

COMPUESTOS ACIDO POLILÁCTICO / GRAFITO EXPANDIDO. EFECTO DE LAS VELOCIDAD DE PROCESAMIENTO EN SUS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS.

**Iván Alziri Estrada Moreno, Sergio Gabriel Flores Gallardo, Alejandro Vega Ríos, Erika
Ivonne López Martínez, Daniel Lardizábal Gutiérrez,
Mónica Elvira Mendoza Duarte***

**Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.**

[*monica.mendoza@cimav.edu.mx](mailto:monica.mendoza@cimav.edu.mx)

ABSTRACT

Este estudio está enfocado en investigar el efecto de la inclusión de grafito expandido (GE) en una matriz de polímero de ácido poliláctico (PLA) en las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas del compuesto. Además, se variará la velocidad de procesamiento con el fin de impartir diferentes grados de esfuerzo a la matriz. Se elaboraron cuatro formulaciones diferentes con concentraciones de 0%, 3%, 6% y 9% en peso de GE. La temperatura de mezclado fue de 190°C a velocidades de 5 y 40 rpm. Las propiedades térmicas de los compuestos fueron evaluadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico mecánico (DMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se observó que la temperatura de degradación así el grado de cristalinidad y el módulo elástico de los compuestos se incrementan conforme aumenta la cantidad de grafito en la matriz.

Keywords: PLA, grafito expandido, propiedades térmicas.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros biodegradables son actualmente materiales de considerable interés debido a sus ventajas tales como ser amigables con la naturaleza y que su origen proviene de recursos renovables. Entre los polímeros biodegradables el ácido poliláctico es una de las opciones más populares y se encuentra disponible a gran escala (Pongtanayut, Chanchai, & Santawitee, 2013). El PLA es un termoplástico biodegradable el cual tiene aplicaciones muy restringidas debido a su fragilidad y pobre capacidad de cristalización. El mezclar PLA con partículas de tamaño nanométrico puede generar una mejoría e incremento en propiedades térmicas y mecánicas (J. Woo, 2000) (Mclauchlin & Thomas, 2009) (Kumar, Mohanty, Nayak, & Rahail Parvaiz, 2010). Por lo tanto el PLA es un buen candidato para reemplazar polímeros que actualmente son ampliamente utilizados, los denominados “commodity”, tales como el Polietileno, Polipropileno, Poliestireno y el Polietilentereftalato (Wang, y otros, 2014). Sin embargo, para incorporar los rellenos es necesario que se lleve a cabo dicha incorporación en estado fundido y el PLA es un polímero muy vulnerable y susceptible a degradación cuando es procesado a altas temperaturas especialmente por arriba de 180°C. Por lo cual, se ha estudiado los efectos de la incorporación de partículas nanométricas para tratar de reforzar este material y ampliar sus posibilidades de procesamiento y de nuevas aplicaciones al lograr mejoras en sus propiedades mecánicas. (Fukusihima, Murariu, Camino, & Dubois, 2010).



ISSN: 2395-9711

Revista

Memorias Ingeniería y Desarrollo

Congreso Internacional de
Investigación Científica
Multidisciplinaria

MEMORIAS CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINARIA, Año 1, No. 1, Enero – Diciembre 2015, es una publicación anual editada por el Instituto Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua, Calle H. Colegio Militar, 4700, Col. Nombre de Dios, Chihuahua, Chih. C.P. 31300, Tel (614) 439-5000 ext. 5524, www.congresoinvestigacion.com, investigacion.chi@itesm.mx. Editor Responsable: Elías Solís Rivera. Reserva de Derechos uso exclusivo No. 04-2014-082208051900-01, ISSN en trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, calle Puebla 143, Col Roma, Delegación Cuauhtémoc. C.P. 06700. Responsable de la última Actualización de este número, Departamento de Investigación del Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua, Ing. Elías Solís Rivera, Calle H. Colegio Militar, 4700, Col. Nombre de Dios, Chihuahua, Chih. C.P. 31300, fecha de última modificación 5 de Marzo del 2015.

El Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey es un sistema universitario que tiene como misión formar personas íntegras, éticas, con visión humanística y competitivas internacionalmente en su campo profesional, que al mismo tiempo sean ciudadanos comprometidos con el desarrollo económico, político, social y cultural de su comunidad y con el uso sostenible de los recursos naturales. La misión incluye programas de investigación y desarrollo.

Consejo Editorial

Director del Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua
Dr. Rodolfo Julio Castelló Zetina

Director de la División Investigación y Desarrollo
Dr. Antonio Ríos Ramírez

Director de la Escuela de Negocios y Humanidades
Ing. Ivone Juárez Barco

Director de la Escuela de Ingeniería
Dr. Armando Román Flores

Director Editorial y del Área de Investigación
MCP. Elías Solís Rivera
Lic. Jessica Balderrama Anchondo
MA. María Cristina Torres Espinosa

Revista semestral publicada por:
Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua
Heróico Colegio Militar 4700 Col. Nombre de Dios C.P. 31300
Chihuahua, Chih., México
Teléfono: (614) 439-5000 Ext. 5525
<http://www.chi.itesm.mx>
investigacion.chi@itesm.mx

Índice

4938505	Aplicación informática LabView® para identificación y control de proceso en estación de temperatura	5
5179395	Viabilidad de la construcción de horno tipo reverbero didáctico para optimizar el proceso de fundición en una IES tecnológica	17
5179536	Diseño de un control automático para optimizar la ignición del proceso de quemado de gas metano en el relleno sanitario intermunicipal región centro- sur del Estado de Chihuahua.	29
5188663	DelphiCare 3.0	44
5189036	Diagnóstico económico y estadístico de la calidad. El caso de una planta de vestiduras en México	52
5230308	Nanotubos de carbono como una alternativa para la transfección de ovocitos maduros de bos taurus	60
5244669	SolidWorks como Herramienta para seguir la Huella del Carbono	69
5255517	Una mirada a la biolixiviación de minerales sulfurosos complejos	79
5258762	Compuestos ácido poliláctico / grafito expandido. Efecto de la velocidad de procesamiento en sus propiedades térmicas y mecánicas.	89
5259405	Effect of SBS copolymer chain architecture on miscibility and mechanical properties of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) / High Impact Polystyrene/Styrene-Butadiene-Styrene Blends.	99
5260258	Classification and forecasting for Inventory Management of Spare Parts	106
5260841	Efectos citotóxicos en microorganismos patógenos expuestos a nanopartículas de plata	114
5261287	Estado del Arte en la Adquisición y Procesamiento de Señales Eléctricas obtenidas por Electromiografía	132

5261295	Antropología y sociología aeronáuticas, nuevas interdisciplinas para los desarrollos técnico-tecnológico y socio-cultural del transporte aéreo	141
5261424	Compuestos de PET reciclado/nanopartículas	151
5274686	Análisis de falla de carcasa de transmisión automotriz con fuga de aceite.	159
5282594	Influencia del contenido de LDPE en las propiedades reológicas y de tensión superficial en mezclas LDPE/PIB	168

COMPUESTOS ACIDO POLILÁCTICO / GRAFITO EXPANDIDO. EFECTO DE LAS VELOCIDAD DE PROCESAMIENTO EN SUS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS.

**Iván Alziri Estrada Moreno, Sergio Gabriel Flores Gallardo, Alejandro Vega Ríos, Erika
Ivonne López Martínez, Daniel Lardizábal Gutiérrez,
Mónica Elvira Mendoza Duarte***

**Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.**

[*monica.mendoza@cimav.edu.mx](mailto:monica.mendoza@cimav.edu.mx)

ABSTRACT

Este estudio está enfocado en investigar el efecto de la inclusión de grafito expandido (GE) en una matriz de polímero de ácido poliláctico (PLA) en las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas del compuesto. Además, se variará la velocidad de procesamiento con el fin de impartir diferentes grados de esfuerzo a la matriz. Se elaboraron cuatro formulaciones diferentes con concentraciones de 0%, 3%, 6% y 9% en peso de GE. La temperatura de mezclado fue de 190°C a velocidades de 5 y 40 rpm. Las propiedades térmicas de los compuestos fueron evaluadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico mecánico (DMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se observó que la temperatura de degradación así el grado de cristalinidad y el módulo elástico de los compuestos se incrementan conforme aumenta la cantidad de grafito en la matriz.

Keywords: PLA, grafito expandido, propiedades térmicas.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros biodegradables son actualmente materiales de considerable interés debido a sus ventajas tales como ser amigables con la naturaleza y que su origen proviene de recursos renovables. Entre los polímeros biodegradables el ácido poliláctico es una de las opciones más populares y se encuentra disponible a gran escala (Pongtanayut, Chanchai, & Santawitee, 2013). El PLA es un termoplástico biodegradable el cual tiene aplicaciones muy restringidas debido a su fragilidad y pobre capacidad de cristalización. El mezclar PLA con partículas de tamaño nanométrico puede generar una mejoría e incremento en propiedades térmicas y mecánicas (J. Woo, 2000) (Mclauchlin & Thomas, 2009) (Kumar, Mohanty, Nayak, & Rahail Parvaiz, 2010). Por lo tanto el PLA es un buen candidato para reemplazar polímeros que actualmente son ampliamente utilizados, los denominados “commodity”, tales como el Polietileno, Polipropileno, Poliestireno y el Polietilentereftalato (Wang, y otros, 2014). Sin embargo, para incorporar los rellenos es necesario que se lleve a cabo dicha incorporación en estado fundido y el PLA es un polímero muy vulnerable y susceptible a degradación cuando es procesado a altas temperaturas especialmente por arriba de 180°C. Por lo cual, se ha estudiado los efectos de la incorporación de partículas nanométricas para tratar de reforzar este material y ampliar sus posibilidades de procesamiento y de nuevas aplicaciones al lograr mejoras en sus propiedades mecánicas. (Fukusihima, Murariu, Camino, & Dubois, 2010).

Varios tipos de rellenos han sido considerados como agentes reforzantes de matrices de PLA con el fin de mejorar sus propiedades termomecánicas (Milani, y otros, 2013), (Ray, 2013) así como mejorar sus propiedades de resistencia a la flama (Fukusihima, Murariu, Camino, & Dubois, 2010). Entre los materiales de relleno que ofrecen características de resistencia a la flama se encuentra el grafito (Milani, y otros, 2013). El grafito policristalino es un material que consiste en una estructura laminar plana (denominada grafeno), la cual posee excelentes propiedades de conductividad térmica y eléctrica dentro de este plano basal grafitico. La exfoliación de esas láminas de grafeno y su adecuada dispersión dentro de una matriz polimérica ofrece el potencial para mejorar sus propiedades termomecánicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la elaboración de los compuestos se empleó ácido poliláctico Poly(L,L-lactide) (PLA2002D), denominado de aquí en adelante como PLA semicristalino fabricado por *NatureWorks LLC* como matriz polimérica. Como relleno se utilizó grafito expandido (GE) Grafoil TG-679 elaborado por *Graftech International* (área superficial = 21.8 m²/g, diámetro ≤ 55 μm).

Formulación y preparación de compuestos

Se formularon cuatro compuestos PLA/GE a 0, 3, 6 y 9% en peso de GE en una cámara de mezclado interno marca Brabender. El tiempo de mezclado fue de 15 minutos a una temperatura de 190°C y dos diferentes velocidades, 5 y 40 rpm. Para el mezclado se utilizaron álabes tipo *Roller (diseñados principalmente para mezcla de materiales termoplásticos)* los cuales imparten altos esfuerzos de corte sobre la muestra, creando un mezclado intensivo entre los álabes y contra las paredes de la cámara de mezclado. La identificación de los compuestos se determinó de la siguiente manera: % carga de grafito – temperatura de procesamiento – velocidad de procesamiento. Por lo que por ejemplo la formulación identificada como 0-190-5 se refiere al compuesto con 0% de grafito, procesado a una temperatura de 190°C y a una velocidad de 5 rpm.

Elaboración de probetas por moldeo por compresión

Una vez obtenidas las formulaciones, se procedió a triturarlas en un molino de seis cuchillas marca *FRITCH Pulverisette*. Posteriormente el material se colocó en un molde para su moldeo por compresión en una prensa de platos calientes marca *Carver INC.* a una temperatura de 200°C durante 5 min.

CARACTERIZACIÓN

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica las muestras fue analizada bajo el intervalo de temperatura ambiente hasta 600°C. Se utilizó un TGA modelo Q600 de TA Instruments aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un equipo DSC modulado modelo 2920 marca TA *Instruments* bajo atmósfera estática. Las muestras fueron calentadas a una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ desde 30 hasta 200°C. Para investigar las principales transiciones de los compuestos: temperatura de transición vítrea (T_g), Temperatura de fusión (T_m), y entalpía de cristalización en frío (ΔH_c) así como el grado de cristalinidad (X_c) se consideró el segundo ciclo de calentamiento. El grado de cristalinidad (X_c) se determinó por medio de la Ecuación 1 :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{100\%c}} \times 100 \quad (1)$$

Donde: ΔH_{100%*c*}, es la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino considerada con un valor de 93 J/g (Fisher, Sterzel , & Wegner, 1973).

Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico de todas las muestras se realizó mediante un DMA modelo RSAIII de la marca TA Instruments. Para cada muestra se realizó una prueba de barrido de deformación para determinar su valor de módulo de almacenamiento (E'). La prueba se realizó a 25°C y 1 Hz de frecuencia empleando la geometría de flexión en tres puntos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico.

La estabilidad térmica es muy importante en los materiales poliméricos debido a que frecuentemente es un factor limitante tanto para el procesamiento como para la aplicación de los mismos. En la Figura 1 y Figura 2 se comparan los termogramas de los compuestos obtenidos a 5 y 40 rpm respectivamente. La temperatura para un 5% de pérdida en peso, se consideró como el inicio de la degradación térmica del material (T_{5%}). Se observa que en los compuestos PLA/GE procesados a 5 rpm (Figura 1), conforme se incrementa la cantidad de GE en la matriz, experimentan una mejoría en lo que a estabilidad térmica se refiere con valores de T_{5%} que van desde 310.96°C para el PLA puro (0-190-5) hasta el valor de 324.22°C para el compuesto con 9% en peso de GE (9-190-5) lo cual representa un incremento de 13.26 °C. Los incrementos en la temperatura de descomposición

de los compuestos son atribuidos a la existencia de una fuerte interacción entre la matriz polimérica y las partículas de grafito en la interfase (Xiao, Sun, Liu , & Gong, 2002).

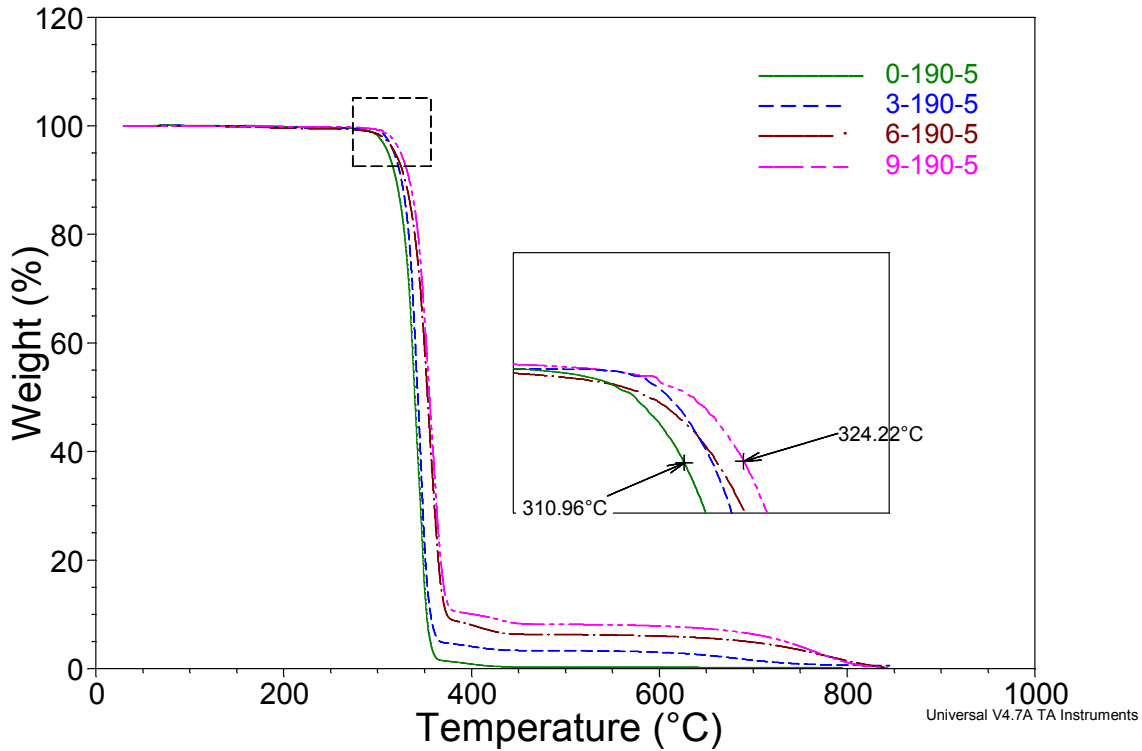


Figura 1 Análisis Termogravimétrico comparativo de las muestras procesadas a 5 rpm

Con respecto a los compuestos procesados a una velocidad de 40 rpm (Figura 2) se observa que el polímero experimenta mayor degradación que cuando es procesado a 5 rpm, debido a la alta velocidad, esto se refleja directamente en una menor T_{5%} (303.37°C) y a diferencia de los compuestos procesados a 5rpm aquí no se observa un incremento de manera gradual de la temperatura de descomposición conforme se incrementa la cantidad de GE en el compuesto, lográndose una temperatura máxima de descomposición de 323.28 °C, es decir un incremento de 19.91°C. Es importante recalcar que debido a que las cadenas poliméricas se encuentran degradadas a causa del procesamiento, este incremento en T_{5%} representa una mejora significativa en la estabilidad térmica del compuesto.

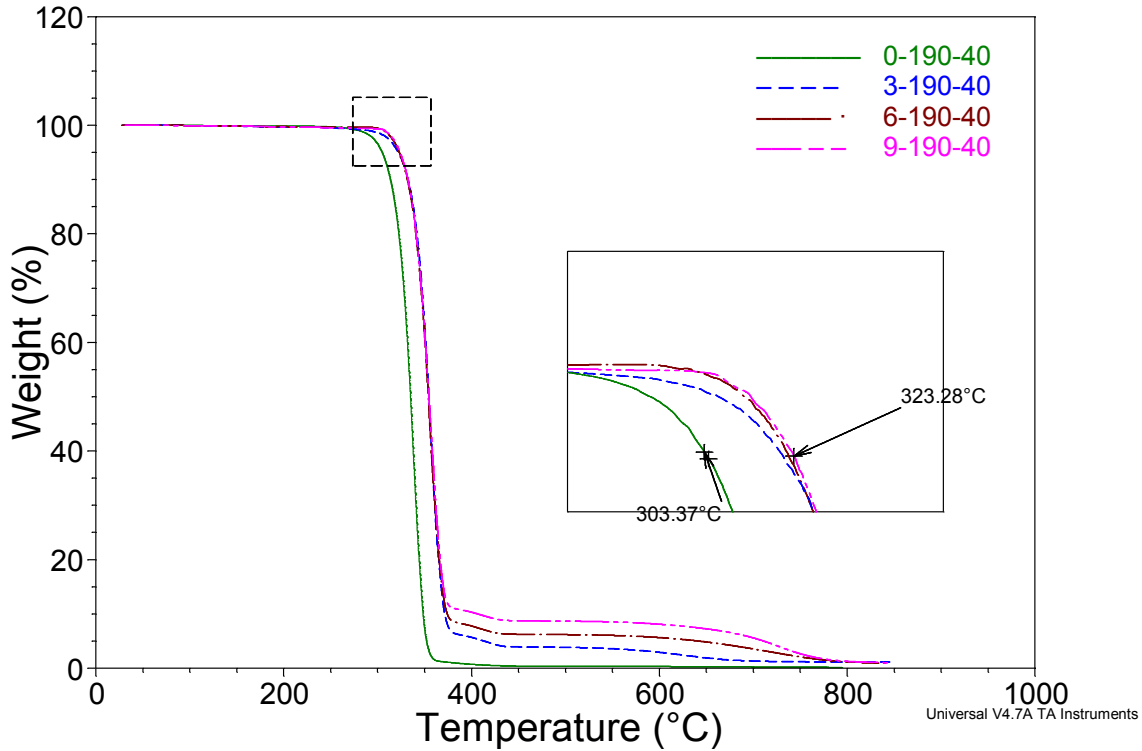


Figura 2 Análisis Termogravimétrico comparativo de las muestras procesadas a 40 rpm

La **Tabla 1** resume las temperaturas de descomposición ($T_{5\%}$), así como el contenido real de grafito en los compuestos a una temperatura de referencia de 600 °C, temperatura en la cual el PLA es completamente degradado y el grafito se encuentra estable.

Tabla 1 Temperaturas de descomposición y contenido real de grafito en los compuestos PLA/GE

Muestra	$T_{5\%}$ (°C)	Contenido real de grafito (%)
0-190-5	310.3	0.15
3-190-5	317.4	3.07
6-190-5	317.4	6.01
9-190-5	324.5	8.82
0-190-40	303.3	0.32
3-190-40	321.3	2.97
6-190-40	322.1	5.67
9-190-40	323.2	8.12

Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas correspondientes al segundo ciclo de calentamiento del PLA y sus compuestos procesados a 5 y 40 rpm se reportan en la Figura 3 y Figura 4, respectivamente. Adicionalmente se muestran sus correspondientes parámetros termodinámicos, tales como temperatura de transición y de fusión (T_g y T_m), entalpía de cristalización en frío (ΔH_c) y grado de cristalinidad (X_c) se listan en la **Tabla 2**.

Al observar los termogramas comparativos de los compuestos, Figura 3 y Figura 4, se tiene que aquellos que contienen GE muestran una marcada señal endotérmica de fusión y adicionalmente una señal exotérmica de cristalización en frío, a diferencia del PLA por si solo el cual solo registra una ligera señal de fusión. Además, se observa que conforme se incrementa la cantidad de GE en los compuestos, la temperatura de cristalización disminuye, mientras que el grado de cristalinidad se incrementa (Tabla 2). Este hecho, parece indicar que la adición de partículas de GE a la matriz de PLA realza tanto la cinética de cristalización así como su capacidad de cristalización (Harris & Lee, 2006). Este efecto es más marcado en las muestras procesadas a 5 rpm, donde la muestra 9-190-5 (9% GE) reporta un grado de cristalinidad de 32.11%, mientras que el compuesto procesado a 40 rpm 9-190-40, reporta un valor de cristalinidad de 25.34%. Lo anterior puede deberse a que el PLA experimenta una mayor degradación al ser procesado a una alta velocidad (40 rpm) y por lo tanto sus cadenas poliméricas disminuyen en tamaño propiciando que la formación de cristales se dé a menores temperaturas y que el tamaño de cristal formado sea menor lo cual se ve reflejado en una menor entalpía de cristalización.

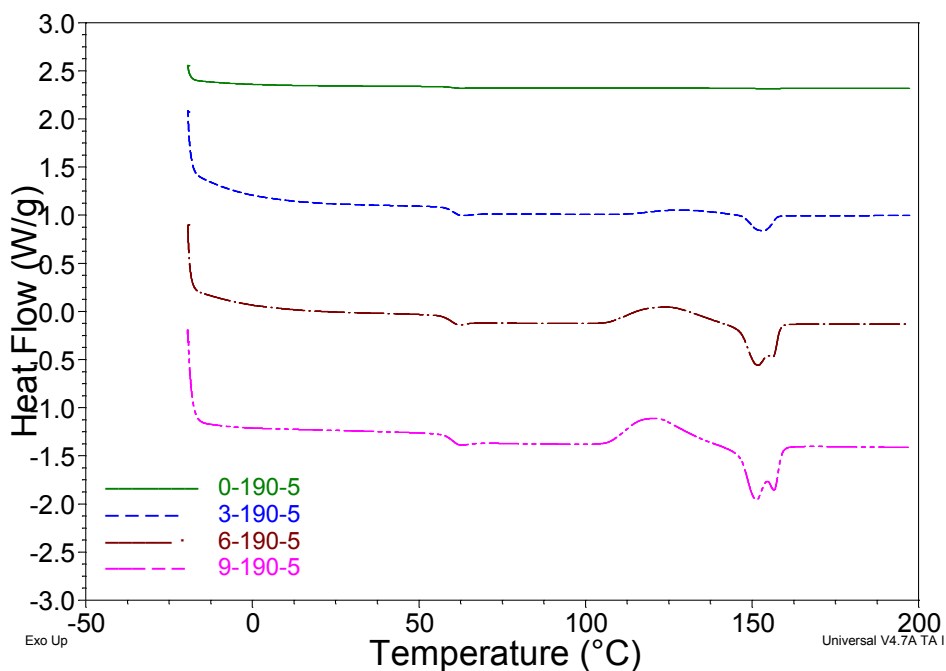


Figura 3 Termograma de DSC comparativo de muestras procesadas a 5 rpm

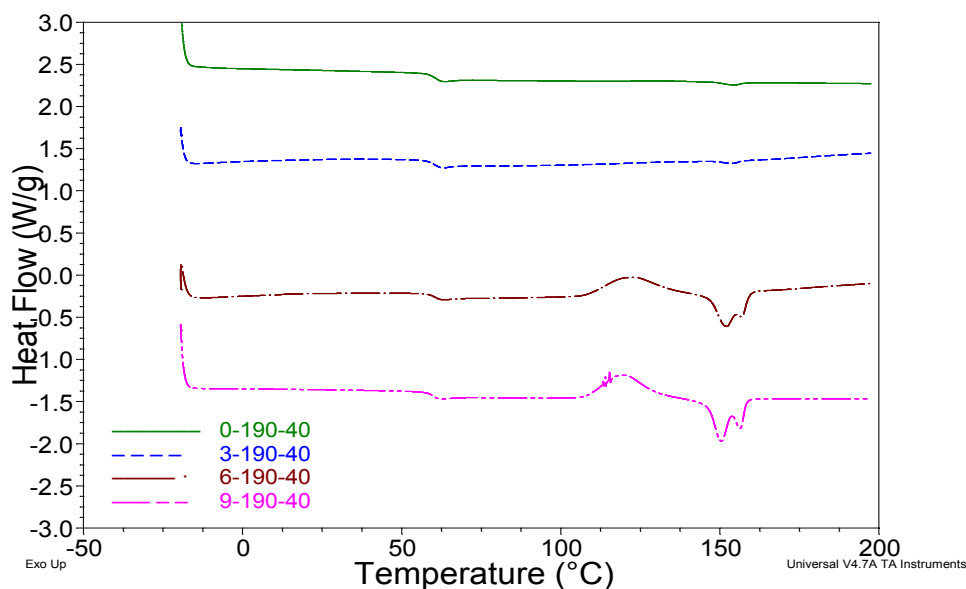


Figura 4 Termograma de DSC comparativo de muestras procesadas a 40 rpm

Tabla 2 Temperatura de transición (T_g), Temperatura de fusión (T_m), Entalpía de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (X_c) del PLA y sus compuestos.

Muestra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	X_c (%)
0-190-5	59.8	154.9	-	-
3-190-5	60.5	153.1	6.19	6.6
6-190-5	59.7	151.6	21.33	25.31
9-190-5	59.7	151.1	29.87	32.11
0-190-40	61.1	154.2	-	-
3-190-40	60.2	154.1	0.43	0.47
6-190-40	60.0	151.9	21.76	23.39
9-190-40	59.2	150.4	23.57	25.34

Análisis Dinámico Mecánico

La Figura 5 muestra una comparación del módulo elástico (E') de los compuestos PVA/GE procesados a 5 y 40 rpm. En esta gráfica puede apreciarse como el módulo es afectado por la velocidad a la que fueron procesados los compuestos, así como la cantidad de GE presente en los mismos. Al observar el compuesto de PLA sin grafito se observa que el módulo se ve aumentado al procesarlo a una velocidad de 40 rpm, esto es una consecuencia de la degradación que experimenta el polímero a esta velocidad, tal y como se observó en los resultados de TGA y DSC. Cuando la cantidad de grafito se incrementa el módulo tiende a aumentar en ambas series de compuestos. Si observamos el compuesto con 9% en peso de GE se tiene que al procesarlo a una velocidad de 5 rpm el módulo se ve incrementado en un 297%, mientras que si se procesa a 40 rpm el incremento es de

tan solo 108%. Lo anterior nos indica que si la matriz polimérica se encuentra degradada en mayor proporción, la formación de cristales se ve más limitada y por lo tanto también se verá afectada negativamente la propiedad mecánica. En la se reportan los valores de Módulo Elástico (E') obtenidos a 25°C así como el incremento en relación a la matriz de PLA solo.

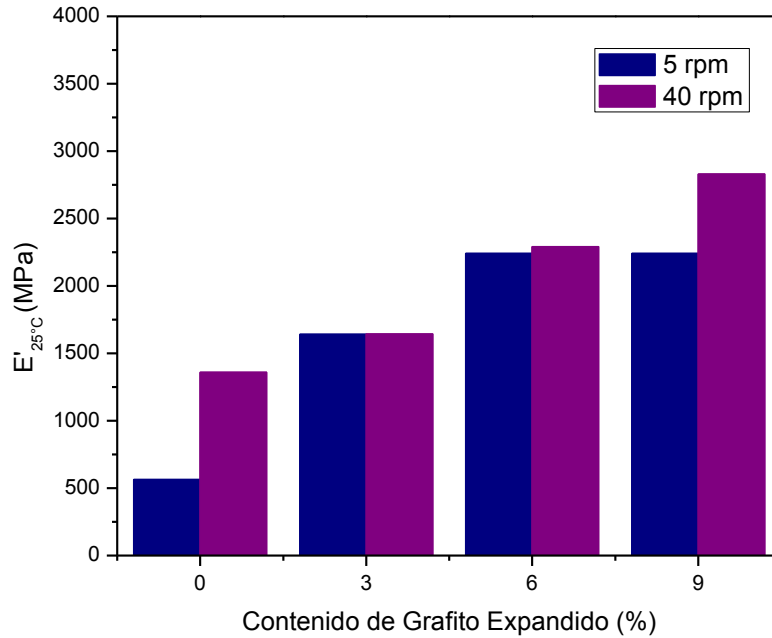


Figura 5. Módulo Elástico obtenido a 25°C de los compuestos PLA/GE procesados a velocidades de 5 y 40 rpm

Tabla 3 Módulo Elástico (E') a 25°C e incrementos en relación a la matriz polimérica conforme aumenta la cantidad de GE en el compuesto

Muestra	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)	% incremento en E'
0-190-5	564	-
3-190-5	1640	190
6-190-5	2240	297
9-190-5	2240	297
0-190-40	1360	-
3-190-40	1643	20
6-190-40	2290	68
9-190-40	2830	108

CONCLUSIONES

La estabilidad térmica, microestructura y propiedades mecánicas de una matriz de ácido poliláctico (PLA) pueden ser controladas mediante la inclusión de diferentes porcentajes de grafito

expandido (GE) y la modificación de la velocidad de procesamiento de los mismos en una cámara de mezclado.

El procesar los compuestos a altas velocidades (40rpm) genera una mayor degradación que cuando es procesado a velocidades menores (5rpm), sin embargo esta degradación es susceptible de contrarrestarse al adicionar partículas de GE a la matriz.

Tanto la cinética de cristalización como el grado de cristalinidad se vieron significativamente alterados al incrementar la concentración de GE en la matriz de PLA.

Además se encontró que al procesar los compuestos a una velocidad de 5 rpm el porcentaje de cristalinidad en los compuestos se incrementa en mayor proporción que en aquellos procesados a 40 rpm lo cual puede ser atribuido sin duda a la disminución de tamaño de las cadenas de PLA debida la degradación por alta velocidad de proceso, tal y como lo confirman los resultados de TGA.

Se observó una mejora significativa del módulo elástico (E') en los compuestos de PLA en relación a la matriz sola, lo cual está asociado a una relación tamaño de cadena/interacción de partícula de grafito la cual es mayor en los compuestos procesados a 5 rpm.

Agradecimientos

Los autores agradecen profundamente al M.C. José Manuel Mendoza Duarte, por su amable colaboración en el desarrollo de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Chang-Hong Ho, C.-H. W.-I.-D. (2008). Synthesis and characterization of TPO-PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends. *Polymer*, 49, 3902-3910.
- Fisher, E. W., Sterzel, H. J., & Wegner, G. (1973). Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Polymer Sci*, 251, 980-990.
- Fukusihima, K., Murariu, M., Camino, G., & Dubois, P. (2010). Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polymer degradation and stability*, 1063-1076.
- Harris, A. M., & Lee, E. C. (6 de 09 de 2006). *Society of Plastics Engineers*. Obtenido de http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2006/PDF/c/c1.pdf
- J. Woo, Y. T. (2000). *Polym. Bulletin*, 45, 191-198.
- J.D. Badía, L. S.-B.-G. (2010). Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2192-2199.
- Kumar, M., Mohanty, S., Nayak, S. K., & Rahail Parvaiz, M. (2010). Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, 101, 8406-8415.
- Mclauchlin, A., & Thomas, N. L. (2009). Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. *Polymer degradation and stability*, 94, 868-872.

Milani, M. A., González, D., Quijada, R., Basso, N., Cerrada, M. L., Azambuja, D. S., & Galland, G. (2013). Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology*, Vol. 84, 1-7.

Pongtanayut, K., Chanchai, T., & Santawitee, O. (2013). The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. *Energy Procedia* 34.

Ray, S. S. (2013). *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*.

Wang, Y.-h., Xu, X.-l., Dai, J., Yang, J.-h., Huang, T., Zhang, N., . . . Zhang, J.-h. (2014). Super toughened immiscible polycarbonate/poly(l-lactide) blend achieved by simultaneous addition of compatibilizer and carbon nanotubes. *RSC Adv*.

Xiao, M., Sun, L., Liu, J., & Gong, K. (2002). Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. *Polymer*, Vol 43, 2245-2248.

Effect of SBS copolymer chain architecture on miscibility and mechanical properties of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) / High Impact Polystyrene / Styrene-Butadiene-Styrene Blends.

Erika I. López-Martínez^{1*}, Juan Alberto Arteaga-Bustillos², Alejandro Vega-Ríos¹, Mónica E. Mendoza-Duarte¹, Claudia A. Hernández-Escobar¹, de Lira G, Patricia³, Sergio G. Flores-Gallardo^{1*}

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136, Chihuahua, Chih. México

²Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua

³Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Zacatecas.

erika.lopez@cimav.edu.mx, sergio.flores@cimav.edu.mx*

Abstract

Blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE), high impact polystyrene (HIPS) and two (one radial and one linear) styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymers have been compounded using a twin screw extruder. The miscibility, thermo-mechanical and mechanical behavior of PPE/HIPS/SBS blends was investigated by means of dynamic mechanical analysis (DMA), Izod impact and tensile measurements to determine the effect of the copolymer chain architecture in the blends.

Keywords: poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE); high impact polystyrene (HIPS); styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymers; blends; twin screw extruder.

1. Introduction

The field of polymer blends has seen vast growth in both its scientific basis and its technological and commercial development. The aim of polymer blends, i.e. mixtures of two or more polymers, is to obtain materials which, as far as possible, combine the advantages, but not their disadvantages. Blending is a convenient and practical technique for developing materials whose properties may be novel or selectively enhanced, and possibly superior to those of the components [1-5]. The following material-related benefits can be cited: (i) Providing materials with full set of desired properties at the lowest price, (ii) extending the engineering resins' performance, (iii) improving specific properties, viz. impact strength or solvent resistance, (iv) providing the means for industrial and/or municipal plastics waste recycling. Blending also benefits the manufacturer by offering: (i) Improved processability, product uniformity and scrap reduction. (ii) Quick formulation changes. (iii) Plant flexibility and high productivity. (iv) Reduction of the number of grades that need to be manufactured and stored. (v) Inherent recyclability, etc [6-10].

In order to achieve desired mechanical properties poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), more commonly referred to as polyphenylene ether (PPE) has been blended with various materials. PPE is an excellent engineering plastic and a very attractive material because it displays a very high chemical resistance, high strength, stiffness, fracture toughness and high glass-transition temperature (T_g) at about 215°C, good heat resistance and a long-term use temperature of 150°C. But the disadvantage of high price, brittleness, high notch sensitivity and difficulty in processing, since the processing temperature have to be at least 60°C above T_g , what limits its industrial use in a wider range of applications [6, 11-14]. Since PPE and polystyrene (PS) are completely miscible at all molecular weights and concentration ranges, PS or its derivatives, such as high- impact PS (HIPS, or polybutadiene- grafted polystyrene resin), have been used to improve the processability and toughness of pure PPE [6, 14-18].

Moreover, the combination of block copolymers with thermoplastic polymers represents an important group of blends. Block copolymers (BCPs) constitute a special class of heterogeneous polymers in which two or more homopolymer chains (blocks) exist in a single molecule. Block copolymers with two different types of incompatible monomers can be organized in a variety of molecular architectures like diblock, triblock, multi-block, star block or graft block, which result in different morphologies and mechanical properties [19-21]. In this field, polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene (SBS) block copolymers and their hydrogenated and functionalized derivatives play an important role, since is a microphase-separated polymer that has gained widespread use as a thermoplastic elastomer. This behavior is a consequence of the thermodynamic incompatibility of polystyrene and polydiene (polybutadiene or polyisoprene), resulting in a two-phase structure of glassy polystyrene microdomains dispersed in a rubbery polydiene matrix [40]. SBS has better impact strength and thermal stability than other types of rubbers; it has high processing temperature and due to its lower cost is most commonly used with thermoplastics [3]. Recent articles report improvements in mechanical properties by addition of SBS to grafted polymer (HIPS), to blends of PPE, polyethylene (PE) and polystyrene (PS), and to blends of polypropylene (PP) and PS, and even to homopolymers PP and PE [1-3,12-14].

Polymer blends and composites are commonly prepared by mechanical mixing of their components in the molten state. Large-scale production melt blending requires the use of either an internal (batch) mixer (e.g. Banbury mixer; Brabender mixer) or a continuous mixer (e.g. twin-screw extruder) [22-24]. The performance of the materials produced is determined, amongst others, by the final blend morphology and dispersion. In fact, it is well known that by using different mixers, and/or by varying the mixing parameters, it becomes possible to control phase morphology and, in this way, to improve the blend performance. The morphology depends on composition, molecular architectures, rheological and physical characteristics of the components, relative compatibility, and the nature and intensity of the method and processing conditions (mixing, time, temperature) [6,8-12].

Thus, the aim of this work is to investigate the miscibility, thermo-mechanical and mechanical behavior of PPE/HIPS/SBS blends and relate it to the chain architecture (star and linear) of SBS block copolymer.

2. Experimental

2.1. Materials

The polymers used in this study were all commercial products. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE), Vestoran 1900, was provided by Evonik Degussa; high-impact polystyrene (HIPS), Resirene 2210, was supplied by KUO; styrene-butadiene-styrene linear triblock and radial block copolymers were obtained from Dynasol. Solprene 411(S-411) is a radial block copolymer with 30 wt% of styrene content. Solprene 4301(S-4301) is a linear triblock copolymer with 33 wt% of styrene content.

2.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

Aluminum sample pans were filled (10-20mg) with each of pristine materials and sealed for testing by a TA Instruments DSC Autosampler. Heating from -130 to 300°C scans were measured at rate of 10°C/min at static atmosphere. Glass transition temperatures (T_g s) were taken as the mean value between the onset and end point temperatures.

2.3. Blends preparation

Blends were prepared by using a Rondol Microlab twin screw extruder with a rotation speed of 100 rpm and the following zone temperatures profile: 230/250/260/270/280 °C. All the materials (PPE, HIPS and SBS) were introduced at the same time. Samples of these materials were obtained by 3-die extrusion. Filaments (about 2 mm diameter) were cooled to room temperature and cut to 2 X 2 mm granulate. Different PPE/HIPS/SBS blend ratios were compounded and a PPE/HIPS blend was elaborated as a reference. Summary of blends composition is shown in Table 1.

Table 1. PPE, HIPS and SBS blends obtained

Sample	PPE (wt%)	HIPS(wt%)	SBS (wt%)
PPE/HIPS	77.77	22.22	-
PPE/HIPS/S411-12%	68.44	19.55	12
PPE/HIPS/S411-6%	73.11	20.88	6
PPE/HIPS/S4301-12%	68.44	19.55	12
PPE/HIPS/S4301-6%	73.11	20.88	6

2.4. Test specimen preparation

The specimens for mechanical (Tension and Izod) and thermo-mechanical (DMA) measurements were obtained by injection molding on a AB Machinery model AB-100-4, at 130 psi of pressure and with a melt temperature of 330°C, for the tension specimens, and 310°C, for the Izod and DMA specimens.

2.5. Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA experiments were performed on a TA Instruments RSA3 in the temperature sweep mode at a frequency of 1 Hz, at a heating rate of 5°C/min in the dual-cantilever bending mode. The glass transition reported was taken as the point where the viscous modulus (E'') was maximum and modulus values discussed later are those of the storage modulus (E') at 25°C.

2.6. Izod impact and Tensile measurements

Tensile properties were measured according to ASTM D638 using a Shimadzu Universal Testing Machine model AGS-X STD. The load cell was 1000 N and the cross head speed was 10 mm/min. Notched Izod impact strength was measured according to ASTM D256 using a Physical Test Solutions machine model XJF Multi Impact. The capacity and velocity of the pendulum was 5.5 J and 3.5m/s, respectively. For each blend and analysis (Tensile and Izod), five specimens were tested at 23°C and the average values are reported.

3. Results and Discussion

Table 2 shows the glass transition temperatures of the pristine materials obtained by DSC and were taken as the mean value between the onset and end point temperatures. The glass transition of PPE was 216.92°C. HIPS showed two T_g , at -70.72°C due to the soft phase PB, and at 89.93°C due to the hard phase PS. In SBS block copolymers, S-411 and s-4301, three phases coexists and they can be identified by a T_g ; polybutadiene (PB) segments exists both in a pure PB phase (T_{g1}) and a mixed PB-PS phase rich in PB (T_{g2}), whereas polystyrene (PS) segments are only present in a mixed PB-PS phase rich in PS (T_{g3}) [25].

Table 2. Glass Transition temperatures of the pristine materials

Material	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{g3} (°C)
PPE	-	-	216.92
HIPS	-70.72	-	89.93
S-411	-89.25	-42.66	79.01
S-4301	-89.58	-39.24	73.30

The measurement of the glass transition temperature is the most widely used criterion to determine the phase behavior of polymer blends. A shift in the glass transition temperature of the components of an heterogeneous polymer system with respect to the T_g 's of the pure polymers is normally taken as a degree of miscibility [1]. The T_g 's and storage modulus of the blends were obtained by DMA and are given in Table 3. The glass transition temperature reported was taken as the point where the viscous modulus (E'') output was maximum.

Two transitions are present in the analyzed blends. The first T_g , at sub-ambient temperatures corresponds to the glass transition of the soft PB phase (T_{gSP}). T_{gSP} changed upon mixing to higher temperatures respect to the T_g of PB phase of the pure copolymers (T_{g1}),

suggesting an interaction between the PS blocks from HIPS and the PB and PS segments from SBS, forming a mixed PB-PS phase rich in PB [3, 25]. The T_{gSP} of blends with S411 (radial chain architecture) is lower than the T_{gSP} of blends with S4301 (linear chain architecture). Therefore, It can be deduced that PS blocks from radial SBS interact in lesser extent with the PS and PB domains from HIPS. The second T_g is correlated to the glass transition of the rigid PPE- PS phase (T_{gRP}). A single rigid-phase glass transition is indicative of essentially complete mixing of the PPE with the PS phase of the HIPS and SBS copolymers. The presence of PS blocks of the HIPS and SBS in the PPE phase leads a strong reduction of the glass transition of the PPE confirming that are partially miscible with the PPE [17, 26].

The storage modulus (E') measured at 25 °C (Table 3) decreases slightly with the content of SBS in the blend, as it was expected since a reduction in the stiffness upon incorporation of a soft block to a hard phase has been reported extensively [15-19].

Table 3. Glass Transition temperatures and Elastic Modulus by DMA of blends prepared

Sample	T_{gSP} (°C)	T_{gRP} (°C)	E' ^a (Pa)
PPE/HIPS	-68.32	154.18	1.746x10 ⁹
PPE/HIPS/S411-12%	-65.57	146.10	1.476x10 ⁹
PPE/HIPS/S411-6%	-68.43	147.69	1.726x10 ⁹
PPE/HIPS/S4301-12%	-63.30	146.15	1.534x10 ⁹
PPE/HIPS/S4301-6%	-61.75	146.05	1.567x10 ⁹

^a measured at 25 °C

Izod impact and Young's modulus test results are shown in Table 4. In general independent of the copolymer chain architecture, when increasing the SBS content the impact resistance is improved because of the toughening effect of elastomers that acts as *in-situ* reinforcing agent. The rubber particles generally initiate a deformation mechanism (crazing, shear failure), allowing high energy dissipation [27, 28]. Besides, Young's modulus decreased as the amount of SBS block copolymer increased in the blends, which was anticipated since block copolymers have substantially lower modulus than the pure PPE and HIPS [17]. Blends compounding with radial block copolymer S411 exhibit better mechanical properties than their analogues compounding with linear triblock copolymer S4301. The impact resistance and Young's modulus obtained when S411 (radial chain architecture) copolymer is employed in the blends are higher than that prepared with S4301 (linear chain architecture) copolymer. The effect can be explained by the presence of larger number of physical cross-linking sites in the radial copolymer chains than in the linear triblocks [21].

Table 4. Average Izod impact resistance and Young's modulus of blends prepared

Sample	Impact Resistance (kJ/m ²)	Sample	Young's modulus (Kg/mm ²)
PPE/HIPS	28.754	PPE/HIPS	194.02
PPE/HIPS/S411-12%	44.024	PPE/HIPS/S411-12%	162.69
PPE/HIPS/S411-6%	40.296	PPE/HIPS/S411-6%	171.56
PPE/HIPS/S4301-12%	40.112	PPE/HIPS/S4301-12%	160.65
PPE/HIPS/S4301-6%	35.494	PPE/HIPS/S4301-6%	167.38

4. Conclusions

Blends prepared with radial block copolymer S411 presented higher values on mechanical and dynamic mechanical properties than those prepared with linear triblock copolymer S4301. Higher values can be related with a larger number of physical cross-linking sites in the radial copolymer chains than in the linear triblock copolymer which improves the mechanical behavior of the blends.

Acknowledgement

This research was financially supported by CONACYT. Authors would like to thanks to M.C. Daniel Lardizábal for technical support on DSC analysis.

References

- [1] Huy T.A.; Adhikari R.; Lüpke TH.; Michler G.H.; Knoll K. Investigation of Morphology Formation in SBS Block Copolymer/Homopolymer Blends; *Polymer Engineering and Science*; (2004); **44**(8); 1534-1542
- [2] Jelcic Z.; Holjevac-Grguric T.; Rek V. Mechanical properties and fractal morphology of high-impact polystyrene/poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) blends; *Polymer Degradation and Stability*; (2005); **90**; 295-302.
- [3] Ibrahim B. A.; Kadum K. M.; Morphology Studies ad Mechanical Properties for PS/SBS Blends; *International Journal of Engineering & Technology*; (2012); **12**(3); 19-26.
- [4] Favis B. D.; Chalifoux J. P.; Influence of composition on the morphology of polypropylene/ polycarbonate blends; *Polymer*; (1998); **29**; 1761-1767.
- [5] Weber M., *Polymer Blends: Materials with versatile properties*, *Macromol. Symp.*, (2001), **163**, 235-250. [6] Utracki L.A.; *Polymer Blends Handbook*; Kluwer Academic Publisher; Volume 1; 2002
- [7] Newman S.; Paul D.; *Polymer blends*; Academic Press; 1978; **1**; New York
- [8] Higgins J.S.; Tambasco M.; Lipson J. E. G.; *Polymer blends; stretching what we can learn through the combination of experiment and theory*; *Progress in Polymer Science*; (2005); **30**(8-9); 832-843
- [9] C. Saron, E. M. S. Sanchez, M. I. Felisberti; Thermal and photochemical degradation of PPO/HIPS blends; *Journal of Applied Polymer Science*; (2007); **104**; 3269-3274
- [10] Macaúbas P.H.P., Demarquette N.R., Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers; *Polymer*; (2001); **42**; 2543-2554
- [11] Asthana S., Kennedy J. P. ; Novel Polyisobutylene stars. XXIII. Thermal. mechanical and processing characteristics of Poly(phenylene ether)/Polydivinylbenzene (polyisobutylene-*b*-polystyrene) blends; *Journal of Applied Polymer Science*; (2002); **86**; 2866-2872
- [12] F. Picchioni, E. Casentini; E. Passaglia; G Ruggeri, Blends of SBS triblock copolymer with Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Poly styrene mixture, *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, (2003), 2698-2705.

- [13] H. T. Chiu, D. S. Hwung, Miscibility study on polyphenylene oxide and SBS triblock copolymer blends, *Eur. Polym J.* **30**, 10, (1994), 1191-195
- [14] J. E. Puskas; Y Kwon; V. Altsta; M. Kontopoulou, Blends of poly(2,6- dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) with polystyrene-based thermoplastic rubbers: A comparative study, *Polymer*, **48**, (2007), 590-597
- [15] S. Stack; O. O'Donoghue, C. Birkinshaw, The thermal stability and thermal degradation of blends of syndiotactic polystyrene and polyphenylene ether, *Polymer Degradation and Stability*, **79**, (2009), 29-36
- [16] S. H. Choi, I. Cho, K. U. Kim; Toughening of syndiotactic polystyrene and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blends I. Influence of mixing protocol and blend conditions; *Polymer Journal*; **31**, 10, (1999), 828-835
- [17] Hwang S. H., Kim Y. S., Jung J. C.; Thermal and physical properties of poly(phenylene oxide) blends with glass fiber reinforced syndiotactic polystyrene; *Polymer*; (1999); **40**; 5957-5960
- [18] H. Ruckdäschel, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, C. Rettig, H. Schmalz, V. Abetz, A. H. E. Müller, Compatibilisation of PPE/SAN blends by triblock terpolymers: Correlation between block terpolymer composition, morphology and properties, *Polymer* **47**, (2006), 2772–2790
- [19] Franta I.; *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; First Edition; Elsevier; New York; 1989
- [20] McGrath J. E.; *Block Copolymers Science and Technology: Papers Presented at the Nineteen*
- [21] Adhikari R.; Influence of uncoupled diblock molecules on mechanical properties of Styrene/Butadiene/Styrene triblock copolymers; *Nepal Journal of Science and Technology*; (2011); **12**; 149-156.
- [22] J. K. Lee, C. D. Han, Evolution of polymer blend morphology during compounding in an twin-screw extruder, *Polymer*, **41**, (2000), 1799-1815
- [23] J. K. Lee, C. D. Han, Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer*, **40**, (1999), 6277-6296
- [24] B. D. Favis, D. Therrien, Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion, *Polymer*, **32**, 8, (1991), 1474-1481
- [25]. Masoon, J.F.; Bundalo-Perc, S.; Delgado, A. *J Polym Sci, Part B: Polym Physics* 2005, 43(3), 276-279
- [26] T. McNally, *Polymer modified bitumen: Properties and characterization*, First ed., Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, 2011
- [27] R. Adhikari, G. H. Michler, Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymers systems, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, (2004), 949-986
- [28] I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, First ed., Elsevier, New York, 1989

Compuestos de PET reciclado/nanopartículas

Iván Alziri Estrada-Moreno, Mónica Elvira Mendoza-Duarte, Erika Ivonne López-Martínez, Evis Karina Penott-Chang, Alejandro Vega-Ríos, Sergio Gabriel Flores-Gallardo*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chihuahua 31109, México.
Miguel de Cervantes 120 Chihuahua, Chih., México

*Autor de correspondencia.

Correo electrónico: ivan.estrada@cimav.edu.mx

Resumen

En este trabajo se obtuvieron compuestos de poli(etilen tereftalato) reciclado (rPET) con diferentes partículas de cargas inorgánicas. Mediante reometría en fundido y análisis dinámico mecánico se registró el efecto de reforzamiento sobre el rPET. Se considera que las cargas de SiO₂ y CaCO₃ como viables de emplear en este compuesto por los resultados obtenidos, disponibilidad y costo.

Palabras clave: PET, nanopartículas

1. Introducción

El principal uso del PET ha sido la fabricación de botellas de refrescos debido a sus inigualables propiedades funcionales en la botella como son sus propiedades de barrera a gases y su buena resistencia específica, pesando menos de la décima parte que una botella de vidrio y resultando más difícil de romperse. Su crecimiento a nivel mundial para el periodo 2010-2015 ha sido de 5.7% anual. En el 2013 la demanda en México de PET fue de más de 710 mil toneladas (Ecoce, 2013). En ese mismo año se reciclaron 428 mil toneladas, es decir el 60.3%, siendo el país que más recicla en el continente americano. El PET es uno de los plásticos más reciclado y se emplea para fabricar principalmente fibras textiles, fibras para alfombras, láminas y botellas de grado alimenticio (Petecore, 2015). A pesar de la gran cantidad de PET que se recicla, aún queda una cantidad importante que se dispone en rellenos sanitarios o que terminan contaminando el medio ambiente urbano y rural.

Una de las opciones empleadas actualmente para conseguir una buena relación entre rentabilidad y funcionalidad en la fabricación de productos de PET, es la formulación entre PET virgen (vPET) y rPET a concentraciones según el resultado buscado. Una mayor cantidad de PET mejora las propiedades pero también lo hace más caro. Otra opción es la formulación con nanopartículas y el polímero reciclado. Donde en lugar de comprar un polímero virgen, se puede agregar una pequeña cantidad de nanopartículas para intentar mantener o mejorar las propiedades del material virgen.

Uno de los métodos más empleado para la obtención de nanocompuestos es el mezclado en fundido. Mediante este proceso al polímero fundido se le agregan las nanopartículas, para que interactúen físicamente (Duquesne y col., 2003). Los materiales nanocompuestos aún a bajas concentraciones de carga, son interesantes en términos del mejoramiento de propiedades mecánicas, reológicas, de barrera a gases y estabilidad dimensional (Lei y col., 2005). Por ejemplo, en el sistema PET/nanoarcillas Kracalík y col. (2007) encontraron que la formación de una red física que conduce a un significativo mejoramiento en el procesamiento y propiedades de utilidad. El estado de dispersión de las nanopartículas en el polímero por mezclado en fundido depende sobre las fuerzas del esfuerzo cortante, viscosidad, y el tratamiento superficial de la partícula.

De manera que es importante continuar con el estudio de materiales a partir del rPET que permita su reutilización en nuevos materiales con propiedades físicas (reológicas, mecánicas y de barrera a gases) similares a la resina virgen.

2. Experimental

2.1. Materiales

El polímero empleado en este trabajo fue PET reciclado de botellas recolectadas de refresco transparente (rPET) con una densidad de 1.3 g/cm^3 , así como PET virgen (vPET) Cleartuf® Max de la marca M&G Polímeros México, S.A. de C.V. a emplearse como referencia. Como partículas de refuerzo se utilizaron carbonato de calcio (CaCO_3), la nanoarcilla (C10A), de *Southern Clay*, dióxido de silicio (SiO_2) Piroxil PS 200 de *Glassven* y óxido de aluminio (Al_2O_3) Alu C, de *Evonik*.

El rPET se puso a secar a 120 °C por 12 h antes de realizar la mezcla. Se empleó una cámara de mezclado interno, Brabender Plasticorder. Primero, a una temperatura de 270 °C, se llevó el rPET al estado fundido. Una vez logrado esto se adicionaron las partículas y se continuó el mezclado por 3.5 min. a una velocidad de 100 r.p.m. Después del mezclado se utilizó una prensa hidráulica, marca Carver (4122), a 280 °C para realizar películas de los diferentes compuestos obtenidos.

2.2. Caracterización

La viscosidad de las muestra se caracterizó mediante un reómetro Anton Paar modelo MCR 501, utilizando una geometría de cilindros concéntricos a una temperatura de 265 °C. El análisis dinámico mecánico se realizó en el DMA modelo RSAIII de TA Instruments en el modo tensión. Para el barrido de deformación se utilizó una frecuencia de 1 hz a 25 °C.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se han dividido en: efecto que tiene el procesamiento sobre el rPET y la manera en la que inciden las nanopartículas en el rPET tanto en su viscosidad como en su rigidez mecánica.

3.1 Efecto del procesamiento

El empleo del mezclado por fundido en el proceso de reciclado de polímeros presenta como ventajas ser un método simple y que requiere poca inversión, pero con la desventaja de la reducción del peso molecular del polímero. Una forma indirecta y sencilla de medir el peso molecular es por medio de su viscosidad a baja velocidad de corte, siendo una medida indirecta del peso molecular que presenta. En la Figura 1 se presenta las mediciones de viscosidad al vPET, al rPET y el resultado de procesar al rPET en tres ocasiones. La muestra que mayor viscosidad presenta es la del vPET, esto debido a que no ha sido sometido a ninguna degradación y preserva sus cadenas moleculares intactas. De esta manera, una mayor viscosidad se relaciona con un mayor peso molecular. También se observa que la muestra de rPET, llamada 1er procesamiento, que ha sido procesada para obtener la botella, presenta una menor viscosidad, entre otros factores debido a la degradación hidrolítica y térmica (Seo, 1991) que se puede presentar durante su procesamiento.

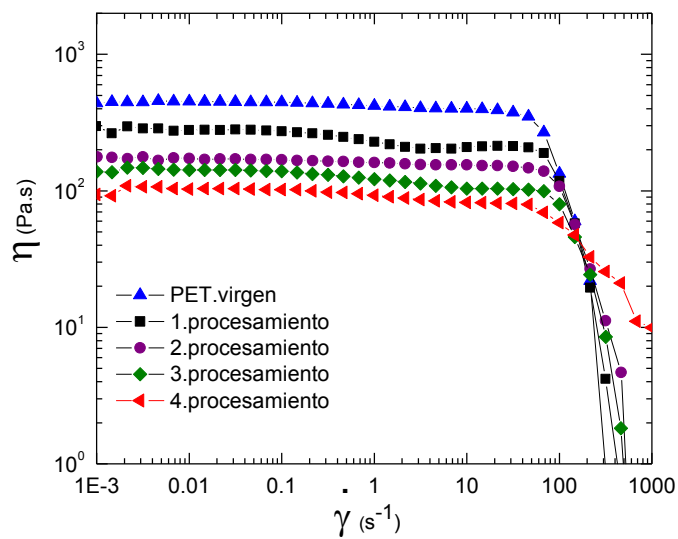


Figura 1. Viscosidad contra velocidad de corte en función del efecto del procesamiento en muestras de PET (265 °C).

El rPET se reprocesó en la cámara de mezclado con el procedimiento de mezclado anteriormente descrito, para obtener la muestra: 2º procesamiento. Así se continuó hasta obtener la muestra del 3^{er} y 4º procesamiento. En la Figura 1 se observa una disminución en la viscosidad a medida que el material se reprocesa. A medida que el material se reutilice se contará con una menor peso molecular, lo que impacta en las propiedades mecánicas del producto fabricado. En la Figura 2 se muestran los resultados del módulo elástico de para vPET, rPET y el segundo procesamiento. Mostrando mayor rigidez el vPET que los PET reprocesados en un pequeño margen. Una propiedad que se ve deteriorada considerablemente conforme se reprocesa el material es la óptica, siendo el material más opaco y amarillo.

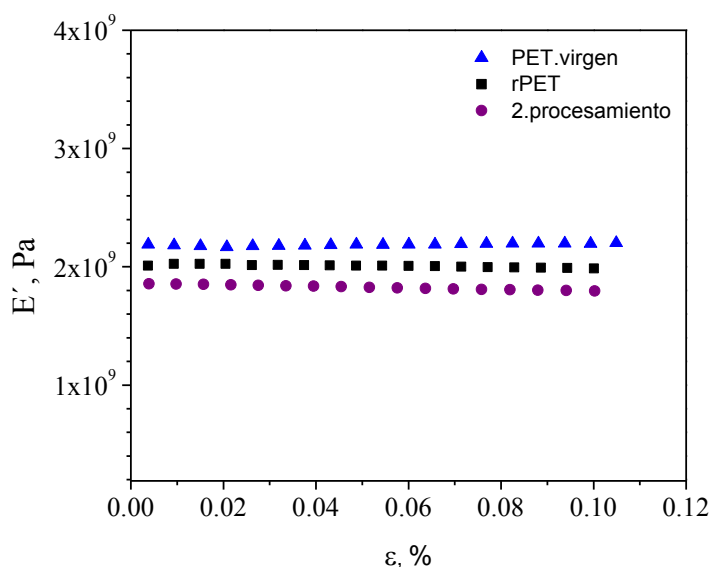


Figure 2. Módulo elástico en muestras de PET.

3.2 Efecto de las nanopartículas

Como se observó, el reprocesamiento causa una reducción en la viscosidad lo que ha sido el objetivo de diversos trabajos de investigación para recuperar o mantener el peso molecular del PET o sus propiedades. Si bien la adición de nanopartículas no puede aumentar el peso molecular del PET sí puede, por las interacciones que se pueden dar, mejorar las propiedades físicas del compuesto final, que pueden ser similares al del PET virgen.

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de corte para los nanocompuestos. Todos presentan un comportamiento pseudoplástico, al adelgazarse por acción de la velocidad de corte alrededor a partir de los 80 s^{-1} . Se puede observar que a baja velocidad de corte las muestras aumentan la viscosidad de la muestra “referencia”, que es la muestra de PET más reprocesado: 4to procesamiento. La concentración para cada una de las cargas es del 3% p/p. Dependiendo de cada tipo de partícula puede haber una contribución a este aumento, la más sencilla es la interacción hidrodinámica que se da al agregar partículas en la matriz. Vemos que las partículas de carbonato de calcio y arcilla tienen una menor contribución en la viscosidad. Por otra parte, al presentar una gran área superficial llegan a interactuar con las cadenas poliméricas de manera que pueden ocluirse en las mismas partículas (Kim, 2009). Esto puede suceder con

las cargas de óxido de silicio y óxido de aluminio ya que las presentaciones son nanométricas. La contribución de las partículas en el comportamiento mecánico se observa en la Figura 4, en función del módulo elástico. Se presenta una mejora en la rigidez del rPET al incorporar las partículas para cada compuesto. Aunque en el caso de la arcilla C10A no existe ningún efecto. Esta arcilla presenta una temperatura de inicio de degradación de 224 °C (Kracalik, 2007), de manera que, a la temperatura de procesamiento una parte se ha descompuesto y no llega a reforzar mecánicamente a la matriz. Nuevamente, además, de estas dos propiedades se tiene que considerar la apariencia final del producto. La adición de estas partículas influye en la transparencia del nanocompuesto que dependiendo del tipo de producto eso puede ser o no una restricción para su empleo.

Por otra parte, considerando que el empleo de rPET, además de contribuir a cuidado del medio ambiente, es para tener un beneficio económico, el uso de partículas con menor precio es deseable. De entre estas cargas el orden de costos es, de mayor a menor: C10A > Al₂O₃ > SiO₂ > CaCO₃. Casi de forma similar, en orden contrario, del CaCO₃ hacia la C10A, la disponibilidad de compra en el mercado es más fácil.

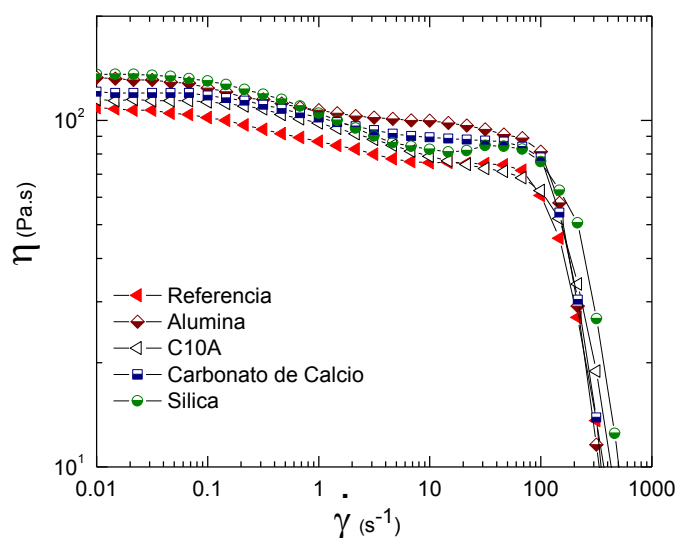


Figura 3. Viscosidad contra velocidad de corte en función del tipo de carga inorgánica (3% p/p) en nanocompuestos de rPET (265 °C).

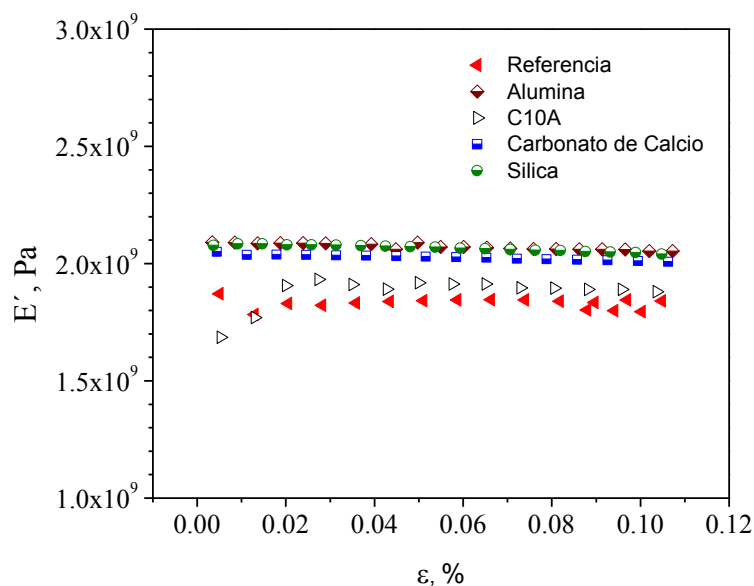


Figura 4. Módulo elástico de nanocompuestos de rPET/cargas inorgánicas al 3%.

4. Conclusiones

El empleo de PET reciclado es necesario no sólo para evitar la contaminación del medio ambiente, disminuir la dependencia de insumos del petróleo sino para emplear un material que presenta aún buenas propiedades físicas. Aunque su reúso continuo puede ser un problema para la tecnología de procesamiento por fundido ya que su peso molecular se disminuye, la adición de nanopartículas como el óxido de silicio (SiO_2) y el carbonato de calcio (CaCO_3) aumentan su propiedades aún en concentraciones tan bajas como el 3 % en peso.

Bibliografía

-ECOCE. Informe de la asociación civil ECOCE. Disponible en: <http://www.ecoce.mx/files/Informe-Ecoce-DoceAniversario.pdf>; 2014

-Duquesne S, Jama C, Le BM, Delobel R, Recourt P, Gloagen M. Elaboration of EVA-nanoclay systems characterization, thermal behavior and fire performance. *Composite science and technology*. 63: 1141-1147; 2003.

-Kracalik M, Studenovsky M, Mikesova J, Sikora A, Thomann R, Friedrich C, Fortelny I, Simonik J. Recycled PET Nanocomposites improved by silanization or organoclays. *Journal of applied polymer science*. 106: 926-937; 2007.

-Kim H, Macosko CW. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer*. 50: 3797–3809; 2009.

-Lei SG, Hoa SV y Ton-That MT. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites science and technology*. 66: 1274-1278; 2006.

-Seo KS, Cloyd JD. Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melts. *J Appl Polym Sci* 42: 845–850; 1991.

-Petcore. PET Containers Recycling Europe (Petcore). Disponible en: <http://www.petcore.org/recycled-products>; 2015.