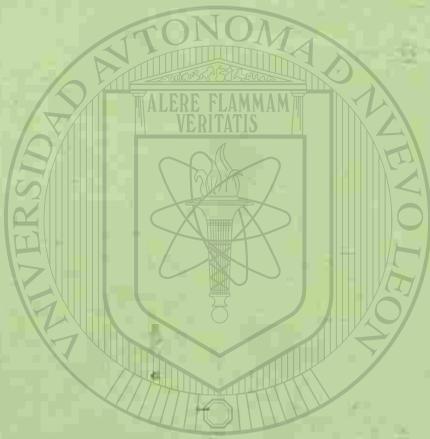


23



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

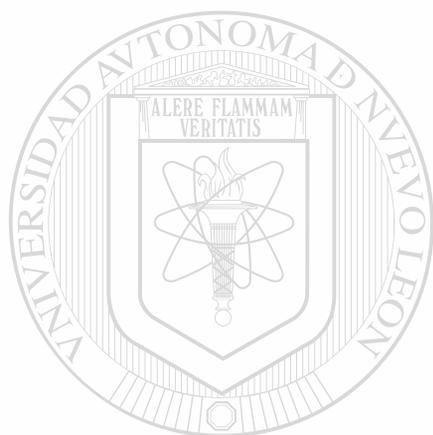
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



TM
TA455
P5
L6
1998
c.1



1080098273



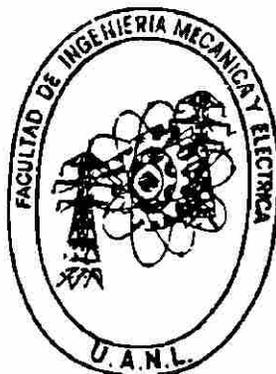
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



COMPATIBILIZACION DE MATERIALES
PLASTICOS MEZCLAS PET-HDPE

POR:

TOMAS LOZANO RAMIREZ

TESIS

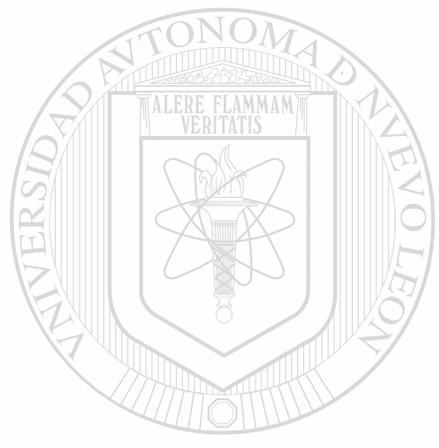
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO DE 1998

TM
TA455
.P5
L6
1998



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



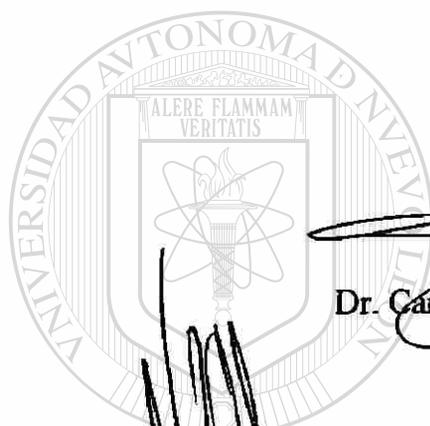
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**

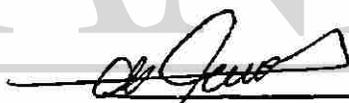
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis: "Compatibilización de materiales plásticos. Mezclas PET-HDPE" realizada por el Ing. Tomás Lozano Ramírez sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El comité de Tesis




Asesor
Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar


Revisor
Dr. Virgilio Angel González González


Revisor
Dr. José Luis Angulo Sánchez


Vo.Bo.
M.C. Roberto Villarreal Garza
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Julio de 1998.

DEDICATORIA:

A MIS PADRES

José y Minerva por el amor que siempre me han mostrado y por su apoyo incondicional en todo momento.

A MIS HERMANOS

José Guadalupe y Lucero del Rocío por el cariño y felicidad que siempre comparten conmigo.

A MIS PRIMOS

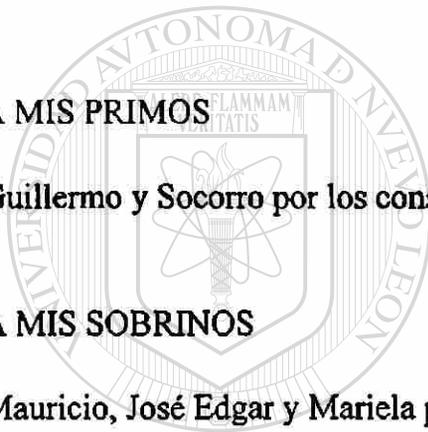
Guillermo y Socorro por los consejos y atenciones que han tenido para conmigo.

A MIS SOBRINOS

Mauricio, José Edgar y Mariela por su gran amor y cariño.

A MI NOVIA

Myriam Caballero por su cariño, paciencia y comprensión.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

AGRADECIMIENTOS:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León. A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, en especial al Doctorado en Ingeniería de Materiales.

Al Dr. Carlos Guerrero Salazar por su valioso asesoramiento, dedicación, apoyo, consejos, observaciones y por todas las facilidades que me brindó durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Virgilio González González por su contribución en la discusión de resultados y en la elaboración de un software para la obtención de los termogramas de DSC en ambiente windows aquí presentados y por su paciencia.

A los Doctores Ubaldo Ortiz, Moisés Hinojosa, Rafael Colás, Alberto Pérez, J.A Aguilar por su apoyo y consejos durante el estudio de la Maestría.

Al Dr. José Luis Angulo por todo su apoyo recibido en el CIQA y por sus valiosos comentarios. Dentro del centro de investigación a Maricela, Anabel, Tere por su amistad y por su estupenda participación en la parte experimental y a mis amigos Sergio, Ricardo, Rodolfo, Oscar, Memo, Memo Martínez, Claudia, Caty, Odilia, Alberto, Roberto, Carlos, Angélica, Hilda, Saúl, Lupita y Nemesio.

Al Dr. Felipe Ávalos por todo su apoyo recibido en el laboratorio de polímeros de la Universidad Autónoma de Coahuila.

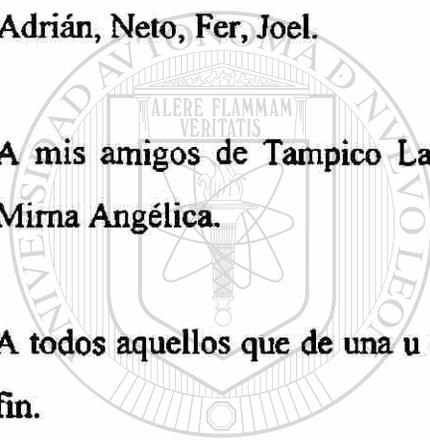
A mis compañeros Toño, Francisco Domel, Miguel, Chava, Víctor, Javieres, Quique, Pablo, Hugo, Mario, Nahum, Chuys, Agustín, Jauregui, Andrés, Fernando, Eulogio, Cavazos, Roberto, Héctor, Manuel, Paco, Juan, Jorges, Octavio, Pedro, Edgar, Luis Miguel, Alejandro, Zarel, Memo, Dimas, Rafa, Rubén, Omar, Selene, Doris, Esperanza, Margarita, Idalia, Patys, Adriana, Mayra, Maribel y las 4 anas: Ana María Arato, Ana María Guzmán, Ana Lilia y Ana Isabel quienes siempre tuvieron palabras de apoyo.

Muy especialmente al Ingeniero Omar Garza por sus palabras de apoyo así como por todo el tiempo que me dedicó en el laboratorio.

A mis compañeros de casa y cuadra: Moto, Darío, Alfredo, Saúl, Nahim, Gabriel, Gerardo, Adrián, Neto, Fer, Joel.

A mis amigos de Tampico Lalo, Juan Manuel, Rafael, Nacho, Pedro, Mirna Aracely y Mirna Angélica.

A todos aquellos que de una u otra forma influyeron a que este trabajo pudiera llegar a su fin.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

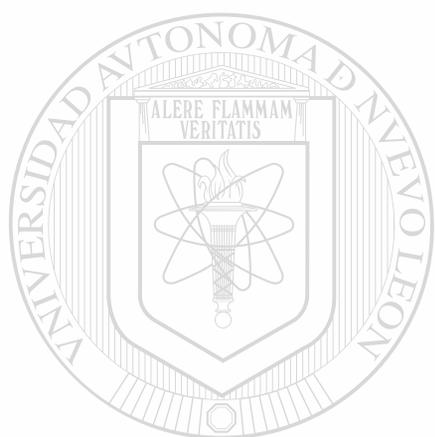


ÍNDICE

I.- RESUMEN.....	1
II.- INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
III.- ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.....	5
3.1 Mezclas poliméricas.....	5
3.1.1 Introducción.....	5
3.1.2 Clasificación de las mezclas.....	5
3.2 Fundamentos termodinámicos.....	7
3.2.1 Termodinámica de las soluciones poliméricas.....	7
3.2.2 Teoría Flory-Huggins.....	9
3.3 Métodos de preparación de mezclas.....	11
3.4 Concepto de compatibilización.....	12
3.4.1 Métodos de compatibilización.....	14
3.4.2 Tipos de reacciones de compatibilización.....	17
3.5 Equipos de mezclado.....	19
3.5.1 Breve descripción de los equipos de mezclado continuos.....	20
3.5.2 Breve descripción de los equipos de mezclado en lotes.....	24
3.6 Algunas propiedades y técnicas para determinar miscibilidad y compatibilidad.....	25
3.6.1 Comportamiento de la temperatura de transición vítrea (Tg).....	25
3.6.2 Transparencia.....	26
3.6.3 Comportamiento reológico.....	27
3.6.4 Espectroscopía infrarroja.....	28
3.6.5 Microscopía.....	29
3.7 Generalidades de los polímeros estudiados.....	30
3.7.1 HDPE.....	30
3.7.2 PET.....	33
3.7.3 Ionómero (compatibilizador).....	35
3.8 Antecedentes de compatibilización de las mezclas PET/HDPE.....	37

IV.- METODOLOGÍA.....	42
4.1 Polímeros utilizados.....	42
4.2 Preparación de las mezclas con y sin compatibilizador.....	42
4.3 Caracterización de las mezclas y polímeros base.....	43
4.3.1 Cromatografía de permeación en gel.....	43
4.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	44
4.3.3 Análisis de espectroscopía infrarroja.....	45
4.3.4 Determinación de ácido metacrílico en el compatibilizador.....	45
4.3.5 Microscopía electrónica de barrido.....	46
V.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	47
5.1 Caracterización del HDPE.....	47
5.1.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.....	47
5.1.2 Peso molecular.....	49
5.1.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	50
5.2 Caracterización del PET.....	51
5.2.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.....	51
5.2.2 Peso molecular.....	52
5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	53
5.3 Caracterización del ionómero.....	54
5.3.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.....	54
5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	55
5.3.3 Cantidad de ácido metacrílico en el compatibilizador.....	56
5.4 Calorimetría diferencial de barrido de las mezclas.....	57
5.5 Análisis reológico y espectroscopía de infrarrojo de las mezclas.....	62
5.6 Microscopía electrónica de barrido de las mezclas.....	66
5.6.1 Morfología de las mezclas con proporción 75/25.....	66
5.6.2 Morfología de las mezclas con proporción 50/50.....	70
5.6.3 Morfología de las mezclas con proporción 25/75.....	74

VI.- CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES.....	78
VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
VIII.- ÍNDICE DE FIGURAS.....	84
IX.- ÍNDICE DE TABLAS.....	88
X.- NOMENCLATURA.....	89



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

I.- RESUMEN

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

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

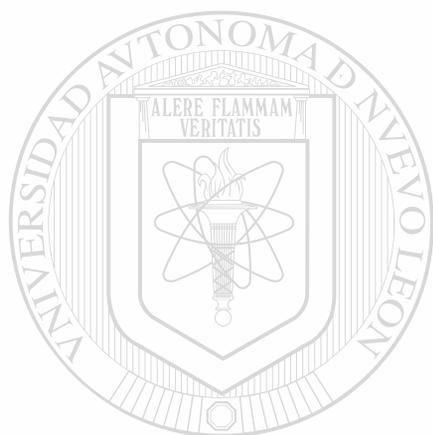
Se plantea como hipótesis de este trabajo la posibilidad de obtener mezclas compatibilizadas de PET y HDPE, mediante el uso de un copolímero de etileno-ácido metacrílico neutralizado con zinc, el cual tiene posibilidades de formar interacciones orgánicas con el PET y mezclarse con el HDPE, lo cual mejora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

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

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

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

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



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

II.- INTRODUCCIÓN GENERAL

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

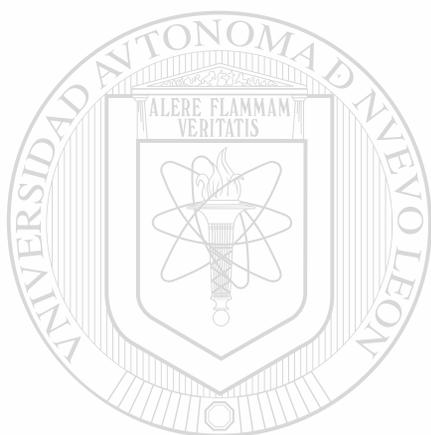
El desarrollo de mezclas de polímeros es una ruta viable ya que la práctica ha puesto de manifiesto que en el caso del desarrollo de nuevos polímeros se requiere de mayores inversiones en el área de investigación y desarrollo², así como costos adicionales para la construcción de la planta piloto, en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

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

El objetivo del presente trabajo es evaluar alternativas disponibles para mezclar PET y HDPE con el subsecuente desarrollo de nuevos materiales mejores que los existentes, al trabajar con materiales vírgenes se establecería una primera aproximación para desarrollar

tecnologías que permitan el reciclaje de desechos de PET y HDPE. Estos nuevos materiales se podrían aplicar en la manufactura de componentes para automóviles y aparatos electrónicos.

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



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

III.- ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

3.1 Mezclas poliméricas

3.1.1. Introducción

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

En general las razones del mezclado pueden ser las siguientes:

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

3.1.2. Clasificación de las mezclas

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

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

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

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

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

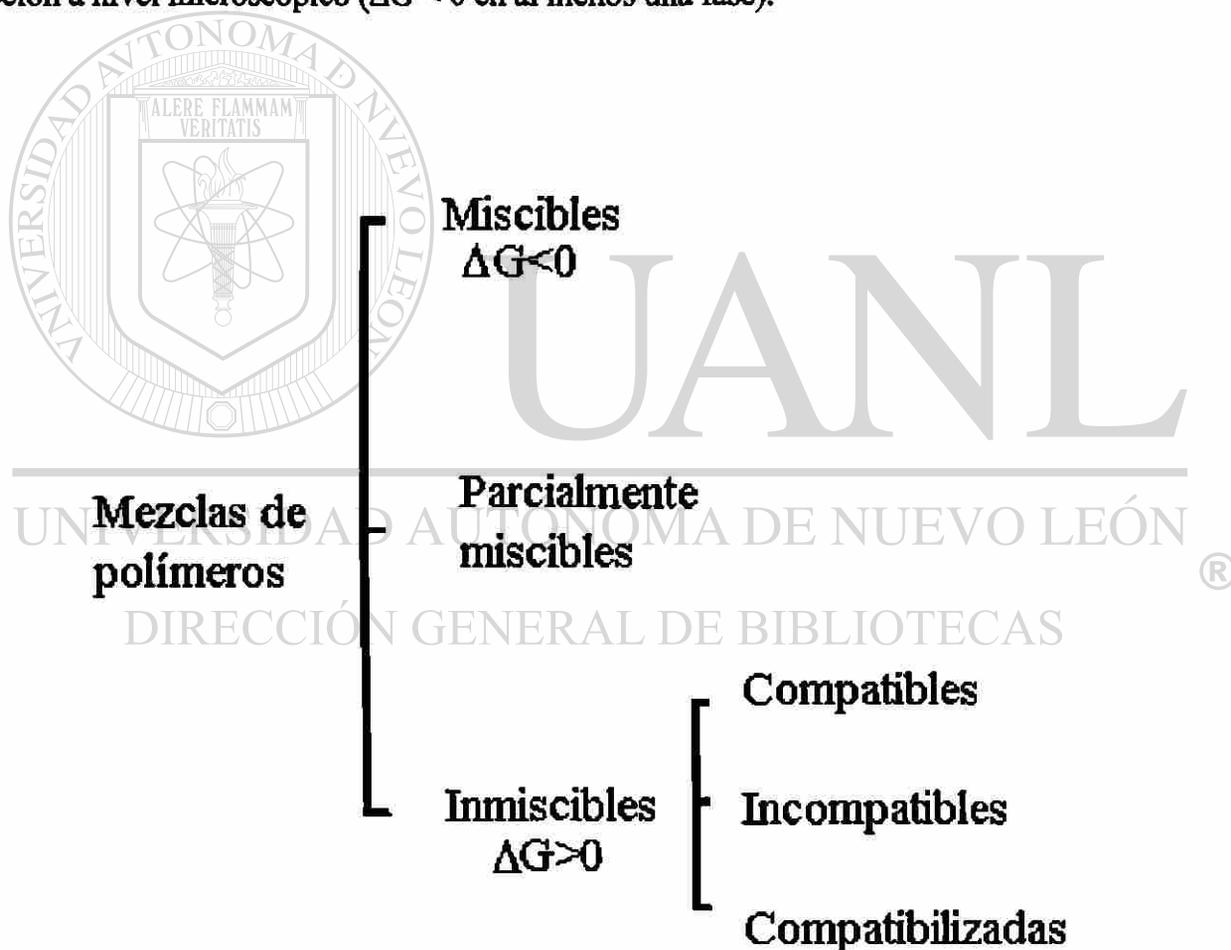


Figura 1. Clasificación de las mezclas poliméricas.

A su vez las mezclas inmiscibles se pueden subdividir en:

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

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

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

3.2 Fundamentos termodinámicos

3.2.1 Termodinámica de las soluciones poliméricas

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

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

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [1]$$

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

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

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

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

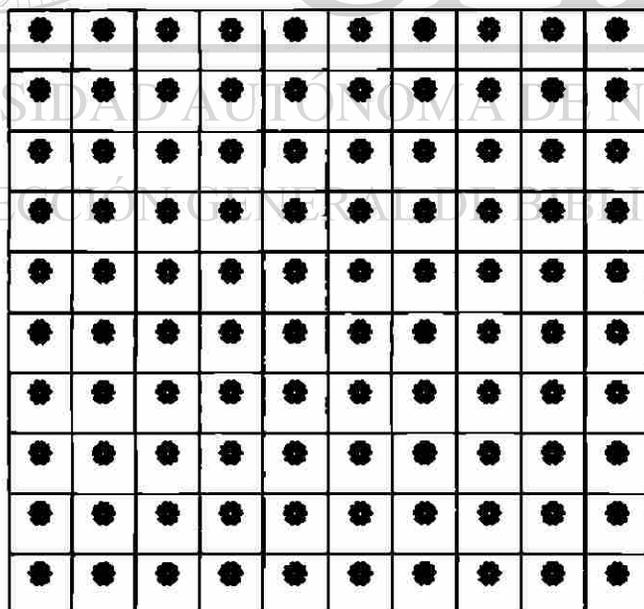


Figura 2. Soluto de bajo peso molecular (●) y solvente (○)

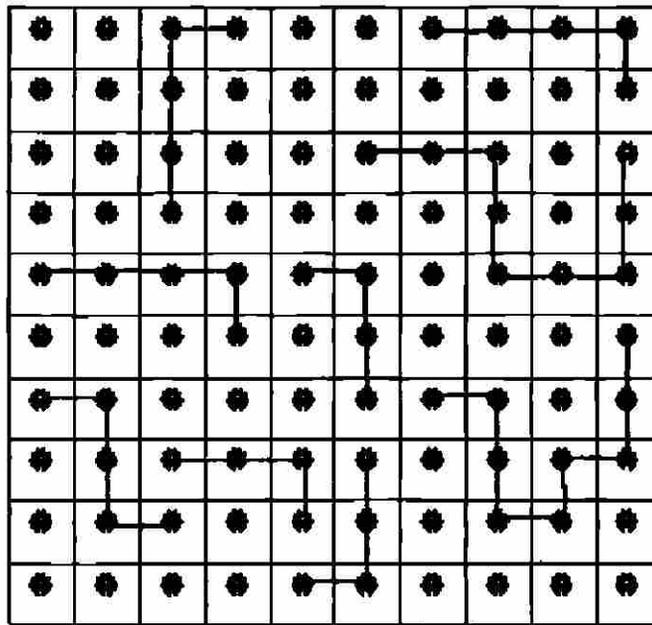


Figura 3. Soluta polimérico (●) y solvente (●)

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

3.2.2. Teoría Flory-Huggins

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

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

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad [2]$$

Donde ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumen del disolvente y soluto polimérico respectivamente, n_1 representa a moles del solvente, n_2 a moles de soluto polimérico y R la constante universal de los gases.

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

$$\Delta H_m = RT\chi \phi_2 n_1 x_1 \quad [3]$$

Donde χ es el parámetro de interacción Flory-Huggins y x_1 el grado de polimerización del disolvente (en este caso =1)

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

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_2 n_1 x_1) \quad [4]$$

Flory y Huggins propusieron por primera vez este modelo termodinámico de soluciones poliméricas, que ha sido ampliamente utilizado en sistemas binarios, simplemente tomando los parámetros del solvente (x_1, n_1 , y ϕ_1) por los de otro polímero.

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

$$\chi \leq 0.5$$

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

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

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

3.3 Métodos de preparación de mezclas

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

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

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

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

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

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

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

3.4 Concepto de compatibilización

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

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

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

Las mezclas poliméricas compatibilizadas deberán presentar las siguientes características:

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

En general, un compatibilizante efectivo:

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

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

3.4.1 Métodos de compatibilización

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

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

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

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

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

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

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

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

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

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

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

3.4.2 Tipos de reacciones de compatibilización

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

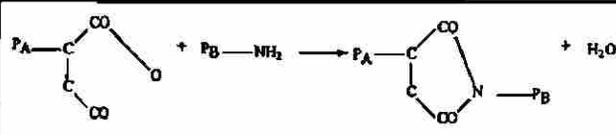
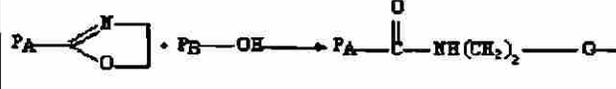
Los polímeros reactivos experimentan las mismas reacciones químicas que los materiales de bajo peso molecular²¹. Sin embargo, los grupos funcionales en polímeros se encuentran enlazados con un sistema de reactantes más condensados y de diferente organización. El impedimento estérico ejercido por las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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Para lograr una compatibilización exitosa de mezclas de polímeros es necesario:

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

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

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

Tipo de reacción	Grupo reactivo	Grupo coreactivo	Reacción
Amidación	Acido carboxílico	Amina	$P_A-COOH + P_B-NHR \rightarrow P_A-CO-NR-P_B + H_2O$
Imidación	MAAn	Amina	
Esterificación	Acido carboxílico y MAAn	Hidroxilo	$P_A-COOH + P_B-OH \rightarrow P_A-C(=O)-O-P_B + H_2O$
Formación de Urea	Carbodiimida	Acido carboxílico	$P_A-N=C=NR + P_B-COOH \rightarrow P_A-NH-C(=O)-N(R)-C(=O)-P_B$
Formación de Uretano	Isocianato	Hidroxilo	$P_A-N=C=O + P_B-OH \rightarrow P_A-NH-CO-O-P_B$
Sustitución	Amina	Hidroxilo/haluro	$P_A-NH_2 + P_B-X(X=OH,Br) \rightarrow P_A-NH-P_B + HX$
Aminólisis	Éster	Amina	$P_A-COOR + P_B-NH_2 \rightarrow P_A-CO-NH-P_B + R-OH$
Intercambio de éster	Éster	Éster	$P_A-COO-P_A + P_B-COO-P_B \rightarrow P_A-COO-P_B$
Transesterificación	Éster	Hidroxilo fenol	$P_A-COOR + P_B-OH \rightarrow P_A-COO-P_B + R-OH$
Intercambio amida-éster	Amida	Éster	$P_A-CO-NH-P_A + P_B-COO-P_B \rightarrow P_A-CO-NH-P_B + P_B-COO-P_A$
Apertura de anillo epóxico	Epóxico	Hidroxilo	
		Amina	
		Acido carboxílico	
Apertura de anillo de oxazolina	Oxazolina	Acido carboxílico	
		Fenol	
Apertura de anillo de lactama	Lactama	Amina	$P_A-N-CO \cdot P_B-NH_2 \rightarrow P_A-NH-C(=O)-(CH_2)_n-NH-P_B$
Enlace iónico	Piridina/amina	Acido	$P_A-NR_3 + P_B-SO_3H \rightarrow P_A-NH^+R_3 SO_3^- - P_B$
	Ionómero	Ionómero	$(P_A-SO_3^-)_2 Zn^{+2} + (P_B-SO_3^-)_2 Zn^{+2} \rightarrow P_A-SO_3^- Zn^{+2} SO_3^- - P_B$

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

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

3.5 Equipos de mezclado

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

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

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

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

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

 <p>Mezcladores continuos</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusor monohusillo • Extrusor monohusillo reciprocante • Extrusor monohusillo con cabezas de mezclado • Extrusor monohusillo con mezclador estático • Mezclador intensivo de dos rotores • Extrusor doble husillo
<p>Mezcladores en lotes</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mezclador interno tipo Banbury • Molino de rodillos • Mezclador intensivo

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.5.1 Breve descripción de los equipos de mezclado continuos

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

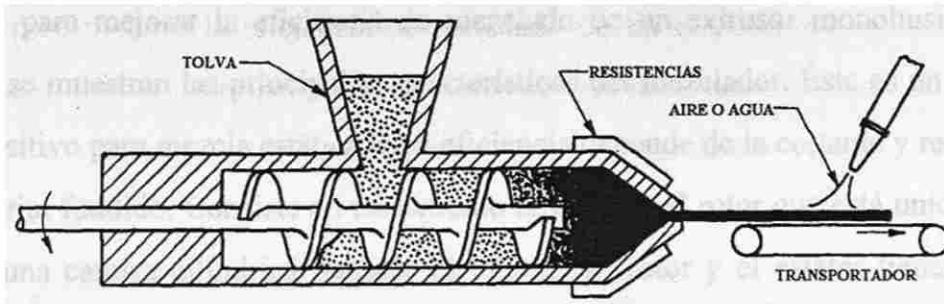


Figura 4. Representación esquemática de un extrusor monohusillo.

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

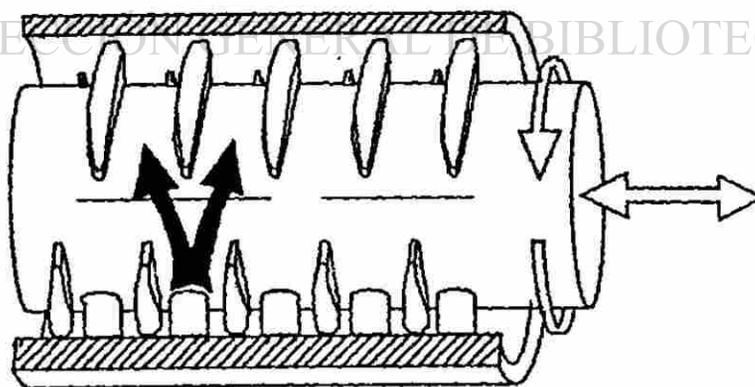


Figura 5. Representación esquemática de un extrusor monohusillo reciprocante.

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

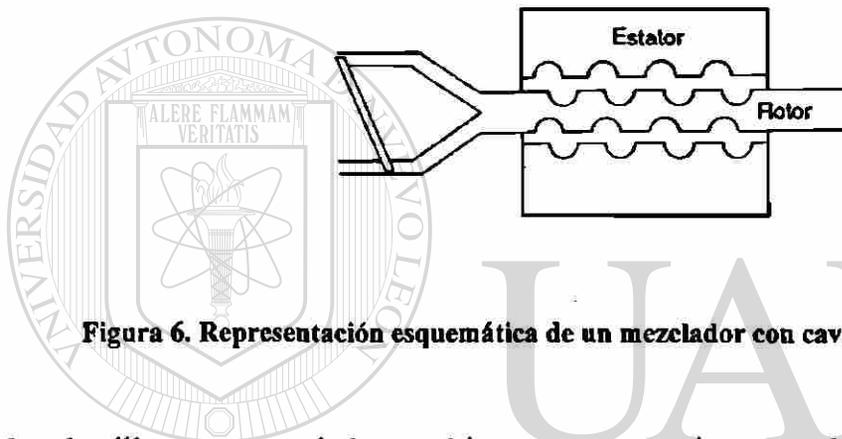


Figura 6. Representación esquemática de un mezclador con cavidad de transferencia.

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

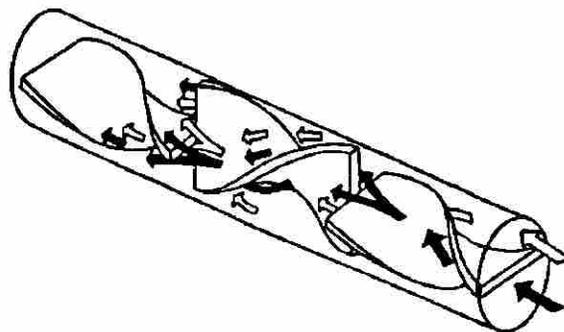


Figura 7. Representación esquemática de un mezclador estático.

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

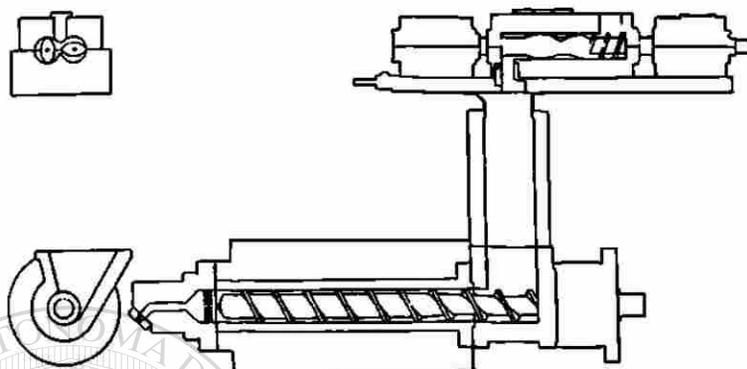


Figura 8. Representación esquemática de un mezclador intensivo de dos rotores.

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

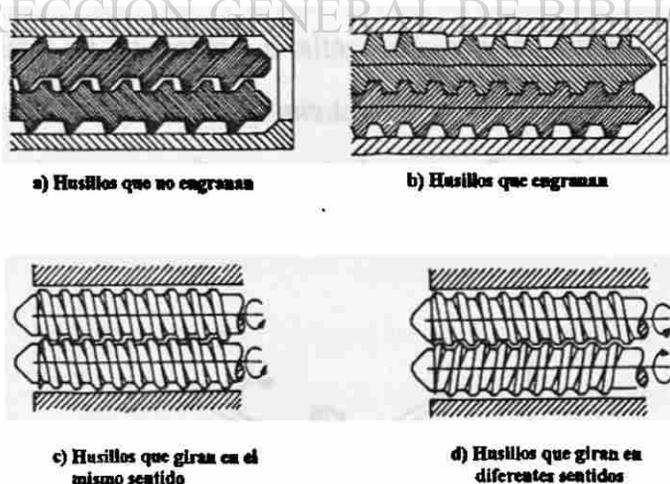


Figura 9. Representaciones esquemáticas de diferentes arreglos de extrusores de doblehusillo.

3.5.2 Breve descripción de los equipos de mezclado en lotes

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

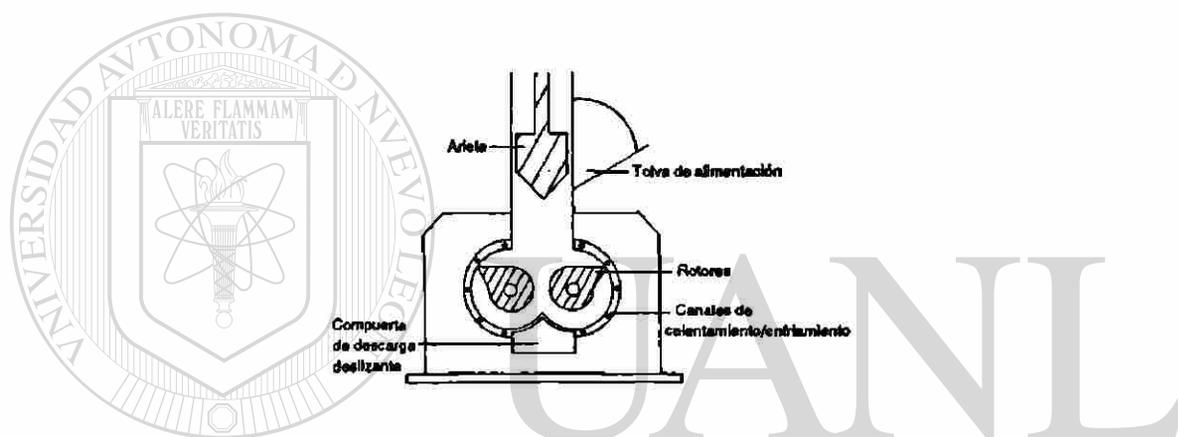


Figura 10. Representación esquemática de un mezclador interno tipo Banbury.

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

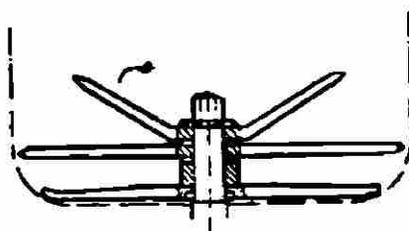


Figura 11. Representación esquemática de un mezclador intensivo.

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

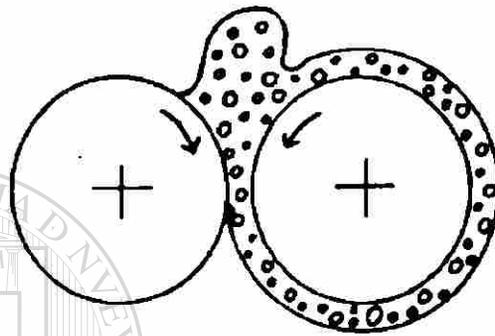


Figura 12. Representación esquemática de un molino de rodillos.

3.6 Algunas propiedades y técnicas para determinar miscibilidad y compatibilidad

3.6.1 Comportamiento de la temperatura de transición vítrea (T_g).

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

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

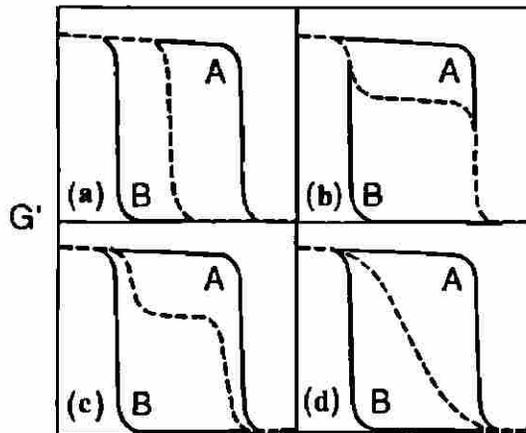


Figura 13. Representación esquématica del módulo de almacenaje a baja frecuencia en función de la temperatura, para los polímeros A y B (líneas continuas) y mezclas 50:50 (líneas punteadas).

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

3.6.2. Transparencia.

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

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

refracción varía con la temperatura; otra posibilidad es reducir el tamaño de la partícula de la fase dispersa, reduciendo discontinuidades (con tamaños de partícula de $0.1\mu\text{m}$ o menos) para que la luz pase adecuadamente.

3.6.3 Comportamiento reológico.

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

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

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

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

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

$$\log \eta_m = w_1 \log \eta_1 + w_2 \log \eta_2 \quad [5]$$

Donde w_1 , w_2 , η_1 , y η_2 son las fracciones masas y viscosidades de los polímeros 1 y 2 respectivamente.

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

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

3.6.4 Espectroscopía infrarroja

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

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

3.6.5 Microscopía

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

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

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

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).- la preparación de muestras para utilizar esta técnica es más laboriosa, pero más precisa. Las muestras se endurecen y tifican con Br_2 , OsO_4 ó RuO_4 , se cortan con microtomo en películas delgadas ($<20\mu\text{m}$), se montan sobre una malla y un soporte polimérico para analizarse posteriormente. Se pueden utilizar también métodos de réplica, y para este caso se utiliza el ataque químico, a fin de incrementar los detalles morfológicos.

3.7 Generalidades de los polímeros estudiados

3.7.1 HDPE

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

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

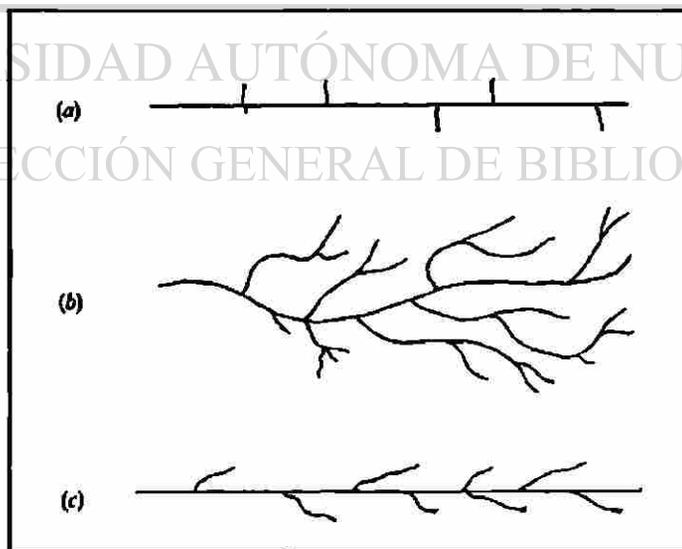


Figura 14. Estructuras de los diferentes tipos de polietilenos, HDPE (a), LDPE (b) y LLDPE (c).

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

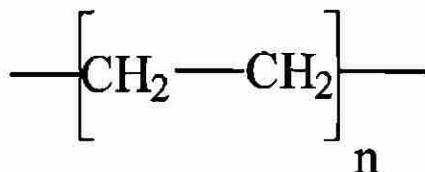


Figura 15. Unidad repetitiva del polietileno

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

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

Alrededor de 1976, se desarrolló un nuevo proceso simplificado para producir polietileno a baja presión, operando en condiciones de 100 a 300 psi (0.7 a 2 Mpa) y a temperaturas de alrededor de 100 °C. El polietileno obtenido⁶ se describe como un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y tiene una estructura de cadena lineal con ramificaciones laterales cortas y oblicuas (figura 14c).

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

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

Propiedad	Polietileno de baja densidad (LDPE)	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	Polietileno de alta densidad (HDPE)
Densidad (g/cm ³)	0.92 - 0.93	0.922 - 0.926	0.95 - 0.96
Resistencia a la tensión X 1000 psi	0.9 - 2.5	1.8 - 2.9	2.9 - 5.4
Elongación, %	550 - 600	600 - 800	20 - 120
Cristalinidad, %	65	...	95

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

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

3.7.2 PET

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

La unidad repetitiva del PET es la siguiente:

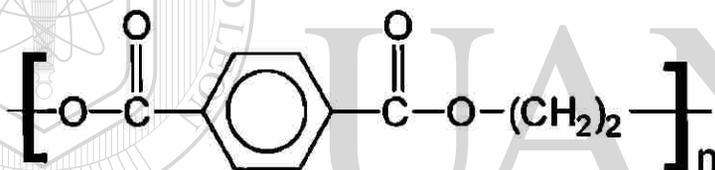


Figura 16. Unidad repetitiva del PET.

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

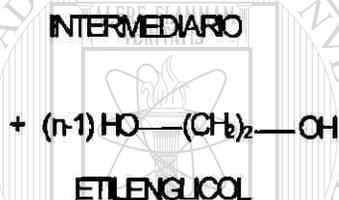
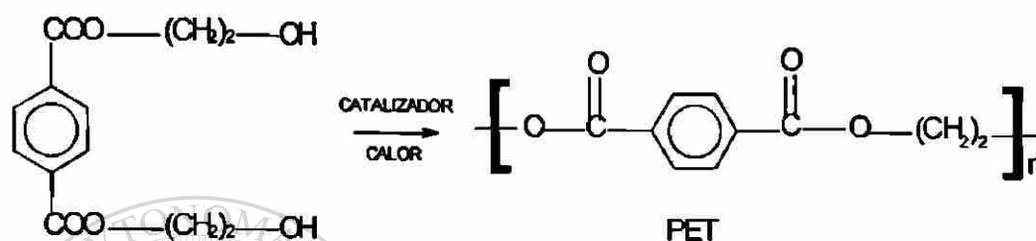
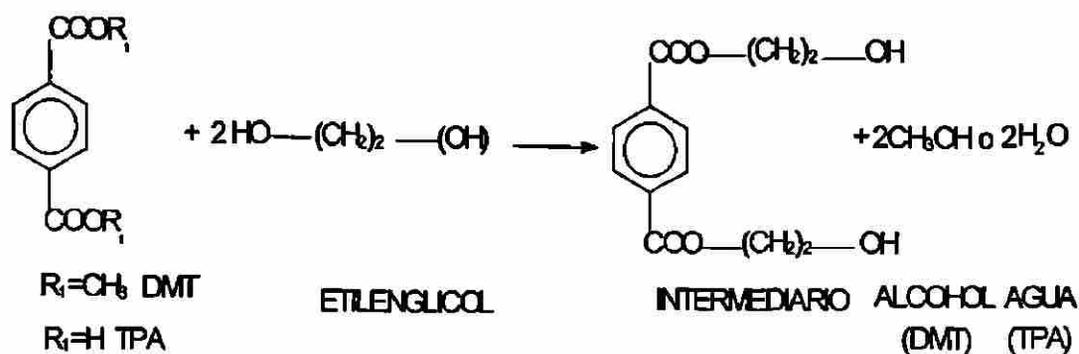


Figura 17. Síntesis del PET.

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

Este granulado presenta las siguientes características:

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

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

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

Tabla 4 Algunas propiedades físicas del PET³⁴

Densidad gr/cm ³	1.335
Entalpía de fusión KJ/mol	2.69
Calor de combustión KJ/Kg	-2.16 X 10 ⁴
Punto de fusión °C	250 - 265

3.7.3 Ionómero (compatibilizador)

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

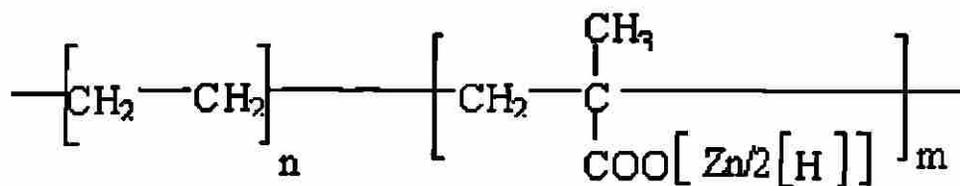


Figura 18. Estructura del ionómero utilizado.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

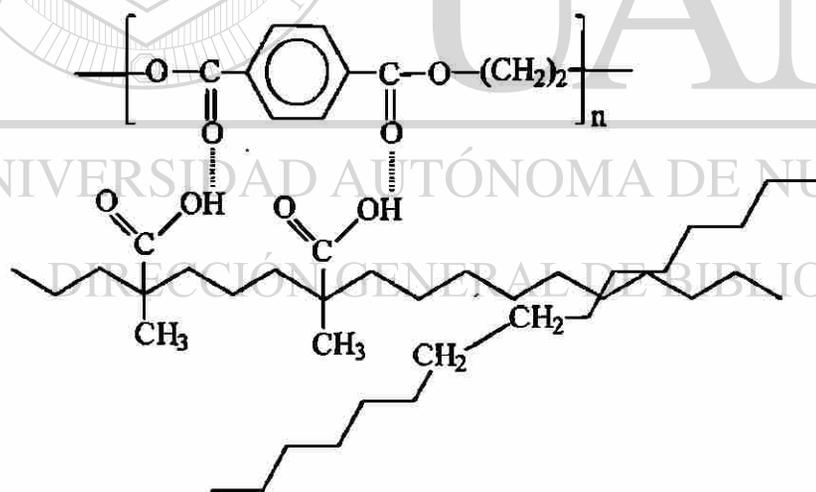


Figura 19. Puente de hidrógeno entre grupos carbonilos del PET y grupos ácidos del compatibilizador.

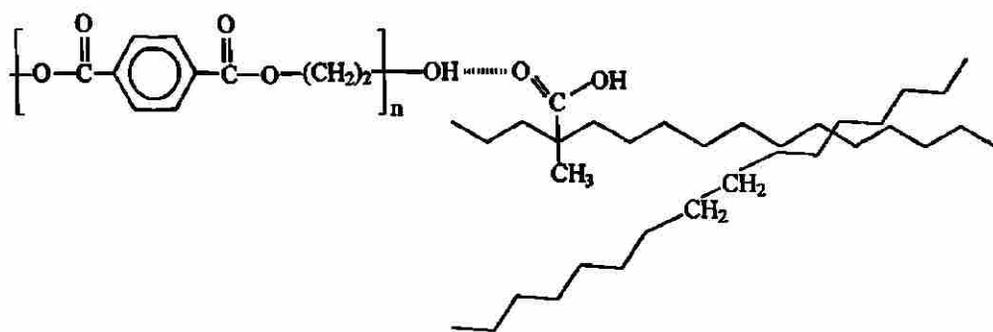


Figura 20. Puente de hidrógeno entre un OH terminal del PET y un grupo ácido del compatibilizador.

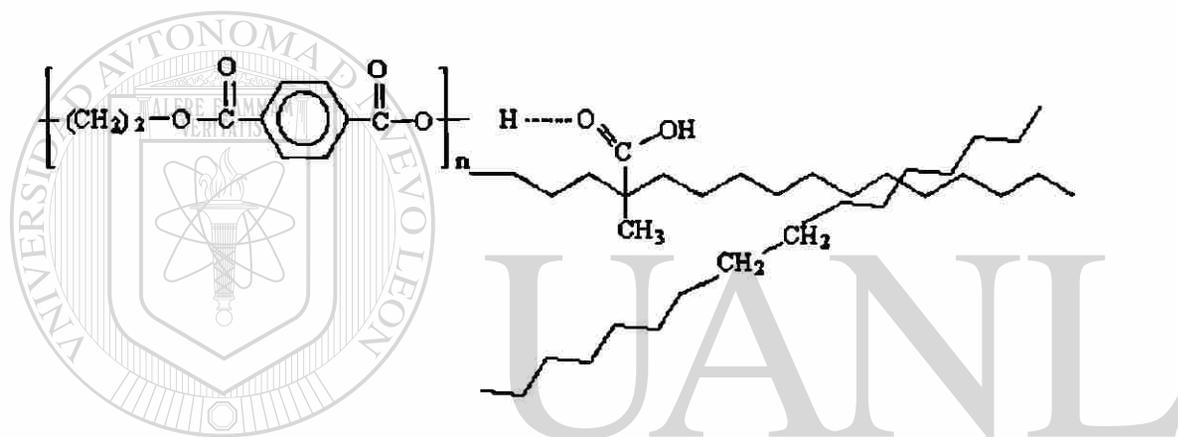


Figura 21. Puente de hidrógeno entre un grupo ácido terminal del PET y un grupo ácido del compatibilizador.

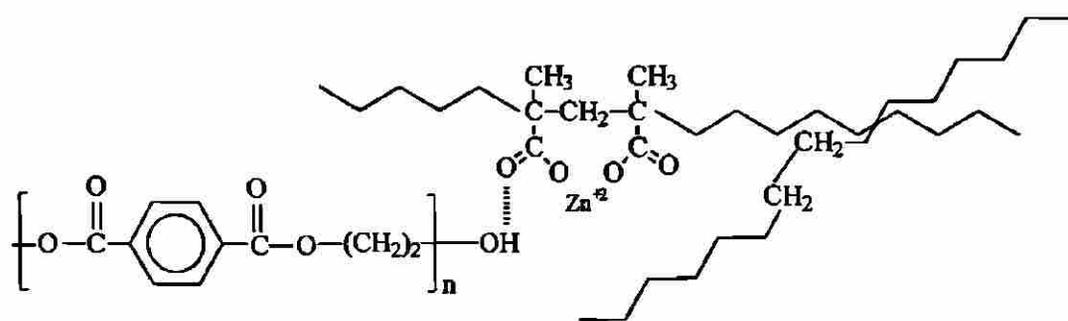


Figura 22. Puentes de hidrógeno entre un OH terminal del PET y la sal de metacrilato de zinc del compatibilizador.

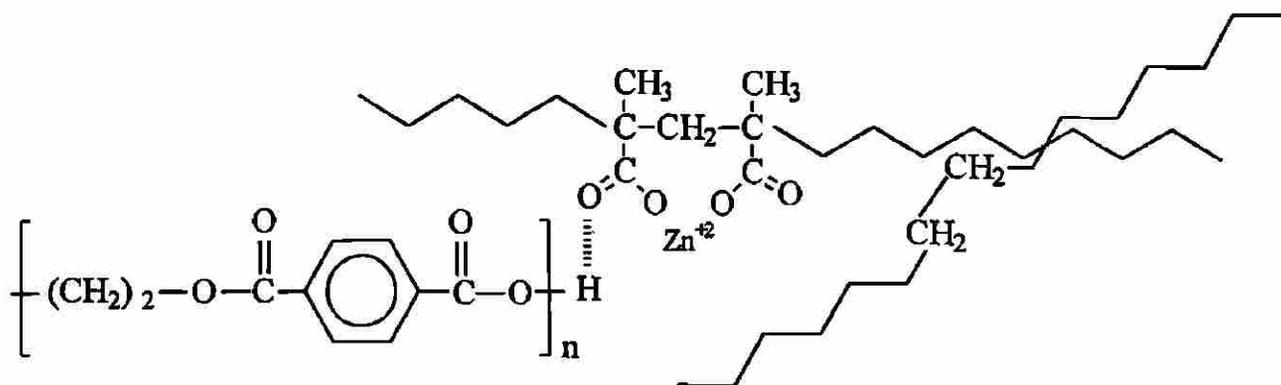
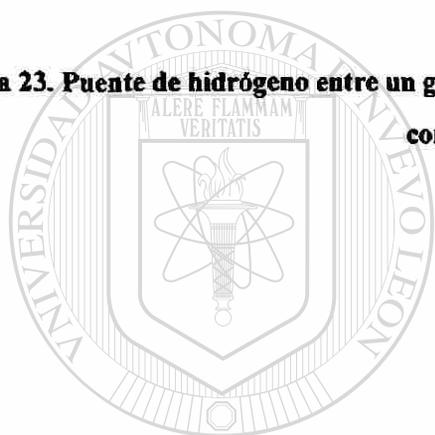


Figura 23. Puente de hidrógeno entre un grupo ácido terminal del PET y la sal de metacrilato del compatibilizador.



UANL



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

IV.- METODOLOGÍA

4.1. Polímeros utilizados

Tabla 6. Polímeros utilizados.

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

4.2 Preparación de las mezclas con y sin compatibilizador.

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

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

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

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

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

4.3 Caracterización de las mezclas y polímeros base.

4.3.1. Cromatografía de permeación en gel.

Las evaluaciones de peso molecular de los polímeros base se realizaron en un cromatógrafo equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta de arreglo de diodos múltiple. Este equipo consta de tres columnas de separación de "Ultrastyragel" con porosidad nominal de 10^5 , 10^4 y una mezcla lineal de empaques de porosidad variable. Para la calibración se utilizaron estándares de poliestireno de distribución de pesos moleculares (MWD) menor a 1.2. El HDPE se disolvió en 1,2,4 triclorobenceno para la inyección al cromatógrafo y el PET se disolvió en hexafluoroisopropanol (HFIP) para su posterior dilución al 2% en cloroformo; la evaluación del peso molecular del compatibilizador por

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

4.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

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

Tabla 8. Condiciones de la corrida del DSC.

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

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

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

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

4.3.3 Análisis de espectroscopía infrarroja

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

Las muestras de polímeros base y mezclas se prepararon formando películas delgadas por prensado entre láminas con teflón, calentando 10°C arriba de las temperaturas de fusión de los polímeros (en el caso de mezclas 10°C arriba de la T_m del PET) a una presión de 5 ton/cm^2 , y enfriando rápidamente para evitar la cristalización y así obtener una película transparente y homogénea.

4.3.4 Determinación de ácido metacrílico en el compatibilizador.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\% \text{ MAA} = \text{número ácido} * 86.09 / 561 \quad [8]$$

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

4.3.5 Microscopía electrónica de barrido.

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

I.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización del HDPE

5.1.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.

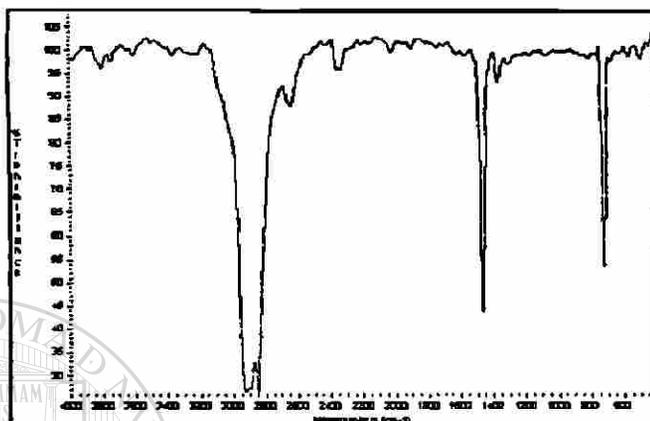


Figura 25. Espectro de infrarrojo obtenido para el HDPE virgen.

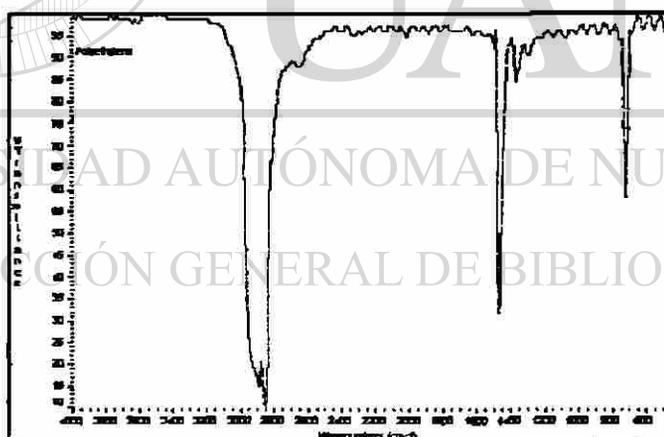


Figura 26. Espectro de infrarrojo reportado para un tipo de polietileno⁴⁴.

La figura 25 presenta el espectro infrarrojo del HDPE utilizado, donde se observan las bandas características de los grupos CH_2 alrededor de 1460 cm^{-1} , los grupos CH_2 de cadena larga en 720 cm^{-1} , así como las bandas de los grupos CH_3 cerca de 1377 cm^{-1} .

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

I.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización del HDPE

5.1.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.

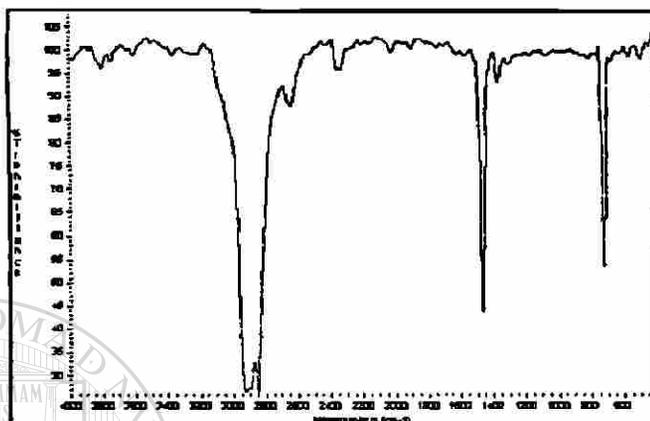


Figura 25. Espectro de infrarrojo obtenido para el HDPE virgen.

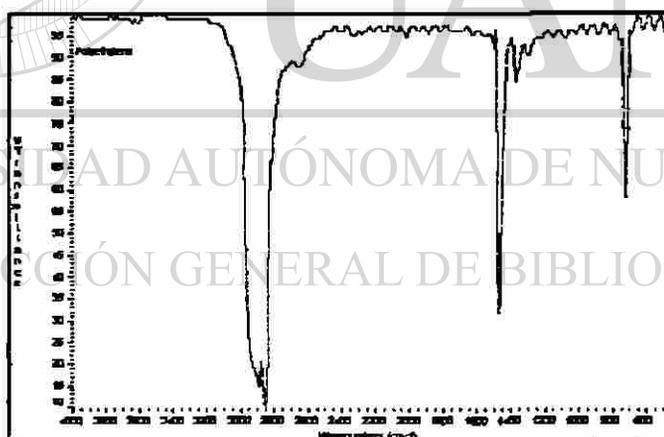


Figura 26. Espectro de infrarrojo reportado para un tipo de polietileno⁴⁴.

La figura 25 presenta el espectro infrarrojo del HDPE utilizado, donde se observan las bandas características de los grupos CH_2 alrededor de 1460 cm^{-1} , los grupos CH_2 de cadena larga en 720 cm^{-1} , así como las bandas de los grupos CH_3 cerca de 1377 cm^{-1} .

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

La primera interrogante que se planteó en este trabajo fue: ¿Hasta qué temperatura puede ser utilizado el HDPE, considerando las altas temperaturas del equipo de mezclado y su T_m muy baja?

Para comprobar que no ocurren cambios de importancia en la estructura del HDPE al ser sometido a las altas temperaturas de mezclado (270 °C), se realizó un análisis de espectroscopía de infrarrojo de estas muestras para determinar la degradación oxidativa por medio del índice de carbonilo. La figura 27 compara los espectros del HDPE virgen con el HDPE sometido a las mismas condiciones que las mezclas, viendo que no existe ninguna diferencia significativa en la estructura del HDPE mezclado a 270 °C con respecto al material virgen porque el índice de carbonilo del HDPE procesado a altas temperaturas es mínimo (0.036). Dicho índice se obtiene por la siguiente relación:

$$I.C. = A_{1719\text{cm}^{-1}} / A_{720\text{cm}^{-1}} \quad [9]$$

Donde $A_{1719\text{cm}^{-1}}$ representa la absorbancia del grupo carbonilo debida a la oxidación y $A_{720\text{cm}^{-1}}$ representa la absorbancia de los grupos CH_2 de cadena larga.

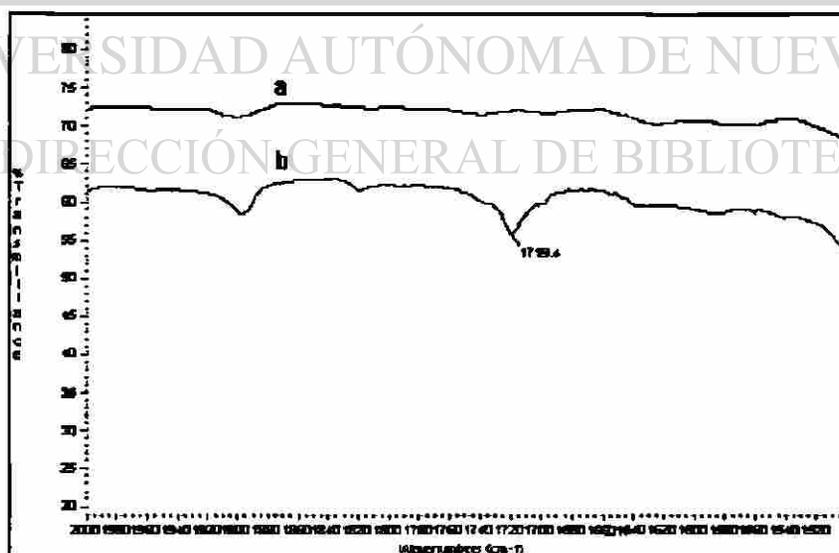


Figura 27. Espectro de IR del HDPE virgen (a) y el espectro de IR del HDPE mezclado a 270 °C (b) en la región de 1500 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

5.1.2 Peso molecular

Uno de los métodos para caracterizar polímeros es el método de Cromatografía de Permeación en Gel, con el cual se puede calcular el peso molecular; en este trabajo se utilizó un equipo con una columna adecuada para la determinación del peso molecular del HDPE. La figura 28 presenta el cromatograma obtenido por esta técnica.

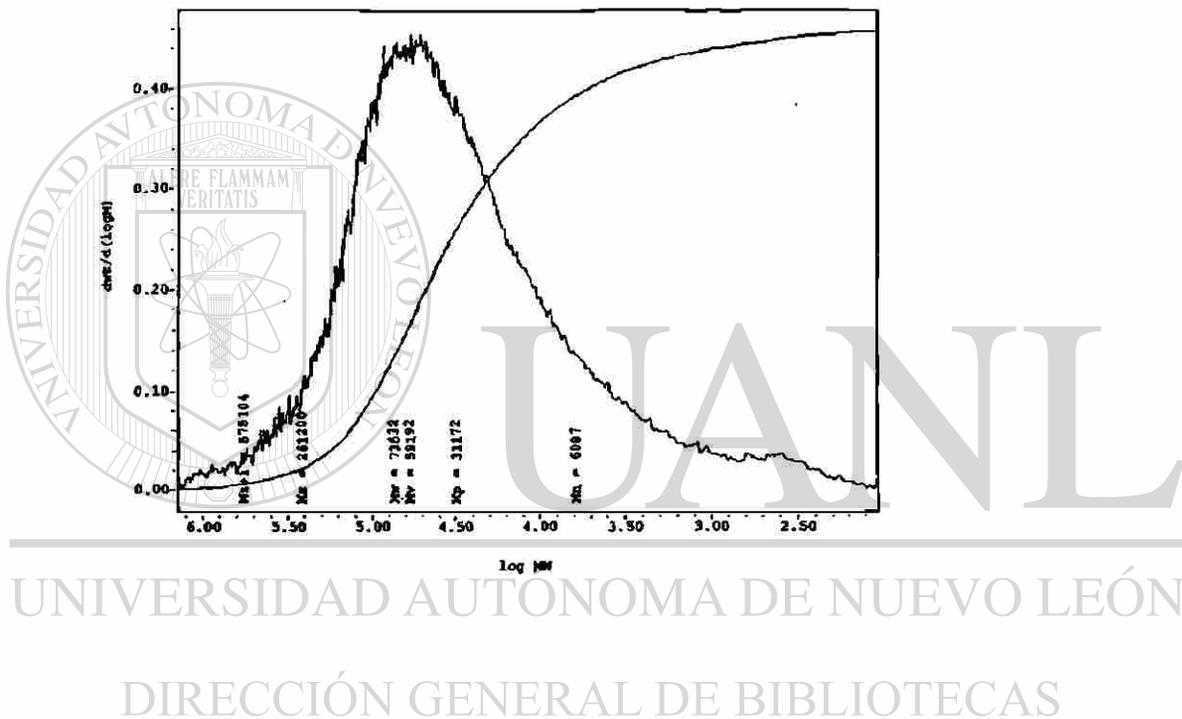


Figura 28. Cromatograma obtenido para el HDPE virgen.

Los valores determinados utilizando esta técnica se reportan en la tabla 9:

Tabla 9. Valores obtenidos mediante GPC para el HDPE virgen.

Mn	Mw	MWD	Xn
6087	73532	12.08	217.39

5.1.3 Calorimetría diferencial de barrido.

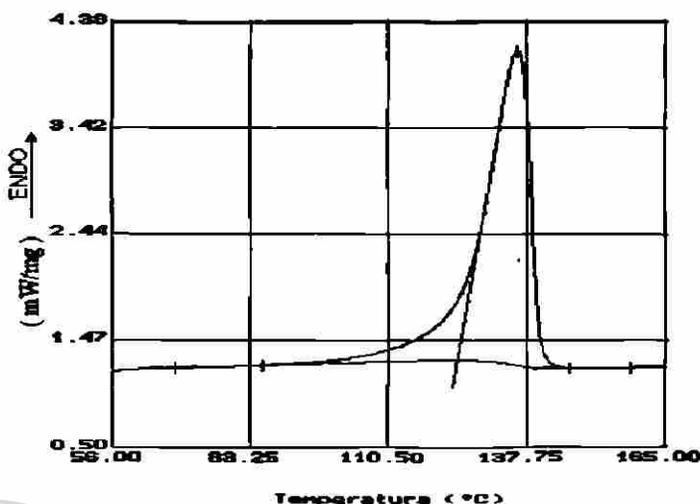


Figura 29. Termograma de DSC obtenido para el HDPE virgen.

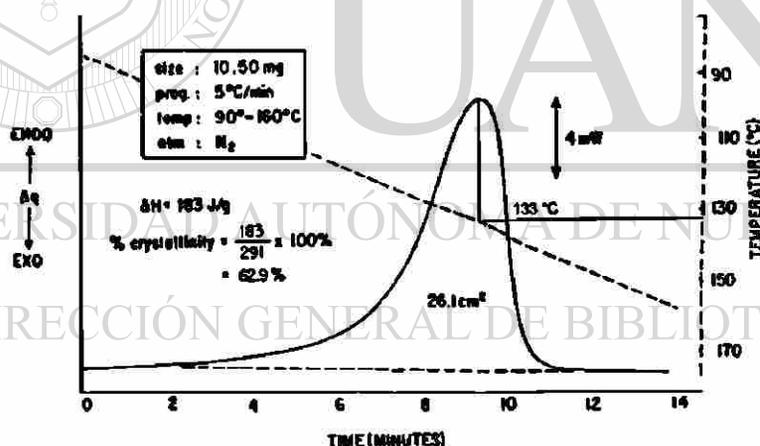


Figura 30. Termograma de DSC reportado para el HDPE⁴⁵.

La figura 29 presenta la curva calorimétrica del HDPE utilizado obtenida por DSC y de ésta se obtienen los valores reportados en la tabla 10. Como se puede apreciar, este termograma coincide con el reportado en la literatura⁴⁵ (figura 30). La entalpía de fusión al equilibrio del polietileno se encuentra reportada como de 291 J/gr^{19,34,45}.

Tabla 10. Propiedades térmicas del HDPE utilizado.

	T_m (°C)	ΔH_f (J/gr)	(1- λ) (%)
Experimental	132.28	182.26	62.63
Literatura	133.00	183.00	62.90

5.2 Caracterización del PET.

5.2.1 Análisis de espectroscopía infrarroja.

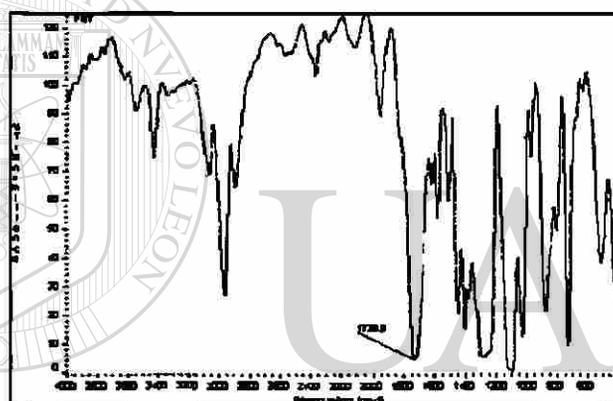


Figura 31. Espectro de infrarrojo obtenido para el PET.

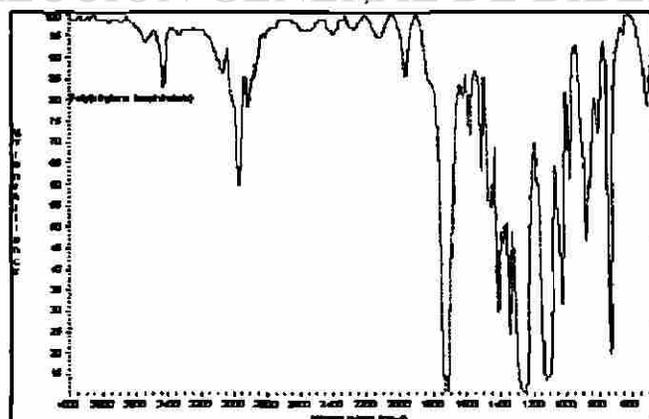


Figura 32. Espectro de infrarrojo reportado para el PET⁴⁶.

En la figura 31 se observa el espectro del PET utilizado; las bandas características^{47,48} se encuentran en el intervalo de 3100 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} y están asociadas al estiramiento del enlace C-H; la banda en 3430 cm^{-1} corresponde a un sobretono del estiramiento del grupo éster; la banda en 1730 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=O; la banda en 1280 cm^{-1} al estiramiento C-C(=O)-O y la banda en 1125 cm^{-1} al estiramiento O-C-C.

La figura 32 presenta un espectro de infrarrojo reportado en la literatura del PET⁴⁶, el cual coincide con el utilizado en este trabajo, con lo que también se asegura que se trabajó con el PET propuesto.

5.2.2 Peso molecular.

Existen varios métodos para determinar el peso molecular del PET, tales como la titulación de grupos terminales⁴⁹, viscosimetría^{50,51} y Cromatografía de Permeación en Gel⁵² entre otros. En este trabajo se utilizó esta última técnica. La figura 33 presenta el cromatograma obtenido.

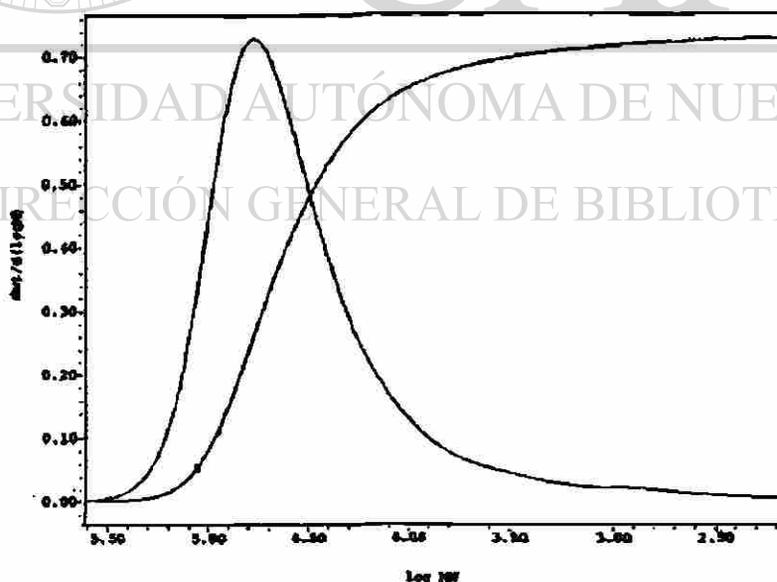


Figura 33. Cromatograma del PET virgen.

Los valores de peso molecular determinados por medio de esta técnica se dan en la tabla siguiente:

Tabla 11. Valores obtenidos mediante GPC para el PET.

Mn	Mw	MWD	Xn
14155	69039	4.88	73.72

5.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido.

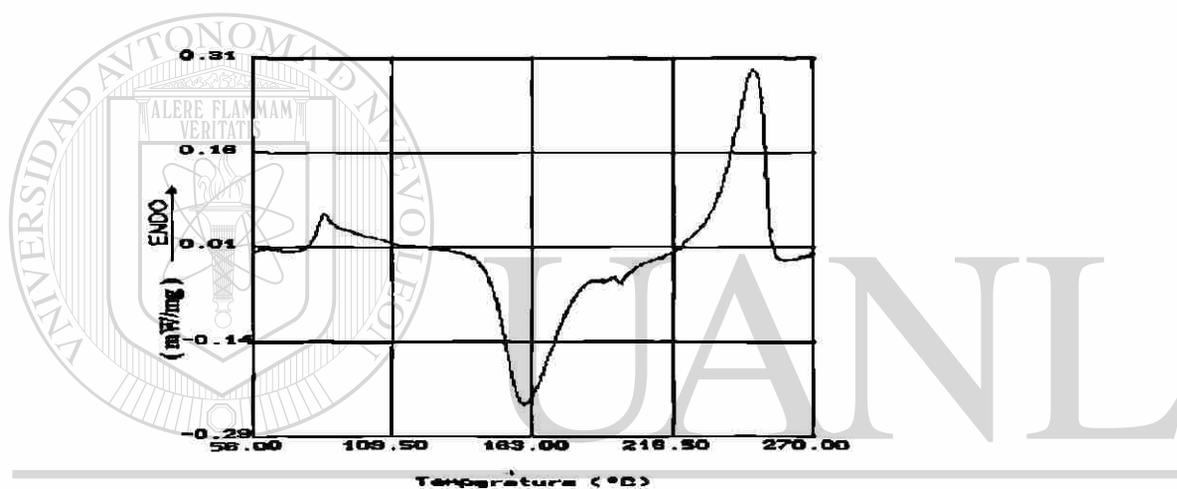


Figura 34. Termograma de DSC del PET utilizado.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

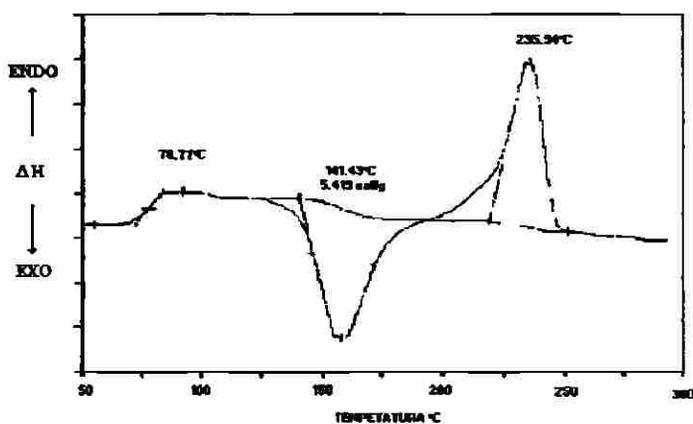


Figura 35. Termograma de DSC reportado para el PET¹⁴.

La figura 34 presenta la curva calorimétrica del PET virgen obtenida por DSC, y de ésta podemos determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m), las cuales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 12 Transiciones térmicas obtenidas para el PET virgen.

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/gr)	(1- λ) (%)
Experimental	79.96	159.42	246.25	33.61 J/g	28.01
Literatura	78.77	155.68	235.00

La figura 35 representa un termograma de un tipo de PET¹⁴, el cual coincide en buena medida con el utilizado en este trabajo. La entalpía de fusión para un PET 100% cristalino está reportada como de 120 J/gr⁵³⁻⁵⁵.

5.3 Caracterización del ionómero

5.3.1 Análisis de espectroscopia infrarroja.

La figura 36 presenta el espectro infrarrojo del ionómero utilizado, donde se observa la banda característica de los grupos CH_2 alrededor de 1460 cm^{-1} , los grupos CH_2 de cadena larga en 720 cm^{-1} , la banda de los grupos CH_3 cerca de 1377 cm^{-1} , la banda ancha del estiramiento O-H entre 2850 y 2970 cm^{-1} , la banda de los grupos carbonilo en 1700 cm^{-1} , la banda de los iones carboxilatos en 1575 , la banda del estiramiento C-O en 1260 cm^{-1} y la banda de flexión fuera de plano de los enlaces O-H en 930 cm^{-1} .

Este espectro coincide con el reportado en la literatura⁴⁴ (figura 37) corroborando que se trabajó con el ionómero basado en etileno-ácido metacrílico.

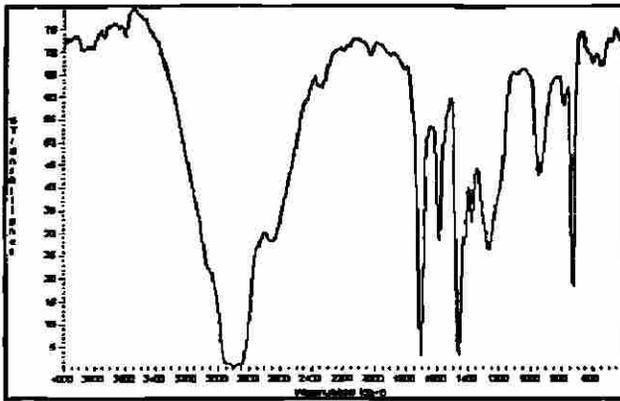


Figura 36. Espectro de infrarrojo obtenido para el ionómero virgen.

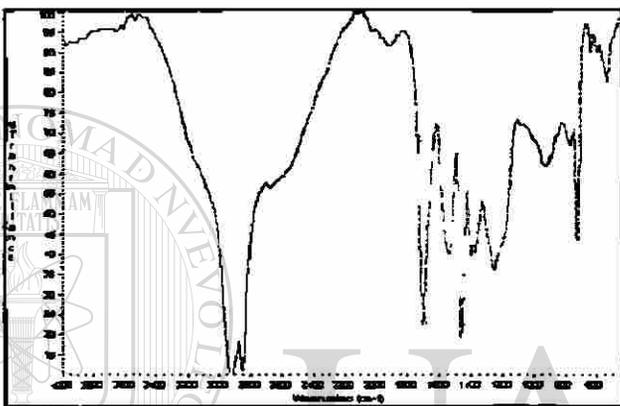


Figura 37. Espectro de infrarrojo reportado para un ionómero basado en etileno-ácido metacrílico⁴⁴.

5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido.

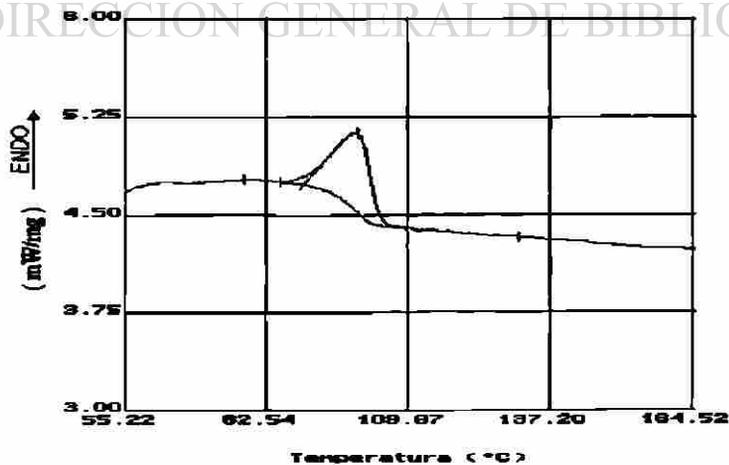


Figura 38. Termograma de DSC obtenido para el ionómero utilizado.

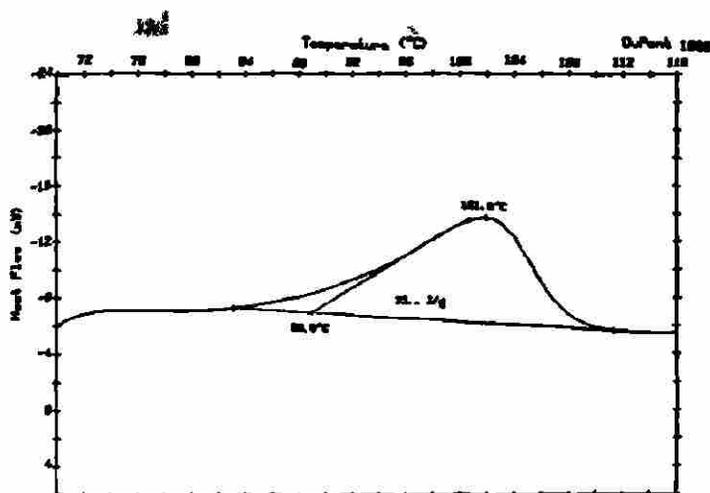


Figura 39. Termograma de DSC reportado para un copolímero de etileno-ácido metacrílico³⁵.

La figura 38 presenta la curva calorimétrica del ionómero utilizado obtenida por DSC donde solamente se reporta la temperatura de fusión.

Tabla 13. Temperatura de fusión del ionómero utilizado.

Tm obtenida (°C)	Tm espec. por el proveedor (°C)
100	100

Como se puede apreciar, el termograma del ionómero utilizado coincide con el reportado en la literatura³⁵ (figura 39).

5.3.3 Cantidad de ácido metacrílico en el compatibilizador

Tabla 14. Cantidad de ácido metacrílico y parámetros utilizados para determinarlo.

N KOH	ml KOH utilizados	grs. de polímero utilizados	Número ácido	ac. metacrílico (MAA) obtenido (%)
0.0199	28.10	0.7422	42.27	6.49

5.4. Calorimetría Diferencial de Barrido de las mezclas

Debido a que tiende a adherirse material en los rotores y en las paredes de la cámara de mezclado (alrededor de 5%), se procedió a realizar pruebas de tipo cuantitativo por medio de análisis calorimétrico diferencial para comprobar que las mezclas utilizadas tenían las composiciones aproximadas que se proponen. La figura 40 muestra los termogramas de las mezclas PET/HDPE sin compatibilizador. Se observa que conforme aumenta el contenido de HDPE en las mezclas se tiene una mayor entalpía de fusión.

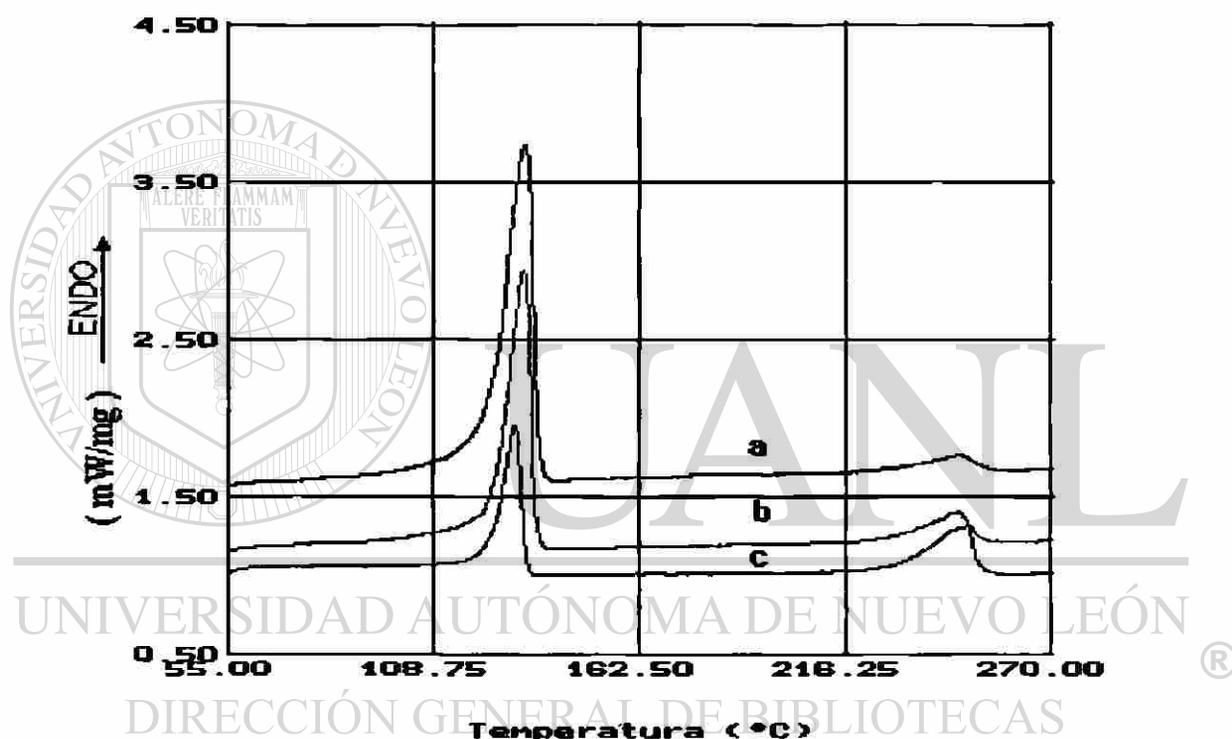


Figura 40. Termogramas de las mezclas PET/HDPE; 25/75 (a), 50/50 (b) y 75/25 (c).

Una manera sencilla de realizar el análisis cuantitativo, consiste en relacionar la entalpía de fusión que presenta el HDPE en las mezclas, con la entalpía de fusión que presenta el HDPE virgen. El contenido del PET se obtiene restando al total de la mezcla (100%) el contenido de HDPE.

Lo antes expuesto conduce a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de HDPE} = \Delta H_f \text{ del HDPE en la mezcla sin comp.} * 100 / \Delta H_f \text{ del HDPE virgen [10]}$$

Tabla 15. Resultados del análisis cuantitativo de las mezclas sin compatibilizador

% de HDPE antes del mezclado	% de PET antes del mezclado	ΔH_f HDPE (J/gr)	% de HDPE después del mezclado (DSC)	% de PET después del mezclado (DSC)
25	75	40.96	22.47	77.53
50	50	89.15	48.91	51.09
75	25	129.97	71.31	28.69
100	0	182.26

Como se puede apreciar en la tabla 15, los porcentajes antes y después del mezclado son similares, con lo que se asegura que se trabajó con composiciones muy cercanas a las propuestas. No se reportó el porcentaje de los componentes en las mezclas compatibilizadas debido a que en algunos casos se observó una disminución de la cristalinidad.

En las figuras 41, 42 y 43 se presentan comparaciones de los termogramas de las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar.

Se observa que para todas las mezclas compatibilizadas se presentaron ligeros desplazamientos en las temperaturas de fusión hacia valores menores. Así, para las mezclas 75/25 se obtiene una diferencia de 2.93 °C, correspondiente al pico de fusión del PET y de sólo 0.29 °C para el del HDPE. En el caso de las mezclas 50/50 las diferencias fueron de 3.05 °C para el PET y de 2.8 °C para el HDPE. Para las mezclas 25/75 las diferencias en temperatura de fusión fueron de 1.31 °C y 2.66 °C para el PET y el HDPE respectivamente cuando está presente el compatibilizador.

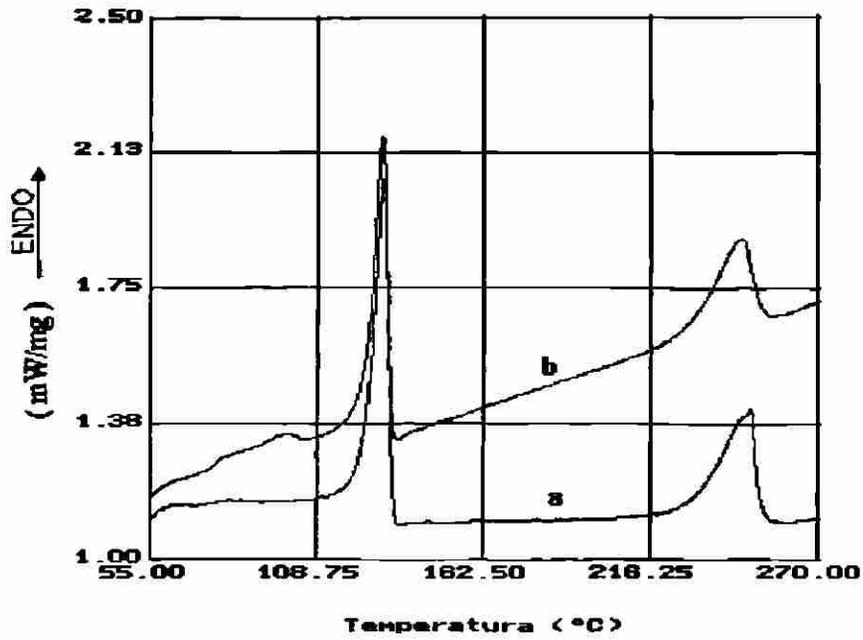


Figura 41. Termogramas de las mezclas PET/HDPE 75/25 (a) y PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5 (b).

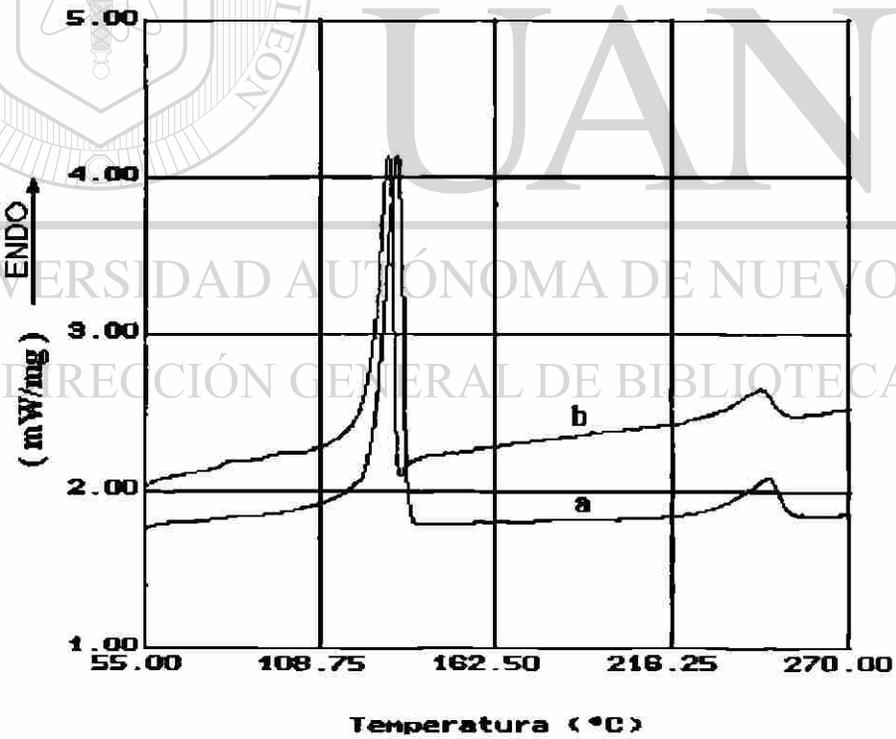


Figura 42. Termogramas de las mezclas PET/HDPE 50/50 (a) y PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5 (b).

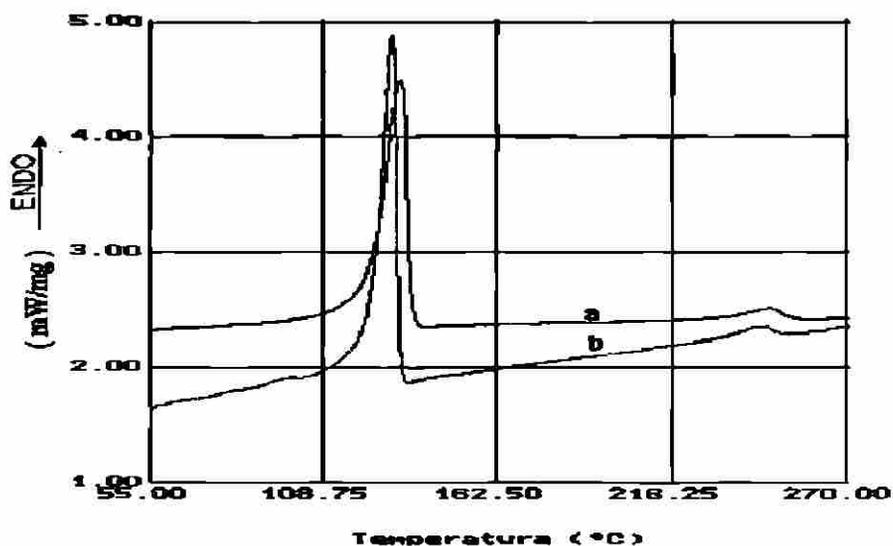


Figura 43. Termogramas de las mezclas PET/HDPE 25/75 (a) y PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 (b).

Tabla 16. Temperaturas de fusión de las mezclas con y sin compatibilizador

Mezcla	T _m (°C)	T _m (°C)
PET/HDPE/SURLYN	PET	HDPE
75/25/0	247.62	129.76
75/25/7.5	244.69	129.47
50/50/0	245.11	132.06
50/50/7.5	242.06	129.26
25/75/0	245.52	132.35
25/75/7.5	244.21	129.69

Los abatimientos en temperaturas de fusión de los componentes son señales de compatibilidad², aunque estos abatimientos fueron pequeños, en todas las repeticiones de las evaluaciones de las mezclas ternarias y binarias, las temperaturas de fusión del PET y HDPE siempre se desplazaron a valores menores con la presencia del compatibilizador.

En la Tabla 17 se reportan los porcentajes de cristalinidad del PET y del HDPE en las mezclas binarias y ternarias, los cuales se obtuvieron mediante el cálculo basado en la ecuación (6) normalizando la entalpía de fusión observada según el contenido del polímero correspondiente.

Al comparar las mezclas ternarias y binarias con la misma proporción PET/HDPE, los porcentajes de cristalinidad del PET y HDPE no se ven afectados en las mezclas 50/50 y 25/75 (apenas difieren entre 1 y 2% y tomando el margen de error experimental, es nulo).

Ya que el abatimiento del porcentaje de cristalinidad de los polímeros solamente se presenta en las mezclas con proporción 75/25 (3.42 y 10.22% para el PET y HDPE respectivamente), con la presencia de SURLYN con una concentración de 7.5%, es de suponerse que la compatibilidad de estos polímeros se dé principalmente a bajas concentraciones de HDPE.

Tabla 17. Porcentajes de cristalinidad del PET y del HDPE en las mezclas con y sin compatibilizador.

Mezcla	ΔH_f (J/g)		$(1-\lambda)$ (%)	
	PET	HDPE	PET	HDPE
100/0/0	33.61	...	28.01	...
75/25/0	25.20	40.96	28	56.30
75/25/7.5	20.46	31.01	24.58	46.08
50/50/0	16.07	89.15	26.78	61.27
50/50/7.5	15.16	85.04	27.32	63.19
25/75/0	9.06	129.97	30.20	59.55
25/75/7.5	8.09	124.80	29.15	61.82
0/100/0	...	182.26	...	62.63

5.5. Análisis reológico y espectroscopía de infrarrojo de las mezclas.

El estudio de las interacciones de las mezclas también se realizó midiendo el torque con respecto al tiempo en el equipo de mezclado y por medio de espectroscopía de infrarrojo.

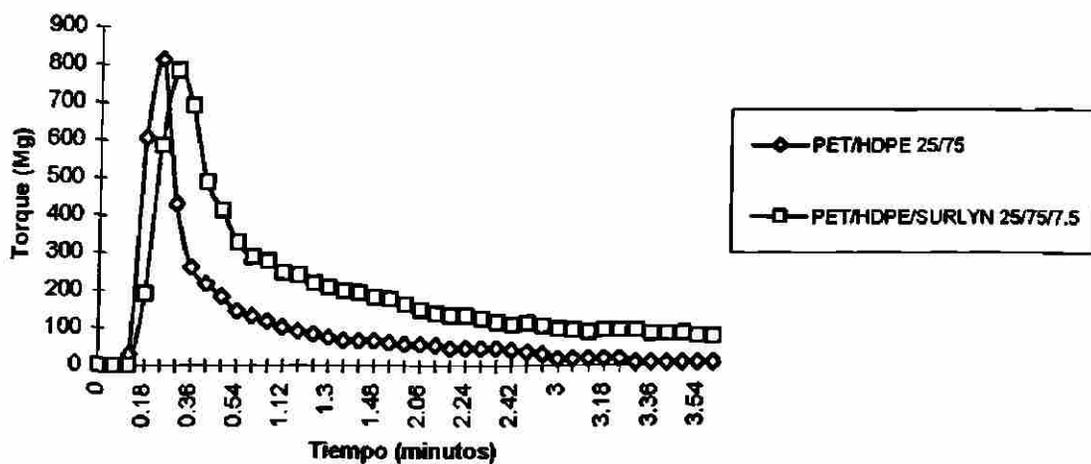
En la figura 44 se presentan los resultados de las mediciones del torque, en la que se observa que en todos los casos después de que se alcanza el equilibrio todas las mezclas compatibilizadas requieren un torque mayor, lo cual se atribuye a la existencia de cierta interacción entre las fases^{36,38}. Se sabe³¹ que una mezcla inmiscible con interfase definida y sin interacción entre las fases exhibe frecuentemente un deslizamiento entre capas, lo cual provoca una reducción de viscosidad en la mezcla (desviación negativa de la aditividad).

El hecho de que el torque y por lo tanto la viscosidad se haya incrementado, indica que existe menos deslizamiento en la interfase como resultado de la adición del compatibilizante, lo cual sugiere que existen fuertes interacciones en la interfase de los polímeros base.

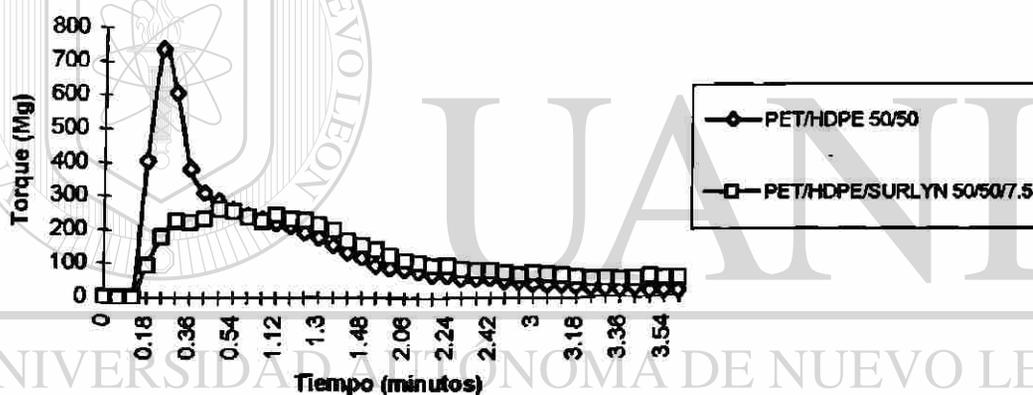
En las figuras 45, 46 y 47 se presentan los espectros de infrarrojo de las mezclas compatibilizadas y no compatibilizadas, en donde las primeras muestran ensanchamientos en las bandas del grupo carbonilo alrededor de 1725 cm^{-1} .

El ensanchamiento de las bandas del carbonilo del PET indica un incremento en el desorden de estos grupos funcionales⁵⁶, dando como resultado que los grupos carbonilo absorban a diferentes números de onda, lo cual representa cambios en energía, que se deben generalmente a interacciones específicas como puentes de hidrógeno. El ensanchamiento fue muy notorio en las mezclas PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5 lo cual sugiere que existen más interacciones dada la cantidad de grupos carbonilo (concentración de PET máxima utilizada), evidencia que confirma las observaciones hechas a los resultados de DSC en la reducción apreciable de cristalinidad de estas mezclas.

Torque de las mezclas



Torque de las mezclas



Torque de las mezclas

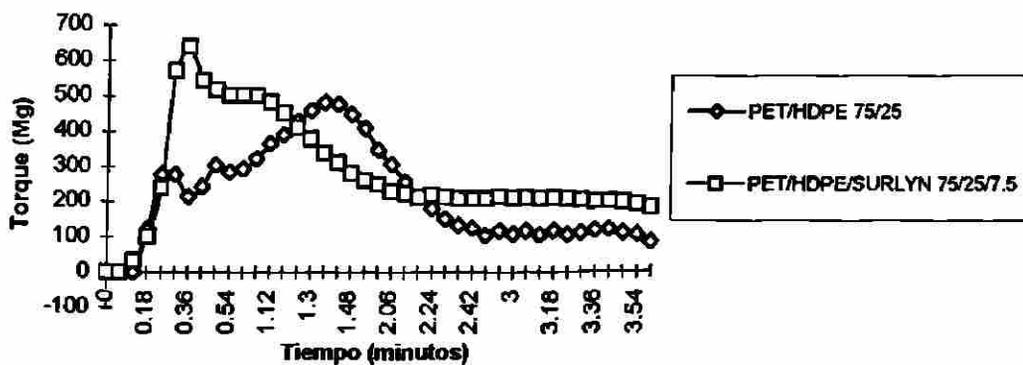


Figura 44. Gráficas del torque de mezclado contra tiempo de las mezclas preparadas.

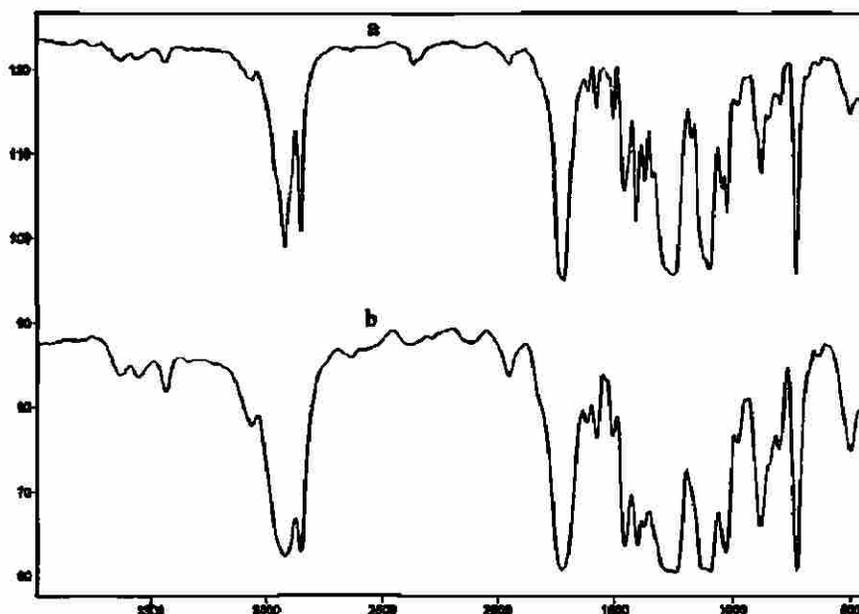


Figura 45. Espectros de IR de las mezclas PET/HDPE 75/25 (a) y PET/HDPE /SURLYN 75/25/7.5 (b).

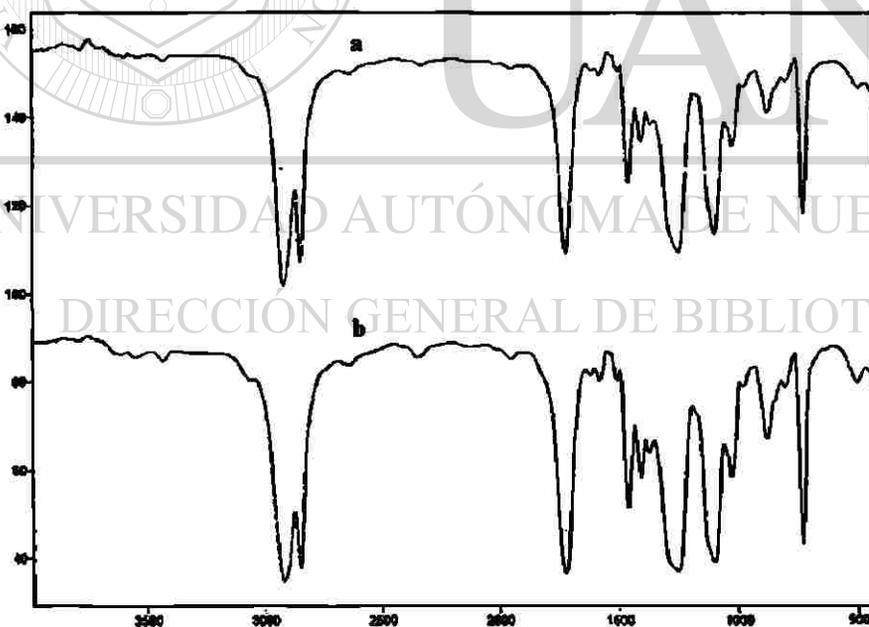


Figura 46. Espectros de IR de las mezclas PET/HDPE 50/50 (a) y PET/HDPE /SURLYN 50/50/7.5 (b).

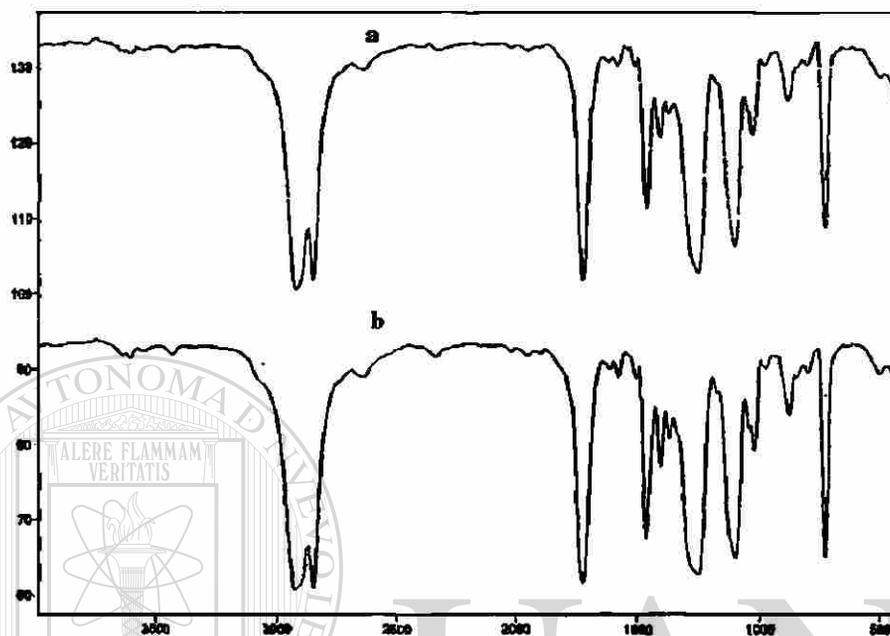


Figura 47. Espectros de IR de las mezclas PET/HDPE 25/75 (a) y PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 (b).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.6. Microscopía electrónica de barrido de las mezclas

5.6.1. Morfología de las mezclas con proporción 75/25

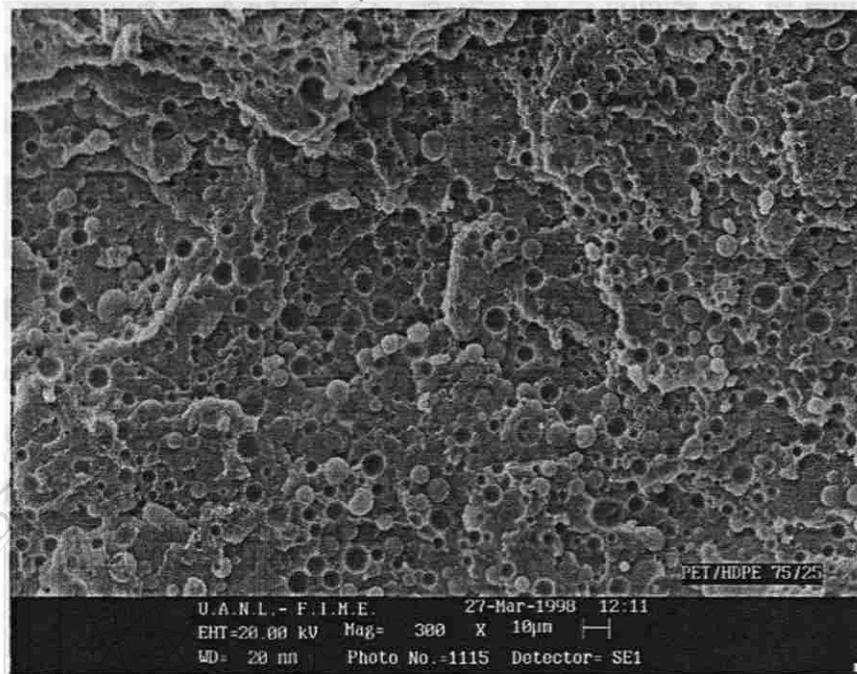


Figura 48. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 75/25 a 300 X.

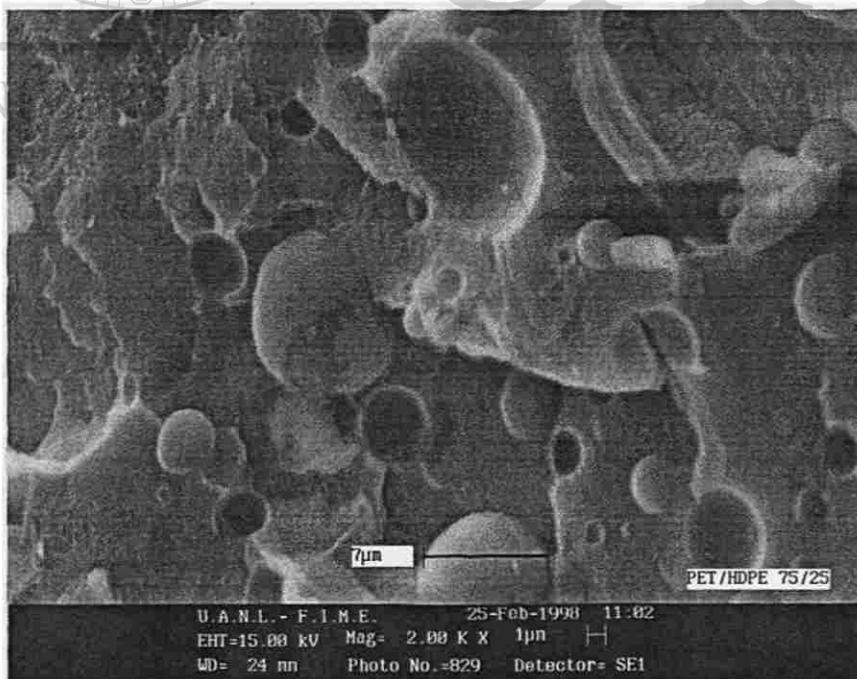


Figura 49. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 75/25 a 2000 X.

La figura 48 presenta la superficie fracturada de la mezcla PET/HDPE 75/25 en la que a bajos aumentos se aprecian muchos poros debido a que al momento de fracturar la muestra se desprenden algunas partículas por la mala adhesión de las fases presentes.

La superficie fracturada de la mezcla PET/HDPE 75/25 (figura 49) es muy heterogénea y presenta dominios de HDPE de forma esferoidal. No existe evidencia de una buena adhesión entre las fases y confirma la incompatibilidad de los componentes. Para comprobar que los dominios corresponden al HDPE, se realizó un análisis de espectroscopía de difracción de Rayos X; mostrando las partículas una menor relación de las intensidades de los picos de difracción de oxígeno a los de carbono con respecto a las mediciones hechas a la matriz de PET, lo cual era de esperarse ya que la estructura de PET contiene oxígeno mientras que la del HDPE no. La presencia de cierta cantidad de oxígeno en los dominios de HDPE sugiere la existencia de cierta cantidad de PET adherido a los dominios de HDPE.

Las figuras 50 y 51 muestran los espectros de rayos X de la matriz y dominio respectivamente.



Figura 50. Espectro de rayos x de la matriz de PET de la mezcla PET/HDPE 75/25 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.50

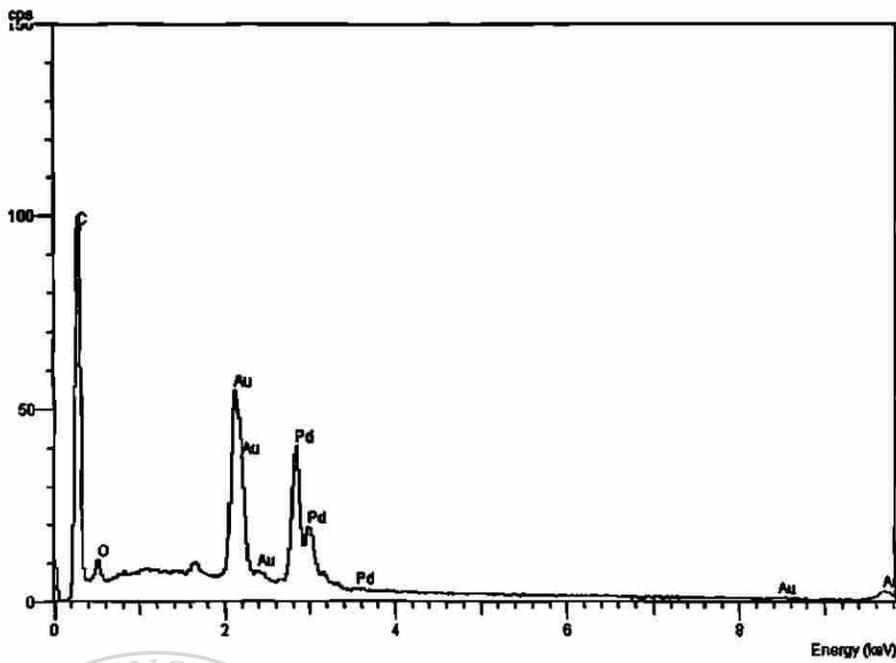


Figura 51. Espectro de rayos x del dominio de HDPE de la mezcla PET/HDPE 75/25 en la que se presenta una relación de oxígeno/carbono de 0.11.

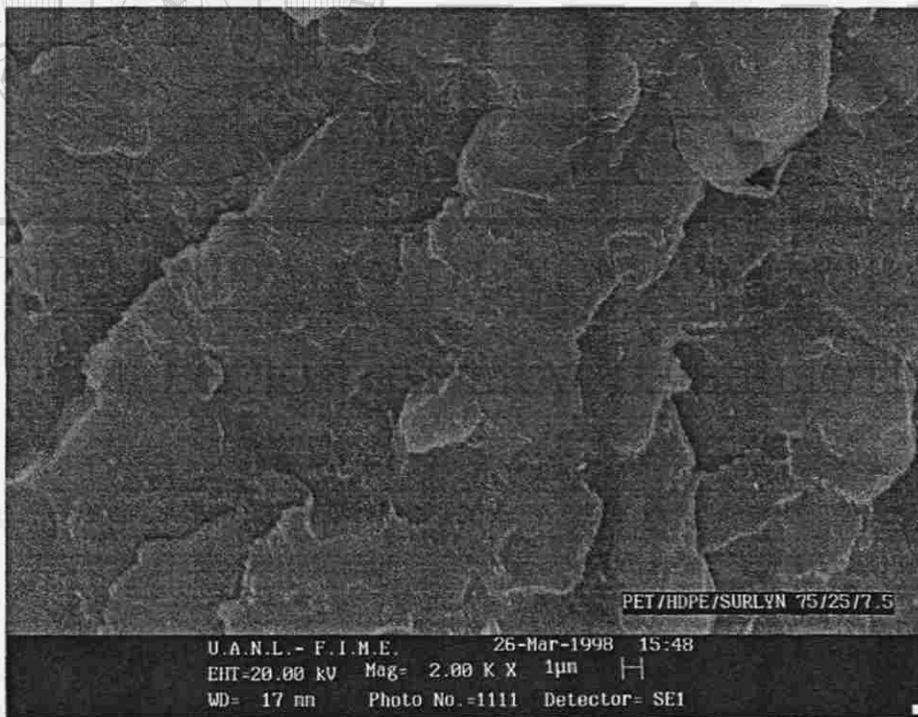


Figura 52. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5 a 2000 X

La adición de SURLYN a las mezclas PET/HDPE, propició cambios considerables en la morfología de las mezclas. La figura 52 muestra la superficie de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5, en la que se aprecia cierta homogeneidad, evidenciando que la presencia del SURLYN mejora la adhesión entre las fases. En la figura 53 se presenta el espectro de rayos x de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5, el cual indica zinc, de esta forma se demuestra la presencia del compatibilizador en las mezclas ya que éste posee zinc en su estructura.

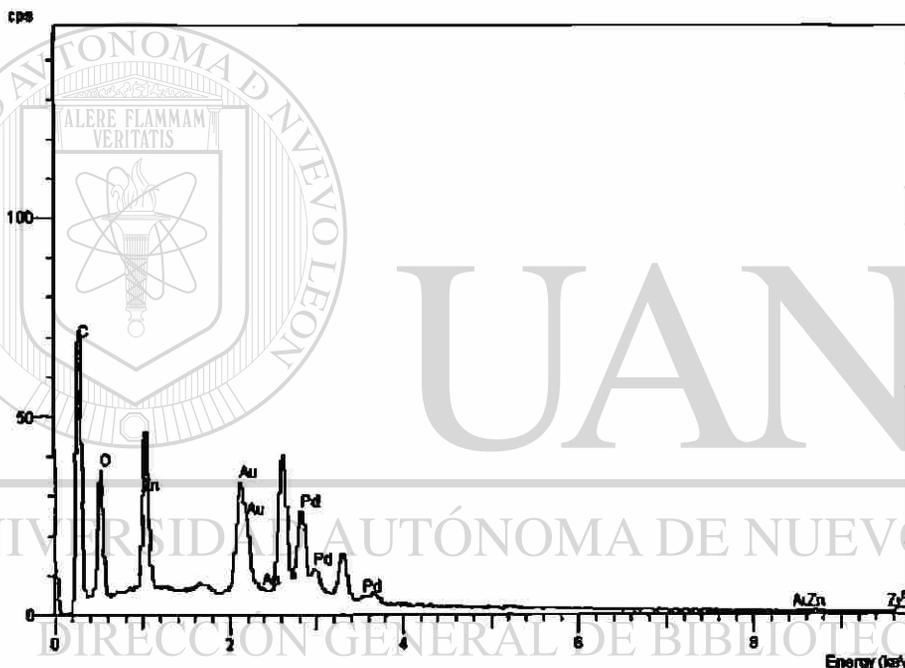


Figura 53. Espectro de rayos x de la superficie de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5, el cual indica zinc por la presencia del compatibilizador.

5.6.2 Morfología de las mezclas con proporción 50/50

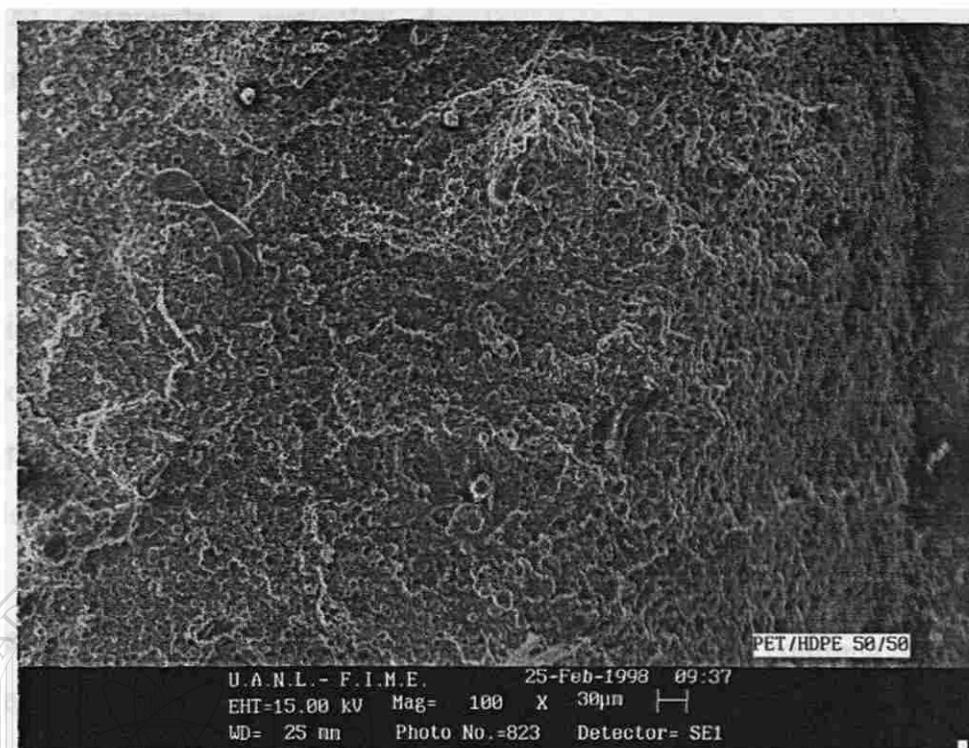


Figura 54. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 50/50 a 100 X.

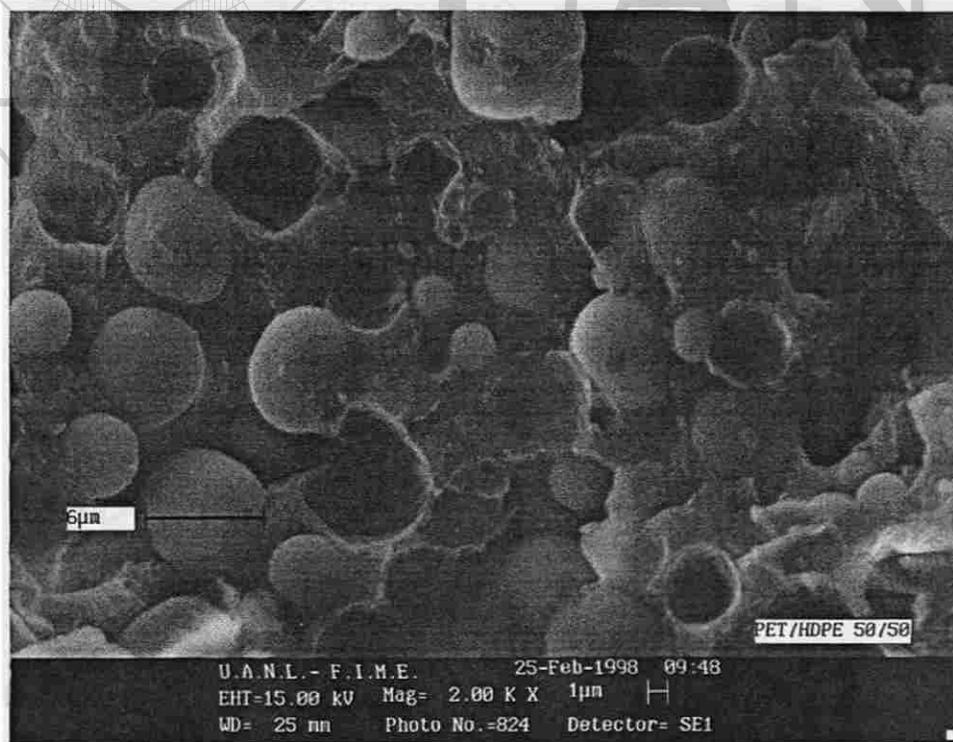


Figura 55. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 50/50 a 2000 X

La figura 54 muestra la superficie fracturada de la mezcla PET/HDPE 50/50 a bajos aumentos y en la que también se aprecian muchos poros debido a que en el momento de la fractura se desprenden partículas de los componentes que estaban adheridos mecánicamente.

La superficie fracturada de la figura 55 es muy heterogénea y presenta dominios de PET de forma esferoidal, no existe evidencia de buena adhesión entre las fases. Para comprobar que los dominios esferoidales corresponden al PET se procedió a realizar el mismo análisis de espectroscopía de difracción de Rayos X que a las mezclas con proporción 75/25, de esta forma las partículas de PET mostraron una mayor relación de las intensidades de los picos de difracción de oxígeno a los de carbono que mediciones de la fase continua de HDPE.

Las figuras 56 y 57 muestran los espectros de rayos X de la fase continua de HDPE y del dominio de PET.

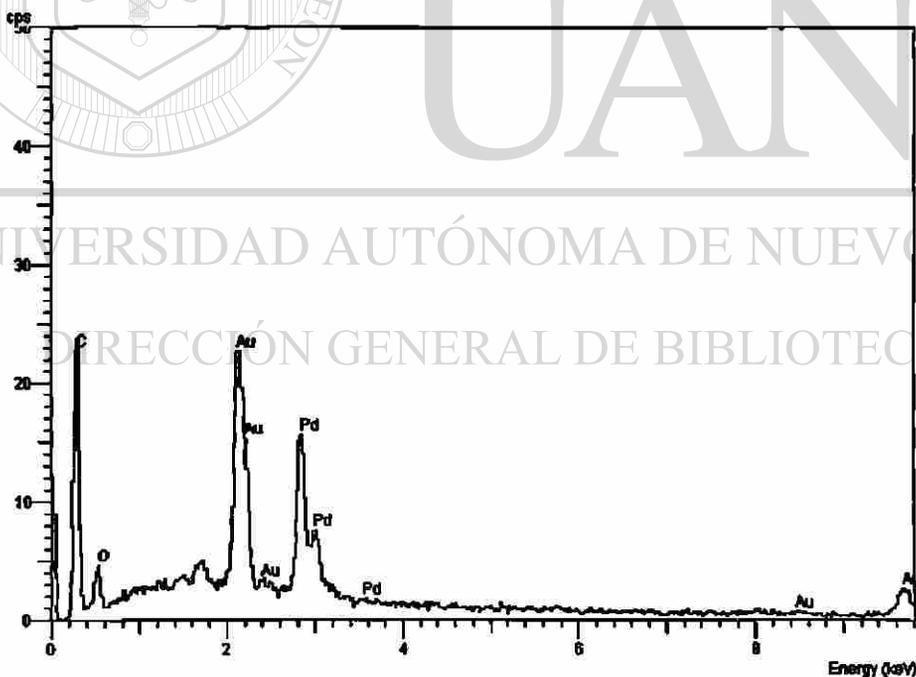


Figura 56. Espectro de rayos X de la fase continua de HDPE de la mezcla PET/HDPE 50/50 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.19

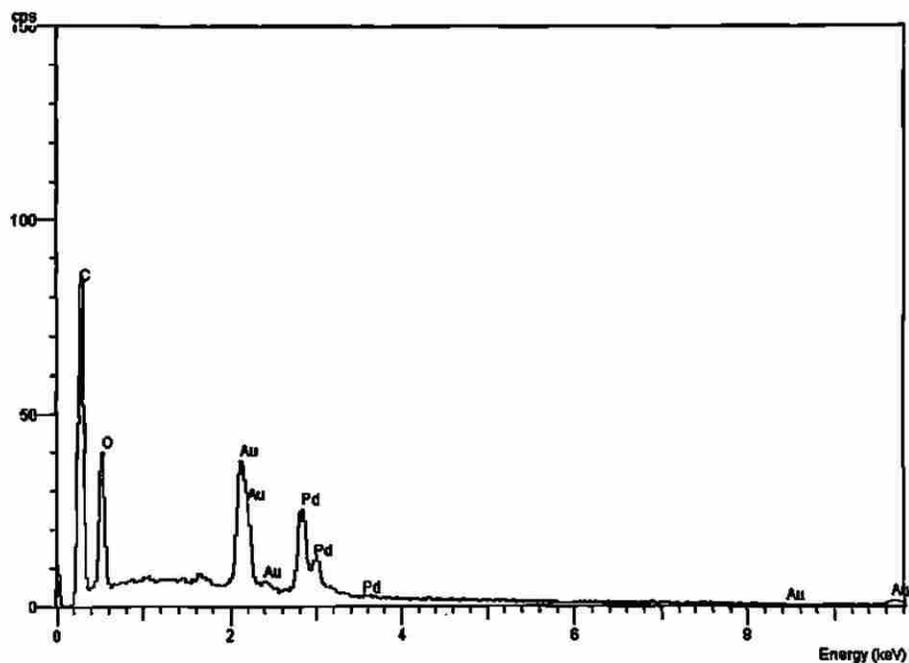


Figura 57. Espectro de rayos x del dominio de PET de la mezcla PET/HDPE 50/50 en la que se presenta una relación de oxígeno/carbono de 0.47

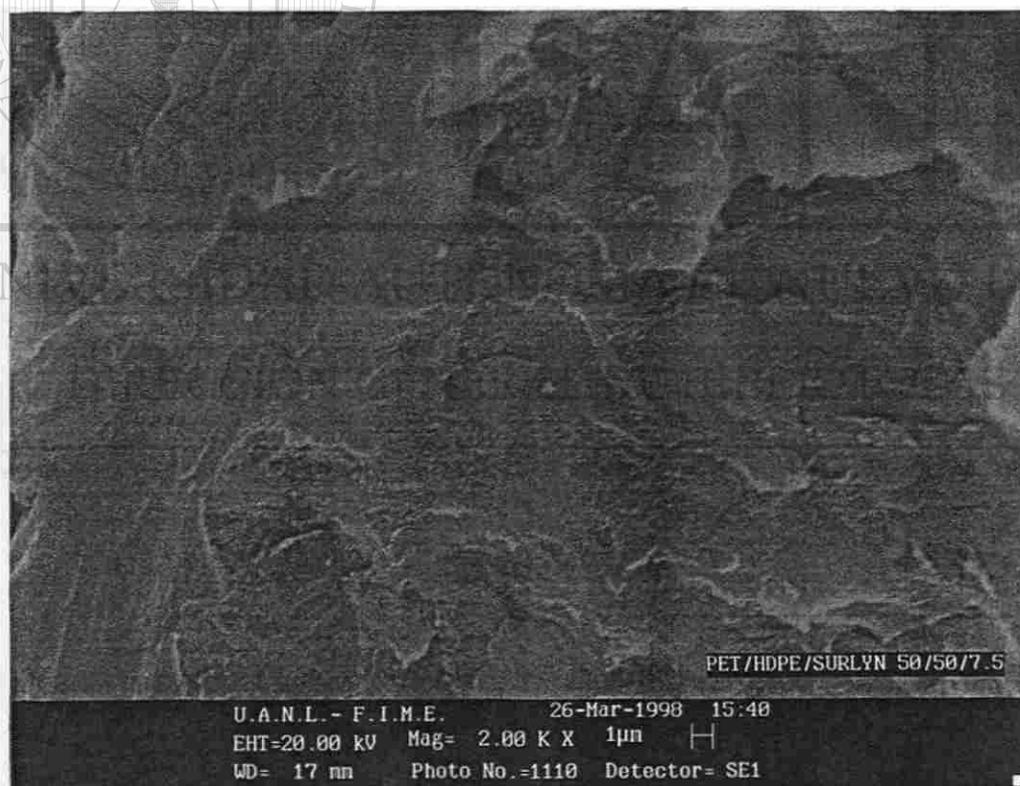


Figura 58. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE /SURLYN 50/50/7.5 a 2000 X

En la figura 58 se muestra la superficie de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5, la cual es más homogénea atribuyendo esto a la presencia del compatibilizador que realiza la función de adhesión entre ambas fases y por consiguiente una disminución de tamaños de partículas. En la figura 59 se presenta el espectro de rayos x de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5, indicando zinc, de esta forma se demuestra la presencia del compatibilizador en las mezclas ya que éste posee zinc en su estructura.

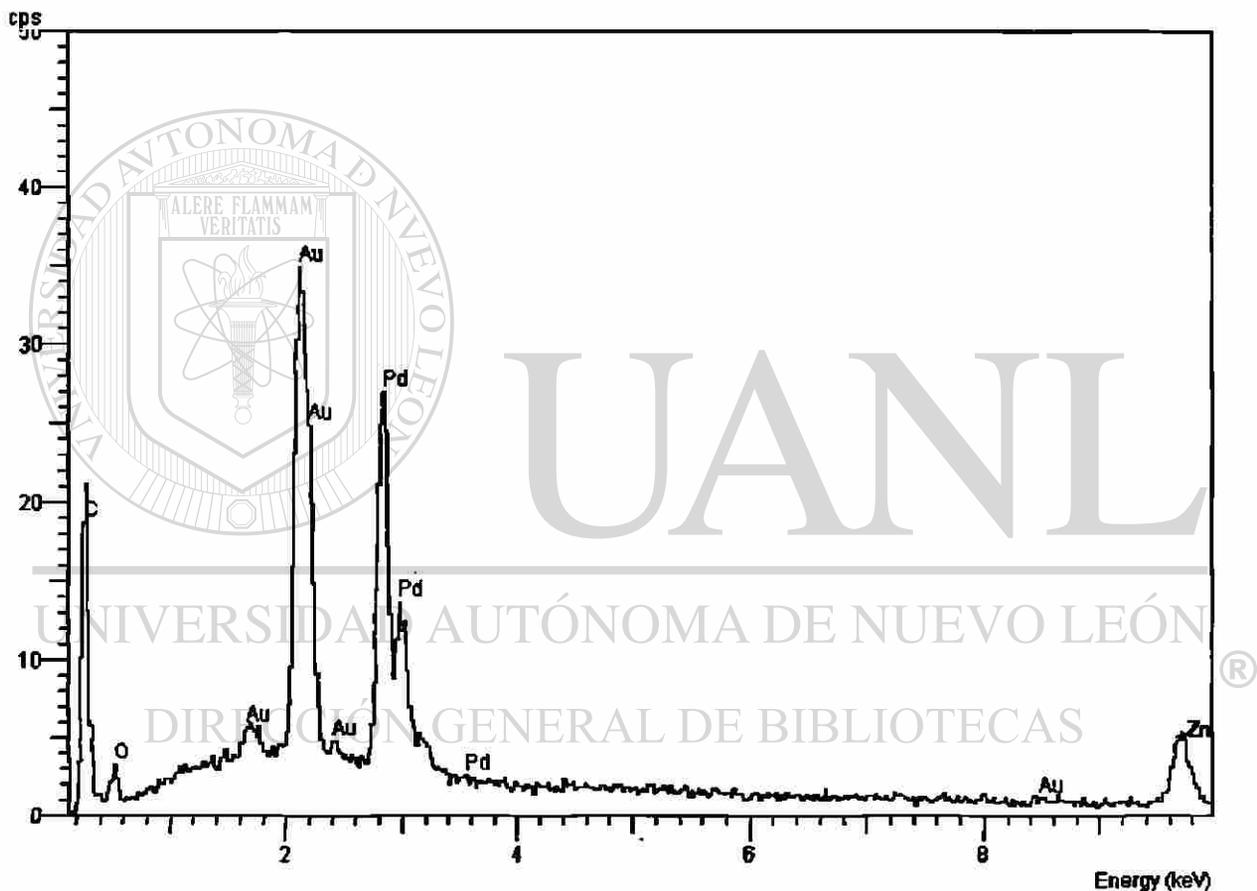


Figura 59. Espectro de rayos X de la mezcla PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5 en la que se presenta el pico de zinc por la presencia del compatibilizador.

5.6.3 Morfología de las mezclas con proporción 25/75

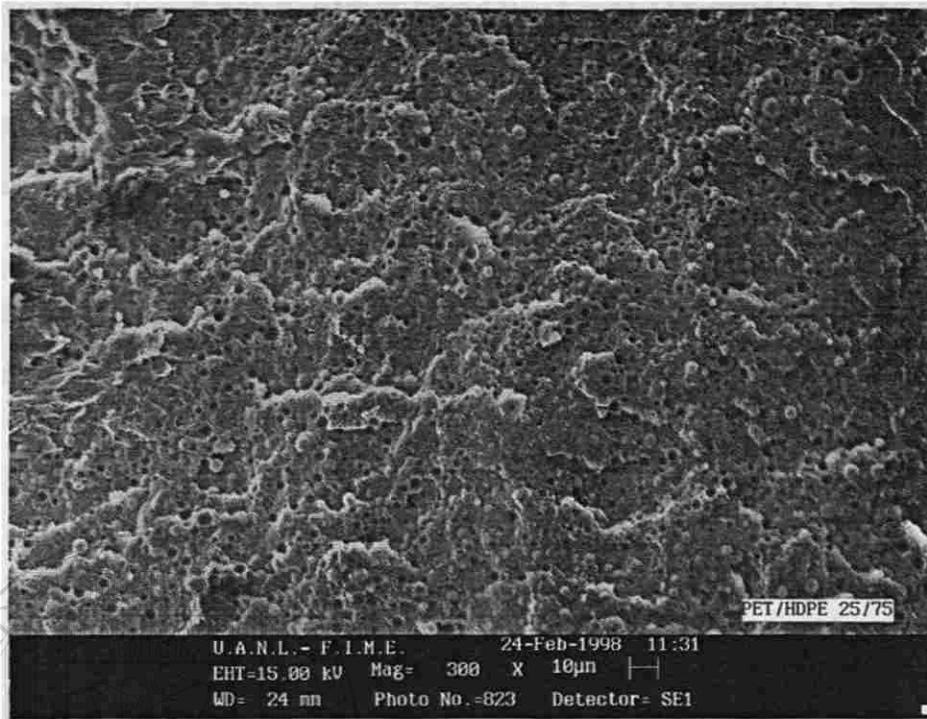


Figura 60. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 25/75 a 300 X

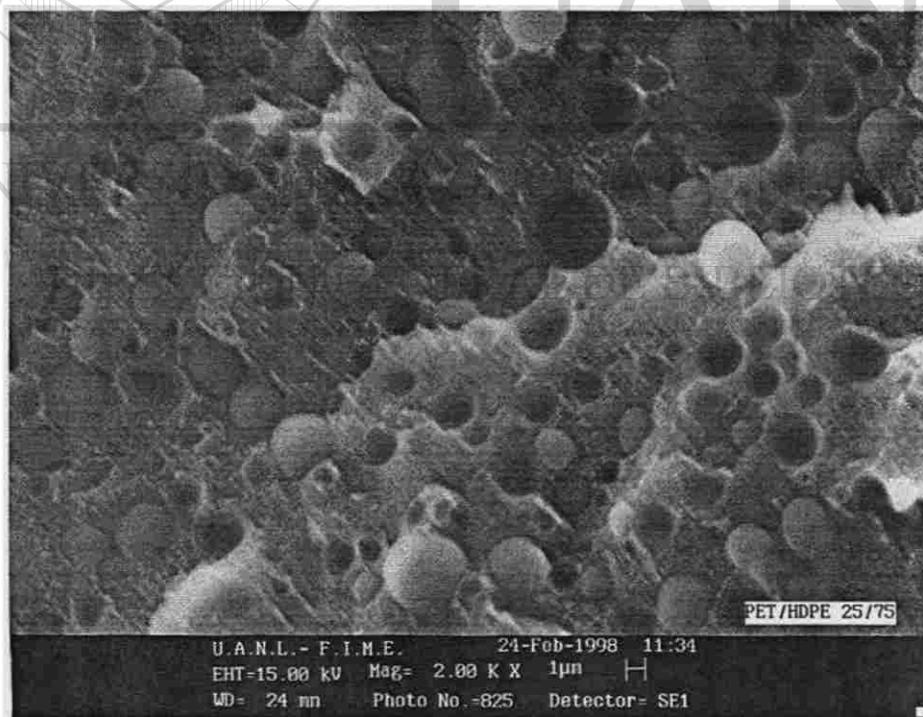


Figura 61. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 25/75 a 2000 X.

La figura 60 presenta la superficie fracturada de la mezcla PET/HDPE 25/75 en la que nuevamente se aprecian los poros a bajos aumentos debido a la mala adhesión de las fases presentes. La superficie fracturada de la figura 61 es muy heterogénea y presenta dominios de PET de forma esferoidal, no existe evidencia de buena adhesión entre las fases. Para verificar que las partículas esferoidales corresponden al PET se realizó el mismo análisis que las mezclas anteriores.

Las figuras 62 y 63 presentan los espectros de rayos X de la matriz de HDPE y dominios de PET de la mezcla PET/HDPE 25/75.



Figura 62. Espectro de rayos x de la fase continua de HDPE de la mezcla PET/HDPE 25/75 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.28.

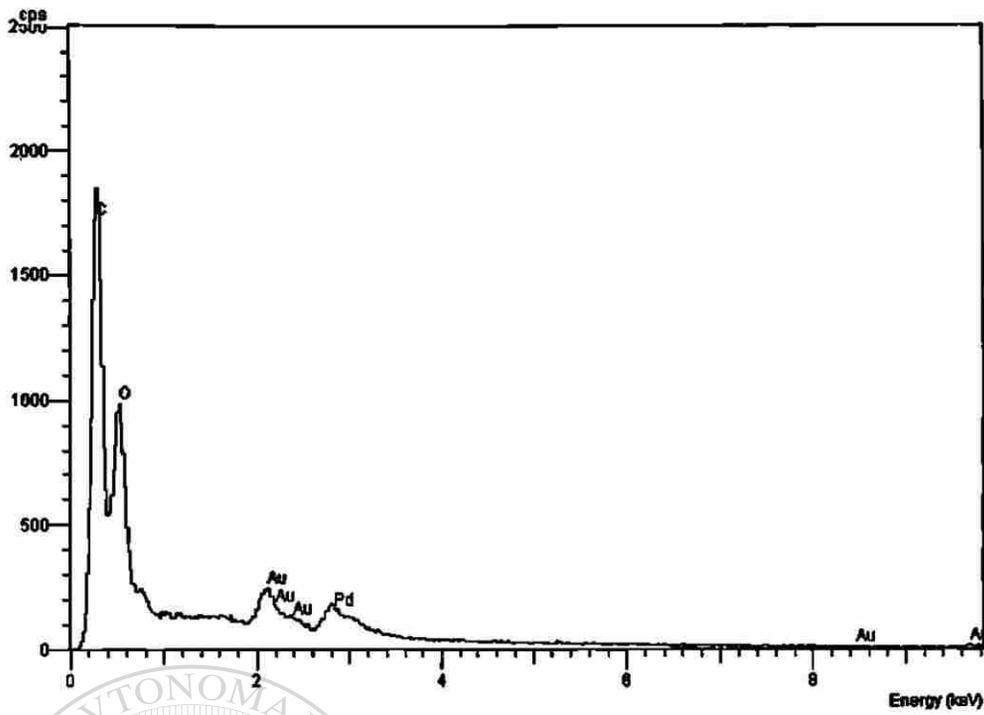


Figura 63. Espectro de rayos x del dominio de PET de la mezcla PET/HDPE 25/75 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.53.

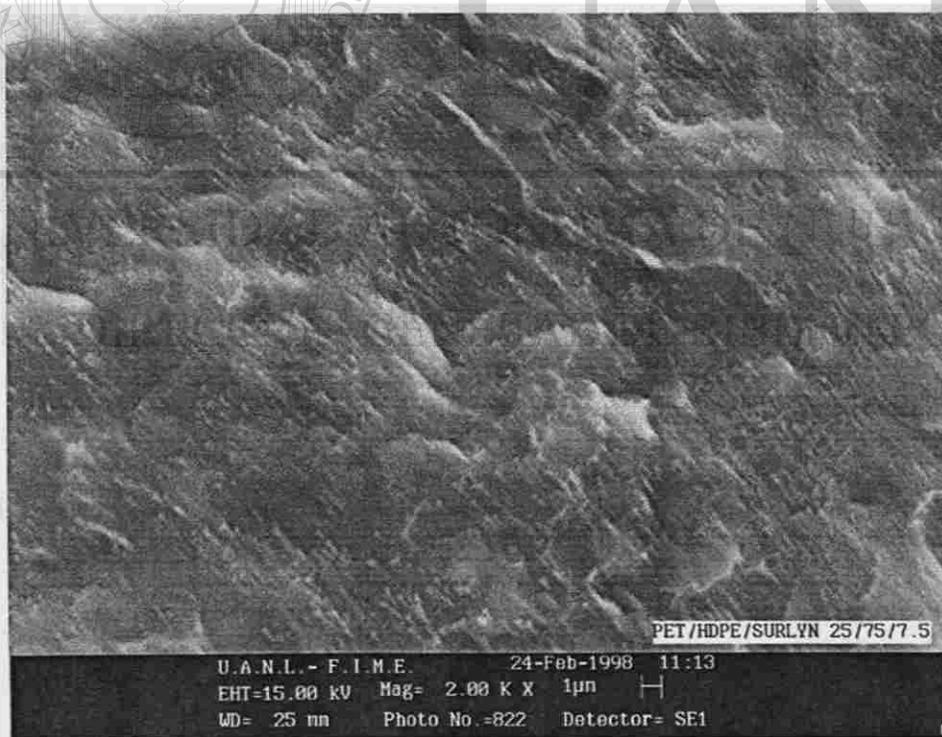


Figura 64. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 a 2000 X

En la figura 64 se muestra la superficie de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5, la cual es más homogénea y es evidente que el agente compatibilizante empleado mejoró la adhesión de las fases. Al igual que las mezclas anteriores, en la figura 65 se presenta el espectro de rayos x de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5, indicando zinc y nuevamente se demuestra la presencia del compatibilizador en las mezclas ya que éste contiene zinc en su estructura.

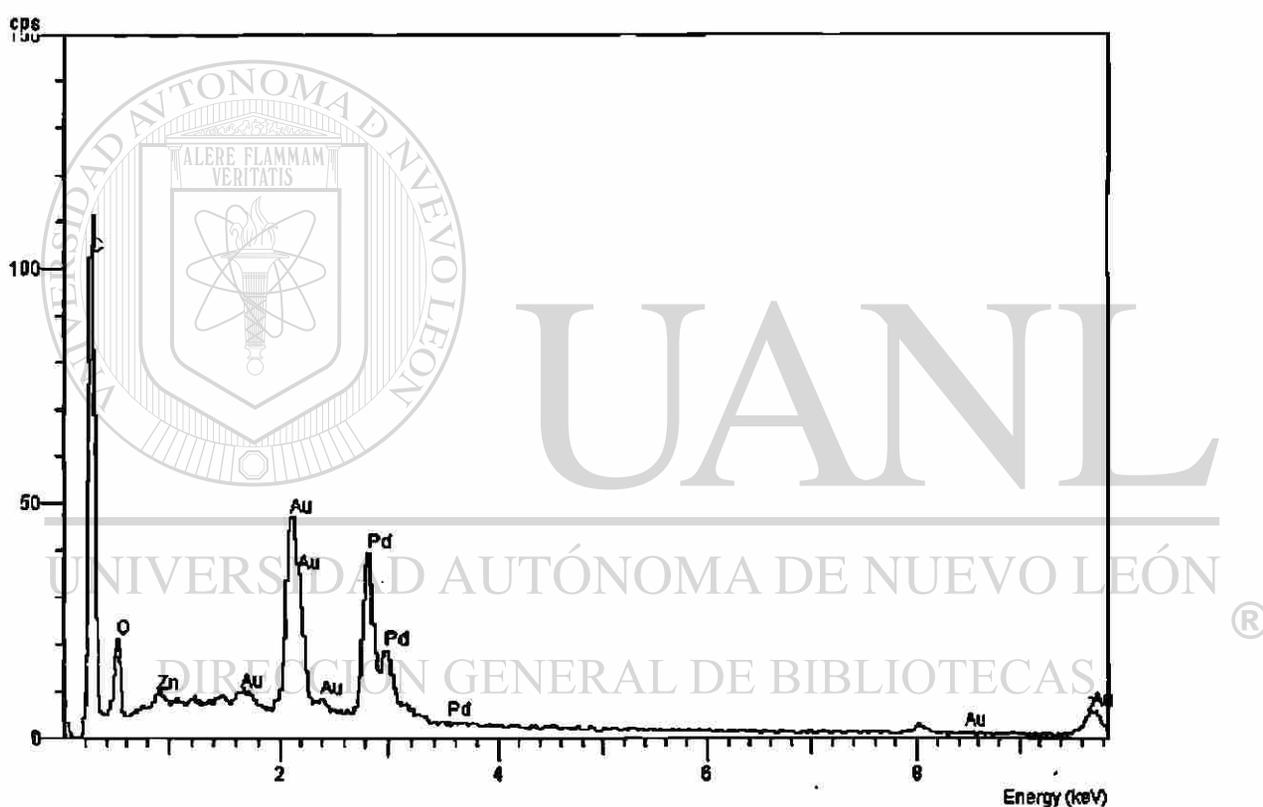


Figura 65. Espectro de rayos x de la mezcla PET/HDPE /SURLYN 25/75/7.5 en la que se presenta el pico de zinc por la presencia del compatibilizador.

VI.- CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

Al efectuar la caracterización a los materiales utilizados, se aseguró que se trabajó con los propuestos. La degradación oxidativa del HDPE debida a las altas temperaturas de mezclado no fue apreciable en el análisis de infrarrojo.

Para identificar que componente formaba la fase continua o dispersa se utilizó la técnica de análisis elemental de Rayos X y no se recurrió al ataque químico debido a que es una técnica que puede inducir cambios morfológicos.

Por DSC se obtuvo el comportamiento térmico de las mezclas binarias y ternarias y se observaron ligeros abatimientos en las temperaturas de fusión del PET y del HDPE cuando está presente el agente compatibilizador. Estos cambios fueron pequeños pero sugieren cierta compatibilidad entre los materiales ya que en todas las repeticiones de las evaluaciones, las temperaturas de fusión del PET y el HDPE siempre se desplazaron a valores menores con la presencia del compatibilizador. La diferencia en cristalinidad entre las mezclas 75/25/7.5 y 75/25 fue muy notable indicando que existen más interacciones a altas composiciones de PET y con un 7.5% de compatibilizador.

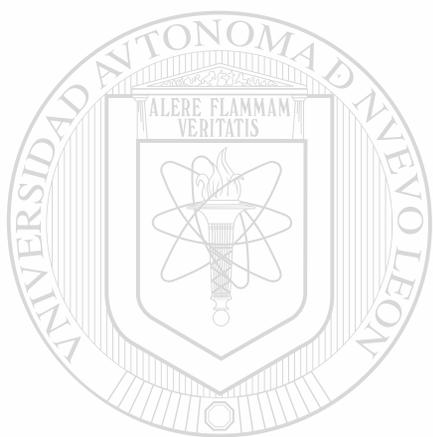
En las mediciones del torque de mezclado, las mezclas compatibilizadas en todos los casos requirieron un torque mayor (aumento de la viscosidad), lo cual sugiere que existen fuertes interacciones en la interfase.

Los espectros de infrarrojo muestran en las mezclas compatibilizadas, ensanchamientos de bandas del grupo carbonilo esto se atribuye a interacciones específicas como puentes de hidrógeno, dando como resultado que todas las mezclas preparadas con compatibilizador tuvieron interacciones y dichos ensanchamientos son muy notables en la mezclas PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5, sugiriendo que existen más interacciones dada la cantidad de grupos carbonilo presentes ya que en esta composición se tiene la máxima concentración

de PET empleada y en todas las proporciones de mezclas se utilizó la misma cantidad de compatibilizador.

Las micrografías muestran que las mezclas compatibilizadas presentaban una superficie de fractura más uniforme y con mejor adhesión, ya que las mezclas sin compatibilizador presentan de forma muy marcada poros o cavidades indicando que no hay buena adhesión entre las dos fases.

Por los resultados anteriores, se concluye que el compatibilizador si funciona como tal en las mezclas PET/HDPE.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



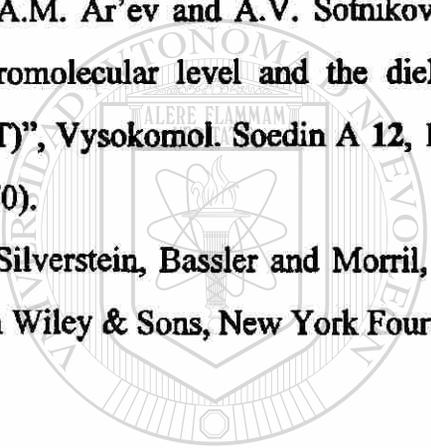
VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Paul D.R. and Seymour Newman, "Polymer Blends", Vol.1, Academic Press, Inc. (1978).
2. Utracki L.A., "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, New York (1989).
3. APME, Rev. Plást. Mod., 486, 673 (1996)
4. L. Vargas, Rev. Plást. Mod., 477, 290 (1996)
5. Modern Plastics, January 1998.
6. William F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", McGraw Hill (1994).
7. Jean-Michel Charrier, "Polymeric Materials and Processing", Hanser Publishers, New York (1991).
8. N.C. Liu and W.E. Baker, Advances in Polymer Technology, Vol. 11, No.4, 249-262 (1992).
9. Richard L. Markham, Advances in Polymer Technology, Vol. 10, No.3, 231-236 (1990).
10. F.W. Billmeyer, "Ciencia de los Polímeros", Editorial Reverté España (1975).
11. Jiyun Feng and Chi-Ming Chan, "Blends of Alternating Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer with Poly (methyl methacrylate): Compatibility, Molecular Interaction, and Morphology", ANTEC 97.
12. Virgilio Angel González González "Mezclas de polímeros con interacciones específicas. Quitina y Quitosán con poliamidas" Tesis Doctoral UANL (1996).
13. Stephen L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", John Wiley & Sons, Inc. (1993).
14. Rodolfo Guzmán Pérez, "Mezclas de PET con Quitina o Quitosan", Tesis de Maestría ITCM (1997).
15. J.L. Angulo Sánchez, Tesis Doctoral, Universidad de Sheffield Inglaterra (1994).
16. Miguel Uribe Velasco y Pierre Y. Mehrenberger, "Los Polímeros, Síntesis y Caracterización", Editorial Limusa (1990).

17. Jinping Liu, Chicheng Wang and Gregory Campbell, "Investigation of Silyl Alkil Peroxide as Compatibilizer in Poly (Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/Polysil Blend", ANTEC 97.
18. Li Yao and Charles Beatty, "The in situ Compatibilization of PP/ABS Blends", ANTEC 97.
19. Saul Sánchez Valdes, "Estudio de la adhesión interfacial entre capas de películas a base de polímeros de Nylon o EVOH y mezclas de polietilenos modificados con anhídrido maleico", Tesis Doctoral UANL (1996).
20. Cor Koning, Willie Bruls, Frans Op Den Buijsch and Lizette V. d. Vondervoort, "Reactive Compatibilization of Impact Modified Poly (Styrene-co-maleic Anhydride)/Poly (phenylene oxide) Blends, by Primary Amine Terminated Polystyrene", ANTEC 97.
21. Morrison y Boyd, "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano (1976).
22. Xhantos M., "Reactive Extrusion", Hanser Publishers, New York (1992).
23. Morton-Jones, "Procesamiento de Plásticos", Editorial Limusa (1993).
24. E. Paul DeGarmo, "Materials & Processes in Manufacturing", Fourth Edition, Macmillan Publishing co, inc. New York (1974).
25. Chris Rauwendaal, "Mixing in polymer processing", Marcel Dekker" (1991).
26. Osswald/Menges, "Materials Science of Polymers for Engineers", Hanser Publishers, New York (1996).
27. L.A. Utracki, "Two-Phase Polymer Systems", Hanser Publishers, NewYork (1991).
28. Ramos, "Extrusión de Plásticos", Editorial Limusa (1993).
29. Werner Hofmann,"Rubber Technology Handbook" Oxford Univ. Press (1989).
30. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, "Manual para Identificación de Plásticos", Editorial Marsa (1989).
31. J.M. Willis and B.D. Favis, Polym. Eng. Sci, 28, 1416 (1998).
32. B. Del Amo Fernández, Rev. Plást. Mod., 467,439 (1995)
33. Tercel Resina Pet-Celanese Mexicana, Anuario Latinoamericano de los Plásticos, México (1986).
34. J. Brandrup and E.H. Immergut, in "Polymer Handbook", Second Ed. J. Wiley & Sons. New York (1975).

35. **Engineered Materials Handbook, Volume 2, Engineering Plastics**, ASM International (1988).
36. Li Yao and Charles Beatty, "The in situ Compatibilization of HDPE/PET", ANTEC 97.
37. P. Sambaru and S.A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 827 (1993).
38. S.S. Dagli and K.M. Kamdar, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1709 (1994).
39. A. Khelifi and F. Lai, "Compatibilization of Polyethylene Terephthalate and High Density Polyethylene Blends), 1824, ANTEC 88
40. Dong Joon IHM and James L. White, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **60**, 1-7 (1996).
41. N.G.Gaylord, R. Metha, D.R. Mohan, and V. Kumar, *J.Appl. Polym. Sci.*, **44**, 11 (1992).
42. N.G.Gaylord, R. Metha, D.R. Mohan, and V. Kumar, *Polymer Preprints*, **30**, 151 (1990).
43. N.G.Gaylord, R. Metha, D.R. Mohan, and V. Kumar and M. Tazi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **408**, 359 (1989).
44. Nicolet/Aldrich, "Condensed Phase Infrared Spectral Library", (1989)
45. M. Sánchez, "Caracterización de Polímeros Mediante Análisis Térmico", CIQA, (1990).
46. Nicolet/Hummel "Polymer Spectral Library", (1988).
47. Gi Xue, "Orientation studies of poly(ethylene terephthalate) film and fiber surfaces using FT-IR diffuse reflectance optics", *Makromol. Chem*, **6**, 811 (1985).
48. D.R. Rueda, A. Viksne, J. Kajaks and F.J. Balta-Calleja, "Properties of arylpolyesteres with reference to water content", *Macromol. Symp.* **94**, 259-268 (1985).
49. J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu and C.C. Lin, "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) resin under pressure", *J. App. Polym. Sci.* **42**, 1501 (1991)
50. J.B. Jackson and G.W. Longman "The crystallization of poly(ethylene terephthalate) and related copolymers", paper presented at the SPE 27th Annual Technical Conference, Chicago (1969).

51. S. Berkowitz, "Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS", *J. App. Polym. Sci.* **29**, 4353-4361 (1984)
52. K. Weisskopf, "Characterization of Polyethylene Terephthalate by Gel Permeation Chromatography (GPC)", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **26**, 1919-1935 (1988)
53. P.C. Vilanova, S.M. Ribas and G.M. Guzmán, "Isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) of low molecular weight by differential scanning calorimetry crystallization kinetics", *Polymer*, **26**, (1985).
54. R.C. Roberts, "Poly(ethylene terephthalate) I Heat of Fusion". *Polymer, Lond.* **10**, 113 (1969).
55. A.M. Ar'ev and A.V. Sotnikov, "Correlation between the structure formation at the macromolecular level and the dielectric loss relaxations in polyethylene terephthalate (PET)", *Vysokomol. Soedin A* **12**, 1799 (1970): Traslated in: *Polym. Sci. USSR* **12**, 2040 (1970).
56. Silverstein, Bassler and Morrill, "spectrometric identification of organic compounds", John Wiley & Sons, New York Fourth edition (1981).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

VIII.- ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Clasificación de las mezclas poliméricas.....	6
2	Soluto de bajo peso molecular (●) y solvente (●).....	8
3	Soluto polimérico (●) y solvente (●).....	9
4	Representación esquemática de un extrusor monohusillo.....	21
5	Representación esquemática de un extrusor monohusillo recíprocante..	21
6	Representación esquemática de un mezclador con cavidad de transferencia.....	22
7	Representación esquemática de un mezclador estático.....	22
8	Representación esquemática de un mezclador intensivo de dos rotores.....	23
9	Representaciones esquemáticas de diferentes arreglos de extrusores de doblehusillo.....	23
10	Representación esquemática de un mezclador interno tipo Banbury.....	24
11	Representación esquemática de un mezclador intensivo.....	24
12	Representación esquemática de un molino de rodillos.....	25
13	Representación esquemática del módulo de almacenaje a baja frecuencia en función de la temperatura, para los polímeros A y B (líneas continuas) y mezclas 50:50 (líneas punteadas).....	26
14	Estructuras de los diferentes tipos de polietilenos, HDPE (a), LDPE (b) y LLDPE (c).....	30
15	Unidad repetitiva del polietileno.....	31
16	Unidad repetitiva del PET.....	33
17	Síntesis del PET.....	34
18	Estructura del ionómero utilizado.....	36
19	Puente de hidrógeno entre grupos carbonilos del PET y grupos ácidos del compatibilizador.....	39

20	Puente de hidrógeno entre un OH terminal del PET y un grupo ácido del compatibilizador.....	40
21	Puente de hidrógeno entre un grupo ácido terminal del PET y un grupo ácido del compatibilizador.....	40
22	Puentes de hidrógeno entre un OH terminal del PET y la sal de metacrilato de zinc del compatibilizador.....	40
23	Puente de hidrógeno entre un grupo ácido terminal del PET y la sal de metacrilato del compatibilizador.....	41
24	Reacción de esterificación entre un grupo COOH del compatibilizador y un OH terminal del PET.....	41
25	Espectro de infrarrojo obtenido para el HDPE virgen.....	47
26	Espectro de infrarrojo reportado para un tipo de polietileno.....	47
27	Espectro de IR del HDPE virgen (a) y el espectro de IR del HDPE mezclado a 270 °C (b) en la región de 1500 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	48
28	Cromatograma obtenido para el HDPE virgen.....	49
29	Termograma de DSC obtenido para el HDPE virgen.....	50
30	Termograma de DSC reportado para el HDPE.....	50
31	Espectro de infrarrojo obtenido para el PET.....	51
32	Espectro de infrarrojo reportado para el PET.....	51
33	Cromatograma del PET virgen.....	52
34	Termograma de DSC del PET utilizado.....	53
35	Termograma de DSC reportado para el PET.....	53
36	Espectro de infrarrojo obtenido para el ionómero virgen.....	55
37	Espectro de infrarrojo reportado para un ionómero basado en etileno-ácido metacrílico.....	55
38	Termograma de DSC obtenido para el ionómero utilizado.....	55
39	Termograma de DSC reportado para un copolímero de etileno-ácido metacrílico.....	56
40	Termogramas de las mezclas PET/HDPE; 25/75 (a), 50/50 (b) y 75/25 (c).....	57

41	Termogramas de las mezclas PET/HDPE 75/25 (a) y PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5 (b).....	59
42	Termogramas de las mezclas PET/HDPE 50/50 (a) y PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5 (b).....	59
43	Termogramas de las mezclas PET/HDPE 25/75 (a) y PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 (b).....	60
44	Gráficas del torque de mezclado contra tiempo de las mezclas preparadas.....	63
45	Espectros de IR de las mezclas PET/HDPE 75/25 (a) y PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5 (b).....	64
46	Espectros de IR de las mezclas PET/HDPE 50/50 (a) y PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5 (b).....	64
47	Espectros de IR de las mezclas PET/HDPE 25/75 (a) y PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 (b).....	65
48	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 75/25 a 300 X.....	66
49	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 75/25 a 2000 X.....	66
50	Espectro de rayos x de la matriz de PET de la mezcla PET/HDPE 75/25 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.50.....	67
51	Espectro de rayos x del dominio de HDPE de la mezcla PET/HDPE 75/25 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.11.....	68
52	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5 a 2000 X.....	68
53	Espectro de rayos x de la superficie de la mezcla compatibilizada PET/HDPE/SURLYN 75/25/7.5, el cual indica zinc por la presencia del compatibilizador.....	69
54	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 50/50 a 100 X.....	70

55	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 50/50 a 2000 X.....	70
56	Espectro de rayos x de la fase continua de HDPE de la mezcla PET/HDPE 50/50 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.19.....	71
57	Espectro de rayos x del dominio de PET de la mezcla PET/HDPE 50/50 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.47.....	72
58	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5 a 2000 X.....	72
59	Espectro de rayos x de la mezcla PET/HDPE/SURLYN 50/50/7.5 en la que se presenta el pico de zinc por la presencia del compatibilizador	73
60	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 25/75 a 300 X.....	74
61	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE 25/75 a 2000 X.....	74
62	Espectro de rayos x de la fase continua de HDPE de la mezcla PET/HDPE 25/75 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.28.....	75
63	Espectro de rayos x del dominio de PET de la mezcla PET/HDPE 25/75 en la que se presenta una relación oxígeno/carbono de 0.53.....	76
64	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 a 2000 X.....	76
65	Espectro de rayos x de la mezcla PET/HDPE/SURLYN 25/75/7.5 en la que se presenta el pico de zinc por la presencia del compatibilizador	77

IX.- ÍNDICE DE TABLAS

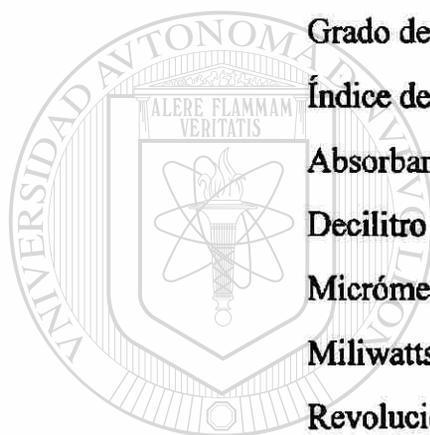
Tabla	Descripción	Página
1	Algunos tipos de reacciones que suceden durante la compatibilización de polímeros.....	18
2	Equipos de mezclado que se han empleado en la preparación de mezclas de polímeros.....	20
3	Algunas propiedades de polietilenos de baja y alta densidad.....	32
4	Algunas propiedades físicas del PET.....	35
5	Propiedades térmicas de ionómeros basados en etileno-ácido metacrílico.....	36
6	Polímeros utilizados.....	42
7	Composiciones de las mezclas PET/HDPE con y sin compatibilizador.....	43
8	Condiciones de la corrida del DSC.....	44
9	Valores obtenidos mediante GPC para el HDPE virgen.....	49
10	Propiedades térmicas del HDPE utilizado.....	51
11	Valores obtenidos mediante GPC para el PET.....	53
12	Transiciones térmicas obtenidas para el PET virgen.....	54
13	Temperatura de fusión del ionómero utilizado.....	56
14	Cantidad de ácido metacrílico y parámetros para determinarlo.....	56
15	Resultados del análisis cuantitativo de las mezclas sin compatibilizador.....	58
16	Temperaturas de fusión de las mezclas con y sin compatibilizador..	60
17	Porcentajes de cristalinidad del PET y del HDPE en las mezclas con y sin compatibilizador.....	61

X.- NOMENCLATURA

PPE	Polifenileneter
PS	Poliestireno
HIPS	Poliestireno de alto impacto
ABS	Terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
IPN	Red interpenetrada
PVC	Policloruro de vinilo
PS ionómero	Poliestireno ionómero
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinilo
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
SMA_n	Coolímero de estireno-anhídrido maleico
(PA)66	Nylon 6,6
LLDPE	Polietileno lineal de baja de baja densidad
PPO	Plióxido de fenileno
SEBS	Terpolímero en bloques de stireno-etileno-butileno
PS-NH₂	Poliestireno funcionalizado con una amina
PS-g-PMMA	Copolímero de injerto de estireno-polimetilmetacrilato
PE	Poliestireno
PE-MAn	Polietileno modificado con anhídrido maleico
TPE	Elastómero termoplástico
ENR	Hule natural funcionalizado con un compuesto epóxico
S-EPDM	Elastómero de etileno-propileno-dieno sulfonado
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno lineal de baja densidad
PET	Polietilentereftalato
PEAD	Polietileno de alta densidad
DMT	Dimetiltereftalato

TPA	Ácido tereftálico
HFIP	Hexafluoroisopropanol
In	Indio
Hg	Mercurio
KOH	Hidróxido de potasio
MAA	Ácido metacrílico
ΔG_m	Energía libre de mezclado
ΔH_m	Cambio en la entropía de mezclado
ΔH_f	Entalpía de fusión
ΔH_{feq}	Entalpía de fusión al equilibrio
ΔS_m	Cambio de entropía de mezclado
T	Temperatura
T_m	Temperatura de fusión
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
R	Constante universal de los gases
n_1	Número de moles del solvente
n_2	Número de moles de soluto polimérico
ϕ_1	Fracción volumen del solvente
ϕ_2	Fracción volumen del soluto polimérico
χ	Parámetro de interacción Flory-Huggins
x_1	Grado de polimerización del solvente (1)
x_n	Grado de polimerización
η_m	Viscosidad de la mezcla
η_1	Viscosidad del polímero 1
η_2	Viscosidad del polímero 2
w_1	Fracción peso del polímero 1
w_2	Fracción peso del polímero 2
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
L/D	Relación longitud/diámetro

G'	Módulo de almacenaje a baja frecuencia
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
OM	Microscopía óptica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
GPC	Cromatografía de permeación en gel
IR	Infrarrojo
MWD	Distribución de pesos moleculares
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
(1-λ)	Grado de cristalinidad
I.C.	Índice de carbonilo
A	Absorbancia
dl	Decilitro
μm	Micrómetros
mW	Miliwatts
rpm	Revoluciones por minuto
J	Joules
KJ	Kilojoules
ppm	Partes por millón
N	Normalidad
MPa	Megapascales

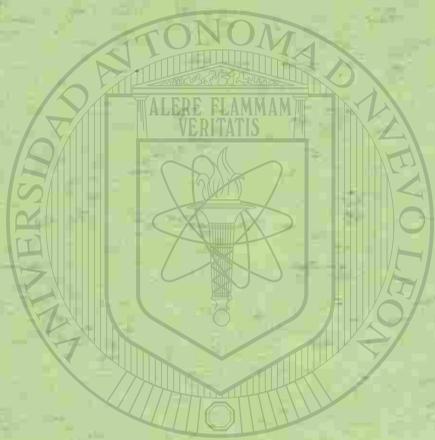


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

