclarlos se gana en facilidad de procesamiento, aunque resulte un material que no resistirá temperaturas muy altas. Sin embargo en este caso hay un efecto sinérgico, en el sentido en que la resistencia mecánica es mejor en algunos aspectos que a la de cualquiera de los dos polímeros. Esto no es frecuente, porque puede ocurrir únicamente cuando existe perfecta compatibilidad entre los dos polímeros y por regla general no la hay, así que en la mayoría de los casos debe agregarse un tercer ingrediente para compatibilizar la mezcla. Lo que se emplea casi siempre es un copolímero injertado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los dos polímeros.

### **1.1.5.1 COPOLÍMERO EN BLOQUE Y COPOLÍMERO “INJERTO”**

Muchos investigadores ubican a los copolímeros “injerto” dentro los copolímeros en bloque debido a que presentan características estructurales y propiedades muy parecidas. Sin embargo, se puede establecer una diferencia estructural muy significativa para ambos, ya que los copolímeros en bloque se encuentran

formados como su nombre lo indica por bloques o partes en la cadena principal de un solo monómero alternadas con otras de otro monómero u otros monómeros diferentes en forma lineal y formando la cadena principal de dicho polímero. Por su parte, los copolímeros “injerto” forman cadenas laterales en algunos casos o simplemente se lleva a cabo la inserción del monómero en la cadena principal del polímero mediante la sustitución de un protón o aprovechando la presencia de instauraciones o halógenos (Br o Cl) en la cadena.

Una representación esquemática de lo anteriormente mencionado se muestra en la figura 1.2, donde se puede apreciar la diferencia estructural de los copolímeros en bloque y los injertados

Hay un número considerable de naturalezas químicas de las cadenas principales y de los segmentos injertados; sin embargo, las técnicas para llevar acabo dicha enjertación se pueden enmarcar dentro de tres métodos generales que son: transferencia de cadenas, activación de una primer molécula e introducción de grupos funcionales dentro del polímeros. Esta clase de polímeros híbridos proporciona la base de un numero comercialmente importante de materiales poliméricos tales como: poliestireno de alto impacto, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y MBS (metacrilato-butadieno-estireno).



Figura 1.2.- Copolímeros en bloque e injertados.

Los copolímeros “injerto” son generalmente preparados por radicales libres, aniónicos o catiónicos (transferencias de cadenas). Las reacciones de polimerización en la paso de crecimiento de cadenas producen sistemas entrecruzados debido a su di o multifuncionalidad.

Por otra parte, la polimerización por radicales libres es la técnica más antigua y la más ampliamente utilizada para la preparación de los copolímeros injertados; la cual se puede llevar a cabo por una gran variedad de métodos experimentales (Mukherjee A. y col., 1980) y (Noshay A. y McGrath J. E., 1977).

La copolimerización “injerto”, ha tomado gran auge debido a que gran parte de los productos obtenidos adquieren las propiedades de los homopolímeros originales y en la mayoría de las veces la superan, siendo de gran aplicación también en la obtención de poliestireno de impacto-modificado; pero sobre todo, la principal aplicación que se les ha dado a estos materiales es dentro del campo de mezclas y aleaciones poliméricas actuando como agentes de compatibilización, entendiéndose por agente de compatibilización, una sustancia de funcionalidad tal que permita el acoplamiento físico (y en algunas ocasiones químico) de dos o mas materiales poliméricos. Debido a esto en algunos artículos y patentes se describe a los copolímeros “injerto” como “polímeros funcionales” ya que la inserción de grupos funcionales (Ac. Carboxílicos, estéres, alcoholes, etc.) en la cadena principal origina cambios físicos del material ( principalmente cambios en la polaridad), que permite darle otro tipo de aplicaciones diferentes a las del homopolímero original.

### **1.1.6 MEZCLAS POLIMÉRICAS**

La combinación de procesos comienza en el año de 1846 en Inglaterra cuando fue patentada la mezcla de los hules, la gutta percha y el hule natural. En el año de 1942 se obtuvo la patente sobre mezclas de polímeros termoplásticos entre el PVC y el hule acrilonitrilo (NBR). En 1964, se introdujo la primera unión comercial de plásticos comercial de polifeniléter y poliestireno (PPE/PS) (Blanco, 2000).

En la actualidad el desarrollo de mezclas de polímeros ha sido de gran importancia debido a que es posible encontrar nuevos materiales, con mínimos costos de desarrollo, mayor grado de utilidad, tecnologías de procesado más productivas (Rocha, 1993), así como también es posible el reciclado de desechos plásticos (Utracki, 1989). También hoy en día existe ya una gran variedad de mezclas comerciales entre las que se puede mencionar la de PVC/ABS, PP/EPDM, PC/PBT (Kroschwitz, 1991), PPO/PS, ABS/PA, PET/PBT (Blanco, 2000).

### **1.1.6.1 MISCIBILIDAD Y COMPATIBILIDAD**

La miscibilidad no sólo es importante en el caso de mezclas simples de polímeros, si no que también determina la naturaleza física de los copolímeros en bloque e injerto, así como también de redes interpenetradas.

El término miscibilidad es usado para describir mezclas polímero-polímero que tienen el comportamiento de un sola fase, aunque en estudios anteriores se utilizaba el termino compatible. Sin embargo compatibilidad ha sido usada por muchos investigadores para describir el comportamiento de buena adhesión entre los constituyentes, propiedades mecánicas mejoradas (Olabisi y col., 1979).

El término solubilidad el cual es más descriptivo y exacto que la compatibilidad, es otra opción de describir el mezclado molecular de las mezclas polímero- polímero. Al igual que las mezclas disolvente-disolvente, el término solubilidad es aceptado para describir a las mezclas polímero-polímero de una sola fase. Sin embargo, el mezclado molecular ideal en mezclas polímero-polímero difícilmente se alcanza, aún los parámetros físicos de la muestra puedan sugerir cierta solubilidad. Desde el punto de vista termodinámico cada polímero tiene algo de solubilidad en otro polímero, pero la magnitud en la mayoría de los casos es extremadamente baja. De acuerdo a lo anterior se prefiere utilizar el término miscibilidad para describir mezclas de polímeros con un comportamiento similar al esperado por un sistema

de una sola fase. El término miscibilidad no implica un mezclado molecular ideal pero sugiere que el nivel de mezclado molecular es adecuado para producir propiedades macroscópicas esperadas para sistemas de una sola fase (Olabisi y col., 1979).

Las mezclas de polímeros que presentan una  $T_g$  se consideran miscibles, sin embargo, cuando existen dos  $T_g$  los sistemas son inmiscibles. Para investigadores interesados en las propiedades macroscópicas útiles en problemas de la industria práctica una mezcla miscible es aquella que presenta una sola  $T_g$  y es homogénea completamente a una escala cuya dimensión es similar al tamaño del segmento responsable para la más grande transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea tiene una limitante básica para la determinación de la miscibilidad polímero-polímero, la cual se presenta cuando los componentes de la mezcla tienen temperaturas iguales y semejantes, es decir, que la diferencia entre ellas es menor de  $20^\circ\text{C}$ , por lo tanto en estos casos no se considera un buen camino para la determinación de la miscibilidad (Olabisi y col., 1979).

### **1.1.7 MORFOLOGÍA DE MEZCLAS**

Muchas mezclas de polímeros son inmiscibles. En muchos casos lo que se requieren son mezclas de fases separadas para lograr propiedades de uso. Sin embargo mezclas que pueden lograr esto u otras características requieren, entre otras cosas, el control del arreglo espacial o morfología de las fases y el grado de estabilidad. Los arreglos pueden consistir de una fase dispersa como esferas simples en una matriz de otro polímero. Por otro lado la parte dispersa puede ser en forma de placas, laminillas o fibrosa, las cuáles se muestran en la figura 1.3 (Kroschwitz, 1991).

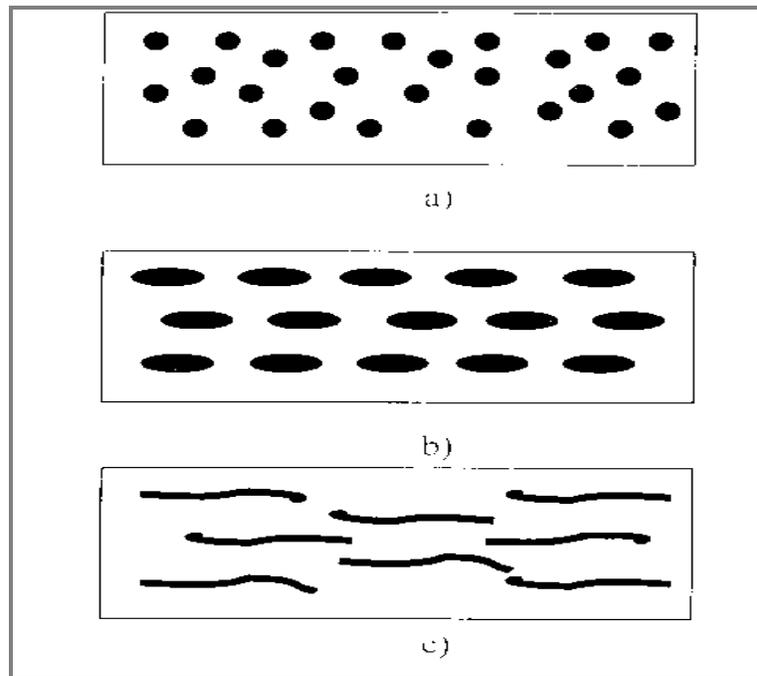


Figura 1.3.- Tipos de dispersión de un polímero en la matriz de un polímero inmiscible: a) partículas esféricas, b) placas, c) laminilla o fibrosa.

La morfología generada durante el mezclado depende de la tensión interfacial entre las fases, la viscosidad y la elasticidad (Kroschwitz, 1991). Cuando la tensión interfacial entre los componentes de la mezcla es alta se tiene una pobre adhesión dando como consecuencia propiedades mecánicas no satisfactorias (St-Jean y col., 1990). El componente que usa más espacio es la fase continua y la fase dispersa está determinada por la ruptura de partículas y coalescencia. La forma de la fase dispersa, puede ser deformada de esferas en laminillas por flujo elongacional uniaxial por ejemplo extrusión por un lado, o en placas por estiramiento biaxial, por ejemplo un modelo por soplado.

El componente con más baja viscosidad tiende a encapsular al más viscoso o más elástico durante el mezclado, ya que esto reduce la velocidad de energía de disipación. Así la viscosidad puede ser compensada por el componente que es la fase continua (Kroschwitz, 1991).

### 1.1.8 EXTRUSIÓN

La extrusión de polímeros es un proceso industrial, basado en el mismo principio de la extrusión general, sin embargo la ingeniería de polímeros ha desarrollado parámetros específicos para el plástico, de manera que se estudia este proceso aparte de la extrusión de metales u otros materiales. Existen diferentes tipos de extrusores entre los más comunes para polímeros tenemos los extrusores de un husillo y doble husillo, la selección de dichos extrusores dependen del material que se va a procesar.

El polímero fundido (o en estado ahulado) es forzado a pasar a través de un dado también llamado boquilla, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo (tornillo de Arquímedes) que gira concéntricamente en una cámara a temperaturas controladas llamada cañón, con una separación milimétrica entre ambos elementos. El material polimérico es alimentado por medio de una tolva en un extremo de la máquina y debido a la acción de empuje se funde, fluye y mezcla en el cañón y se obtiene por el otro lado con un perfil geométrico preestablecido. En la figura 1.4 se muestran las partes generales de un extrusor. (Valdés y col.,2003).

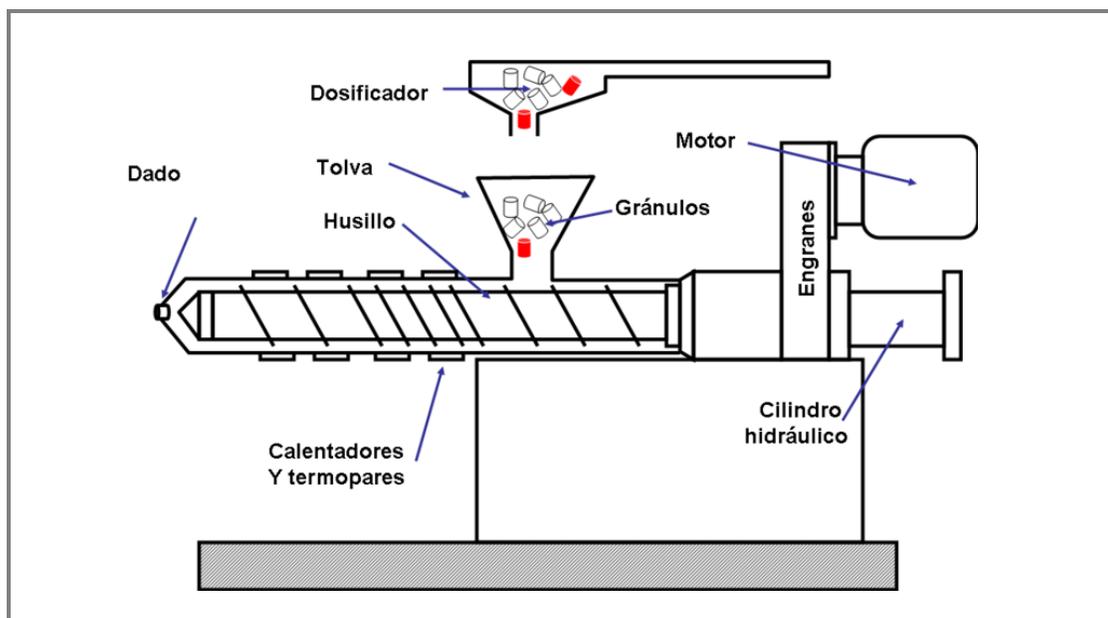


Figura 1.4.- Partes generales de un extrusor

### 1.1.8.1 EXTRUSOR DE UN SOLO HUSILLO

Los extrusores más comunes utilizan un sólo husillo en el cañón. Este husillo tiene comúnmente una cuerda, pero puede tener también 2 y este forma canales en los huecos entre los hilos y el centro del husillo, manteniendo el mismo diámetro desde la parte externa del hilo en toda la longitud del husillo en el cañón.

La división más común para extrusores de un sólo husillo consiste en 4 zonas, desde la alimentación hasta la salida por el dado del material, (Ramos, 2002):

1. Zona de alimentación: En esta parte ocurre el transporte de gránulos sólidos y comienza la elevación de temperatura del material
2. Zona de compresión: En esta zona, los gránulos de polímero son comprimidos y están sujetos a fricción y esfuerzos cortantes, se logra una fusión efectiva
3. Zona de distribución: Aquí se homogeniza el material fundido y ocurren las mezclas.
4. Zona de mezcla: En esta parte que es opcional ocurre un mezclado intensivo de material, en muchos casos no se aconseja porque puede causar degradación del material. En la figura 1.5 se presenta las zonas de calentamiento y fusión del polímero.

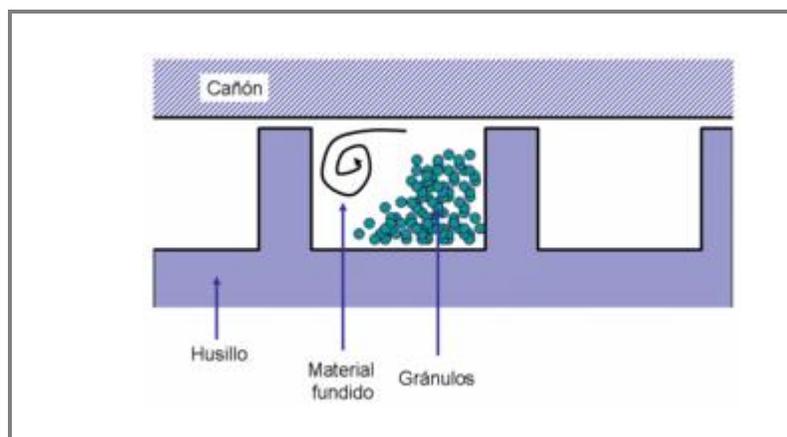


Figura 1.5.- Zonas de calentamiento y fusión del polímero

## 1.2 MATERIAS PRIMAS

### 1.2.1 POLIETILENTEREFTALATO (PET)

En 1946 se inició la producción de PET, destinado a la producción de fibras textiles. A mediados de los años 50's se utilizó para fabricar películas. En 1969 mediante aditivos y procesos idóneos se consiguió fabricar productos de alto grado de cristalinidad, llamados C-PET, con estructura microcristalina uniforme. Posteriormente se logró fabricar los grados amorfos completamente transparentes A-PET. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>, Diciembre, 2007.

En los años 70's el PET surge como un material útil para la elaboración de botellas y envases biorientados que contengan alimentos que requieren larga vida de anaquel. El PET por consumo se considera como un plástico "comoditie", su mayor mercado se encuentra en la industria de envases.

Para la fabricación del PET se parte de dos materias primas: el ácido tereftálico y el etilenglicol, los cuales se obtienen de la refinación del petróleo, la estructura química del PET se puede observar en la figura 1.6.

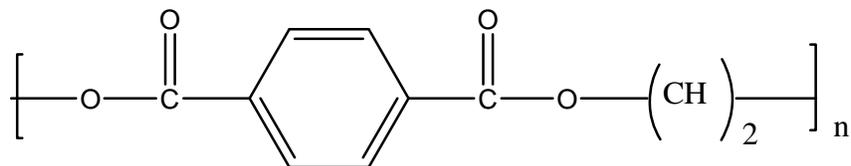


Figura 1.6.- Estructura del Polietilentereftalato (PET)

El PET por su baja velocidad de cristalización y en función de las condiciones de operación en la transformación, se puede encontrar en estado amorfo-transparente (A-PET) o semicristalino (C-PET) con un 30 a 40% de cristalinidad, lo que quiere decir que el PET es un plástico cristalizable. Los diferentes grados de PET se diferencian por su peso molecular y cristalinidad. Los que presentan menos peso molecular se denominan grado fibra, los de peso molecular medio, grado película y de mayor peso molecular grado ingeniería.

El C-PET y el A-PET presentan propiedades distintas las cuales en seguida se mencionan:

### a) Propiedades del C-PET

Es un termoplástico blanco opaco, posee una resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas, baja resistencia al impacto y gran resistencia a la abrasión. El rango de temperaturas de uso continuo abarca desde -20 a 100°C (en aire caliente incluso hasta 135°C). Su dilatación térmica se sitúa en valores medios y bajos. Este material presenta un aislamiento eléctrico medio, no es apto para aislantes en alta frecuencia. Tiene alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión y a la intemperie, elevada impermeabilidad a gases, vapor de agua y aromas. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>, Diciembre, 2007.

### b) Propiedades del A-PET

Es un termoplástico transparente, presenta menor resistencia y dureza, pero mejor resistencia al impacto. Su rango de temperaturas de uso continuo se encuentra entre los -40 a 60°C y en ausencia de aire hasta los 100°C. Se cristaliza por arriba de los 90°C provocando cierta turbidez a menos de que haya sido orientado o sometido a tratamiento térmico con anterioridad. Resistente a hidrocarburos clorados, posee propiedades químicas similares a las del C-PET, tiene buenas propiedades de barrera a los gases no polares como el O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Para el PET grado ingeniería se utilizan cargas y refuerzos cuando se quiere mejorar sus propiedades mecánicas naturales, el refuerzo con fibra de vidrio en el PET puede ser hasta del 55%, los tipos de carga más utilizados son: el carbonato de calcio, talco y fibra de vidrio.

Los grados ingeniería del PET suelen ser muy quebradizos debido a su estructura cristalina, cuando se requiere resistencia al impacto, se recomienda formar

aleaciones de PET con policarbonato, polietileno o elastómeros <http://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>, Diciembre, 2007.

### 1.2.2 ELASTÓMEROS

Son materiales que al aplicarles un esfuerzo sin llegar a la ruptura son capaces de sufrir grandes deformaciones y regresar a su forma original de una manera reversible (James y Col., 2007).

La propiedad de extensibilidad reversible resulta del arreglo al azar de las cadenas largas de polímero enroscadas, cuando se estiran las cadenas se distorsionan como un resorte, volviendo al arreglo en que estaban al terminar el esfuerzo. Otras de las características de los elastómeros son:

- ❖ Temperatura de transición vítrea inferior a la ambiental, debido a la alta movilidad de sus segmentos.
- ❖ Son amorfos, pero dependiendo de su estructura química y regularidad pueden tener cristalizaciones (cis 1,4 poliisopreno con Ziegler Natta tienen cristalinidad temporal)( James y Col., 2007).

#### 1.2.2.1 ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPR)

Los elastómeros termoplásticos (TPR) son elastómeros con entrecruzamiento reversible. El entrecruzamiento reversible emplea interacciones secundarias no covalentes para unir entre sí a las cadenas. Estas interacciones incluyen los enlaces por puente de hidrógeno y los enlaces iónicos.

El encanto de emplear interacciones no covalentes para formar retículos es que cuando el material se calienta, los retículos se rompen. Esto permite que dicho material pueda ser procesado, y lo más importante, reciclado. Cuando se enfría, los retículos vuelven a formarse (<http://pslc.ws/spanish/tpe.htm>, Mayo, 2006).

Los elastómeros termoplásticos tienen diferentes propiedades entre las cuales encontramos las siguientes:

- Cadenas flexibles y fuerzas intermoleculares débiles.
- Reticulaciones suficientes para formar una red continúa.
- No necesitan vulcanización
- Excelentes propiedades a bajas temperaturas
- Alto coeficiente de fricción
- Amplio margen de dureza
- Alta resistencia a la tensión
- Se pueden lograr materiales translúcidos
- Buena moldeabilidad
- Se pueden reciclar
- Se pueden agregar cargas, aceites, antioxidante, polímeros para aumentar la dureza, la fluidez y la resistencia al desgarre (<http://pslc.ws/spanish/tpe.htm>, Mayo, 2006).

Los elastómeros termoplásticos tienen diferentes aplicaciones como las que a continuación se mencionan:

- Modificación de Plásticos (aumentan la flexibilidad, aumentan la resistencia al impacto).
- Modificación de Asfalto (aumentan la resistencia a fluir a temperaturas altas, aumentan la capacidad de recuperación elástica)
- Artículos para calzado (facilidad de procesado, recuperación de desperdicio, buen coeficiente de fricción, buenas propiedades mecánicas, flexibilidad a bajas temperaturas, versatilidad en colores, mejor apariencia y textura) (<http://pslc.ws/spanish/tpe.htm>, Mayo, 2006).

### 1.2.2.2 CALPRENE 501 (C-501)

El elastómero C-501 (1,3-butadieno-estireno) tiene como base de su estructura estireno en sus extremos la cual es la parte dura y el centro de dicho elastómero está constituido por polibutadieno que es la parte blanda, tiene una estructura

lineal, el C-501 se utiliza en la modificación de plásticos, en la fabricación de suelas de zapatos, en la fabricación de adhesivos y en la modificación de asfaltos.

Este elastómero tiene como característica que cuenta en su estructura con dobles enlaces por no ser hidrogenado y es de la familia de los elastómeros termoplásticos lineales, en la figura 1.7 se observa la estructura del C-501, (<http://www.dynasolelastomers.com/Calprene501.aspx>, abril, 2008).

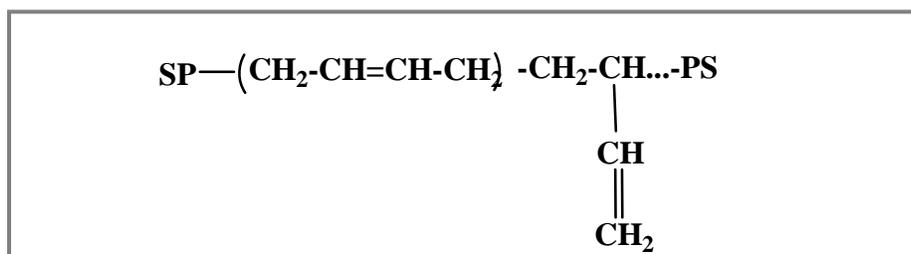


Figura 1.7.- Estructura del C-501

### 1.2.3 GLICIDIL METACRILATO (GMA)

El monómero GMA ofrece una funcionalidad dual, conteniendo enlaces epoxy y grupos acrílicos, da al usuario una máxima flexibilidad y libre movimiento en polímeros modificados. Desarrollando hidrofiliidad y resistencia química en el polímero en la figura 1.8 se observa la estructura del GMA.

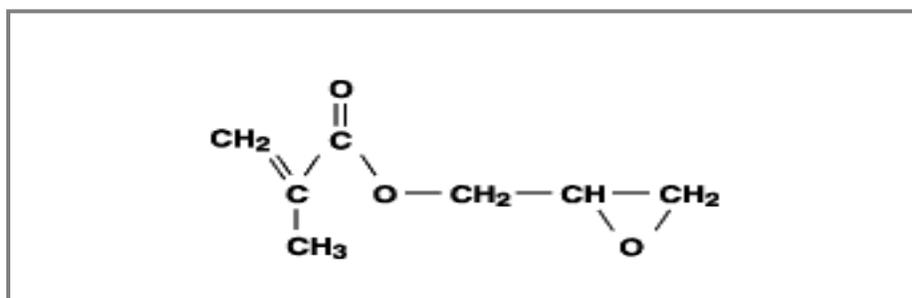


Figura 1.8.- Estructura química del glicidil metacrilato (GMA)

**1.2.3.1 FUNCIONALIDAD EPOXY DEL GMA**

Las reacciones de rompimiento se llevan a cabo con aminas, ácidos carboxílicos, anhídridos y polímeros que contiene hidroxilos. La elección correcta de un catalizador permite el uso de un amplio rango de temperaturas de curado y periodos de tiempo. Las modificaciones estructurales de los enlaces del polímero pueden resultar en diferentes propiedades y fuertes cambios, <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/monomeros-funcionales>, Octubre, 2006.

**1.2.3.2 PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DEL GMA**

En la tabla 1.1 se reportan las propiedades químicas y físicas del GMA. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/monomeros-funcionales>, Octubre, 2006.

Tabla 1.1.- Propiedades químicas y físicas del GMA

Apariencia	Líquido color claro
Punto de ebullición a 760 mm Hg	189°C (372.2°F)
Punto de fusión	<-70°C (<-158°F)
Presión de vapor a 25°C (77° F)	0.33 mm Hg
Densidad a 25°C (77° F) g/ml	1.068
Viscosidad a 15.5°C (59.9° F)	2.7 Cps
Conductividad eléctrica (microsiemens/cm)	<1

### 1.3 ANTECEDENTES DE MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS

Los investigadores canadienses N. Chapleau y M. A. Huneault en el año 2003 modificaron las propiedades mecánicas de tensión y resistencia al impacto del polietilentereftalato (PET), utilizando como modificadores elastómeros poliolefinicos y elastómeros mezclados con glicidil metacrilato GMA.

Los elastómeros que utilizaron fueron Engage 8200, Lotryl 28MA07 este último tenía un 27% de metil acrilato, entre los que contenían GMA se encontraban los lotader 8840 con un 8% de GMA y los lotader 8920 y 8900 ambos con un 8% de GMA y 26% de metil acrilato (MA). Realizaron mezclas de PET-elastómero con diferentes porcentajes en peso (6, 12, 18 y 24 % de elastómero).

Chapleau y Huneault compararon los resultados obtenidos de las mezclas de PET-elastómero contra los obtenidos por el PET puro, ellos reportan que los modificadores utilizados decrementan el modulo elástico, la elongación al quiebre incrementa de un 40% del PET puro hasta los 650-750% para el PET modificado dependiendo del contenido de modificador. El modulo de tensión del PET puro disminuyo al mezclarse con los modificadores, entre mayor era la cantidad de modificador mas decrecía la resistencia a la tensión.

Reportaron que resistencia al impacto se incremento hasta un 700% en la mezclas PET-modificador en comparación del PET puro.

En el estudio de morfología los investigadores encontraron que los modificadores que contenían GMA favorecían a una mezcla más homogénea entre el elastómero y la matriz del PET.