

Evaluación de la Procesabilidad, Miscibilidad y Estabilidad Térmica de Mezclas de Polibutilen tereftalato y Poliéter imida

Natalia De Fátima Sánchez Arrieta¹

Directora: Mónica Lucía Álvarez Láinez²

Resumen

Las mezclas de materiales poliméricos se han planteado como una alternativa interesante para fabricar nuevos materiales a partir de componentes con excelentes características de desempeño. Para lograr ampliar el rango de aplicaciones y mejorar algunas de las propiedades de los polímeros constituyentes, se requiere conocer con certeza las variables tecnológicas de procesamiento y, particularmente, los efectos que tienen sobre las características del material. Este trabajo está enfocado en analizar el comportamiento de las propiedades del polibutilen tereftalato, (PBT) con la adición del poliéter imida, (PEI) cuando son procesados, en fundido, en una cámara de mezclador. Para esto, se fabricaron mezclas físicas de PBT y PEI en composiciones de 90, 70, 50, y 30% en peso de PBT a distintas condiciones de procesamiento. La procesabilidad de las mezclas fue evaluada a partir del tiempo de homogenización y de la energía mecánica específica utilizada en el procesamiento de las mezclas PBT/PEI. La miscibilidad y estabilidad térmica, de los materiales obtenidos, fueron analizadas por análisis térmico (DSC y TGA). Así mismo, los materiales fueron caracterizados por análisis estructural (*FTIR*) y resistencia al fuego. Los resultados fueron correlacionados a partir de las condiciones seleccionadas y mostraron que las velocidades de procesamiento no afectan la movilidad entre los componentes de mezclador mientras que el aumento del tiempo de residencia del material, dentro de la cámara, acelera su degradación. Se observó que la viscosidad de las mezclas no se ve afectada por las velocidades de procesamiento, sin embargo,

¹ Grupo de Investigación en Ingeniería de Diseño (GRID), Universidad EAFIT, Medellín – Colombia. nsanch13@eafit.edu.co

² Profesor Asociado. Departamento de Ingeniería de Diseño de Producto, Grupo de Investigación en Ingeniería de Diseño (GRID), Universidad EAFIT, Medellín – Colombia. malvar26@eafit.edu.co

aumenta para composiciones altas en PEI confirmando su adecuada procesabilidad al mezclarse con el PBT. Los materiales estudiados mostraron una tendencia en el aumento del torque con el contenido de PEI en las mezclas PBT/PEI procesados a las diferentes velocidades de rotación sugiriendo un mayor trabajo mecánico provocado por el PEI. Con el aumento del contenido de PEI en las mezclas, el PBT mostró dificultad a cristalizar en los materiales procesados a las diferentes velocidades reduciendo su cristalinidad cuando el tiempo de procesamiento es mayor a 13 minutos. Las mezclas PBT/PEI se encontraron inmiscibles en todo el rango de composición de PEI estudiadas debido a que se detectaron dos T_g , cada una de las cuales está muy cerca del componente puro, sugiriendo la existencia de una segregación de los componentes.

Palabras clave: Procesabilidad, Miscibilidad, Estabilidad térmica, Polibutilen tereftalato, Poliéter imida.

Assessment of Processability, Miscibility and Thermal Stability of Poli(butilen tereftalato)/Poli(éter imida) blends

Abstract

In this work, PBT/PEI blends were processed in compositions of 90, 70, 50, and 30% by weight in a mixing chamber to different processing conditions, in order to study the effect of addition of poly (ether imide) (PEI) on the properties of the poly (butylene terephthalate) (PBT). The materials obtained were characterized by thermal analysis (DSC and TGA), structural analysis (FT-IR) and fire-resistant empirical test. The results were correlated with the different conditions of processing and showed that the processing speeds no affected the mobility between blend components, whereas the increasing of residence time of the material within the chamber, accelerates degradation. Processability of the blends was evaluated by interpreting the torque rheometer data in terms of shear stress, shear rate and viscosity. It was found that the viscosity of the PBT/PEI blends is not affected by processing speeds, however, the viscosity increased in blends with a higher content of PEI. Improved processability was confirmed to higher PBT content. The PBT/PEI blends indicated a tendency to increase the torque with PEI content, for compositions processed at 70, 80 and 90 RPM, suggesting a higher mechanical work caused by the PEI. With increasing PEI content in the blends, the PBT showed difficulty to crystallize in the processed materials to the different speeds reducing its crystallinity even more when the processing time is higher than 13 minutes. Immiscibility have been demonstrated in the PBT/PEI blends within the composition range studied. Two T_g were observed in the PBT/PEI blends, which were very close to pure component, suggesting the existence of a segregation of components. Additionally, interactions between the polymers were investigated by analyzing the equilibrium melting point depression as well as the T_g dependence on composition.

Key words: Processability; Miscibility; Thermal stability; Polybutylene terephthalate; Polyether imide.

1 Introducción

Uno de los objetivos principales de la ciencia y tecnología de materiales poliméricos, en décadas anteriores, ha sido el desarrollo de nuevos materiales o realizar variantes químicas de los ya existentes a partir del uso de nuevos monómeros o procesos de polimerización. Sin embargo, esta ruta llega a requerir mayor tiempo, mayores costos y, en muchos casos, no conduce a la obtención de propiedades finales idóneas [1][2]. Una solución a ello, ha sido el desarrollo de mezclas físicas (llamadas también polimezclas) a partir de materiales poliméricos ya existentes, bajo tecnologías de procesamiento adaptados a las aplicaciones ingenieriles actuales, en condiciones económicamente viables y fabricadas con el propósito de obtener materiales que permitan solventar las deficiencias de desempeño de los componentes puros en sus aplicaciones comunes, o ampliándose hacia nuevos campos de trabajo [3][4][5].

De esta manera, la motivación de fabricar mezclas está sustentada, principalmente, en las características de los materiales poliméricos. En particular, resulta atractivo desarrollar mezclas a partir de polímeros de diferentes propiedades como los polímeros de alto rendimiento y/o polímeros de ingeniería, debido a la importancia tecnológica que tienen estos materiales para aplicaciones industriales. Entre los polímeros de ingeniería se encuentran los poliésteres termoplásticos representando un grupo de materiales comerciales con demostrada utilidad en una variedad de productos y aplicaciones; al que hacen parte principalmente el polibutilen tereftalato, (PBT), y el polietilen tereftalato, (PET).

Especial interés recibe el PBT gracias a su buen desempeño, fuerte estabilidad dimensional, buena resistencia térmica, buena apariencia estética, muy buena resistencia química, excelentes propiedades barrera y baja viscosidad en estado fundido lo que permite su excelente procesabilidad. A nivel mundial se consume un alto porcentaje de PBT para hacer películas para envasado de productos, cableado, recipientes para uso cosmético y farmacéutico y para la manufactura de una amplia variedad de componentes plásticos de ingeniería; sin olvidar su aplicación en la industria textil. La razón de sus peculiares propiedades, que dan paso a estas aplicaciones y la creciente ubicación en el mercado del plástico, se debe originariamente a sus características estructurales, de las cuales priman importancia su baja velocidad de cristalización que permite obtener un material en estado vítreo para aplicaciones que requieran como cualidad la transparencia en espesores pequeños y su estabilidad química e insolubilidad, las cuales marcan un atractivo para las aplicaciones de empaques y en la industria eléctrica y electrónica.

Aun cuando, el PBT, es un material polimérico capaz de cubrir un amplio mercado, no es posible su utilización sin hacer alguna modificación. Por lo tanto, para lograr expandir su aplicabilidad en campos de altas temperaturas (tales como en fibras textiles de seguridad, en el envasado de productos de llenado en caliente, en la manufactura de pasteurizados, en el lavado de recipientes con solución alcalina en caliente para su reutilización y/o rellenado, en aplicaciones que requieran películas de espesores gruesos con alta transparencia, en las áreas de transporte y de construcción) donde requieren materiales tendientes a reducir su ignición o a quemar de manera eficiente, entre otras, se han desarrollado una serie de investigaciones explorando los cambios que puede sufrir el PBT mediante la mejora de alguna de sus propiedades (morfología, permeabilidad, cristalinidad, reducción de su procesabilidad debido a altas temperaturas, generación de cargas estáticas, entre otras); gracias a que es un material que posee afinidad molecular en mezclas con otros polímeros debida a la presencia de sus grupos funcionales.

Uno de los métodos para realizar estas modificaciones en el PBT, que tiene importancia a nivel científico e industrial, es la incorporación de aditivos como es el caso de retardantes a la llama para lograr mejorar su capacidad ignífuga, entre otros estabilizantes, antioxidantes, ultravioleta y/o térmicos para lograr controlar los procesos que tienen lugar durante la descomposición del material. Sin embargo, son a menudo basados en compuestos halogenados, con trióxido de antimonio como agente sinérgico [6], los cuales producen hidrocarburos aromáticos halogenados cancerígenos que son perjudiciales para el medio ambiente, mientras durante la combustión producen gases nocivos y corrosivos [7]. Como alternativa para reducir el impacto ambiental, costos, y a su vez ampliar el rango de aplicaciones para el PBT, recibe mayor atención el método de desarrollar sistemas de mezclas de PBT con polímeros amorfos o semicristalinos de alto desempeño, considerando en detalle la naturaleza de los componentes poliméricos.

Con respecto a la utilización de polímeros de alto desempeño con estructura química similar, como el PET, se realizó un estudio donde se evaluó las características de las mezclas a partir de tratamientos térmicos encontrándose que los materiales son miscibles en estado amorfo garantizando la compatibilidad entre los componentes luego de un periodo largo de almacenamiento a bajas temperaturas. Coincidentalmente, el PET y el PBT cristalizan por encima de la T_g , de esta manera cada componente cristaliza separadamente obteniéndose que la cristalización no es afectada y por el contrario es mejorada por la presencia del otro componente; concluyéndose que, un efecto sinérgico en la cristalización de las mezclas PET/PBT fue observado, ambos componentes podrían cristalizar simultáneamente en todas las composiciones de las mezclas y la presencia de una fase cristalina no reduce o mejora las velocidades de cristalización del otro. Esto provocó cambios en la estructura y en las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales fabricados [8].

Similares resultados fueron reportados por otros investigadores quienes analizaron mezclas de PBT con politrimetilen tereftalato (PTT) encontrando que los materiales presentaron miscibilidad en todo el rango de composición estudiado; debido a que una única T_g se observó aumentando con la composición de PTT. Sin embargo, una disminución en la temperatura de fusión, para cada componente, se hizo presente a medida que aumenta el contenido del otro componente; por lo tanto, el grado aparente de cristalinidad para cada polímero constituyente disminuye con el incremento del contenido del otro componente. Los investigadores sugieren que la disminución del punto de fusión posiblemente puede ser usado para estudiar las interacciones entre las moléculas poliméricas de dos especies diferentes cuando uno de los componentes en las mezclas miscibles es parcialmente cristalino, debido a los bajos potenciales químicos de las moléculas en las mezclas en comparación con los del estado puro, provocando una reducción en la temperatura a la que los cristales de uno de los constituyentes se encuentra en equilibrio con la fase amorfa [9].

El comportamiento cristalino y térmico del PBT, ha sido igualmente evaluado al realizar sistemas de mezclas binarios con polímeros de estructura químicamente diferentes –y por ende de propiedades distintas–. Un ejemplo de ello, son las mezclas realizadas con poliariatos (PAr) semicristalinos que exhibiendo una sola transición vítrea dependiente de la composición, se logra reducir la velocidad de cristalización del PBT con el contenido del PAr en las mezclas; y la cristalización del PAr es significativamente influenciada cuando los cristales del PBT son formados previamente. Para mezclas miscibles entre polímeros

semicristalinos, la temperatura de transición vítrea y las interacciones entre componentes influye en la cristalización de los materiales. La cristalización del componente con T_g más baja disminuye a partir de la adición del componente con T_g más alta, debido a la reducción de la movilidad de la cadena; y la cristalización del componente con T_g más alta aumenta con la adición del componente que tiene T_g más baja, debido al incremento de la movilidad de la cadena [10].

A partir de estructuras oligoméricas de policaprolactona (PCL), se realizaron mezclas PBT/PCL lográndose incrementar la velocidad de cristalización del PBT debida principalmente a la movilidad de las moléculas de PBT en la mezcla comparado con el polímero puro. La miscibilidad y las propiedades térmicas y mecánicas fueron analizadas como una función del peso molecular del PCL, encontrándose que los componentes son miscibles cuando oligómeros de PCL son mezclado con PBT, debido a las interacciones entre los grupos $-OH$ terminales del PCL y los grupos ésteres del PBT. En las mezclas que contiene PCL de alto peso molecular, la concentración de grupos $-OH$ terminales es menor mostrando miscibilidad parcial entre los componentes. Los materiales resultantes muestran buenas propiedades mecánicas, con un rendimiento mejorado a la rotura en comparación al PBT puro [11]. Se logró observar que el comportamiento de cristalización no solo depende de la temperatura de cristalización sino del contenido de las unidades estructurales existentes en la mezcla y de su peso molecular.

Es conocido que mezclas miscibles garantizan un alto grado de compatibilidad y no se necesita ningún intento de lograr una morfología adecuada manteniendo una sinergia con las propiedades características de los materiales constituyentes [12]. Sin embargo, aun cuando se obtengan mezclas inmiscibles macroscópicamente, al unir dos polímeros de características diferentes, éstos pueden ser compatibles mecánicamente; como es el caso del sistema binario entre el PBT y el policarbonato (PC) a partir de bisfenol-A. Las mezclas PC/PBT presentaron dos T_g indicando la presencia de dos fases amorfas; sin embargo, los valores de la T_g , en algunos casos, no corresponden a las temperaturas de los materiales puros y varía en todo el rango de composición estudiado. Aun cuando la velocidad de cristalización del PBT disminuye al incrementar la cantidad de PC en las mezclas, las propiedades mecánicas son bastante buenas y no muestran desviaciones negativas significativas que son típicas en muchas mezclas que presentan separación de fases. Esto es sin duda un reflejo de las interacciones favorables entre el PC y PBT a nivel molecular, que hacen que este sistema tenga un acercamiento a lo que se llama miscibilidad completa [13][14].

Estas son, entre otras, algunas de las modificaciones significativas que ha sufrido el PBT logrando ampliar su aplicabilidad en el mercado de los productos plásticos. Para continuar con estos esfuerzos, el grupo de investigación en Ingeniería de Diseño (GRID) planteó fabricar mezclas binarias de PBT con un material polimérico de alto desempeño que puedan cubrir aplicaciones de altas exigencias térmicas requeridas por el sector industrial. Ante esto, para el desarrollo de este proyecto, se centró en buscar materiales con elevada estabilidad térmica dada por la energía de enlace existente entre sus átomos –factores influyentes, de igual forma, en las propiedades mecánicas de los materiales– [15][16][17].

Entre los polímeros de alto rendimiento (de estructuras complejas que poseen alta energía de enlace entre sus átomos) hace parte la familia de las poliimidias. Un polímero de esta familia es la poliéter imida (PEI), que cuenta con muy alta estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea, T_g , cercana a 220°C y con importantes propiedades mecánicas [18]. Sin embargo, su procesabilidad es muy compleja –requiere condiciones

de temperaturas de procesamiento y moldeo bastantes altas– y su naturaleza amorfa conlleva a una baja resistencia a los solventes. Muchas investigaciones giran entorno a mezclas de PEI con diferentes materiales. Se dice, que existe una marcada miscibilidad en mezclas binarias de PEI con poliésteres exhibiendo una especial afinidad molecular a grupos carbonilos en la cadena principal [19][20][21], como es el caso del PET y del PBT.

Al realizar mezclas de PEI con estos poliésteres, se busca que el PEI contribuya, no solo a la dureza y estabilidad térmica, sino a elevar la temperatura de transición vítrea de la mezcla. Y por parte del poliéster, como componente semicristalino, que ofrezca cristalinidad, resistencia a solventes y ampliar la ventana de temperatura de procesamiento; propiedades que deben ser estudiadas separadamente para mezclas de diferentes composiciones. La mayoría de las mezclas de PEI y PBT, existentes hasta la fecha, se han realizado por solución, donde se analizó la miscibilidad entre los materiales, sus propiedades térmicas y su cristalinidad [22][23]. Pocas se han realizado en fundido, a pesar de su importancia desde el punto de vista de procesado y aplicación industrial.

Entre los sistemas de mezclado en fundido, de PBT/PEI, se hace referencia a un estudio en particular que utiliza cantidades pequeñas de material en un molde diseñado de aluminio con una pequeña cámara de mezclado –de capacidad, dos gramos– aplicando agitación manual durante el tiempo de mezcla. Los autores observaron que a una temperatura de mezclado de 280°C, las fuerzas viscosas de los polímeros fundidos en pequeñas cantidades eran bajas y la mezcla pudo darse cómodamente con agitación manual. Encontraron, que las mezclas desarrolladas fueron miscibles termodinámicamente en todo el rango de composición evaluado, debido a que una única T_g se hizo presente incrementándose ligeramente con el contenido de PEI [19]. Sin embargo, aun cuando se tome como criterio de miscibilidad la obtención de una única transición vítrea intermedia entre los valores de los componentes puros, se debe tener en cuenta que esta información va a estar limitada al tamaño de los dominios que originan la T_g (50-100 Å) [24][25]. En estas mezclas, se observó incremento en la ubicación de un pico exotérmico de cristalización en frío a medida que el contenido de PEI en las mezclas aumentó. Esto sugiere la existencia de una íntima interacción molecular entre segmentos de cadena del PBT y del PEI, que causan rigidez en la cadena del PBT dando lugar al incremento de las temperaturas de cristalización en frío [19].

Vallejo, F. y colaboradores [18], desarrollaron mezclas PEI/PBT a partir de un proceso de extrusión seguido de inyección moldeo, encontrando que los materiales son miscibles en todo el rango de composición analizado. Claramente la procesabilidad de las mezclas mejora con la presencia del PBT, y la cristalinidad del PBT disminuye, fuertemente, con el aumento del contenido de PEI. No obstante, los valores de las propiedades mecánicas de las mezclas –ductilidad, modulo elástico y esfuerzo- incrementaron con el contenido de PEI; a mayores porcentajes de PEI, los valores de la resistencia al impacto se encontraron menores, pero los valores de ductilidad fueron similares o mayores que los del PEI puro. Se logró observar que la relación existente entre las propiedades y el procesamiento de mezclas de polímeros –a partir de materiales semicristalinos/amorfos– se caracteriza por verse afectada por la cristalización del material cristalizabile.

Por lo tanto, se hace fundamental entender el proceso de cristalización, aunque es especialmente difícil si los polímeros resultan ser miscible mostrando que la T_g de las mezclas es afectada por la composición. Los cambios en la T_g inevitablemente afectan la

cristalización. La ventana de temperatura de cristalización llega a ser más estrecha a medida que la temperatura de fusión disminuye, mientras que la T_g aumenta ligeramente. Por consiguiente, la cinética de cristalización se ve fuertemente afectada, así como el tamaño de los cristales; lo cual influye en las propiedades mecánicas de los materiales.

A partir de lo anterior, se planteó el trabajo de investigación entorno a analizar aspectos importantes dentro del desarrollo de mezclas de diferentes composiciones. Desde un punto de vista técnico, con el propósito de lograr tener una aproximación de las condiciones reales de la elaboración industrial para la verificación de i) la calidad de la mezcla, ii) la viabilidad de la interacción polímero-polímero, iii) la reticulación y la degradación del polímero, se buscó explorar la posibilidad de modificar al PBT mezclándolo en fundido con el PEI, mediante la identificación de la capacidad de procesamiento de la mezcla durante un periodo de tiempo dado, a una temperatura definida.

Desde un punto de vista académico y científico, con el objeto de contribuir al entendimiento de la relación estructura-propiedades de las mezclas, se evaluó la miscibilidad y estabilidad térmica de los materiales mezclados. La miscibilidad a nivel macroscópico de las mezclas, se determinó a partir del análisis de la temperatura de transición vítrea del sistema, T_g , medida por técnicas calorimétricas [26][27]. Con una única T_g , intermedia entre las temperaturas de los componentes puros, indica miscibilidad aun cuando puedan existir heterogeneidades locales [28]; si el sistema está constituido por dos fases, se espera la aparición de dos regiones cuyas T_g están desplazadas con respecto a los componentes puros, mostrando miscibilidad parcial; y si existe una segregación completa de los componentes detectándose dos T_g , cada una de las cuales está muy cerca del componente puro, revela inmiscibilidad.

La estabilidad térmica en las mezclas, se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA) observando el cambio de la masa de las muestras estudiadas como función de la temperatura. A partir de la derivación de los datos del TGA y haciendo uso de diferentes modelos cinéticos se hizo un acercamiento a describir el comportamiento de descomposición de los materiales poliméricos con el fin de conocer su desempeño a través de largos periodos de tiempo bajo condiciones de trabajo variables.

De esta manera, el presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la procesabilidad, la miscibilidad y la estabilidad térmica de las mezclas PBT/PEI fabricadas en una cámara de mezclado a diferentes condiciones de procesamiento, con el propósito de definir el comportamiento del PBT cuando se adiciona PEI en estado fundido; y poder establecer parámetros que ayuden a ubicar los materiales dentro de un campo de aplicación. Para ello, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la procesabilidad de las mezclas PBT/PEI mediante el análisis del tiempo de homogenización y de los parámetros reológicos obtenidos de los datos de reometría de torque.
- Comprobar la miscibilidad del sistema PBT/PEI mediante la determinación de la temperatura de transición vítrea.
- Identificar la degradación termooxidativa presente durante el procesamiento de las mezclas PBT/PEI mediante el seguimiento de la velocidad de formación del contenido de los grupos vinil terminal
- Estudiar el comportamiento de descomposición térmica de las mezclas PBT/PEI a partir del análisis termogravimétrico.

2 Metodología

2.1 Materiales poliméricos

2.1.1 Fundamentos generales

A continuación se presentan algunas características generales de los materiales utilizados en el desarrollo del proyecto de maestría.

a) Polibutilen tereftalato – (PBT)

El PBT es un poli(alquilendicarboxilato) cuya unidad repetitiva se muestra en la Figura 1. Presenta una estructura con regularidad estructural necesaria para tener un potencial de cristalización; sin embargo, la presencia de unidades aromáticas hace que la cristalinidad alcanzada –expresada en porcentaje de cristalinidad, (X_c)– dependa de la velocidad de enfriamiento.

Si se enfría bruscamente desde el “fundido” se obtiene un producto final prácticamente amorfo ($X_c \cong 0$), con una excelente transparencia, una alta calidad superficial y una aceptable tenacidad. Si posteriormente es calentado a temperaturas iguales o superiores a su temperatura de transición vítrea (T_g) y dependiendo del tiempo del tratamiento, se induce una cristalización desde el estado sólido –denominada cristalización en frío-, generando distorsión dimensional, contracción, opacidad e incremento de rigidez, hecho que limita su máxima temperatura de servicio [1][2][3][4].

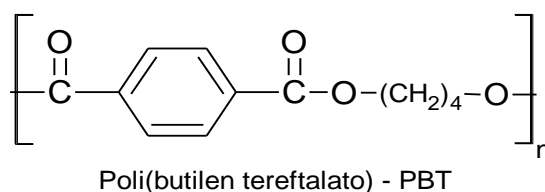


Figura 1. Unidad repetitiva del polibutilen tereftalato – (PBT)

Debido a los grupos metileno en la unidad de cadena repetitiva, el PBT, es más flexible y menos polar que el polietilen tereftalato (PET), lo que conduce a valores más bajos para su temperatura de fusión (224°C aprox.); y debido a las unidades aromáticas en su cadena, presenta una moderada movilidad (flexibilidad) molecular que se refleja en su temperatura de transición vítrea. Como las unidades alifáticas están en mayor relación que las unidades aromáticas –comparadas con las del PET– la temperatura de transición vítrea del PBT (22-43°C aprox.), suele ser, relativamente, un poco más baja facilitando la rápida cristalización durante el enfriamiento [5].

De esta manera, el PBT posee la flexibilidad molecular necesaria, traducida en la suficiente elasticidad de las moléculas o en la movilidad requerida para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización del material. Esta cualidad junto con su alta polaridad –aquellas fuerzas, suficientemente altas, entre átomos y grupos químicos en moléculas adyacentes que favorecen el ordenamiento para que los cristales mantengan su identidad a temperaturas mayores-, lo hacen un material atractivo para formar fibras de alta calidad, permitiéndole tener la resistencia tensil que se requiere en diferentes aplicaciones.

b) Poliéter imida – (PEI)

El PEI presenta una estructura química formada por unidades heterocíclicas aromáticas donde el grupo imida forma parte de una unidad cíclica de la cadena polimérica, tal como se muestra en la Figura 2.

Debido a las fuertes interacciones intermoleculares entre las cadenas del polímero, presenta un complejo de transferencia de carga que le aportan al material características mecánicas y térmicas especiales de gran interés en aplicaciones de alto rendimiento, logrando remplazar a algunos metales y vidrios. La presencia de unidades éter, en la unidad estructural del PEI, proporcionan cierta flexibilidad a la cadena polimérica permitiéndole un buen conformado del material fundido durante su procesamiento. Es la relación entre las unidades imida y éter –rigidez de cadena y flexibilidad–, lo que influyen en su alta temperatura de transición vítrea (T_g).

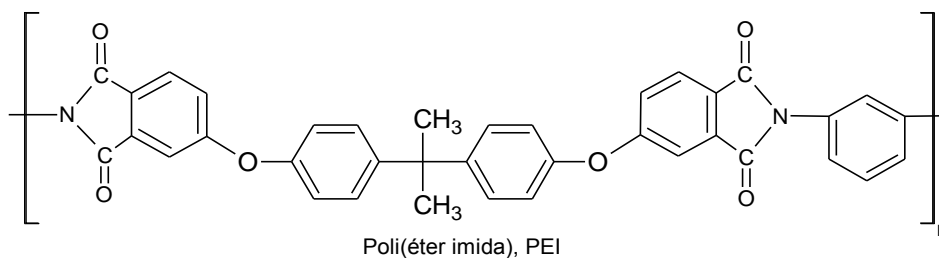


Figura 2. Unidad repetitiva del poliéter imida – (PEI)

El PEI hace parte del grupo de materiales de alto desempeño por su excelente resistencia térmica, alta rigidez y dureza sin adicionar refuerzos, buena resistencia química, buenas propiedades de aislamiento eléctrico y buena resistencia a la llama.

El PBT y PEI utilizados fueron los denominados como marca comercial por la empresa Sabic Innovative Plastics: Valox 310SEO y Ultem 1000, respectivamente. Los materiales se utilizaron sin previo tratamiento para su análisis y para el procesamiento de las mezclas.

2.1.2 Identificación de los materiales poliméricos

Mediante técnicas espectroscópicas y térmicas se comprobaron las características del PBT y del PEI utilizados en el desarrollo de este proyecto. Para la:

- Determinación de la microestructura del PBT y del PEI

Se empleó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum Two, usando ATR. Se realizó el registro del fondo (“background”) y de los espectros de las muestras con 32 barridos a una resolución de 1 cm^{-1} en el rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

La preparación de las muestras consistió en cortar películas delgadas del grano de material y colocarlas directamente sobre el equipo. En los espectros se identificaron las bandas características asociadas al PBT y al PEI. De igual manera se realizó un

seguimiento del aumento o disminución de picos asociados con fenómenos de degradación.

- Estabilidad Térmica

El análisis termogravimétrico, (TGA), fue usado para monitorear la pérdida de peso del PBT y del PEI, bajo una variedad de condiciones experimentales. Las medidas se realizaron utilizando un equipo TA Instruments DSC Q500, donde las muestras fueron calentadas desde 25 a 900°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera inerte (N₂ de alta pureza).

En este trabajo se evaluaron los cambios de la masa del PBT y del PEI como una función de la temperatura con el fin de conocer la estabilidad térmica de los materiales bajo determinadas condiciones. En los termogramas obtenidos, se distinguen dos temperaturas características –para cada evento de degradación–, T_i , temperatura previa a la descomposición, y T_f , temperatura más baja en la que el proceso de pérdida de masa ha acabado, asociadas a cada evento. A partir de estos dos puntos, se calculó la pérdida porcentual de masa y el residuo tras la reacción de descomposición.

A partir de la derivada de la curva termogravimétrica se pudo determinar la velocidad de pérdida de masa y la temperatura de descomposición máxima, expresada matemáticamente como función de la temperatura,

$$\frac{dm}{dT} = f(T) \quad (1)$$

Tanto la curva termogravimétrica como la derivada, ofrecen la misma información si se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales [29]; sin embargo, Newkirk [30] encontró diferencias entre ambas –la derivada es más precisa porque: i) muestra la aparición de la reacción acompañado de una pequeña pérdida de masa, ii) permite determinar de modo preciso la temperatura de la reacción de forma mejorada en la que el cambio de masa es máximo–.

- Comportamiento térmico del PBT y del PEI

La temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, del PBT y del PEI, fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según el procedimiento planteado por la norma ASTM D3418-03. Las medidas se realizaron utilizando un equipo TA Instruments DSC Q200 acoplado a una unidad de control de enfriamiento TA Instruments Intracooler LNCS 90. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera inerte (N₂ de alta pureza) con un flujo de 50 ml/min; la calibración térmica y entálpica del equipo fue realizada con muestras de indio y plomo a las mismas velocidades de barrido empleada en las evaluaciones.

Para determinar el comportamiento estándar de las materias primas, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, se realizó el siguiente tratamiento térmico: i) Calentamiento desde 0 a 280°C y manteniendo la temperatura final por 3 min; ii) Enfriamiento controlado hasta -90°C; iii) Calentamiento desde -90 a 300°C. La temperatura máxima de calentamiento fue establecida a partir de análisis termogravimétrico realizado previamente.

De los correspondientes termogramas se obtuvo los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas: i) En la región de transición vítrea, la variación entálpica (ΔC_p), T_g inicial u “onset” ($T_{g,o}$), T_g a un 50% de ΔC_p ($T_{g,m}$), T_g final ($T_{g,f}$) y ancho de la transición como la diferencia entre $T_{g,f}$ y $T_{g,o}$ (ΔT_g); ii) En la zona de cristalización: la temperatura donde se registra el mínimo de la señal o T_c pico (denotada simplemente T_c), la T_c onset ($T_{c,o}$) y la entalpía característica al área encerrada por la señal de cristalización con la línea base, (ΔH_c); iii) En la zona de fusión: la temperatura del máximo de la señal o pico T_m y la entalpía de fusión (ΔH_m). Estos parámetros fueron calculados usando el programa de tratamiento de datos del equipo y según los métodos convencionales de extrapolación de las líneas de flujo de calor (dQ/dt).

Así mismo, a partir de cada una de las entalpías mencionadas –sólo para el PBT, siendo el material que cristaliza– se estimó la cristalinidad másica asociada a la fusión del material (X_{cm}), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} * 100 \quad (2)$$

Siendo ΔH_m^0 la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, que para el PBT se ha usado un valor de 142 J/g [14].

2.2 Procesamiento de las mezclas PBT/PEI

2.2.1 Condiciones de mezclado

Las mezclas binarias entre el PBT y el PEI se fabricaron en un reómetro de torque, tal como el representado en la Figura 3, marca Haake Rheomix 3000 OS, con una capacidad en la cámara de mezclado de 310 cm³, incluyendo el volumen ocupado por los rotores tipo “roller”. La cámara de mezclado cuenta con tres zonas de control de temperatura, refrigeración automática con aire y control de temperatura en la masa de material. La relación de velocidades entre los rotores de los dos cuerpos de la cámara es 3/2, y la velocidad que marca el indicador del equipo es la del rotor que gira a mayor velocidad.

El PBT y el PEI en forma de pellet fueron alimentados en la cámara de mezclado donde se calentó, se fundió y homogenizó mediante el giro de los rotores a una velocidad de rotación fija, mientras que el valor del torque se registraba en función del tiempo de manera continua. Las mezclas se llevaron a cabo a una temperatura de 290°C y a velocidades angulares de 70, 80 y 90 RPM, en concentraciones de PBT que variaron de 0 a 100% en peso, manteniendo siempre la cámara a un 70% de su capacidad total. El tiempo total de mezclado fue menor de 15 minutos.

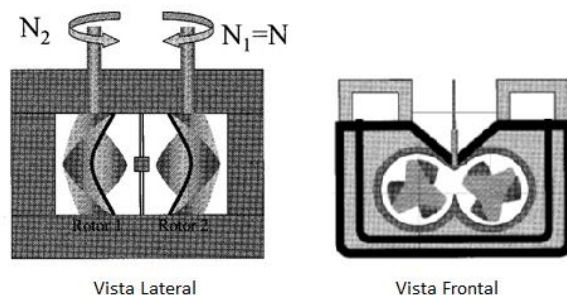


Figura 3. Esquema de la cámara de mezclado de un reómetro de torque [31]

Por lo tanto, la región de estudio considerada en este proyecto, corresponde a la región de estado estable indicado en la Figura 4; donde típicamente, el tiempo requerido para alcanzar dicho estado se encuentra entre 3 y 15 minutos dependiendo del material y de las condiciones que se han elegido para su procesamiento [31].

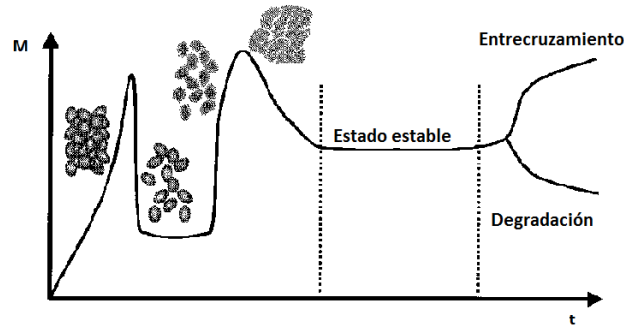


Figura 4. Curva típica historia termomecánica de un material [31]

2.2.2 Definición de parámetros para la evaluación de la procesabilidad

Los parámetros característicos del proceso de mezclado, llevado a cabo en un reómetro de torque, se definieron con el propósito de evaluar la viabilidad del procesamiento de la mezcla de los polímeros durante un período de tiempo, a una temperatura dada.

La procesabilidad se ha estimado, al determinar, por una parte, el tiempo de homogenización de los materiales estudiados, lo cual se logra cuando el régimen de estado estable alcanzado por el torque se ha establecido; es decir, en el preciso instante en que la transferencia de calor es suficiente para fundir completamente el núcleo de las partículas del polímero permitiendo obtener una mezcla macroscópicamente continua. Este tiempo se evaluó a partir de la derivación de la curva torque vs tiempo correspondiente a la variación de la energía requerida para procesar la mezcla de polímero definida por la ecuación (3). El tiempo de homogenización es el específico cuando el intervalo de medida de $(d\bar{M})/dt = 0$. Esta relación es válida desde el punto donde el valor del índice de potencia se encuentra estabilizado [32].

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = Potencia \left[W = \frac{J}{s} \right] \quad (3)$$

Y, por otro parte, la energía mecánica específica utilizada en el procesamiento de las mezclas PBT/PEI expresada por la ecuación (4).

$$E_m = \frac{N}{m} \int_0^{t_T} M_t dt \quad (4)$$

Donde, N , es la velocidad de los rotores (s), m , la masa de la muestra (g), M_t , el torque en el tiempo t (N^*m) y t_T , el tiempo de la mezcla (s).

2.2.3 Conversión de los datos del reómetro de torque a propiedades reológicas

Los valores que se obtienen directamente del reómetro de torque durante el procesamiento de polímeros no proporcionan información de los parámetros reológicos de la mezcla, solo provee indicaciones cualitativas y/o comparativas de la viscosidad del fundido y de la degradación de los materiales.

Sin embargo, varios métodos han sido sugeridos para convertir los datos del reómetro de torque a unidades fundamentales como velocidad de deformación, esfuerzo cortante y viscosidad aparente de los polímeros sin tener que recurrir a técnicas diferentes a la reometría de torque [31][33][34].

Para este proyecto, se ha trabajado con el método de Laguna y colaboradores [35] quienes desarrollaron un procedimiento, basado en el método de calibrado de Goodrich [33], que permitió medir los parámetros reológicos de diferentes polímeros comerciales. El método sugiere una aproximación del movimiento del flujo en el reómetro de torque, sustituyendo los rotores por dos cilindros concéntricos que ejercen un torque idéntico como el que ejercen los rotores; donde uno de los cilindros, gira en su interior a una velocidad de N_1 expresada en términos de número de revoluciones por unidad de tiempo; y el otro, gira a una velocidad de N_2 . La relación entre el segundo rotor y el primero se expresa como $3/2 = N_2/N_1$ de acuerdo a los datos técnicos. A partir de la geometría de los cilindros concéntricos y de acuerdo con el procedimiento propuesto por Goodrich y Porter [33], los parámetros geométricos del equipo: radio interno, R_i , radio externo, R_e , radio promedio, R_m , son determinados [35] obteniéndose $R_i = 1.64$ cm; $R_e = 1.94$ cm; $R_m = 1.79$ cm; siendo la profundidad de la cámara, $h = 4.78$ cm.

Para este tipo de geometría se ha demostrado que el torque, M , y la velocidad de rotación, N , están relacionadas, para fluidos no Newtonianos de la siguiente manera [36][37]:

$$M = C_o N^n \quad (5)$$

Donde, C_o es un parámetro dependiente de la geometría del equipo y de la temperatura, y n , es una constante característica del polímero fundido y se puede tomar como equivalente al índice que proporciona el grado de comportamiento no newtoniano de cualquier fluido; por lo tanto, se considera como el índice de flujo.

El índice de flujo, n , y la constante C_o se lograron estimar al conocer la relación que existe entre el torque, M , y la velocidad de rotación, N , cuando se grafica una en función de la otra a temperatura constante, T [38]. En condiciones isotérmicas, la pendiente obtenida a partir del gráfico $\log M$ vs $\log N$ debe ser igual a la relación obtenida en un reómetro capilar ($\log \tau - \log \dot{\gamma}$) [35].

La relación entre la viscosidad, el torque y la velocidad de rotación de los cilindros internos para viscosímetros rotacionales está dada por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K_1 M}{K_2 N} \quad (6)$$

Donde, η , es la viscosidad, τ , es el esfuerzo cortante, $\dot{\gamma}$, es la velocidad de deformación, M , es el torque, N , es la velocidad de rotación y K_1 y K_2 , son constantes que dependen de los parámetros geométricos del equipo, R_i , R_e , y R_m .

De esta manera, la relación entre el torque y el esfuerzo, y entre la velocidad de rotación de los rotores y la velocidad de deformación vienen dada por:

$$\tau = K_1 M = \frac{M}{2\pi \cdot R_m^2 \cdot h} \quad (7)$$

$$\dot{\gamma} = K_2 N = \frac{2 \cdot N}{n \cdot R_m^{2/n} \cdot \left(\frac{1}{R_i^{-2/n}} - \frac{1}{R_e^{-2/n}} \right)} \quad (8)$$

Finalmente, para el cálculo de la viscosidad se aplicó la fórmula de Margules modificada representada en la ecuación (9) [39].

$$\eta = \frac{n R_m^{2 \left(\frac{1}{n} - 1 \right)}}{4\pi h} \left(\frac{1}{R_i^{2/n}} - \frac{1}{R_e^{2/n}} \right) \frac{M}{N} \quad (9)$$

2.3 Caracterización de las mezclas PBT/PEI

2.3.1 Identificación de la estructura molecular de las mezclas

Se empleó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum Two, usando ATR. Se realizó el registro del fondo ("background") y de los espectros de las muestras con 32 barridos a una resolución de 1 cm^{-1} en el rango de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

La preparación de las muestras consistió en cortar películas delgadas del material y colocarlas directamente sobre el equipo. En los espectros se identificaron las bandas características asociadas al PBT y al PEI asociadas a los grupos químicos que se espera crezcan o disminuyan de acuerdo a la composición del PEI en el PBT. De igual manera se realizó un seguimiento del aumento o disminución de picos asociados con fenómenos de degradación.

2.3.2 Determinación de las transiciones térmicas

La temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, de las mezclas PBT/PEI, fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según el procedimiento planteado por la norma ASTM D3418-03. Las medidas se realizaron utilizando un equipo TA Instruments DSC Q200 acoplado a una unidad de control de enfriamiento TA Instruments Intracooler LNCS 90. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza) con un flujo de 50 ml/min ; la calibración térmica y entálpica del equipo fue realizada con muestras de indio y plomo a las mismas velocidades de barrido empleada en las evaluaciones.

Los ensayos realizados se dividieron en dos grupos:

a) Comportamiento estándar

Los ensayos fueron realizados, para determinar el comportamiento estándar, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo el siguiente esquema de tratamiento térmico: i) Calentamiento desde 0 a 280°C y manteniendo a la temperatura final por 3 min; ii) Enfriamiento controlado hasta -90°C; iii) Calentamiento desde -90 a 300°C.

De los correspondientes termogramas se obtuvo los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas: i) En la región de transición vítrea, la variación entálpica (ΔC_p), T_g inicial u “onset” ($T_{g,o}$), T_g a un 50% de ΔC_p ($T_{g,m}$), T_g final ($T_{g,f}$) y ancho de la transición como la diferencia entre $T_{g,f}$ y $T_{g,o}$ (ΔT_g); ii) En la zona de cristalización: la temperatura donde se registra el mínimo de la señal o T_c pico (denotada simplemente T_c), la T_c onset ($T_{c,o}$) y la entalpía característica al área encerrada por la señal de cristalización con la línea base, (ΔH_c); iii) En la zona de fusión: la temperatura del máximo de la señal o pico T_m y la entalpía de fusión (ΔH_m). Estos parámetros fueron calculados usando el programa de tratamiento de datos del equipo y según los métodos convencionales de extrapolación de las líneas de flujo de calor (dQ/dt).

Así mismo, a partir de cada la entalpía de fusión de las mezclas PBT/PEI se estimó la cristalinidad másica asociada a la zona de fusión (X_{cm}), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X_{cm} = \frac{\Delta H_x}{\bar{x}_{PBT} \Delta H_m^0} * 100 \quad (10)$$

Siendo ΔH_m^0 la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, que para el PBT se ha usado un valor de 142 J/g [14].

b) Medida de la transición vítrea por MDSC

La temperatura de transición vítrea del PBT, del PEI y de las mezclas PBT/PEI, se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido en modo modulado (MDSC), empleando un equipo TA Instruments DSC Q200. Los ensayos fueron realizados bajo el siguiente esquema de tratamiento térmico, a una velocidad para i) y ii) de 20°C/min: i) Calentamiento desde 0 a 280°C y manteniendo a la temperatura final por 1 min; ii) Enfriamiento controlado hasta -30°C; iii) Calentamiento en modo modulado hasta 300°C, con una amplitud de señal de $\pm 0.85^\circ\text{C}$ cada 80 segundos, con una velocidad de calentamiento de 2.0°C/min.

2.3.3 Estabilidad térmica de las mezclas PBT/PEI

La estabilidad térmica de las mezclas PBT/PEI, se realizó a partir de la evaluación de parámetros sencillos e inmediatos obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) y de la termogravimetría diferencial (DTG), que permitiera conocer los efectos que tienen sobre los materiales poliméricos, la acción de agentes de degradación –de tipo térmico, mecánico y oxidativo– que hacen parte del proceso de mezclado.

Para ello, el TGA, fue usado para monitorear la pérdida de peso de las mezclas bajo diferentes condiciones experimentales. Las medidas se realizaron utilizando un equipo TA Instruments TGA Q500, donde las muestras fueron calentadas desde 25 a 900°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza).

En los termogramas obtenidos, se distinguen dos temperaturas características –para cada evento de degradación–, T_i , temperatura previa a la descomposición, y T_f , temperatura más baja en la que el proceso de pérdida de masa ha acabado, asociadas a cada evento. A partir de estos dos puntos, se calculó la pérdida porcentual de masa y el residuo tras la reacción de descomposición y con la derivada de la curva termogravimétrica se pudo determinar la velocidad de pérdida de masa y la temperatura de descomposición máxima, expresada matemáticamente como función de la temperatura.

Sin embargo, este tipo de procedimiento es insuficiente si se pretende estudiar de modo que se tenga un acercamiento al mecanismo que rige los procesos de degradación térmica del polímero. Por ello, con el objetivo de conocer los parámetros cinéticos que gobiernan la termodegradación de los materiales fabricados, se adoptan diversos métodos que permita conocer su evolución para determinar en qué manera y con qué extensión afecta el mezclado al material.

Son muchos los métodos matemáticos que existen para calcular el triplete cinético constituido por la E_a , n y A –alrededor de 52 [40]–. Estos se desarrollaron a partir de la ecuación (11), la cual define la variación de la cantidad de material, o grado de degradación, α , respecto al tiempo cuando se asume que la velocidad de descomposición, $d\alpha/dt$, es directamente proporcional a la cantidad de material que se encuentra presente en la muestra.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} (1-\alpha)^n \quad (11)$$

Donde, A es el factor pre-exponencial [1/s], E_a la energía de activación [J/mol], R la constante universal de los gases (J/mol*K), T la temperatura de reacción (K) y n el orden de la reacción.

El grado de conversión, se puede calcular con la ecuación (12). El valor de α incluye todas las transformaciones de reactivos a productos que se ven involucradas en los posibles múltiples pasos de la reacción, de modo que no se puede asociar directamente una conversión a un reactivo específico.

$$\alpha = \frac{W_o - W}{W_o - W_\infty} \quad (12)$$

Para los materiales estudiados se ha evaluado los parámetros cinéticos con base en dos líneas de trabajo: la primera, parte de calcular la energía de activación mediante el método dinámico propuesto por Park y colaboradores; y la segunda, consta del uso de dos métodos diferenciales –método Kissinger y Flynn-Wall–, los cuales permitirán correlacionar la información obtenida en la primera línea de trabajo. Los métodos se utilizaron ajustando los datos obtenidos del TGA y del DTG en función de la temperatura y la fracción de pérdida de peso.

- a) Métodos diferenciales. El análisis de la pérdida de peso, producto de variaciones en la velocidad de calentamiento, es la base de los métodos diferenciales; siendo el más eficaz para el estudio y la determinación de los parámetros cinéticos.

Método de Kissinger [29].

Es uno de los métodos diferenciales más utilizados, que al mantenerse independiente de la conversión, no es necesario conocer el orden de reacción para determinar la energía de activación de descomposición. La energía de activación se determinó utilizando el punto de inflexión en los termogramas del análisis termogravimétrico.

Kissinger [29] demostró que para una simple reacción de descomposición de primer orden, la temperatura a la máxima velocidad de descomposición (T_{dm}) varía con la velocidad de calentamiento. De las curvas experimentales, pérdida de peso en función de la temperatura, se obtuvo la temperatura del punto de inflexión (T_{dm}) para cada velocidad de calentamiento (β).

El procedimiento seguido por el autor, era reordenar la ecuación (11) hasta llegar a las siguientes relaciones:

Cuando $n = 1$,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{dm}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{dm}}\right) \quad (13)$$

Y cuando $n \neq 1$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{dm}^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_a} - n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E_a}{RT_{dm}} \quad (14)$$

Donde, $\left[\frac{AR}{E_a} - n(1-\alpha)^{n-1}\right]$ es una constante, β es la velocidad de calentamiento (K/min) y T_{dm} (K) es la temperatura de descomposición a la máxima velocidad de degradación.

El orden de reacción (n) puede ser determinado, para el método de Kissinger, a partir de la siguiente ecuación [41][42],

$$(1 - \alpha_m) = n^{1/((1-n))} \quad (15)$$

Donde α_m es la fracción de pérdida de peso a la máxima velocidad de descomposición.

Método Flynn-Wall [43].

El método de Flynn-Wall propone reordenar la ecuación (11) hasta llegar a la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} (1 - \alpha)^n \quad (16)$$

El procedimiento seguido por el autor fue una doble diferenciación de la ecuación y estableciendo la condición cuando $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$. A partir de ello, proporciona las ecuaciones que permitió determinar el orden de reacción y la energía de activación de los materiales estudiados.

$$n = \frac{E_a(1-\alpha_m)}{R T_{dm}^2 H_m} \quad (17)$$

$$E_a = R \left(\frac{T_{dm1} T_{dm2}}{T_{dm1} - T_{dm2}} \right) \ln \left[\left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left(\frac{T_{dm2}}{T_{dm1}} \right)^2 \right] \quad (18)$$

Donde, H_m es la altura del pico de la curva DTG a la temperatura del pico y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a las diferentes velocidades de calentamiento.

Los métodos de Kissinger y Flynn-Wall, son métodos no isoconversionales que parten de la premisa que la velocidad de reacción es función de la temperatura y del grado de conversión. En este trabajo de investigación, se usaron por la sencillez en el tratamiento operativo de los datos que permitieron obtener los valores de la energía de activación de forma inmediata. La diferencia entre los dos métodos radica en que para calcular la energía de activación, por el método Kissinger, se requiere graficar los datos termogravimétricos; en cambio por el método Flynn-Wall sólo se requiere resolver las ecuaciones propuestas por el autor.

b) Método dinámico

El método de análisis cinético usando un modelo dinámico que muestra el comportamiento de la descomposición térmica del polímero durante el tiempo, fue propuesto por Park y colaboradores [43].

A partir de un arreglo matemático, los autores proponen una forma reordenada de la ecuación (11) que permitió determinar los parámetros cinéticos para cada material estudiado.

$$\ln(\beta) = \ln \left[A_o + \frac{3}{2} \ln T_{dm} - \ln \left(\frac{E_a}{RT_{dm}} + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{E_a}{RT_{dm}} \quad (19)$$

La expresión $\ln \left(\frac{E_a}{RT_{dm}} + \frac{1}{2} \right)$, en esta ecuación, se desprecia por ser muy pequeña comparada con la expresión $A_o + \frac{3}{2} \ln T_{dm}$. De esta manera, se grafica $\ln \beta$ en función de $\frac{1}{T_{dm}}$, permitiendo determinar, con la pendiente de la línea, la energía de activación a la máxima velocidad de descomposición y el factor pre-exponencial, $\ln A_o$, a partir de la temperatura máxima de descomposición y el intercepto del eje y [43].

Al determinar el factor A_o , los valores del orden de reacción y de la energía de activación a cualquier fracción de pérdida de peso se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones.

$$n = \frac{\left[\frac{\beta \left(\frac{d^2 \alpha}{dT^2} \right) \frac{E_a}{RT^2} \frac{1}{2} T^{-1} (1-\alpha)}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)} \right]}{\left(-\frac{d\alpha}{dT} \right)} \quad (20)$$

$$E_a = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{A_o T^{1/2} (1-\alpha)^n} \right] \quad (21)$$

El promedio del orden de reacción y energía de activación se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones,

$$n_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i(\alpha_i - \alpha_{i-1})}{\alpha_f} \quad (22)$$

$$E_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^N E_i(\alpha_i - \alpha_{i-1})}{\alpha_f} \quad (23)$$

Donde, α_f es la fracción de pérdida de peso final y N el número total de datos arrojados por el análisis termogravimétrico.

2.3.4 Prueba de resistencia al fuego

Las mezclas poliméricas de PBT/PEI, fueron estudiadas al analizar el comportamiento de los materiales cuando se han expuesto a la llama, evidenciándose los procesos en que se dividen la aparición y extinción del fuego en los materiales durante el tiempo. El método utilizado es el proporcionado por Athauda y colaboradores [44].

Es bien conocido que cuando un polímero se expone al calor su inflamabilidad es una interacción de la pirolisis, ignición, combustión, propagación de la llama, y de aquellos procesos concernientes a la extinción. Siendo,

- La pirolisis, un proceso endotérmico en el que el polímero se ablanda, derrite, decolora, agrieta, descompone y vaporiza apareciendo los debidos productos.
- La ignición, un proceso en el que el polímero gasificado se mezcla con el aire formando una mezcla combustible, la cual se enciende por sí misma o es encendida por una llama.
- La combustión, el proceso en el cual la superficie sólida del polímero o del polímero gasificado reacciona con el oxígeno del aire con una llama visible o sin una llama visible.
- La propagación de la llama, el proceso en el cual el frente de la pirolisis (límite en la superficie del polímero) acompañado por llama o sin ella, se extiende más allá del punto de origen.
- La extinción de la llama, un proceso donde la pirolisis, la ignición, la combustión y los procesos de propagación son interrumpidos, ya sea al aplicar agentes inertes o químicamente activos, líquidos o sólidos, o por la reducción de la concentración de oxígeno.

3 Resultados y Discusión

3.1 Identificación de los materiales poliméricos

3.1.1 Determinación de la microestructura del PBT y del PEI

En la Figura 5 y la Tabla 1, se muestra el espectro obtenido para el PBT y la asignación de bandas de absorción infrarroja asociadas a los grupos funcionales característicos. Observándose señales propias de las unidades tereftálicas y butilenglicólicas, en regiones $1270-1100 \text{ cm}^{-1}$ y $740-720 \text{ cm}^{-1}$ [45], correspondientes a las vibraciones de los enlaces del éster y de los grupos $-(\text{CH}_2)_n-$ (característica a $n=4$) que hacen parte de la unidad estructural del material.

De igual forma, en la Figura 5, se presenta el espectro del PEI en estudio, donde se evidencian las bandas de las unidades imidas y de éter aromáticas correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo y del enlace C-N- de la ftalimida, en regiones de $1777-1716\text{ cm}^{-1}$ y $1375-1250\text{ cm}^{-1}$; así como las vibraciones de estiramiento de los enlaces aril-éter en regiones de $1232-1010\text{ cm}^{-1}$ [23]. En la Tabla 2, se especifican la asignación y el tipo de vibración de las señales características.

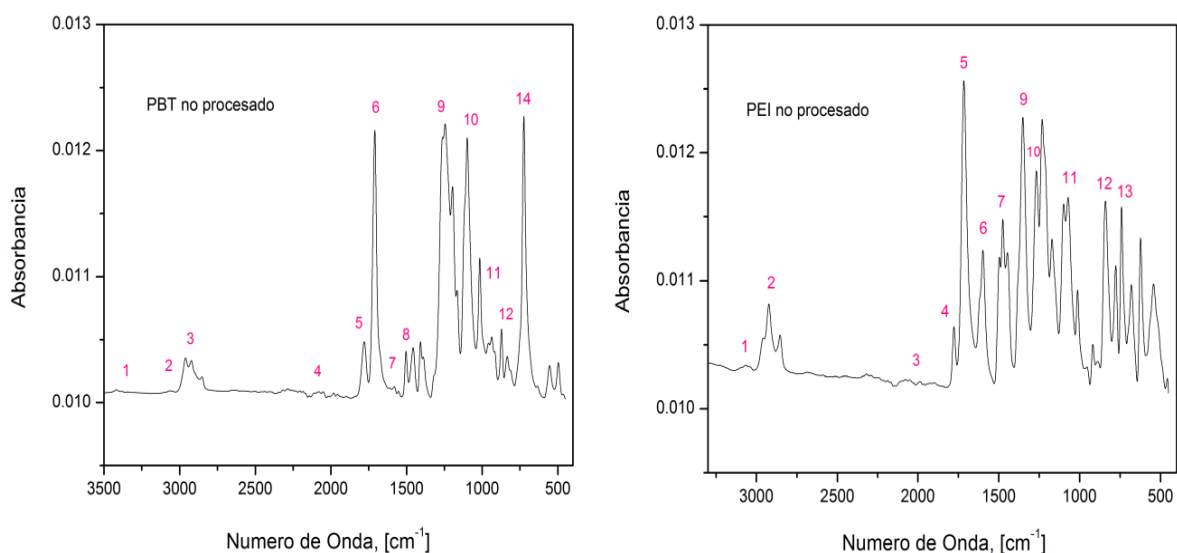


Figura 5. Espectro *FTIR* obtenido de una muestra de PBT y de PEI no procesado.

Tabla1. Asignación de bandas de absorción relevantes del espectro IR del PBT

| Posición de la banda (cm^{-1}) | | Asignación | Tipo de Vibración | Observación | |
|---|---|------------------|---|-------------|--|
| Señales fundamentales: | 1 | 3370-3230 | Grupos $-\text{COOH}$ terminales | ν | Estiramiento simétrico. Es una señal, comúnmente, ancha y muy débil |
| | 2 | 3200-3025 | Enlace C-H de anillos aromáticos | ν | Generalmente, múltiples bandas de baja intensidad. |
| | 3 | 2962, 2920, 2851 | Grupos $-\text{CH}_2-$ | ν | Múltiples señales y puede incluir la vibración de otros grupos alquílicos. |
| | 4 | 2180-1880 | Enlaces C-H del anillo aromático | γ | Sobretono, respecto a la respuesta de estos enlaces en la región de $880-730\text{ cm}^{-1}$. |
| | 5 | 1860-1770 | Grupos $-\text{CH}=\text{CH}_2$ terminales | γ | Sobretono de la flexión fuera del plano CH. Bandas múltiples y de baja intensidad |
| | 6 | 1716 | Grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) de éster alifático-aromático | ν | Presenta un doblete, señal en 1738 cm^{-1} . |

| | | | | |
|----|------------------|------------------------------------|----------|--|
| 7 | 1619, 1580, 1550 | Enlaces C-C del anillo aromático | δ | |
| 8 | 1503, 1457 | Enlace H-C-H de grupo $-(CH_2)_n-$ | δ | Asimétrica |
| 9 | 1270, 1245 | Enlaces C-O del éster (-COO-) | ν | Estiramiento asimétrico. Entre 1410-1200 se tiene el δ_{O-H} que pudiera estar solapada, aunque tiende a ser moderada y sin importancia práctica. |
| 10 | 1099 | Enlaces C-O del éster (-COO-) | ν | Estiramiento simétrico |
| 11 | 990-920 | Grupos $-CH=CH_2$ terminales | δ | Flexiones simétrica y asimétrica de los 3H |
| 12 | 873 | Enlace $-C=O$ del anillo | δ | Estructura poliaromática |
| 13 | 835 | Anillo aromático | δ | Deformación anillo |
| 14 | 725 | Rocking $-(CH_2)_n-$ | δ | Mixta. Característica a $n \geq 4$. |

V: Estiramiento o tensión; δ : flexión en el plano (deformación del enlace), γ : flexión fuera del plano (distorsión)

Tabla 2. Asignación de bandas de absorción relevantes del espectro IR del PEI

| Posición de la banda (cm^{-1}) | | Asignación | Tipo de Vibración | Observación | |
|------------------------------------|----|------------------|---|-------------|---|
| Señales fundamentales: | 1 | 3058 | Enlace C-H de anillos aromáticos | ν | Generalmente, múltiples bandas de baja intensidad. |
| | 2 | 2975, 2924, 2853 | Grupos $-CH_3-$ | ν | Simétrica. Múltiples señales y puede incluir la vibración de otros grupos alquílicos. |
| | 3 | 2180-1880 | Enlaces C-H del anillo aromático | γ | Sobretono, respecto a la respuesta de estos enlaces en la región de 880-730 cm^{-1} . |
| | 4 | 1777 | Grupo carbonilo ($>C=O$) de anillos ftalimida | ν | |
| | 5 | 1716 | Grupo carbonilo ($>C=O$) de éster alifático-aromático | ν | Presenta un doblete, señal en 1738 cm^{-1} . |
| | 6 | 1598 | Enlaces C=C del anillo aromático | δ | |
| | 7 | 1475 | Enlace C-H del anillo aromático | δ | Asimétrico |
| | 8 | 1447 | Grupo $-CH_3-$ | δ | Asimétrico. Señal típicamente de intensidad moderada. |
| | 9 | 1353 | Enlace $-C-N$ del anillo ftalimida | γ | |
| | 10 | 1267 | Enlace C-O unido al anillo aromático | ν | Asimétrico |
| | 11 | 1232, 1072, 1013 | Enlace Ar-O-Ar del éter aromático | ν | |
| | 12 | 841 | Anillo aromático | Δ | Deformación del anillo |
| | 13 | 741 | Grupo ftalimida | Γ | Bending ftalimida |

V: Estiramiento o tensión; δ : flexión en el plano (deformación del enlace), γ : flexión fuera del plano (distorsión)

3.1.2 Estabilidad térmica del PBT y del PEI

En la Figura 6 se presentan, conforme aumenta la temperatura, la pérdida de peso de las muestras de PBT y PEI sin procesar medidos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las curvas termogravimétricas (TG) tanto para el PEI como para el PBT siguen un comportamiento tipo C3 [46] con una reacción de descomposición de un escalón simple donde están perfectamente definidas la temperatura inicial y final de la termodegradación.

En las curvas DTG se evidencia que los materiales poliméricos estudiados se descomponen en dos eventos de degradación. Sin embargo, antes de iniciarse el primer evento, los materiales presentan una pérdida de peso: el PEI, 2.12% en peso alrededor de 472°C, posiblemente porque se da inicio de la reacción de hidrólisis del grupo imida inducida por un rastro de agua que normalmente existe en la muestra polimérica [47]; y el PBT, 1.25% en peso a una temperatura cerca de 235°C, la cual se atribuye a la evaporación de humedad residual, de restos de disolventes en el material y/o de la transformación inicial de los grupos terminales de la cadena polimérica. Esta pequeña caída de la línea base no se evidencia en las curvas DTG, pero si en las curvas TG.

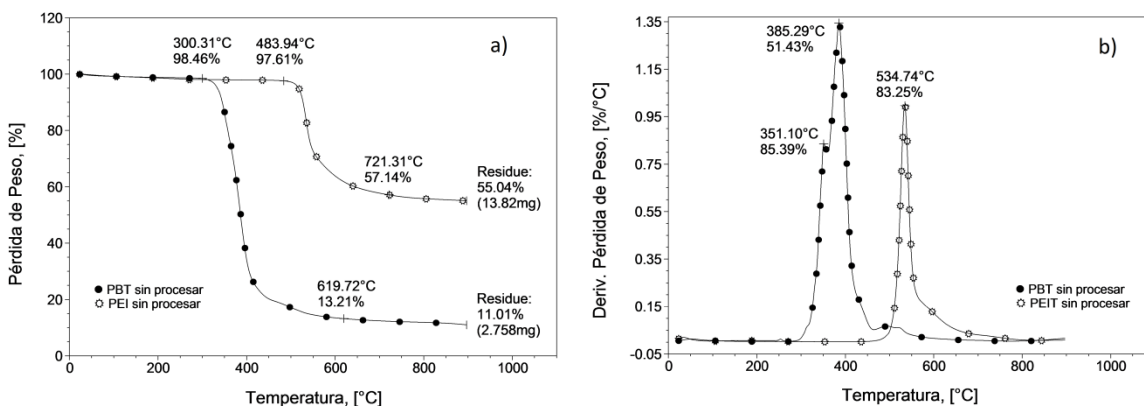


Figura 6. a) Curvas de pérdida porcentual de peso y b) Curvas de DTG para las muestras de PBT y PEI sin procesar. Velocidad de calentamiento, 10°C/min.

En el primer evento de degradación del PEI, el descenso del peso inicia a $T_i = 484^\circ\text{C}$ y termina a una $T_f = 721^\circ\text{C}$, siendo la temperatura a la máxima velocidad de degradación $T_{dm\acute{a}x} = 534.4^\circ\text{C}$, con el 42.84% de pérdida de peso en la muestra analizada. Durante este evento, se ha considerado que el primer mecanismo es el rompimiento aleatorio de la cadena principal, el cual incluye el rompimiento de los grupos imida, éter e isopropileno, formando residuo sólido parcialmente carbonizado en esta región de pirólisis [48].

El segundo evento se hace presente a $T_i = 565^\circ\text{C}$ y a $T_f = 650^\circ\text{C}$, con una temperatura pico de 575°C y un 8.0% de pérdida de peso. En este evento, la mayor descomposición es de los grupos imida remanentes para formar CO y CO₂ como el producto principal junto con otros aromáticos. Finalmente, se observa de la curva TG del PEI, apareciendo constante por encima de 730°C , un alto porcentaje en peso de residuos carbonosos y/o

inorgánicos con valor de 55.04%; esto indica que la carbonificación jugó un rol importante en el mecanismo pirolítico en fase sólida.

Este comportamiento observado en el primer y segundo evento de degradación del PEI, coincide con lo encontrado por L., Perng [48] cuyas temperaturas máximas de pirolisis fueron 540°C para el primer evento y 585°C para el segundo; y un peso residual de 50% manteniéndose constante por encima de 700°C.

En la Figura 7 se presenta un mecanismo de degradación, probable, para el PEI. Entre los productos de la descomposición que se encuentran en mayor proporción son fenol+benzonitrilo, CO+CO₂, benceno, anilina, entre otros, y su evolución se presenta en función de la temperatura máxima de degradación. Es decir, a temperaturas cercanas a 450°C estos productos aparecen en pequeñas cantidades aumentando su contenido entre los 650°C y 800°C.

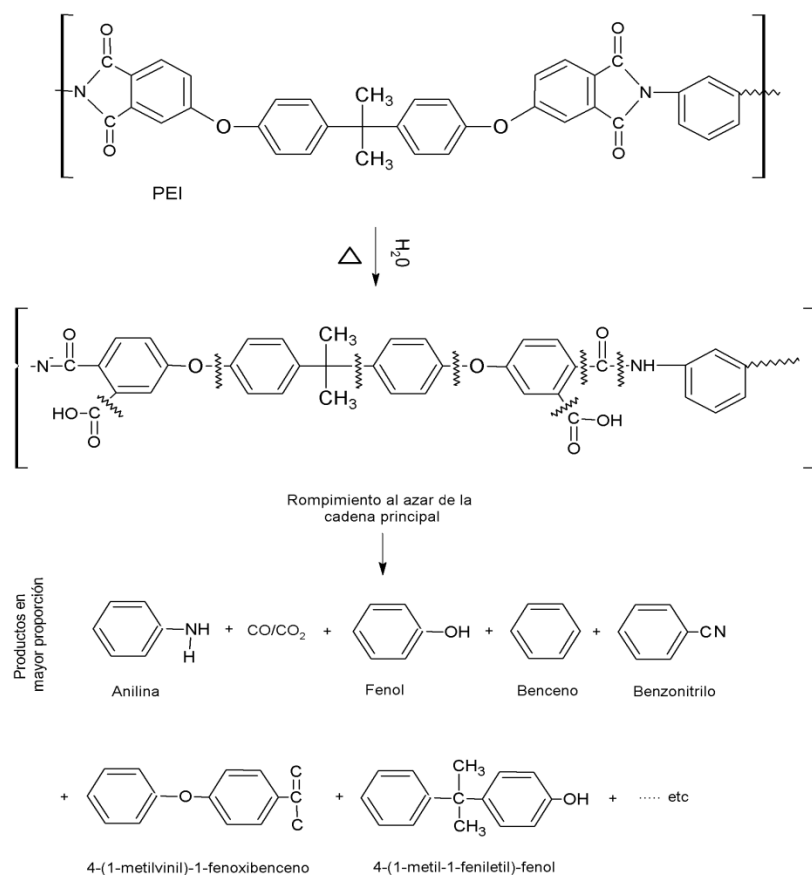


Figura 7. Mecanismo de degradación del PEI [48]

Alrededor de 480°C, contenidos de CO+CO₂ y de fenol se hacen presentes con la hidrólisis del grupo imida formando parcialmente residuo sólido carbonizado. A temperaturas cercanas a 550°C se produce fenol+benzonitrilo fruto del rompimiento del grupo éter, junto con 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol y 4-(1-metilvinil)-1-fenoxibenceno

producto de la descomposición de los grupos isopropileno. Se encontró que los productos de la reacción a 550°C aumentan en proporción a temperaturas superiores a 650°C [48].

Para el PBT, en el primer evento de degradación, se registra un descenso pronunciado de la línea base a partir de $T_i = 300^\circ\text{C}$, el cual culmina a una temperatura aproximada de $T_f = 463^\circ\text{C}$ con una pérdida total del 79.30% de peso de la muestra y una temperatura de pico de 385.3°C. Dentro de este evento máximo de descomposición del material, se presenta una pérdida de peso del 14.6% (17.70% de la pérdida total en el evento), a la temperatura de 351.1°C. Para este evento, el primer mecanismo de descomposición sugerido es la generación de acetaldehído a partir de la degradación de los grupos terminales predominantes en el polímero –la producción de acetaldehído es dependiente de la temperatura, alcanzando un máximo a 280°C– [49]; y un segundo mecanismo es asociado a la disociación térmica del enlace éster, la cual provoca la formación de un grupo terminal vinil éster y un grupo terminal carboxilo.

El segundo evento de degradación se hace presente entre $T_i = 463^\circ\text{C}$ y $T_f = 620^\circ\text{C}$, con una temperatura pico de 521.2°C y un 8.43% de pérdida de peso del material. Esta pérdida es atribuida a la evolución de más ácido benzoico, de ésteres del ácido tereftálico –alrededor de los 500°C–, y de algunas cargas inorgánicas que posiblemente han sido adicionadas al material. Finalmente, en la curva TG se observa un alto porcentaje en peso de residuos carbonosos y/o de material inorgánico con valor de 11.01%, apareciendo constante por encima de 650°C.

En la Figura 8, se hace referencia a la ruta de degradación térmica del PBT sugerido por K. Khemani [50]. Es importante anotar, que la iniciación de la descomposición térmica del PBT es similar a la del PET, sin embargo, los productos de descomposición son algo diferentes debido a los largos fragmentos alifáticos en la cadena.

Aun cuando el mecanismo de degradación térmica está sujeta a debate [52], muchos autores reportan que de acuerdo a la geometría de las cadenas del PBT, el primer paso que se da es un proceso iónico que a partir de una transferencia de hidrógeno β -CH lleva a la formación de oligómeros cíclicos alifáticos y aromáticos, así como, de grupos carboxílicos terminales conduciendo a la producción de butadieno y de una considerable cantidad de tetrahydrofurano, entre otros [51][52][53].

A temperaturas por encima de 260-270°C, el PBT en estudio, presentó decoloración, esencialmente amarilleo. Se ha encontrado que a esta temperatura, hay producción máxima de acetaldehído generado en los dos primeros minutos de procesamiento por alguna de las tres diferentes rutas: i) presencia de grupos terminales –OH en la cadena polimérica; ii) presencia de grupos terminales vinil en la cadena; iii) rompimiento de la cadena polimérica, lo cual genera grupos terminales vinil [50]. La ruta i) y ii), de acuerdo a la distribución de tamaños moleculares presentes en el polímero, el rompimiento inicial del material ocurre a través del estado de transición cíclica de seis miembros de la cadena [53][54], formando acetaldehído (parte 1) de la Figura 8).

A medida que la temperatura aumenta, y al transformarse los extremos de cadena, el material comienza a romperse (ruta iii) aumentando el número de cadenas de longitud reducida y/o grupos vinil éster que provocan un incremento en la evolución del

acetaldehído, entre otras sustancias producto de la degradación (parte 2) de la Figura 8). Por lo tanto, el amarilleo del material puede deberse a la auto-condensación de acetaldehído retenido, lo cual genera productos aldol que se condensan y deshidratan para formar la coloración; o, debido a la acumulación de los grupos vinil éster que permiten la reticulación dando lugar a la formación de segmentos de polieno.

Numerosos estudios confirman que la reacción de intercambio intramolecular (proceso iónico observado en la parte 3) de la Figura 8), es el proceso térmico primario que se produce en el PBT a temperaturas inferiores a 300 °C, y la reacción de transferencia de hidrógeno β-CH se produce sólo como un proceso secundario a partir de esta temperatura [51][55][56].

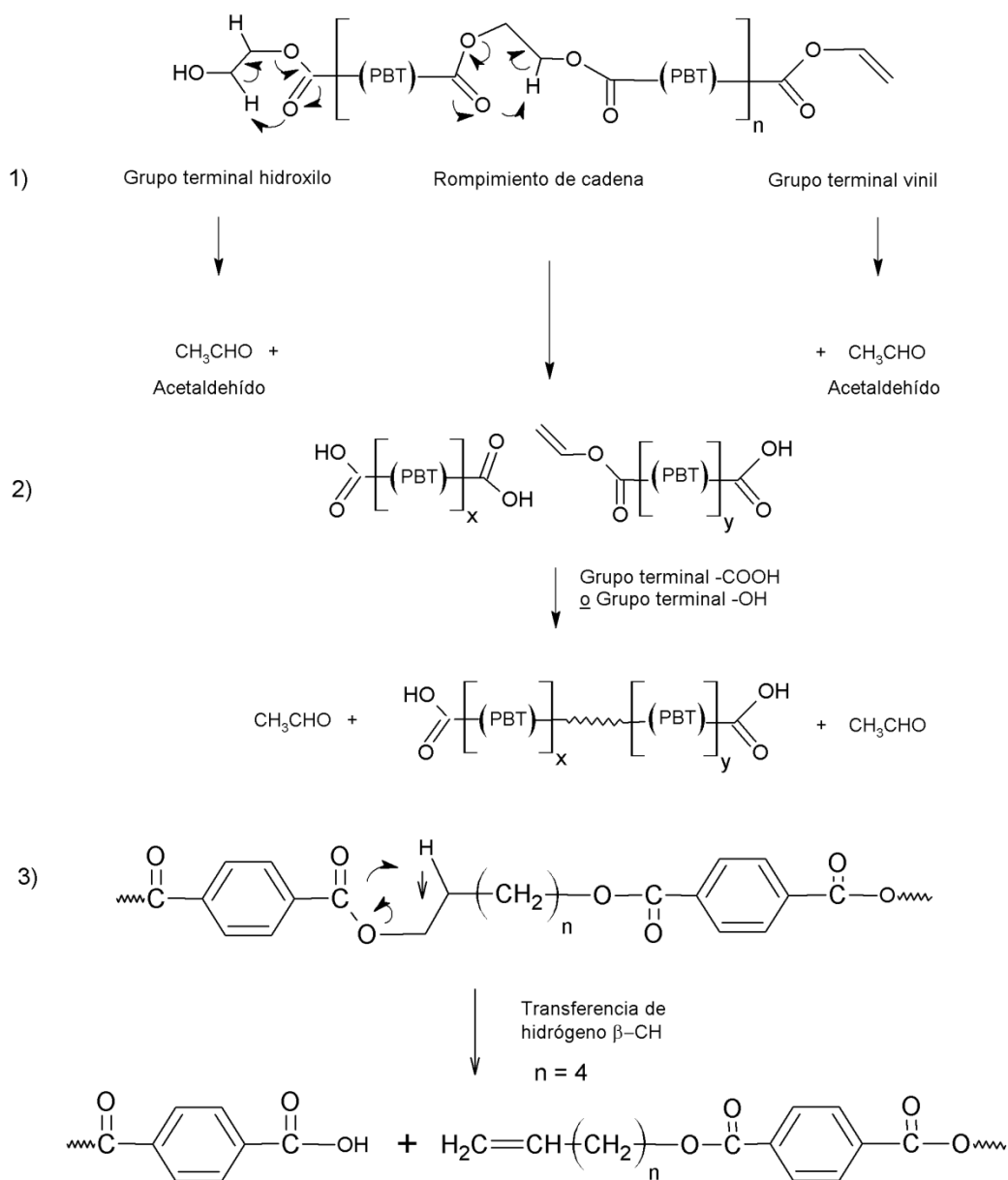


Figura 8. Mecanismo primario de degradación del PBT [50][51]

Teniendo presente la sensibilidad, del PBT, a la degradación termooxidativa, hidrolítica y termomecánica durante su procesamiento, se considera importante, i) Conocer el efecto del ambiente sobre la descomposición del PBT. Para ello, se hizo seguimiento a la pérdida de peso del material en atmósfera inerte y oxidativa donde se evidencia que la temperatura previa a la degradación, T_i , es dependiente de la atmósfera de trabajo, lo cual se presenta en la Figura 9. Una diferencia de 15°C es observada entre los dos ambientes de trabajo; T_i inicia a 285°C en atmósfera de aire y a 300°C en atmósfera de nitrógeno.

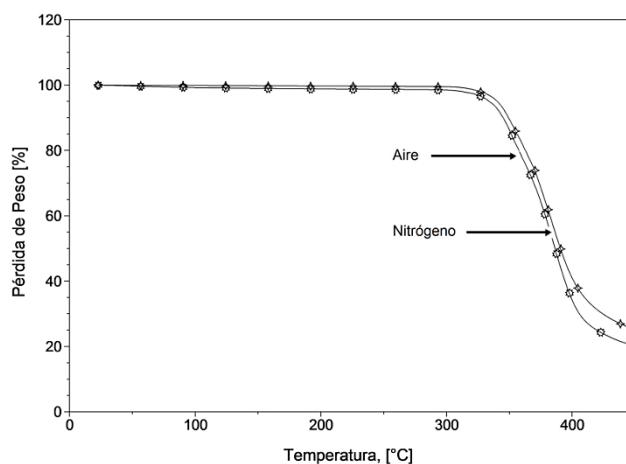


Figura 9. Pérdida de peso vs. temperatura a velocidad de calentamiento de 10°C/min para el PBT sin procesar en atmósfera de aire y nitrógeno.

ii) Evaluar por análisis termogravimétrico muestras de PBT procesado bajo las mismas condiciones en las que se han preparado las mezclas ($T_p = 290^\circ\text{C}$; $\Omega = 70, 80$ y 90RPM ; y $t = 13$ y 15 min), con el fin de conocer la influencia de las condiciones de procesamiento sobre la temperatura, a la máxima velocidad de descomposición del material. En la Figura 10, se presentan las curvas TG de las muestras de PBT procesado a 13 min y 15 min. Y en la Tabla 3, se encuentran la información de los eventos de degradación observados en los termogramas de estas figuras.

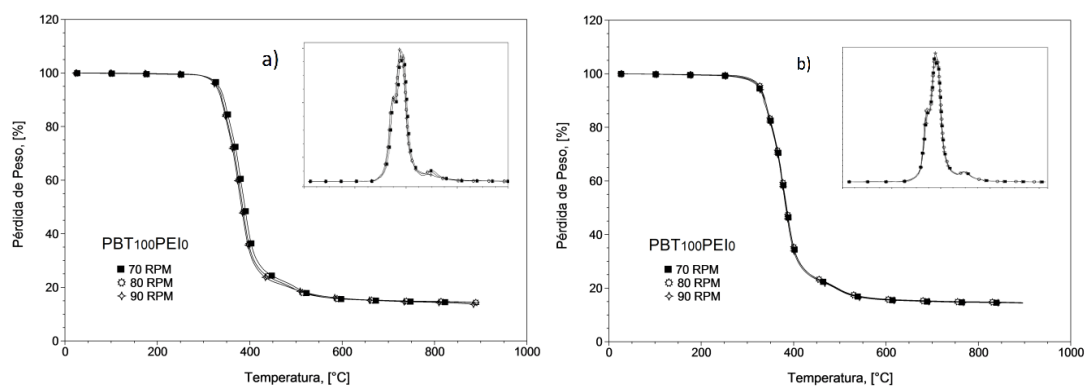


Figura 10. Curvas TG y DTG para las muestras de PBT procesado a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $\Omega = 70, 80$ y 90RPM ; a) $t = 13$ min y b) $t = 15$ min. Velocidad de calentamiento, 10°C/min.

Se observa que las curvas TG de los diferentes tipos de muestras de PBT procesados y sin procesar tienen comportamiento similar. Todas las curvas muestran una reacción de descomposición tipo C3 [46] presentando dos eventos de degradación. Sin embargo, entre los dos tiempos de procesamiento en el que se homogenizó el PBT –a diferentes velocidades de rotación– se encontraron las siguientes diferencias:

- A 235°C se inicia una pérdida en todas las muestras estudiadas. Para el PBT sin procesar la pérdida es de 1.25% en peso. Para los PBT homogenizados –en las diferentes velocidades de rotación–, cuando el tiempo de procesamiento del material es de 13 min se tiene entre el 0.4 y 0.5% en peso de pérdida; y a t = 15 min, la pérdida es mayor, cercana a 0.7% en peso. Esto indica que durante el procesamiento, a mayores tiempos, se sigue presentando transformación de los grupos terminales como consecuencia del rompimiento de la cadena polimérica.
- En el primer evento de degradación, se observa que la temperatura a la que inicia la descomposición para los PBT procesados es menor que para la del PBT sin procesar; T_i disminuye a medida que el tiempo de procesamiento aumenta. Para los PBT procesados a t = 13 min, la $T_i = 295 \pm 5^\circ\text{C}$ y a t = 15 min, la $T_i = 282 \pm 2^\circ\text{C}$. La pérdida de peso en este evento es similar para todas las muestras estudiadas, $78 \pm 1\%$ en peso.
- Durante este evento, a 350°C aproximadamente, se presenta una pérdida de masa que se ve afectada por la velocidad de rotación, a medida que se aumenta, la velocidad, la caída del peso es mayor. Para las muestras procesadas a t = 13 min se observó una pérdida entre 18.8% y 23.6%; y las procesadas a t = 15 min entre 17% y 20% en peso; valores mayores a lo encontrado en el PBT sin procesar.

Tabla 3. Comportamiento térmico de las muestras de PBT procesado determinado a partir de las curvas termogravimétricas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min

| Código material procesado ^a | Ω^b [RPM] | f^c [min] | Descomposición Térmica | | | | Residuo [%] ^f |
|--|------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------|--------------------------|
| | | | Primer Evento | | Segundo Evento | | |
| | | | $T_{dm\acute{a}x}$ [°C] ^d | α [%] ^e | $T_{dm\acute{a}x}$ [°C] | α [%] | |
| PBT sin procesar | -- | -- | 385.6 | 79.3 | 521.2 | 8.4 | 11.0 |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 70 | 13 | 389.4 | 76.5 | 502.8 | 8.7 | 14.3 |
| | | 15 | 374.1 | 76.9 | 498.5 | 7.9 | 14.4 |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 80 | 13 | 381.1 | 77.5 | 496.1 | 7.8 | 14.3 |
| | | 15 | 376.2 | 76.9 | 496.5 | 8.0 | 14.6 |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 90 | 13 | 374.5 | 78.3 | 491.6 | 7.8 | 13.5 |
| | | 15 | 376.9 | 77.2 | 495.1 | 7.8 | 14.3 |

^a Las muestras analizadas se les asignó un código de acuerdo al nombre del material (PBT y/o PEI) y su concentración (100 – 0%)

^b Velocidad de procesamiento

^c Tiempo de residencia del material dentro de la cámara de mezclado

^d Temperatura a la máxima velocidad de descomposición de la muestra

^e Pérdida de peso del material

^f Porcentaje en peso residual a 900°C en Nitrógeno

- En el segundo evento de degradación, no se observó ningún cambio significativo entre los PBT procesados a diferentes tiempos. La $T_i = 463^\circ\text{C}$ y la $T_f = 620^\circ\text{C}$ con una pérdida de 8% en peso. Sugiriendo que el tiempo de procesamiento no promueve la producción de ácido benzoico, de ésteres aromáticos y/o de algunas cargas

inorgánicas presentes en el material y que aparecen a temperaturas cercanas a 500°C.

- Con respecto al residuo de material carbonoso y/o inorgánico, es mayor en los PBT que han sido procesados a las diferentes velocidades y tiempos de procesamiento que en el PBT sin procesar (11% en peso). Para los PBT procesados a $t = 13$ min el residuo es de $13.9 \pm 0.4\%$ en peso; y a $t = 15$ min es de $14.5 \pm 0.1\%$ en peso; lo que indica que a medida que el tiempo de procesamiento aumenta, la cadena polimérica se rompe. Esta es una razón para considerar realizar las mezclas a 13 min de procesamiento.

3.1.3 Comportamiento térmico del PBT y del PEI

En la Figura 11 se presentan las curvas correspondientes al comportamiento térmico estándar de las muestras de PBT y de PEI no procesadas. El termograma del PEI revela la transición térmica característica del comportamiento que tienen los materiales amorfos, definida comúnmente como temperatura de transición vítrea, T_g . Debido a las unidades éter-aromáticas e imidas, que hacen parte de su estructura molecular proporcionándole movilidad restringida. La T_g de la muestra de PEI estudiada es mayor que la del PBT. En el primer calentamiento (H_1) de la muestra de PEI, luego de la T_g , se observa una transición endotérmica atribuida a una segunda etapa de relajación del material (relajación secundaria) debida, posiblemente, a interacciones de segundo o tercer orden.

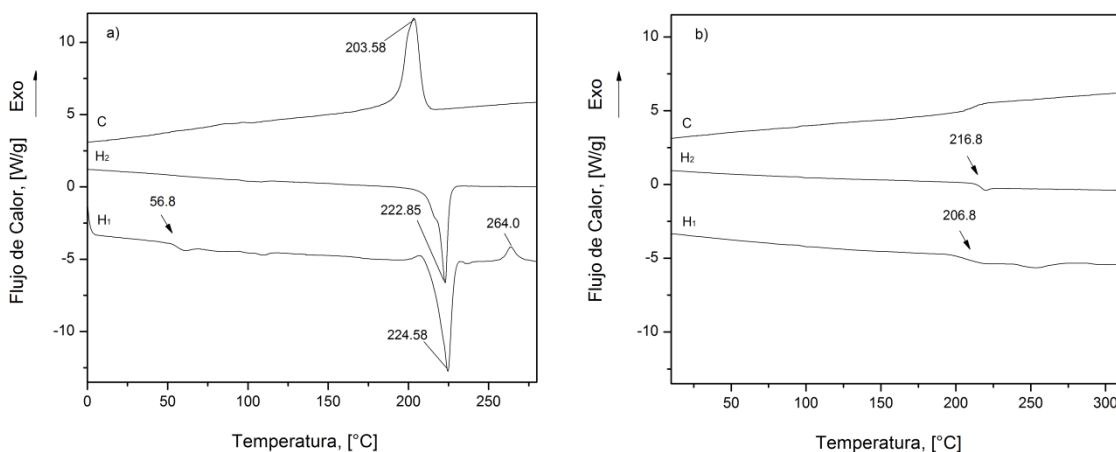


Figura 11. Comportamiento térmico a 10°C/min de muestras sin procesar de a) PBT y b) PEI. H_1 : Calentamiento de la muestra sin tratamiento previo; C: Enfriamiento controlado; H_2 : Fusión luego del enfriamiento y del borrado térmico. (Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de los picos en °C).

En el termograma del PBT, se confirmó su naturaleza semicristalina con la presencia de un pico exotérmico –en el calentamiento (H_1) y (H_2)– correspondiente a la fusión de su estructura cristalina, y un pico endotérmico –en el enfriamiento de la fusión (C)– característico del proceso de cristalización. De estos picos, se observó que las entalpías de cristalización y de fusión son muy similares ($\Delta H_c = 34.68$ J/g, $\Delta H_{m1} = 31.06$ J/g y $\Delta H_{m2} = 39.08$ J/g) indicando que existe una recuperación casi completa de los dominios

cristalinos. En el tratamiento (H_2) del termograma del PBT, no se detecta el cambio de la línea base observada en el primer calentamiento en la zona de temperatura de 50-70°C, pero entre 100-120°C se observó una ligera variación. El porcentaje de cristalinidad, para la muestra de PBT en estudio, es aproximadamente 29% determinada a partir de la ecuación (2).

En el tratamiento (H_1) del termograma del PBT, luego de la fusión, aparece un pico exotérmico ($T = 264^\circ\text{C}$ y de $\Delta H = 4.4 \text{ J/g}$) característico de una transición de curado del material coincidiendo con lo encontrado en el análisis termogravimétrico cuando el material presentó decoloración a isotermas de 260-270°C. Esto indica que este pico se debe, posiblemente, a la acumulación de los grupos vinil éster terminales que permiten la reticulación y dan lugar a la formación de segmentos de polieno provocando el amarilleo del material.

Al estar presente este pico y considerando que el PBT –al igual que el PET–, exhibe sensibilidad a la degradación termomecánica, termooxidativa e hidrolítica durante su procesamiento [57], se decidió realizar un análisis térmico sobre PBT procesado bajo las mismas condiciones que fueron preparadas las mezclas. Esto con el propósito de disponer de datos que permitieran definir la posibilidad que las condiciones de procesamiento provocaran cambios en su estructura molecular.

En la Figura 12, se presentan los termogramas que definen el comportamiento térmico estándar del PBT que ha sido procesado bajo las condiciones de temperatura de procesamiento ($T_p = 290^\circ\text{C}$), velocidad de rotores ($\Omega = 70, 80 \text{ y } 90\text{RPM}$) y tiempo de homogenización del material ($t = 13 \text{ y } 15 \text{ min}$). Al comparar las propiedades térmicas de los diferentes tipos de muestras de PBT procesados se observó, en el primer calentamiento (H_1) –referente a la fusión–, que no hay variaciones significativas en el comportamiento térmico de esta transición en términos de T_m a $t = 13 \text{ min}$ (la T_m se encuentra a 223.7 ± 0.4 para todas las velocidades de procesamiento); a $t = 15 \text{ min}$, la T_m varía con las velocidades sin marcar una tendencia que muestre el efecto de las RPM sobre ella.

Referente al pico exotérmico luego de la fusión, se hace presente en muestras procesadas a $t = 13 \text{ min}$, y no en las de $t = 15 \text{ min}$, aumentando a medida que la velocidad aumenta. De esta manera, se puede decir que entre 260-270°C no se produce entrecruzamiento porque la viscosidad del material aumentaría; por ende, a esta temperatura se promueve acumulación de acetaldehído coincidiendo con la disminución de la viscosidad del PBT al aumentar el tiempo de procesamiento.

Para el segundo calentamiento, (H_2), los PBT procesados tienen valores de T_m ligeramente inferiores a las obtenidas en (H_1), con valores de $218.5 \pm 1.1^\circ\text{C}$. En este tratamiento térmico –(H_2)–, no se evidencia el pico exotérmico del tratamiento (H_1) a 260-270°C. Con respecto a la cristalinidad, ($X_{c,m}$), generada en dichos tratamientos –(H_1) y (H_2)–, no se observó variación entre las muestras procesadas a tiempos de 13 y 15 min; para (H_1), la cristalinidad es de $26.3 \pm 0.1\%$ y para (H_2), es de $29.2 \pm 0.1\%$.

Referente a la transición vítrea, durante el tratamiento (H_1) de las muestras de PBT procesadas, no hay evidencia del cambio de la línea base encontrada en el PBT sin procesar a temperaturas de 50-60°C, pero sí se aprecia una pequeña variación entre 100-120°C –en todos los parámetros de procesamiento evaluados–, sugiriendo que la transición inicial no es característica de la naturaleza del material en estudio, sino que es

producto, probablemente, de las condiciones ambientales en que se encontraba el PBT almacenado. En el tratamiento (H_2), la región de transición vítrea no presenta variaciones relevantes en la T_g en los tiempos de procesamiento analizados.

Así mismo, para la cristalización desde el fundido (C) en T_c y en $T_{c,0}$, se observó pocas diferencias; y solo los valores de $X_{c,c}$ para los PBT procesados, a tiempos de 13 y 15 min, son ligeramente superiores en 2°C al obtenido para el PBT sin procesar ($X_{c,c}=24.4\%$).

3.2 Procesabilidad de las mezclas de PBT/PEI

3.2.1 Condiciones de procesamiento

Para el proceso de mezclado del PBT y del PEI en el reómetro de torque, las variables que se han monitoreado con el objeto de establecer la naturaleza del producto final son la temperatura, la velocidad de rotación y el tiempo de permanencia de los materiales en el equipo. Las magnitudes de trabajo para cada variable se definieron de la siguiente manera:

a. *La temperatura de procesamiento* se precisó con base en una correlación de información. Primero, se analizó lo sugerido en trabajos científicos, que por un lado introducen el término de temperatura crítica de flujo ($T_{cf}\approx T_g+55^\circ\text{C}$) como la temperatura de procesamiento para polímeros amorfos [58][59]; y por otro lado, definen que para polímeros semicristalinos la temperatura de procesamiento es $T_p\approx T_f+50^\circ\text{C}$ y para polímeros amorfos es $T_p\approx T_g+100^\circ\text{C}$ [60]. Del análisis térmico realizado al PBT se tiene que su $T_m = 222.85^\circ\text{C}$ y para el PEI su $T_g = 216.8^\circ\text{C}$. Por lo tanto, de acuerdo a lo propuesto, la temperatura de procesamiento, T_p , para el PBT sería 272.85°C y para el PEI estaría entre 271.8°C y 316.8°C . Segundo, se revisó algunas investigaciones sobre mezclas PET/PEI encontrándose que trabajaron a temperaturas de procesamiento entre 280°C y 320°C ; e investigaciones sobre mezclas en fundido de PBT/PEI –binarias y/o multicomponentes– reportándose temperaturas de procesamiento entre 270°C y 290°C .

Al ser el PEI un material difícil de procesar por requerir altas temperaturas y el PBT un material con inconvenientes en la estabilidad térmica fue necesario encontrar una temperatura adecuada que permitiera mantenerlos alejados de la degradación y de la baja procesabilidad. Una $T_p = 270^\circ\text{C}$ por el PEI se consideró –apoyados en pruebas preliminares– que no era recomendable; y una $T_p = 315^\circ\text{C}$ por el PBT, se pensó demasiado alta al considerar lo obtenido en el análisis termogravimétrico, puesto que su $T_{dm\acute{a}x} = 385.29^\circ\text{C}$ y en su primer evento de degradación se evidenció un pico de pérdida menor a 351.1°C . Por lo tanto, se decidió procesar los materiales a una temperatura de 290°C , intermedia entre 270°C y 315°C estimando que entre un 80 y 90% de la energía requerida para fundir al PEI en el PBT sea generada por la disipación viscosa proporcional a la velocidad de cizalladura y la viscosidad de los componentes [61].

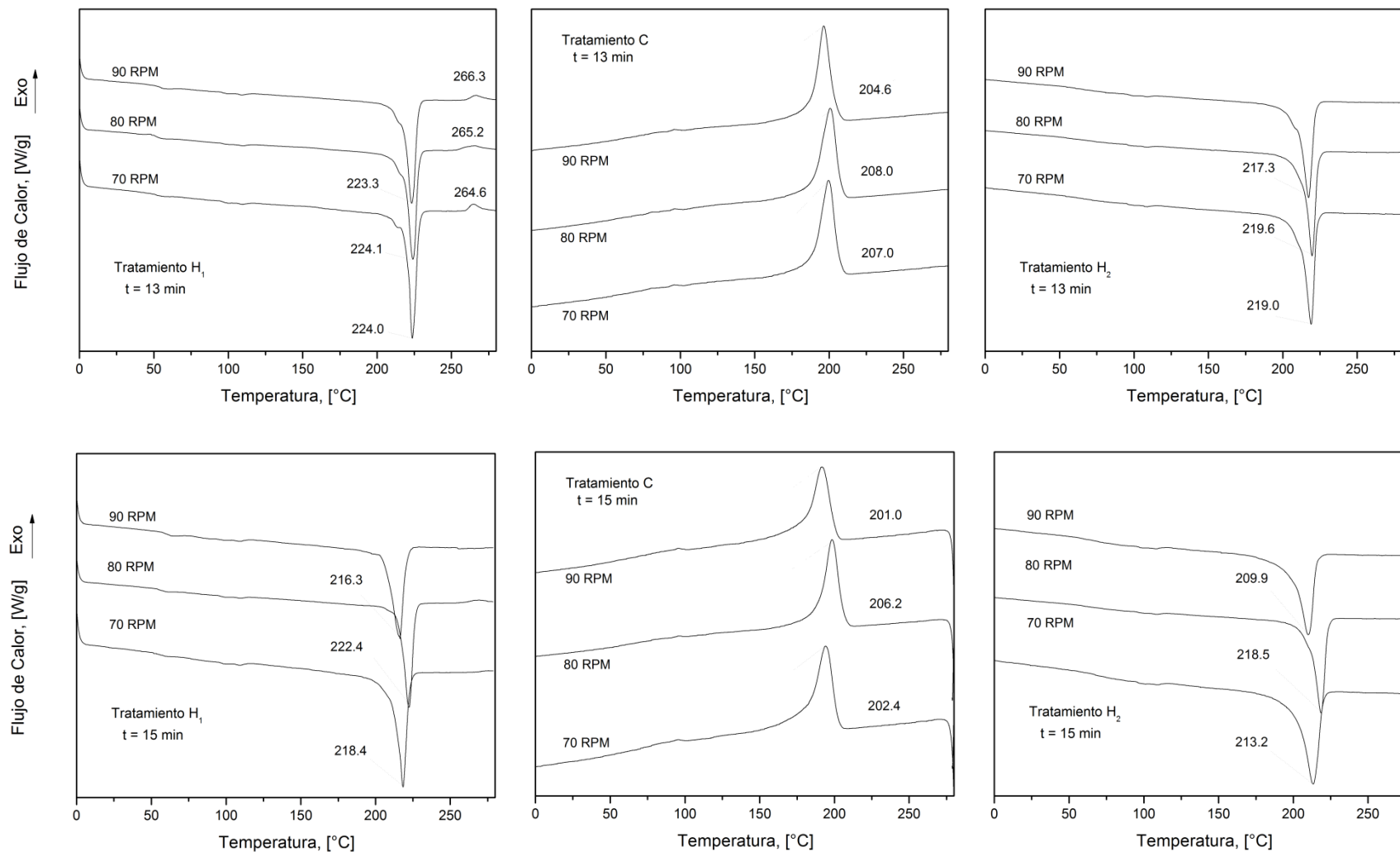


Figura 12. Comportamiento térmico del PBT procesado a $T_p = 290^\circ\text{C}$, $\Omega = 70, 80$ y 90RPM ; $t = 13$ y 15 min. (H₁): Calentamiento; (C): Enfriamiento controlado; (H₂): Fusión luego del enfriamiento y del borrado térmico. Velocidad de calentamiento, $10^\circ\text{C}/\text{min}$. (Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de las zonas de fusión y cristalización en $^\circ\text{C}$).

b. *La velocidad de rotación* se definió a partir de la revisión realizada a las investigaciones de mezclas entre el PBT, PET y PEI en donde se reportaron valores de 30, 40, 60, 70 y 200 RPM [20][21][62][63]. Se debe resaltar que estas mezclas se realizaron en diferentes equipos de procesado y la velocidad va a depender del tiempo de residencia del material. De estos trabajos no se ve marcada diferencia al concluir que la procesabilidad del PEI claramente mejora con cantidades pequeñas de estos poliésteres.

No se decidió trabajar con velocidades bajas para lograr que el movimiento del PEI suministrara la energía que podría hacer falta para que fundiera; y no se consideró velocidades altas para evitar que hubiese demasiada energía que ocasionara la degradación del PBT. Por lo tanto, se precisó trabajar con tres velocidades en los rotores de 70, 80 y 90 RPM con el objeto de conocer el efecto que tiene esta variable sobre la procesabilidad y estabilidad térmica de las mezclas PBT/PEI.

c. *El tiempo de procesamiento* se estableció a partir de lo observado en las pruebas realizadas al PBT y al PEI en el reómetro de torque con el objeto de conocer la respuesta de las materias primas cuando se les aplica cizalla y temperatura. Así como, lo observado en el análisis térmico realizado a los materiales puros. El tiempo de procesamiento definido para fabricar las mezclas PBT/PEI fue de 13 min.

De lo anterior, el procesamiento del PBT, del PEI y de las mezclas se realizó a una temperatura de mezclado de 290°C y a velocidades de 70, 80 y 90 RPM, en concentraciones de PBT que variaron de 0 a 100% en peso, manteniendo siempre la cámara a un 70% de su capacidad total.

3.2.2 Proceso de homogenización del PBT y del PEI

En la Figura 13, se presenta el registro de la información obtenida de la prueba realizada. El material se introdujo a la cámara de mezclado a temperaturas superiores a la de procesamiento para evitar tiempos de residencia altos que promuevan procesos de ruptura de cadena, especialmente en el PBT (en ensayos preliminares, al momento de incorporar todo el material dentro del equipo la temperatura disminuyó alrededor de 40°C y el tiempo en que se recuperaba este gradiente era de 2 min, aprox.)

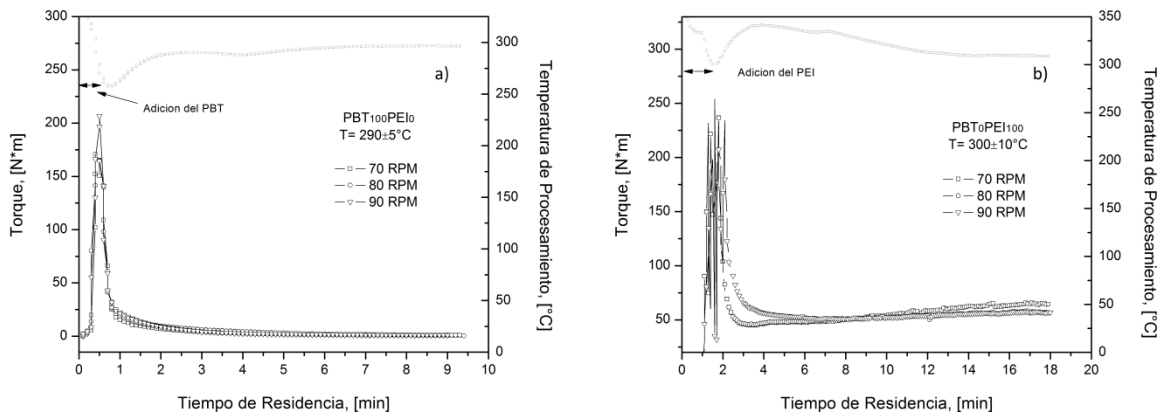


Figura 13. Curvas de torque en función del tiempo para a) el PBT y b) el PEI procesados a 70, 80 y 90 RPM

Cuando los polímeros se alimentaron en la cámara de mezclado, una curva típica del torque como una función del tiempo se observó durante este proceso lográndose evidenciar la historia termomecánica experimentada por cada material. Se comprobó la resistencia que ofrece el sólido a la libre rotación de las aspas incrementando el valor del torque, esto se hizo más fuerte en el PEI que en el PBT. Una vez superada esta resistencia, el torque requerido para la rotación de las aspas –a la velocidad fijada– disminuye y se alcanzó, en un tiempo relativamente corto, un estado de procesamiento estable. El torque incrementó y disminuyó de manera rápida y continua debido a la fusión de la superficie de los pellets que se unen dando pequeñas partículas. Una vez la transferencia de calor fue suficiente para fundir completamente el núcleo de las partículas, éstas se redujeron en tamaño obteniéndose una mezcla macroscópicamente continua. Finalmente, para el PBT, el torque disminuyó considerablemente debido al fenómeno de degradación que se hizo presente en el material; situación que no se vio reflejada en el PEI.

Se puede observar en la Figura 13, para el PBT, que el torque sigue un comportamiento similar en función de las velocidades de procesamiento alcanzando un torque máximo entre 175 y 200 N*m, y logrando la zona de alta viscosidad en un intervalo de tiempo de 0.7-1.2 min. En cambio el PEI, posee un torque máximo entre 225 y 250 N*m, alcanzando la zona de alta viscosidad entre 1.0 y 1.5 min, y luego mantiene una estabilidad durante un tiempo prolongado.

Debido a la dificultad que tiene el PEI para ser procesado, se decidió realizar un acondicionamiento dentro de la cámara de mezclado del reómetro de torque que permitiera estar reblandecido una vez sea iniciado el proceso con el PBT. Por la inercia térmica particular que tiene el PEI, este tratamiento se alcanza una vez el material pase la zona de alta viscosidad. Por lo tanto, se consideró alimentarlo antes de adicionar el PBT y dejarlo unos minutos hasta que se consiga una masa uniforme o hasta lograr la zona estable.

En la Figura 14 se presenta como ejemplo, el procesamiento de una de las mezclas PBT/PEI realizadas en la que al PEI se le hizo pre-tratamiento. Se puede observar que primero fue adicionado el PEI a una temperatura de 350°C para que en el momento en que el material estuviese en la cámara, la temperatura de mezclado alcanzara los 330°C. Temperatura a la cual el PEI fue acondicionado por un periodo de tiempo de 8 min, aprox. con el fin de lograr un estado de mayor reblandecimiento que permitiera mejorar su procesabilidad a la temperatura establecida. Luego, se adiciona el PBT y por el cambio de temperatura entre el material y la cámara se logra alcanzar la temperatura de procesamiento programada de 290°C manteniéndose constante durante el tiempo de mezclado.

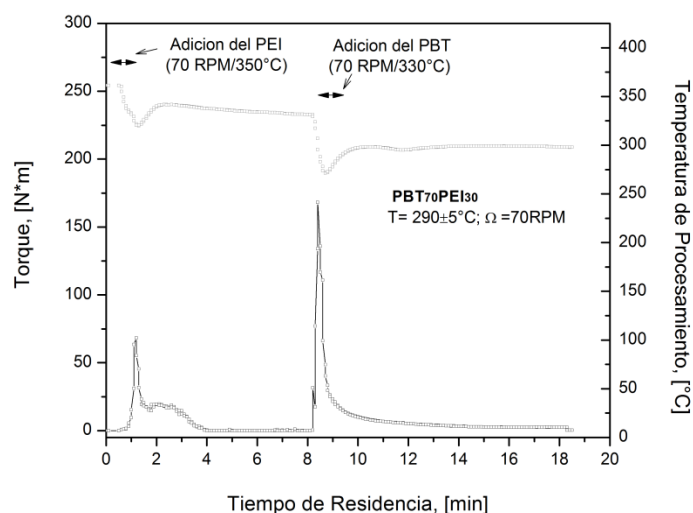


Figura 14. Curvas de torque en función del tiempo de las mezclas PBT/PEI procesadas a 70 RPM

Durante el procesamiento de la mezcla PBT/PEI se observó la variación del torque con el tiempo reportando un aumento rápido cuando el PBT se alimenta al equipo debido a la carga de material sólido que se encuentra a temperatura ambiente. Seguido de esto el torque presenta una caída drástica como consecuencia que el material sólido se suaviza al ser calentado por encima de su temperatura de fusión o de transición vítrea alcanzando finalmente un valor estable.

Una condición estable fue instaurada, para las mezclas PBT/PEI, dentro del periodo de tiempo comprendido entre 10 y 20 minutos, luego de este tiempo la mezcla fue suspendida para evitar que los componentes del material sufrieran degradación. La estabilización del torque es un indicativo de la viscosidad de fundido para una morfología estabilizada [64].

En la Figura 15 se presentan las curvas de torque para las mezclas PBT/PEI procesadas a 70, 80 y 90 RPM, con 10 a 70% de PEI, observándose que hay una tendencia de aumento del torque con el contenido de PEI en cada velocidad de procesamiento. El tiempo en que se alcanza la zona de alta viscosidad aumenta ligeramente a medida que el contenido de PEI incrementa en las mezclas; pero, el material permanece en menor tiempo en la zona estable a menores composiciones de PBT.

Aunque todas las muestras fueron tratadas bajo las mismas condiciones, en el caso de las mezclas con 70% de contenido de PEI no presentaron fusión total del componente mayoritario, se encontraron porciones de pellets sólidos de PEI en los rotores y en la cámara de mezclado. Cuando cantidades de un componente con alta viscosidad es adicionado a una matriz de baja viscosidad, la viscosidad de la mezcla aumenta considerablemente por la presencia de dominios rígidos para lo cual se requiere una contribución mayor de energía para lograr fundir el material [65].

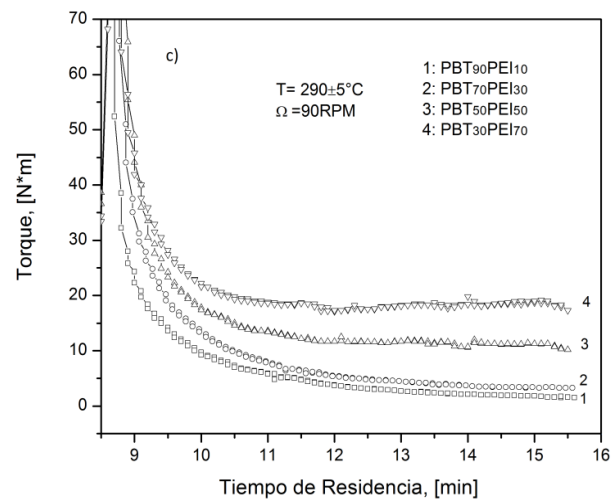
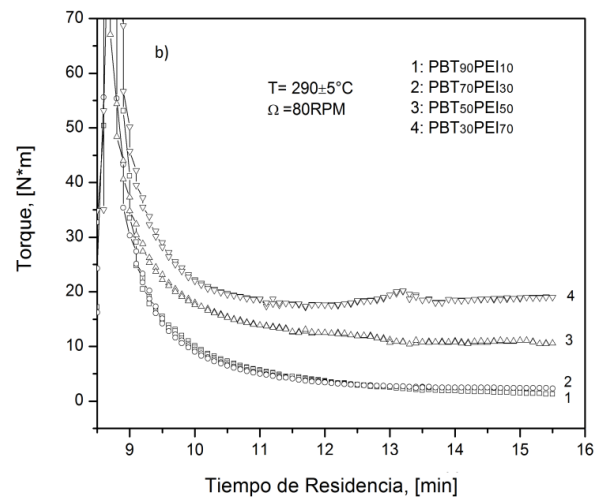
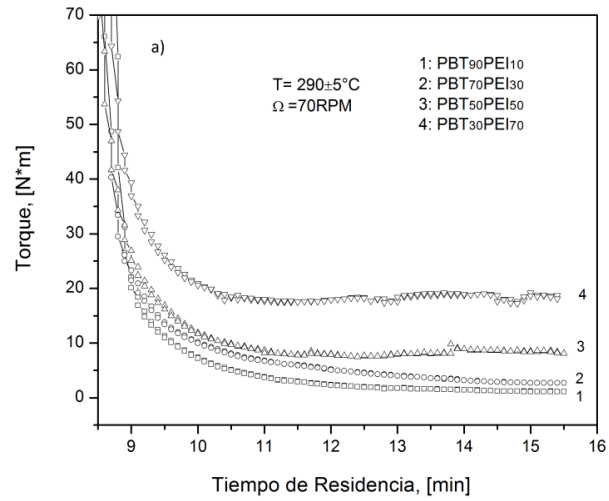


Figura 15. Curvas de torque- tiempo de las mezclas PBT/PEI procesadas a: a) 70, b) 80 y c) 90 RPM

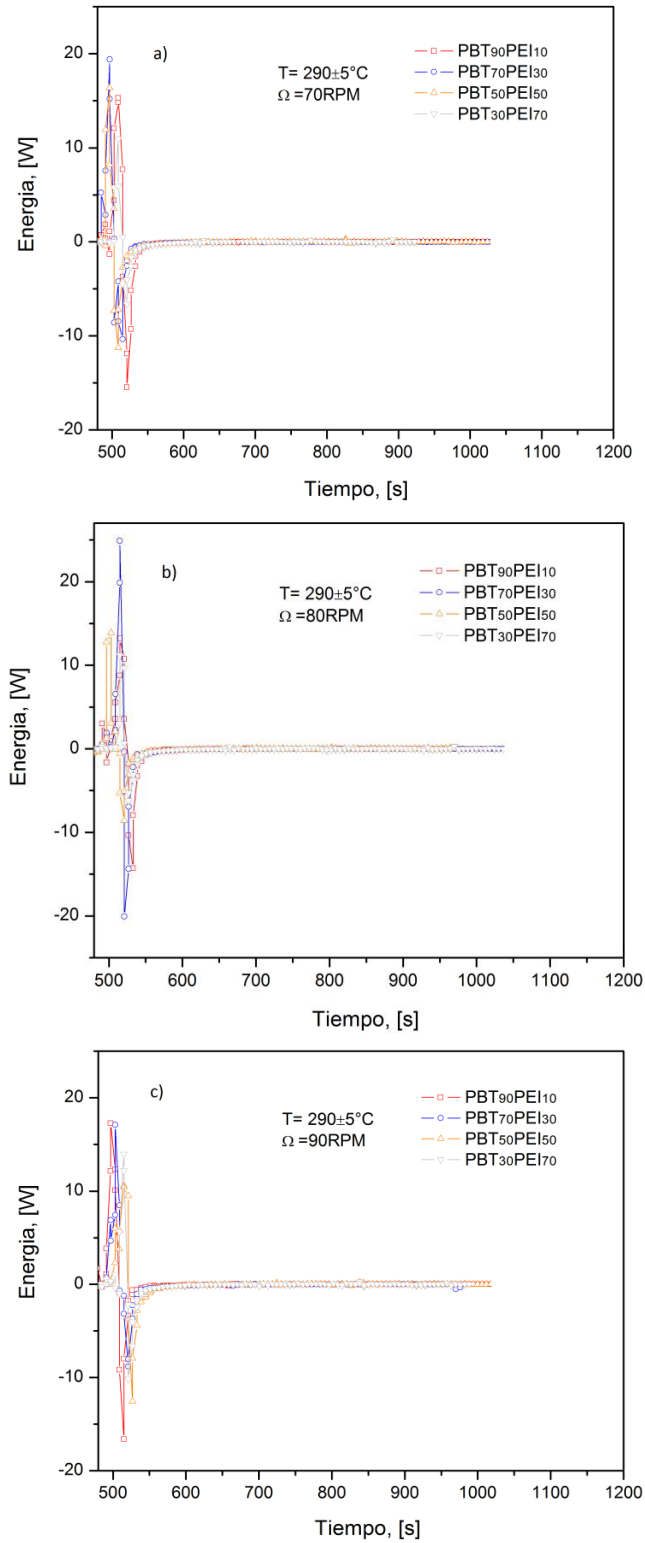


Figura 16. Derivadas de las curvas de torque- tiempo del PBT, PEI y las mezclas PBT/PEI procesadas a: a) 70, b) 80 y c) 90 RPM

3.2.3 Definición de parámetros para la evaluación de la procesabilidad

Uno de los parámetros analizados fue el tiempo de homogenización de las mezclas, calculado a partir de la derivación de las curvas de la Figura 15.

El inicio de la estabilización del torque corresponde a la región donde la potencia requerida para procesar una mezcla polimérica está dada por $\lim_{Potencia \rightarrow 0} (t)$ siendo esta región donde comienza el régimen estacionario [32]. La Figura 16 presenta la derivada de la curva del torque en función del tiempo para las mezclas PBT/PEI procesadas a 70, 80 y 90 RPM. En esta figura se observa que a concentraciones de 50 y 70% de PEI en las mezclas, el valor del torque se mantiene estable a 600 segundos, aprox.; sin embargo en concentraciones menores se logra su estabilización a 670 segundos, aprox., sugiriendo un estado estacionario.

En la Tabla 4 se presentan los tiempos de homogenización de los valores del torque estabilizado. Para los materiales estudiados, se observa que los tiempos de homogenización tienen poca variación a medida que se aumenta la velocidad de procesamiento. La posible causa de ello es por contar con revoluciones muy cercanas, tan solo 10 RPM de diferencia entre ellos.

En contenidos más bajos de PBT, se obtuvo los tiempos de mezclado más grandes en todas las velocidades trabajadas. El uso de altas velocidades de los rotores generalmente causa una reducción de los tiempos de homogeneización de las mezclas, debido a la mayor energía suministrada al sistema en forma de deformación por cizallamiento.

Así mismo, se puede observar, en la Tabla 4, que el torque estabilizado llega a valores más altos al aumentar el contenido de PEI en las mezclas, lo que refleja un mayor esfuerzo mecánico debido, probablemente, por la baja orientación de las cadenas de PEI en cada condición de mezclado [32].

Tabla 4. Tiempos de homogenización y valores de torque mínimo para las muestras de PBT, PEI y las mezclas PBT/PEI procesadas a 70, 80 y 90 RPM

| Código del Material | Ω^a [RPM] | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| | 70 | | 80 | | 90 | |
| | $\left(\frac{dM}{dt}\right)^b$ [s] | M_e^c [N*m] | $\left(\frac{dM}{dt}\right)$ [s] | M_e [N*m] | $\left(\frac{dM}{dt}\right)$ [s] | M_e [N*m] |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 565 | 10.9 | 563 | 13.6 | 563 | 15.2 |
| PBT ₉₀ PEI ₁₀ | 575 | 10.5 | 575 | 13.1 | 575 | 14.2 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 582 | 12.0 | 580 | 13.8 | 579 | 15.8 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 601 | 11.9 | 599 | 18.0 | 599 | 19.0 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 607 | 20.3 | 606 | 21.6 | 604 | 22.2 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 702 | 45.3 | 701 | 51.2 | 701 | 57.9 |

^a Velocidad de procesamiento

^b Tiempo de homogenización

^c Torque estabilizado

El otro parámetro analizado fue la energía mecánica específica utilizada en el procesamiento de las mezclas PBT/PEI expresada por la ecuación (4). En la Figura 17 se muestra la influencia del contenido de PEI sobre la energía requerida para el

procesamiento de las muestras de PBT, PEI y de las mezclas PBT/PEI a las velocidades de 70, 80 y 90 RPM. En ella se puede observar que los valores de la energía fueron mayores a altas velocidades de procesamiento; sin embargo, no se observa diferencias significativas en los valores de la energía para muestras con bajas composiciones de PEI estudiadas en función de la velocidad debido probablemente porque los valores del torque estabilizado tienden a ser menores a contenidos altos de PBT. A 80 y 90 RPM, una adición de PEI altera considerablemente el valor de la energía mecánica específica del sistema.

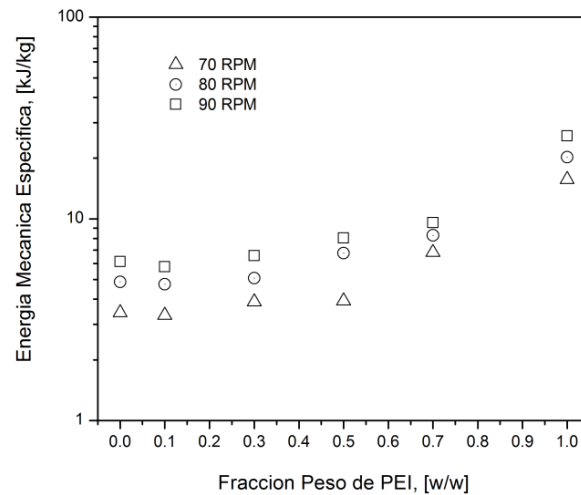


Figura 17. Energía mecánica específica para el procesamiento de PBT, PEI y de las mezclas PBT/PEI –a velocidades de 70, 80 y 90 RPM– en función del contenido de PEI.

3.2.4 Conversión de los datos del reómetro de torque a propiedades reológicas

Asumiendo un comportamiento no-newtoniano para los materiales procesados y a partir de los datos obtenidos del procesamiento se aplicó la ecuación (5) para obtener los parámetros n y C_0 al graficar $\log M$ vs. $\log N$. En la Figura 18 se muestra la variación del torque en función de la velocidad de rotación. El aumento de la cantidad de PEI en la mezcla provoca una variación de pendiente, posiblemente relacionado con el mayor esfuerzo mecánico ofrecido por el PEI en esta condición de procesamiento o por la orientación del flujo dentro del sistema.

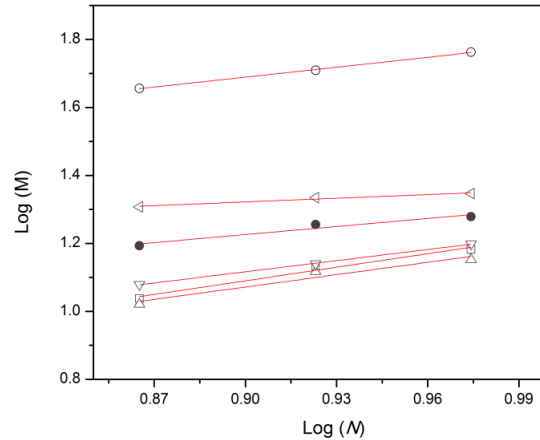


Figura 18. Comportamiento del torque estabilizado en función de la velocidad, para las composiciones de mezclado de las muestras PBT/PEI: 100/0 (\square), 90/10 (Δ), 70/30 (∇), 50/50 (\bullet), 30/70 (\triangleleft), 0/100 (\circ).

La orientación del flujo de un polímero está relacionada con el tipo de estructura que posee en el estado fundido o viscoso. Los entrecruzamientos moleculares y/o interacciones intermoleculares pueden actuar como fuerzas que se oponen o hacen parte de la dirección de flujo. [32]

En la Tabla 5 se presentan los valores de n y C_o para el PBT, el PEI y las mezclas PBT/PEI a diferentes composiciones de PEI. Se observa que el parámetro C_o aumenta con el aumento del contenido de PEI en las mezclas.

Tabla 5. Parámetros reológicos n y C_o para las muestras de PBT, PEI y las mezclas PBT/PEI procesadas a 70, 80 y 90 RPM

| Código del Material | n | C_o | R^a |
|-------------------------------------|--------|---------|--------|
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 1.3306 | -0.1076 | 0.9769 |
| PBT ₉₀ PEI ₁₀ | 1.2113 | -0.0185 | 0.9495 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 1.0936 | 0.1322 | 0.9993 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 0.7909 | 0.5141 | 0.9529 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 0.3584 | 0.9994 | 0.9665 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 0.9752 | 0.8114 | 0.9986 |

^a Coeficiente de correlación

Como la relación matemática utilizada en la obtención de estos parámetros es una expresión de la ley de potencia, el valor C_o está relacionado con la extrapolación lineal de un parámetro obtenido cuando N es cero. Físicamente, este parámetro depende de la geometría de los rotores influyendo sobre el comportamiento del flujo de la mezcla procesada.

El esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla fueron calculados a partir de las ecuaciones (7) y (8). Su representación gráfica se presenta en la Figura 19 observándose un

comportamiento similar al del torque en función de la velocidad de procesamiento –Figura 18–. Tanto la pendiente como la ordenada de las curvas en la Figura 18 y las de la Figura 19, incrementan con el aumento de la composición del PEI en las mezclas PBT/PEI.

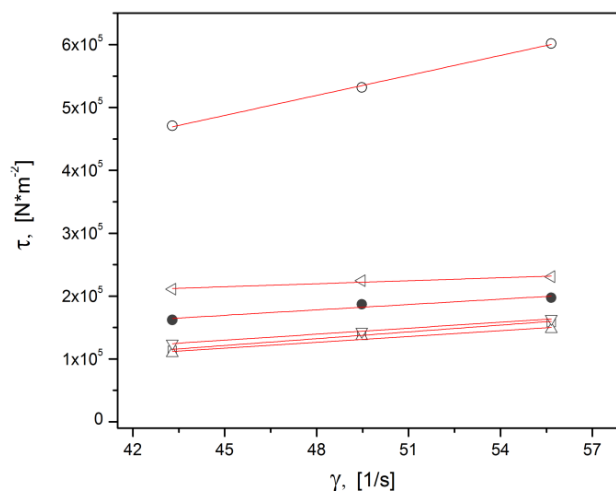


Figura 19. Comportamiento de la velocidad de cizalla en función del esfuerzo, para las composiciones de mezclado de las muestras PBT/PEI: 100/0 (□), 90/10 (Δ), 70/30 (▽), 50/50 (●), 30/70 (◁), 0/100 (○).

En la Figura 20 se muestra la variación de la viscosidad aparente en función del contenido de PEI en las mezclas estudiadas, la cual se determinó a partir de la ecuación (9). Con ella se confirma lo observado durante el procesamiento de las mezclas, la viscosidad incrementó gradualmente a medida que se aumentó el contenido de PEI; mostrando a su vez el efecto dominante del PBT en la mezcla. La razón de ello, es debido a la interacción molecular entre los componentes de la mezcla, así como los posibles enmarañamientos, que se hacen presentes por la baja movilidad entre las cadenas poliméricas a las condiciones de procesamiento trabajadas.

Aun cuando el esfuerzo de cizalla actúa sobre el fluido para producir mayor destrucción de las interacciones entre las moléculas de los polímeros, la movilidad térmica es capaz de compensarlas dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del sistema.

Freire y colaboradores, entre otros investigadores [66], también usaron este procedimiento de conversión de datos del reómetro de torque a parámetros reológicos con PVDF y poliamida, encontrando buena concordancia entre las viscosidades estimadas a partir de datos obtenidos de la cámara de mezclado y las viscosidades medidas por reometría capilar, demostrando la aplicabilidad del método.

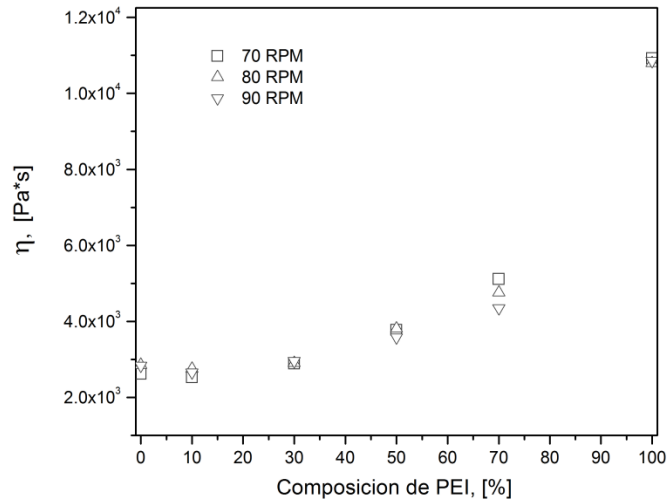


Figura 20. Comportamiento de la viscosidad aparente en función de la composición de PEI en las mezclas PBT/PEI

3.3 Identificación estructural de las mezclas de PBT/PEI por FTIR

Previo a la identificación de la estructura de las mezclas PBT/PEI, se realizó el análisis del comportamiento del PBT procesado a diferentes tiempos (5, 7 y 9 min) y velocidades de rotación (70, 80 y 90 RPM), con el propósito de evidenciar si existe degradación termooxidativa durante el procesamiento. Para ello, se hizo seguimiento a la formación de grupos carbonilos volátiles y a los grupos vinil terminal por FTIR.

Sin embargo, como se puede apreciar en la parte superior de la Figura 21, donde se muestran los espectros FTIR de la zona 2000 a 750 cm^{-1} , no hay evidencia de un incremento de grupos vinil terminal; por el contrario, a medida que aumenta el tiempo de permanencia del material dentro de la cámara de mezclado la señal ubicada en 1781 cm^{-1} disminuye con respecto a lo observado para el PBT sin procesar ($t = 0$). Esto indica, posiblemente, que el contenido inicial de grupos terminales en la cadena polimérica se reduce transformándose en una sustancia química estable. Las demás señales, en los PBT procesados a 5, 7 y 9 min, no muestran diferencias apreciables con relación al PBT sin procesar.

El PBT, puede sufrir ruptura, igualmente, por el enlace éster obteniéndose cadenas con grupos hidróxilos terminales, 3400 cm^{-1} , y enlaces $-\text{C}-\text{H}^+$ que se ubican a 2875 cm^{-1} . En la parte inferior de la Figura 21, se puede observar que no existe una señal a 3400 cm^{-1} , sugiriendo que no hay ruptura de enlaces ésteres. Sin embargo, se evidencia una ligera variación en las señales de los grupos $-\text{CH}_2-$ ubicados en 2920 y 2850 cm^{-1} , que puede ser atribuido al rompimiento de estructuras cortas de polímero. El grupo alifático del PBT, debido a la variación de las bandas ubicadas en 2920 cm^{-1} y 2962 cm^{-1} , es el responsable de la procesabilidad del material puesto que a mayor tiempo de procesamiento se estimula el grupo $-\text{CH}_2-$. Por lo tanto, a partir de la Figura 21 se puede decir que no hay marcados fenómenos de degradación termooxidativa provocada por las condiciones de procesamiento.

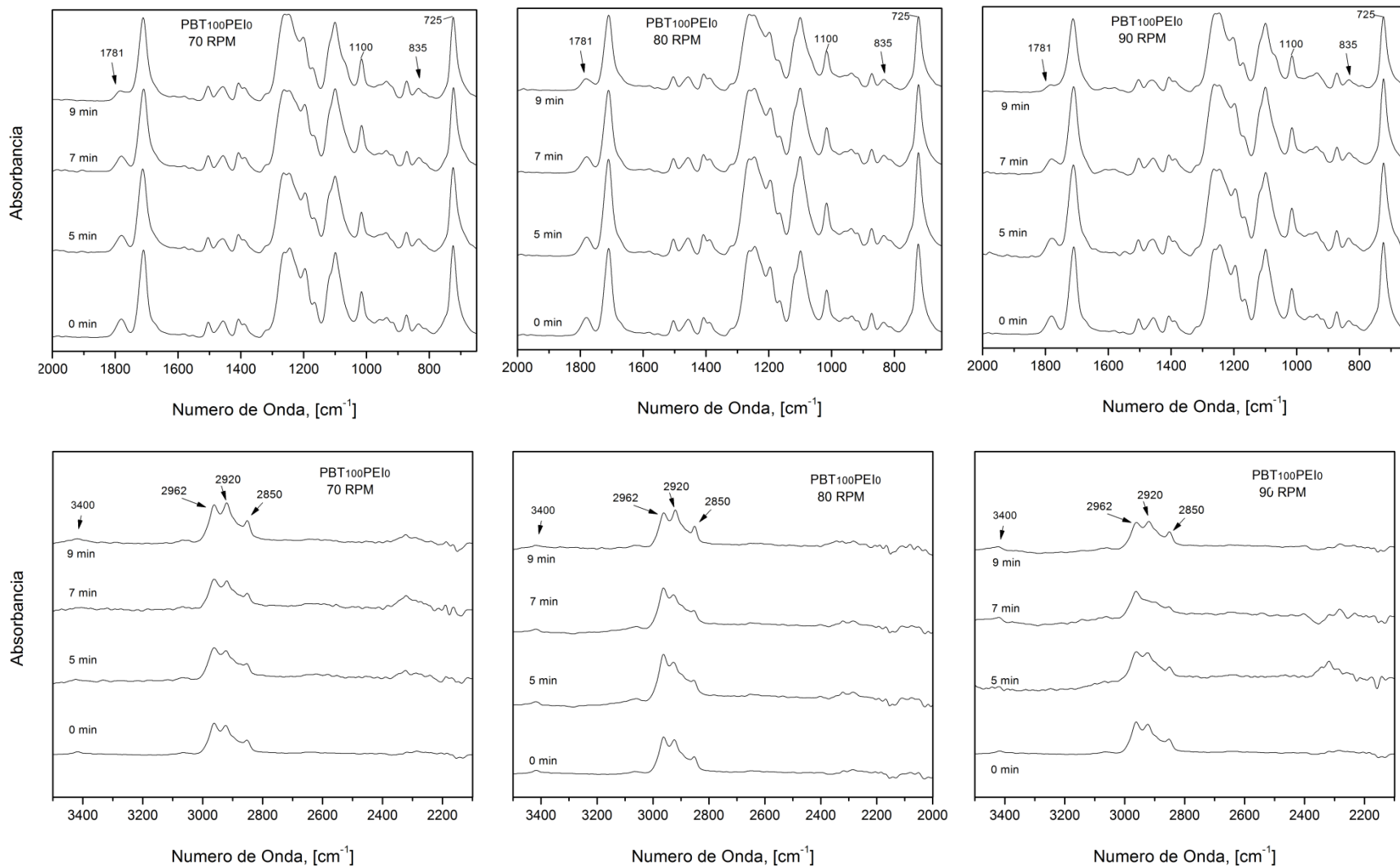


Figura 21. Espectro *FTIR* del PBT procesado a $T_p = 290^\circ\text{C}$, $\Omega = 70\text{RPM}$, 80RPM y 90RPM y diferentes tiempos de procesamiento. Superior: región $3500\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$. Inferior: región $2000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

Los pocos antecedentes existentes sobre mezclas PBT/PEI [18][19][67][22][23], muestran que los componentes son miscibles en todo el rango de composición. No obstante, de acuerdo a la búsqueda bibliográfica realizada, los trabajos reportados se basan en resultados obtenidos a partir de sistemas que han sido mezclados en distintos medios (solución o fundido), a diferentes condiciones de procesamiento, y con PBT y PEI de otras referencias comerciales, distintos a los utilizados en este proyecto.

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se decidió realizar las mezclas en fundido, que es el proceso usualmente utilizado a nivel industrial. En este caso, se utilizan temperaturas de procesamiento relativamente altas, por lo que en función de los grupos funcionales presentes en los componentes podrían ocurrir reacciones químicas.

Tal como se presentará en el apartado siguiente, las mezclas PBT/PEI desarrolladas exhiben inmiscibilidad. Esto es indicativo de la no existencia de interacciones, químicas o físicas entre los componentes. Con el fin de elucidar el origen de esto, se procedió al análisis de las muestras por espectroscopía *FTIR*.

En mezclas miscibles o parcialmente miscibles, puede observarse un cambio significativo en la intensidad y/o frecuencia de las bandas, debido a las interacciones entre los distintos grupos [68], así como también la aparición de nuevas señales si ocurren reacciones químicas entre los componentes. Por el contrario, en mezclas inmiscibles usualmente el resultado del espectro es una superposición de los espectros de los componentes puros.

En la Figura 22 se presentan los espectros *FTIR* obtenidos para las muestras procesadas a las velocidades de 70, 80 y 90 RPM en todo el rango de composición estudiado. En ella, no se observan variaciones en la localización de las bandas de las mezclas, con respecto a las de los polímeros constituyentes procesados. Cuando ocurren interacciones de tipo físico entre polímeros carbonílicos se puede esperar una disminución del número de onda en el cual ocurre la vibración del carbonilo [69], que para el caso de las mezclas PBT/PEI se encuentra en 1716 cm^{-1} ; sin embargo, en los espectros de las distintas composiciones no se observó desplazamiento incluso a bajos contenidos de PBT, tal como se puede apreciar en la Figura 23.

Así mismo, se puede observar que al disminuir el contenido de PBT en las mezclas PBT/PEI, las bandas características del PEI a 1353 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} , 1232 cm^{-1} y 1072 cm^{-1} , incrementarán en intensidad, y el pico del PBT a 725 cm^{-1} disminuirá.

Es importante mencionar que dado que no fue detectada la aparición de nuevas bandas en los espectros de las mezclas, se descarta, en principio, la posible reacción que pudiera ocurrir entre los grupos funcionales hidroxilo terminales del PBT y los diferentes grupos del PEI. Para ello, es necesario aplicar un análisis con técnicas de mayor sensibilidad que permita detectar cambios químicos.

Con el propósito de conocer si el tiempo de procesamiento influye en la presencia de interacciones en los materiales fabricados, se realizó análisis de la zona $1700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, observándose ningún cambio que evidencie interacciones físicas entre los polímeros. Esto se puede precisar en la Figura 24, donde sólo se observa superposición de las señales 1598 , 1474 , 1353 cm^{-1} debido al aumento del contenido de PEI en las muestras.

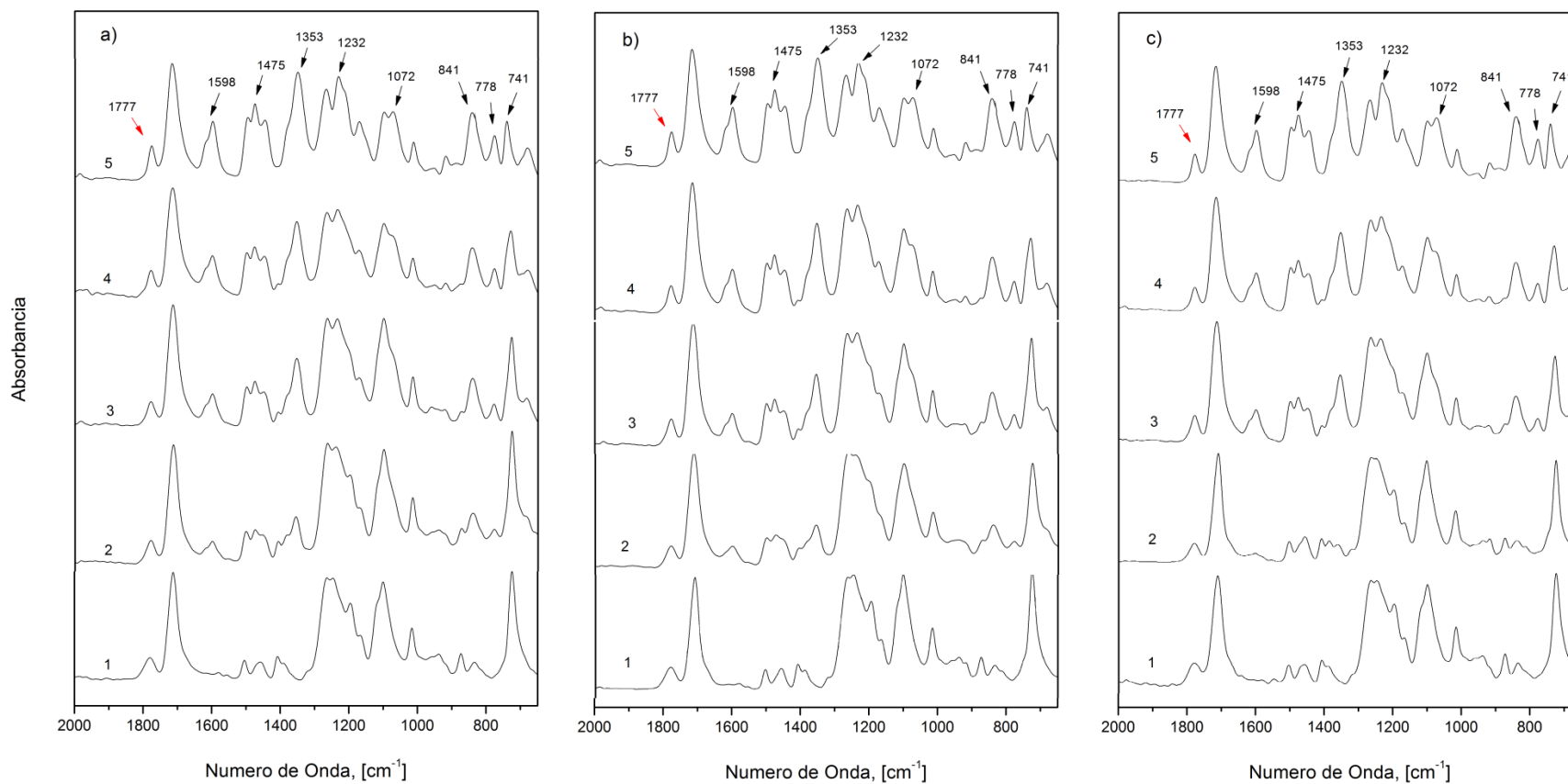


Figura 22. Espectros *FTIR* de las mezclas PBT/PEI procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $t = 13$ min; $\Omega =$ a) 70RPM, b) 80RPM y c) 90RPM. 1. PBT₁₀₀PEI₀; 2. PBT₇₀PEI₃₀; 3. PBT₅₀PEI₅₀; 4. PBT₃₀PEI₇₀; 5. PBT₀PEI₁₀₀.

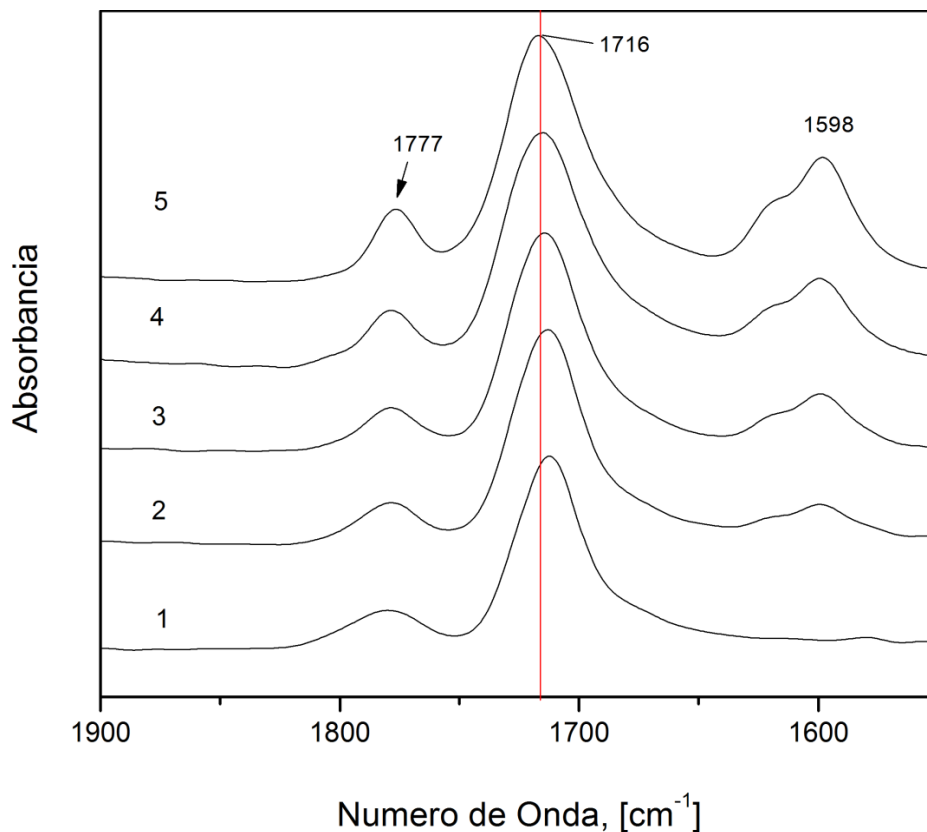


Figura 23. Espectro *FTIR* en la zona de carbonilo 1650-1800 cm^{-1} de las mezclas PBT/PEI procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $\Omega = 70\text{RPM}$; y $t = 13 \text{ min}$. 1. PBT₁₀₀PEI₀; 2. PBT₇₀PEI₃₀; 3. PBT₅₀PEI₅₀; 4. PBT₃₀PEI₇₀; 5. PBT₀PEI₁₀₀.

El seguimiento a los fenómenos termooxidativos que, posiblemente, sufren los materiales durante el proceso mezclado, no pudo hacerse con esta técnica espectroscópica, puesto que las bandas de los grupos funcionales característicos –vinil terminal éster (1206 y 850 cm^{-1}) y carbonilo (en el rango entre 1659 a 1815 cm^{-1})– se traslapan con las señales fundamentales de los polímeros.

Es el caso de la banda ubicada en las mezclas en 1777 cm^{-1} (ver Figura 22), que en las muestras de PBT procesado a medida que avanza el tiempo de procesamiento la señal desaparece; sin embargo, en las mezclas permanece con la misma intensidad y ubicación cuando el PEI se le adiciona al PBT.

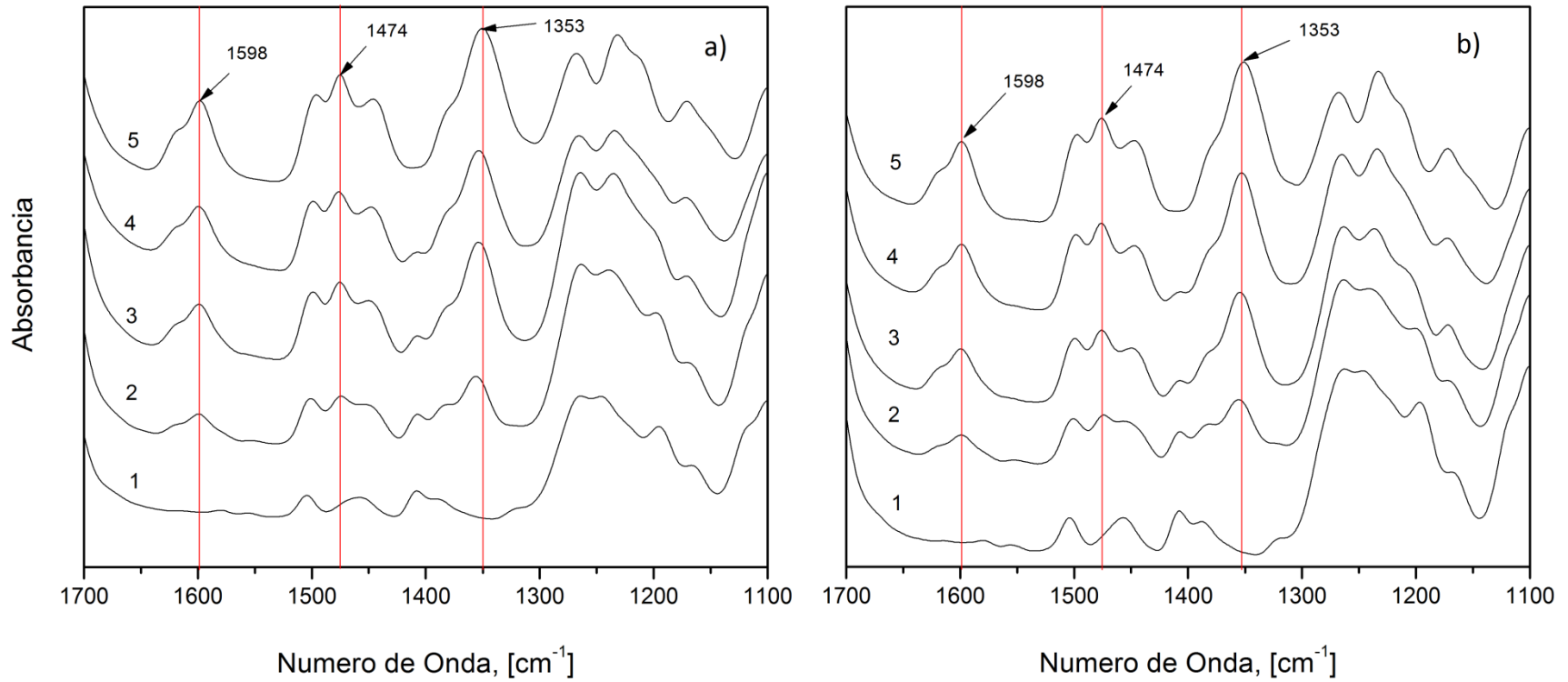


Figura 24. Región 1700-1100 cm^{-1} ampliada de los espectros *FTIR* de las mezclas PBT/PEI procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $\Omega = 70\text{RPM}$, 80RPM y 90RPM ; a) $t = 13$ min y b) $t = 15$ min. 1. PBT₁₀₀PEI₀; 2. PBT₇₀PEI₃₀; 3. PBT₅₀PEI₅₀; 4. PBT₃₀PEI₇₀; 5. PBT₀PEI₁₀₀.

3.4 Grado de miscibilidad de las mezclas de PBT/PEI

Usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha planteado un estudio que permitió determinar el grado de miscibilidad que tienen las mezclas PBT/PEI cubriendo varios aspectos:

3.4.1 Análisis de la influencia de la composición del PEI sobre los procesos de fusión y cristalización del PBT en las mezclas

La presencia en una mezcla de un componente semicristalino implica que procesos como el de la fusión y cristalización serán fuertemente afectados por la presencia del otro componente, siendo este de naturaleza amorfa. Por ello, se ha evaluado la influencia del PEI sobre los procesos de fusión y cristalización del PBT siguiendo un protocolo consistente de sucesivos calentamientos y enfriamientos de la muestra. Todo ello se realizó siguiendo el esquema de tratamiento térmico para el comportamiento estándar.

En la Figura 26 y 27, se muestran los comportamientos térmicos observados, en cada sistema de mezcla, durante el enfriamiento, (C), y el calentamiento, (H₂), posterior al enfriamiento, respectivamente. En cada uno de los termogramas, para los materiales procesados a un tiempo de 13 y 15 min, se puede apreciar ciertas variaciones en el comportamiento del PBT provocadas por la adición de una fase de PEI:

i) Al aplicar enfriamiento desde el fundido, en las mezclas PBT/PEI, se observa que la adición de PEI inhibe la capacidad de cristalización del PBT, lo cual se manifiesta en un descenso continuo de éste en la temperatura de cristalización (onset y pico); así como, una reducción en la intensidad y ensanchamiento de la señal de cristalización, sugiriendo una disminución de la cristalinidad a mayor contenido de PEI. Estos efectos son reflejo de un estado cristalino final menos perfecto en la fase rica de PBT, como consecuencia de interacciones específicas entre los componentes [13][70]

ii) Las mezclas PBT/PEI presentan, durante el calentamiento, dos transiciones térmicas características:

- *Región de transición vítrea.* Para las mezclas se presenta, por un lado, en la región de transición vítrea del PBT, un comportamiento similar al observado en el PBT no procesado sin que se pueda identificar fácilmente una fuerte señal de salto entálpico y/o aparición de ningún pico de envejecimiento que nos permita obtener los parámetros típicos de T_g y ΔC_p . Por otro lado, no se logró detectar la transición vítrea de la fase rica en PEI (por el método de comportamiento estándar), debido a que esta señal coincide con el pico de fusión del PBT trayendo como consecuencia un solapamiento de las regiones.
- *Fusión.* Con el aumento del contenido de PEI se hace presente cierta disminución en los valores de T_m del PBT, así como una reducción de la intensidad o área de la señal de fusión del poliéster. A partir de la determinación de éste parámetro calorimétrico característico, se logró estimar la cristalinidad másica, para las mezclas, de acuerdo con la ecuación (10).

iii) La mezcla con 50% de PEI muestra mayores diferencias tanto en la cristalización y la fusión provocado por las posibles interacciones de orden no primario que ocurren entre el PEI y el PBT una vez procesados a las condiciones de velocidad, temperatura y tiempo definidas.

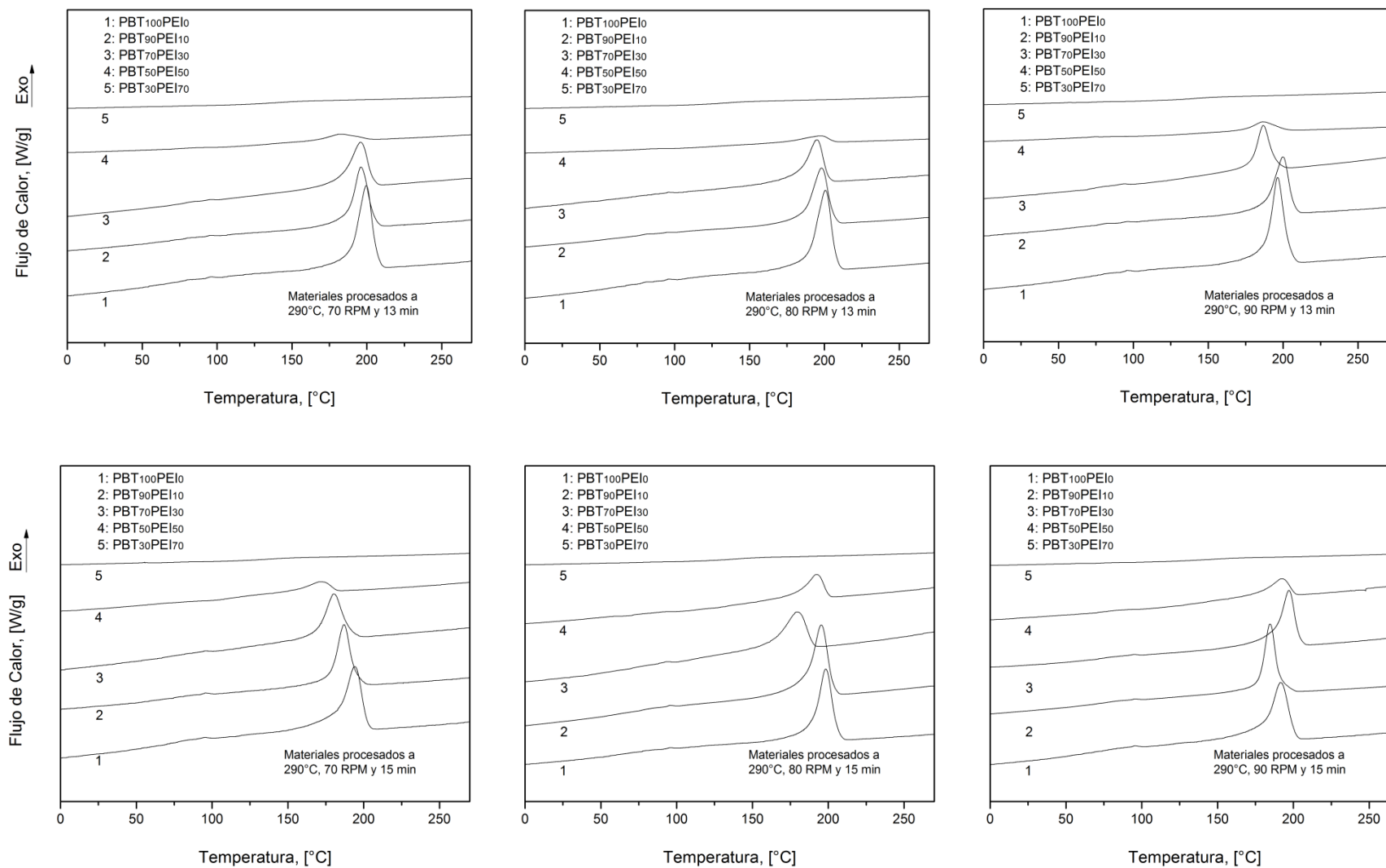


Figura 26. Comportamiento de cristalización de las mezclas PBT/PEI a 10°C/min. Mezclas procesadas a T = 290°C; t = 13 min y 15 min; Ω = 70RPM, 80RPM y 90RPM

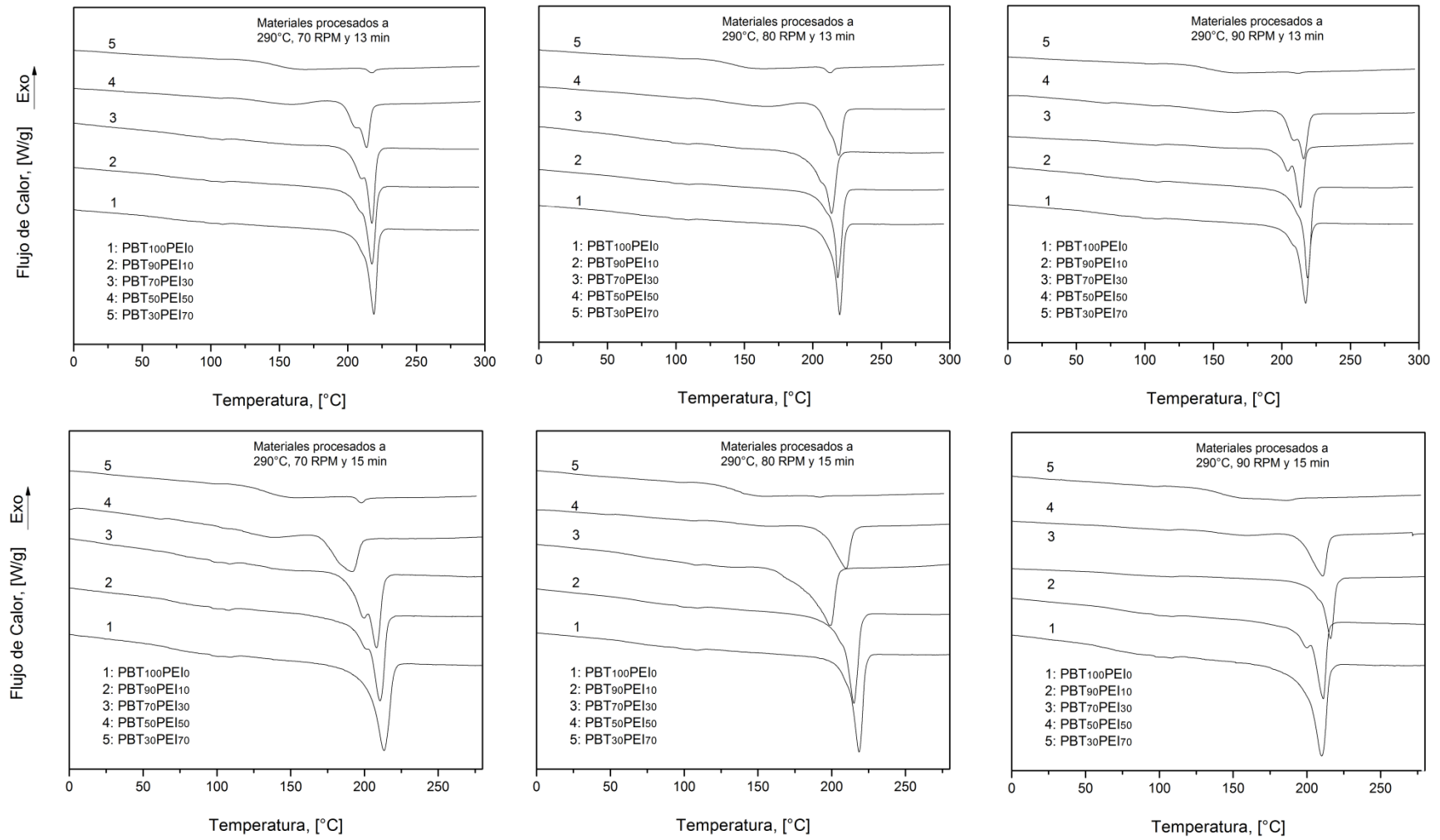


Figura 27. Comportamiento de fusión de las mezclas PBT/PEI a 10°C/min, luego de aplicado enfriamiento. Mezclas procesadas a $T = 290^{\circ}\text{C}$; $t = 13 \text{ min}$ y 15 min ; $\Omega = 70\text{RPM}$, 80RPM y 90RPM

En la Figura 28 se presenta la variación de las temperaturas de cristalización y de fusión con el contenido de PEI en las mezclas. En la parte b, se observa que la reducción en T_m se presenta principalmente entre 50 y 70% de PEI, para cualquier condición de velocidad y tiempo de procesamiento. En cambio en la Figura 29, pone en evidencia que hay un descenso continuo de la cantidad de PBT capaz de cristalizar ($X_{c,m}$) con el aumento del contenido de PEI, lo que estaría relacionado con la cantidad de secuencias o segmentos cristalizables formados al final del mezclado.

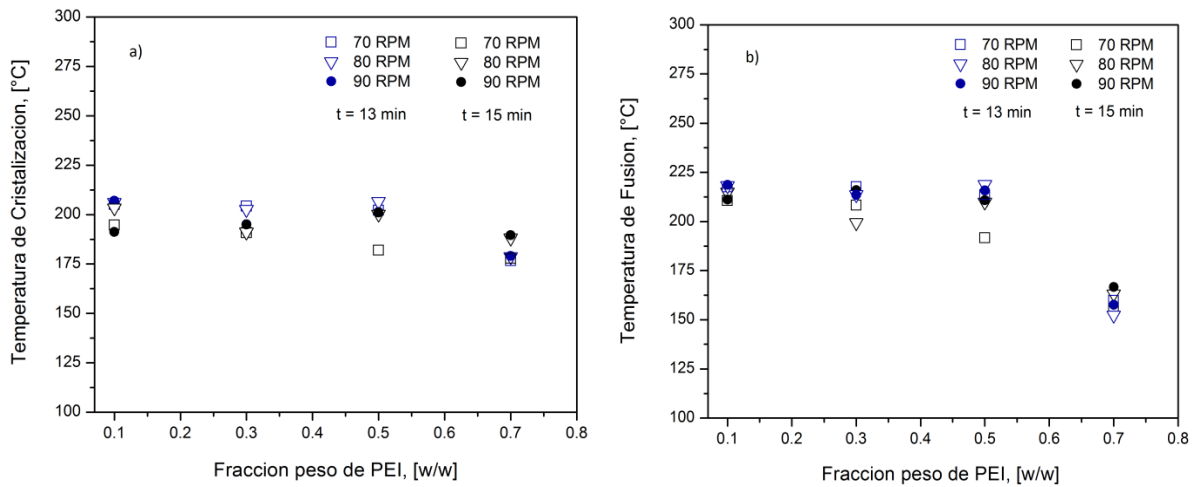


Figura 28. Variación de a) las temperaturas de cristalización, ($T_{c,o}$), y b) las temperaturas de fusión, (T_m) de la fase rica en PBT en las mezclas PBT/PEI luego de aplicar el tratamiento (H_2). Mezclas procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $t = 13$ y 15 min; $\Omega = 70, 80$ y 90 RPM.

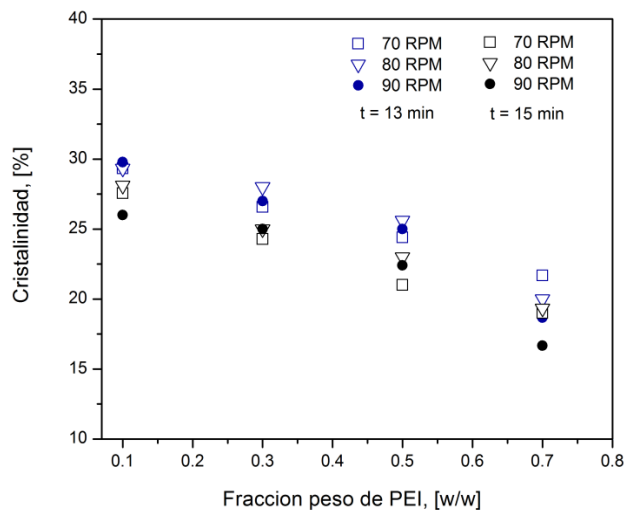


Figura 29. Variación de la cristalinidad medida a partir del pico de fusión ($X_{c,m}$) de la fase rica en PBT en las mezclas PBT/PEI luego de aplicar el tratamiento (H_2). Mezclas procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $t = 13$ y 15 min; $\Omega = 70, 80$ y 90 RPM.

La diferencia entre el comportamiento en T_m y $X_{c,m}$ puede ser explicada teniendo en cuenta la naturaleza de los materiales procesados durante el mezclado; donde las secuencias cristalizables son definidas por el tamaño de segmentos del PEI incorporado en la mezcla, y como consecuencia de ello, se determina el valor de T_m . Un aumento del contenido de PEI posibilita una mayor incorporación de unidades imidas/éter-aromáticas en la matriz polimérica de las mezclas, reduciendo la cantidad de segmentos cristalizables. Al tener menor proporción de segmentos cristalizables, la mezcla tendrá una menor capacidad de cristalización generando cristales con menores T_m ; y es por esto, que el efecto final es un continuo descenso de $X_{c,m}$.

El hecho que T_m logre mantenerse prácticamente constante, en ciertos contenidos de PEI, indica probablemente la existencia de porciones de segmentos cristalizables relativamente grandes y/o cercanas, que si bien se reducen en número –disminuyendo la altura del pico de fusión–, determinan la T_m observada.

El comportamiento térmico descrito proporciona información relevante que permite considerar que las mezclas PBT/PEI procesadas presentan interacción, debido a que estos cambios en las transiciones térmicas del componente cristizable son característicos de un sistema miscible o parcialmente miscible entre mezclas de polímeros semicristalino/amorfo. Donde el componente amorfo actúa como diluyente disminuyendo la T_m y la T_c del componente cristizable; lo cual ocurre por la miscibilidad existente entre las regiones amorfas de ambos componentes [71].

Sin embargo, este hecho, no se debe generalizar para todo sistema de mezclas semicristalino/amorfo porque la miscibilidad es igualmente afectada por la competencia que existe entre los procesos de cristalización y la separación de fases. Es así como, durante el proceso de cristalización del componente cristizable en una mezcla con un componente amorfo, ocurre una transición de fase líquido-sólido a partir de la cual se da la formación de estructuras cristalinas, mientras que el componente amorfo se segrega fuera de las regiones cristalinas –cuando T_c se encuentra entre T_m y la T_g de la mezcla amorfa–. Por ello, tan solo la cristalización de uno de los componentes favorece la existencia de inmiscibilidad en el estado sólido [72][73].

3.4.2 Análisis de la temperatura de transición vítrea determinada por MDSC

Mediante DSC convencional no fue fácil identificar los parámetros típicos a la región de transición vítrea en las mezclas PBT/PEI. Por ello, se han evaluado las muestras por calorimetría diferencial de barrido modo modulado (MDSC) permitiendo la determinación de la temperatura de transición vítrea presente en el sistema y por defecto la comprobación de la miscibilidad de la mezcla a nivel macroscópico.

Inicialmente, se procedió a determinar la T_g del PBT y del PEI sin procesar, mostrando claramente la región de transición vítrea entre 105°C y 115°C para el PBT y entre 200°C y 218°C para el PEI (Ver Figura 30). Cabe anotar, que al superponer las curvas de flujo reversible de calor obtenidas por el método dinámico modulado, la región de transición vítrea del PEI coincide con la región de fusión del PBT mostrando el posible solapamiento entre regiones en las mezclas.

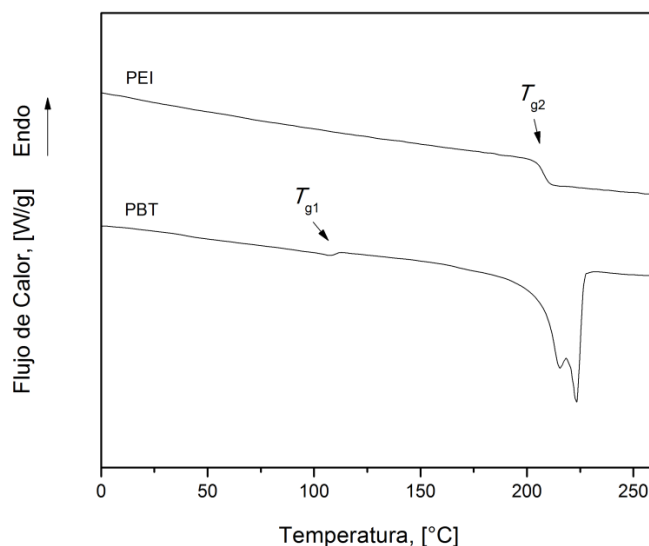


Figura 30. Termogramas de muestras de PBT y de PEI no procesadas obtenidas por MDSC. Curvas de flujo reversible de calor.

Las curvas de flujo total de calor del PBT y PEI, obtenidas por MDSC, son similares a las obtenidas por DSC; sin embargo, las señales de flujo reversible y no reversible adquiridas por DSC modo modulado revelan características no detectadas por DSC estándar.

Posteriormente, se han analizado las mezclas de PBT/PEI estudiadas, evidenciándose una región de transición vítrea cercana a la del PBT (no procesado y procesado) que no tiene variación con el contenido del PEI en las mezclas. Este comportamiento se puede observar en la Figura 31 para las diferentes condiciones de procesamiento de los materiales. En la Figura 32 se puede observar un poco más ampliada la región de transición vítrea de la fase asociada al PBT en las mezclas, para las diferentes condiciones de procesamiento.

El hecho que se detecte una sola T_g en las mezclas PBT/PEI, no puede ser considerado como resultado de la miscibilidad entre los componentes, debido a que esta transición no presenta modificación alguna con la composición de la mezcla evidenciándose que para las diferentes composiciones de PEI la T_g permanece similar a la observada en el PBT sin procesar. Se debe considerar que para cantidades pequeñas de polímero amorfo disperso en una matriz semicristalina, su transición es difícil detectarla por DSC [74]. Cabe destacar que las variaciones obtenidas en este trabajo son diferentes a las encontradas por otros investigadores, donde se han detectado la presencia de una sola T_g intermedia a la de los componentes puros [19].

Como era de esperar se hizo complicado observar, en las mezclas, regiones de transición vítrea cercanas a la del PEI debido a que coincide con el proceso de fusión de la fase cristalina del PBT. De acuerdo a esto, se optó por separar numéricamente los picos de los termogramas obtenidos por MDSC mostrados en la Figura 31 usando un algoritmo lorentziano-gaussiano mediante el software PeakFit[®]. Los resultados de aplicar este procedimiento se muestran en forma gráfica en la Figura 33 y 33, donde se observa completamente aislado los eventos que ocurren en dicha zona.

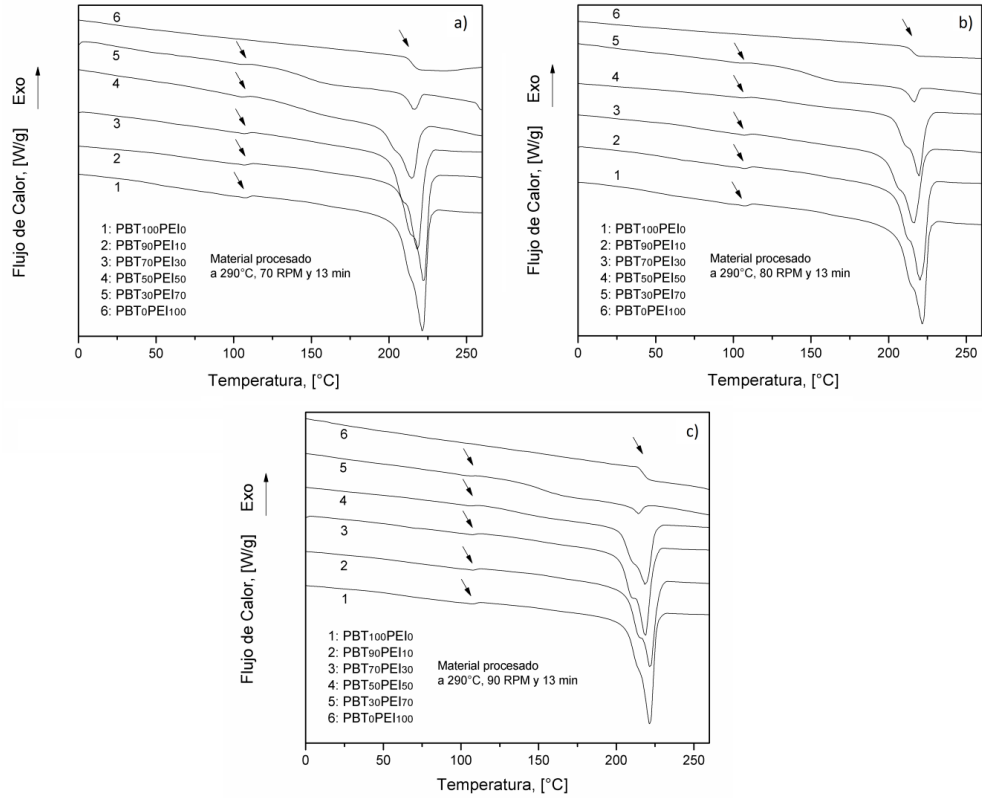


Figura 31. Termogramas de mezclas PBT/PEI obtenidas por MDSC. Curvas de flujo reversible de calor. Mezclas procesadas a una $T_p = 290^\circ\text{C}$, un $t = 13$ min y una Ω : a) 70RPM; b) 80RPM y c) 90RPM.

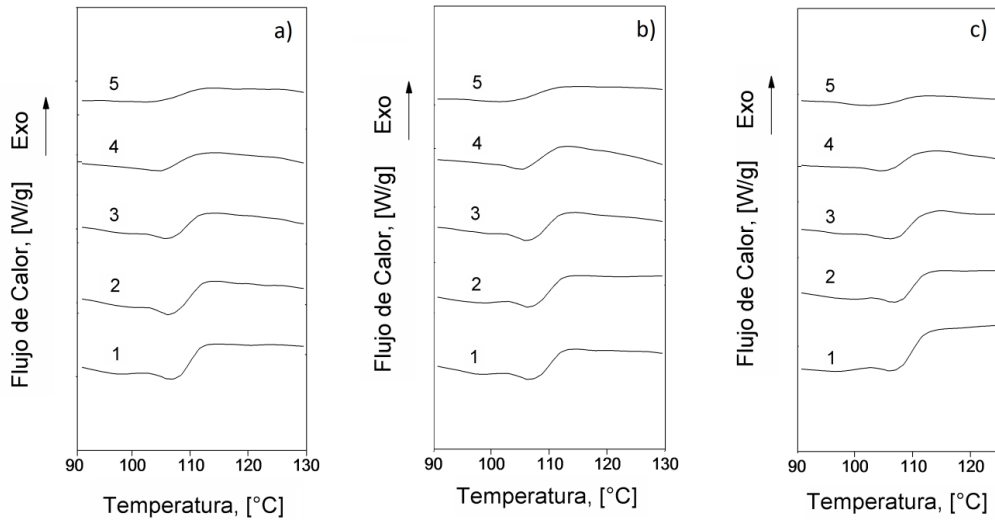


Figura 32. Región de transición vítrea de la(s) fase tereftálica(s) en las mezclas PBT/PEI. Curvas de flujo reversible de calor obtenidas por MDSC. Mezclas procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $t = 13$ min y Ω : a) 70RPM, b) 80RPM y c) 90RPM. 1. PBT₁₀₀PEI₀; 2. PBT₉₀PEI₁₀; 3. PBT₇₀PEI₃₀; 4. PBT₅₀PEI₅₀; 5. PBT₃₀PEI₇₀.

En la Tabla 6, se muestran los valores de la T_g obtenidos a partir de las curvas de flujo reversible del tratamiento dinámico modulado aplicado a las mezclas en estudio (Figura 32). Los resultados allí listados muestran que la T_g de las mezclas, cercanas a la región de PBT, permanecen constante con el contenido de PEI cuando este se encuentra entre 10 y 50%, lo que indica una no dependencia de la T_g con la composición y la existencia de una segregación completa de los componentes revelando inmiscibilidad entre el PBT y el PEI estudiados. Sin embargo, la muestra con un 30% de PEI, posee una T_g 5.5% menor que la registrada para el PBT (no procesado y procesado); este desplazamiento de la T_g con respecto al componente puro indica que el sistema está constituido por dos fases mostrando una posible miscibilidad parcial [28]. En la Figura 35 se observa este comportamiento de la T_g en función del contenido de PEI en las mezclas PBT/PEI.

Tabla 6. Transición vítrea de las fases tereftálica e imida en las mezclas PBT/PEI. Determinado a partir de los termogramas del método dinámico modulado por MDSC para muestras procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $t = 13$ min y Ω : a) 70RPM, b) 80RPM y c) 90RPM.

| Código del Material | Ω [RPM] | Tratamiento Térmico ^a | | | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|------------|
| | | MDSC | | | | |
| | | Vítrea del PBT | | Vítrea del PEI ^b | | Fusión |
| | | $T_{g,o}$ [°C] | $T_{g,m}$ [°C] | $T_{g,o}$ [°C] | $T_{g,m}$ [°C] | T_m [°C] |
| PBT sin Procesar | -- | 108.0 | 110.1 | n.d. | n.d. | 223.3 |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 70 | 108.2 | 110.0 | n.d. | n.d. | 221.4 |
| | 80 | 108.7 | 110.3 | n.d. | n.d. | 221.6 |
| | 90 | 107.9 | 109.9 | n.d. | n.d. | 221.4 |
| PBT ₉₀ PEI ₁₀ | 70 | 107.8 | 110.1 | -- | 215.3 | 222.0 |
| | 80 | 108.2 | 110.2 | -- | 214.9 | 220.2 |
| | 90 | 108.4 | 109.9 | -- | 214.2 | 221.5 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 70 | 107.8 | 108.7 | -- | 216.6 | 218.1 |
| | 80 | 107.9 | 108.8 | -- | 216.1 | 216.4 |
| | 90 | 107.9 | 109.4 | -- | 218.3 | 218.8 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 70 | 107.0 | 107.9 | -- | 215.9 | 214.6 |
| | 80 | 107.1 | 108.6 | -- | 215.3 | 219.6 |
| | 90 | 107.2 | 108.5 | -- | 215.2 | 218.4 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 70 | 102.2 | 103.5 | -- | 216.9 | 215.4 |
| | 80 | 102.8 | 103.7 | -- | 216.2 | 216.5 |
| | 90 | 103.2 | 103.9 | -- | 214.7 | 214.2 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 70 | n.d. | n.d. | 211.7 | 214.7 | -- |
| | 80 | n.d. | n.d. | 212.2 | 216.1 | -- |
| | 90 | n.d. | n.d. | 214.4 | 217.3 | -- |
| PEI sin Procesar | -- | n.d. | n.d. | 212.6 | 215.6 | -- |

^a Tratamiento térmico realizado sobre las muestras

^b Transición determinada mediante la deconvolución de los termogramas

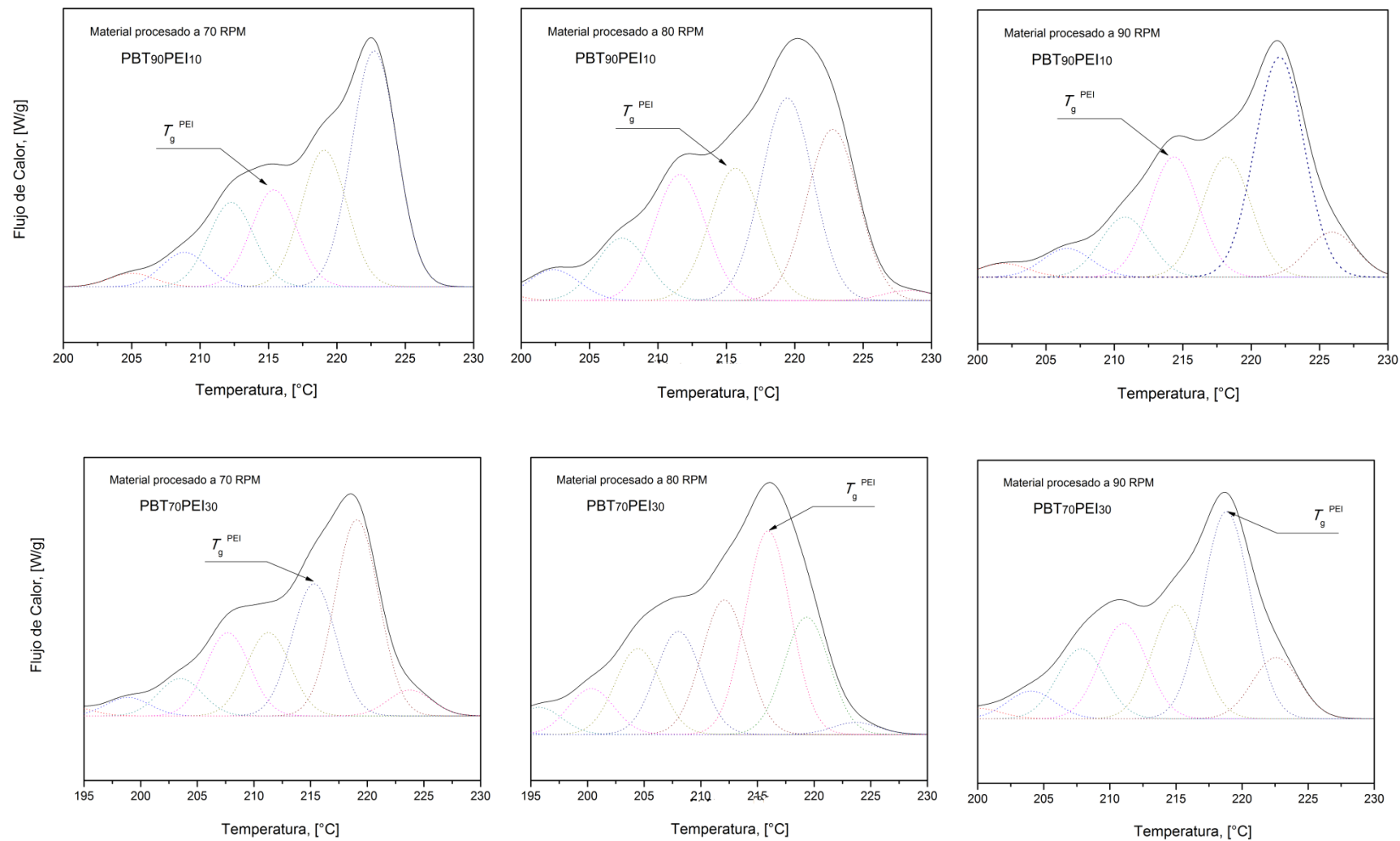


Figura 33. Deconvolución de las curvas de flujo reversible de calor obtenidas por MDSC con la región de transición vítrea de la(s) fase imida(s) en las mezclas PBT₉₀PEI₁₀ y PBT₇₀PEI₃₀.

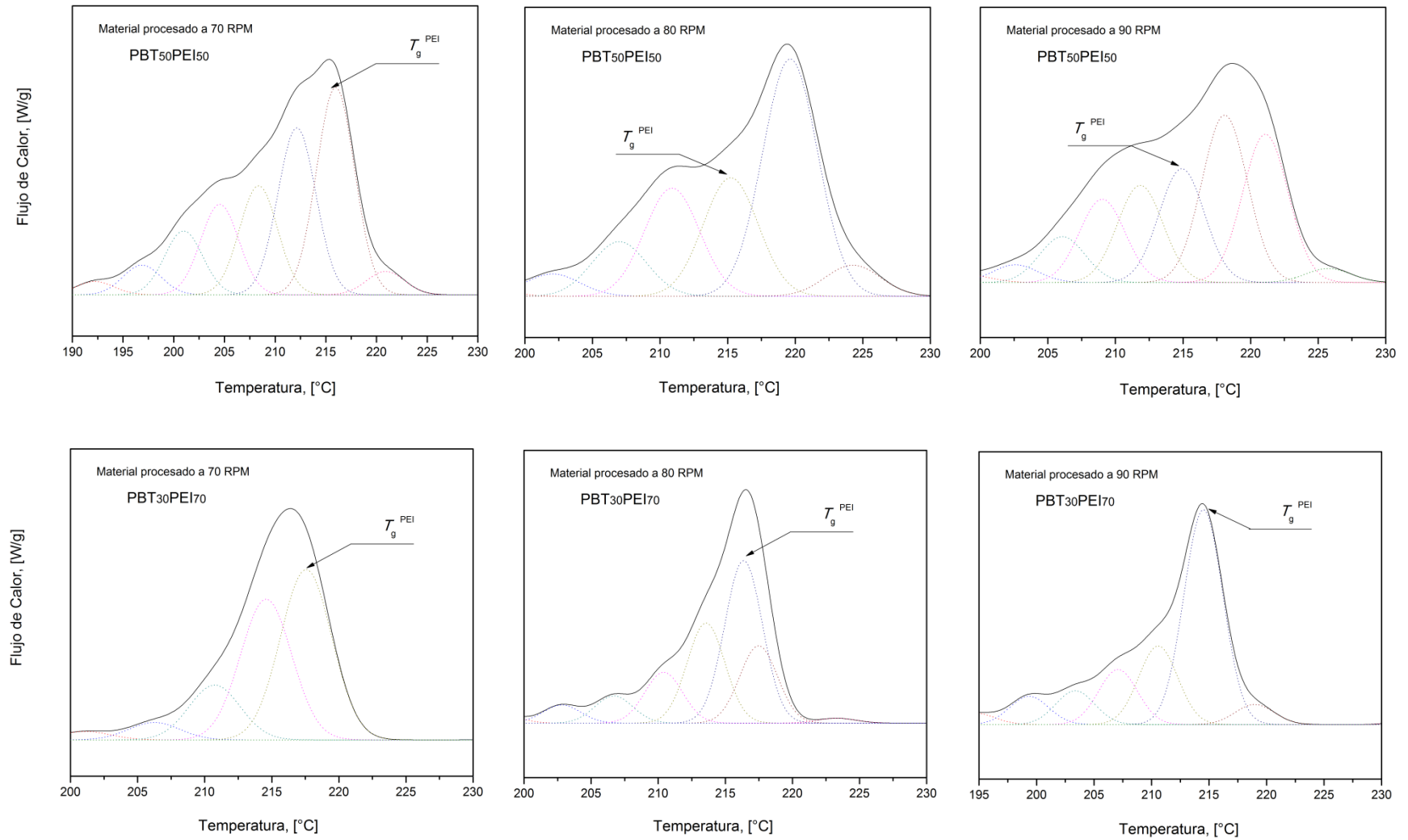


Figura 34. Deconvolución de las curvas de flujo reversible de calor obtenidas por MDSC con la región de transición vítrea de la(s) fase imida(s) en las mezclas PBT₅₀PEI₅₀ y PBT₃₀PEI₇₀.

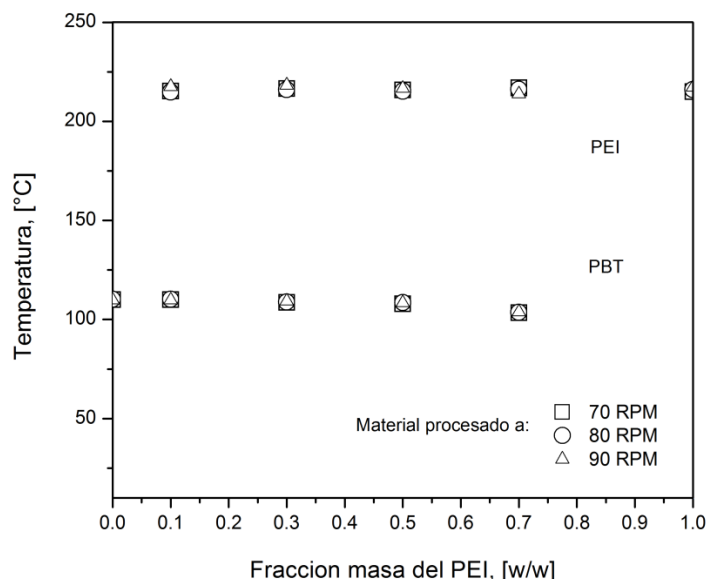


Figura 35. Variación de la transición vítrea de las fases tereftálicas e imida con el contenido de PEI en las mezclas PBT/PEI. Muestras procesadas a $T_p = 290^\circ\text{C}$; $t = 13$ min; $\Omega = 70, 80$ y 90 RPM.

3.5 Estabilidad térmica de las mezclas de PBT/PEI

3.5.1 Termodegradación

En la Figura 36, se presentan las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura de los materiales procesados; y su correspondiente derivada (DTG) se muestra en la Figura 37, donde se evidencian los cambios en el mecanismo y, por ende, en la cinética de degradación. En las curvas TG se observó, al igual que en el PBT –procesado y sin procesar–, un ligero cambio en la línea base a temperaturas cercanas a 235°C que no se logra evidenciar en las curvas DTG y que no implica ser parte de la degradación del material. Conforme aumenta la temperatura a 300°C , aproximadamente, se genera el inicio de la disminución del peso asociado a la ruptura de las cadenas poliméricas.

Al aumentar el contenido de PEI en las mezclas PBT/PEI, el inicio de la descomposición se desplazó a temperaturas mayores (i.e. para el material con 70% de PEI, la T_i , aumentó un 6.5% apróx con respecto a la del PBT) indicando que se incrementó la estabilidad térmica del PBT en todas las condiciones de procesamiento estudiadas.

En las curvas DTG de las mezclas se observan dos eventos de descomposición que corresponden al PBT y al PEI. Los eventos se dan a temperaturas máximas de $378 \pm 5^\circ\text{C}$, para el primero, y $500 \pm 7^\circ\text{C}$, para el segundo (Ver Figura 38). En el primer evento se observa que los picos, característicos del PBT, no están corridos de su ubicación original corroborando, junto con la correspondencia que existe entre los picos de la mezcla y de los componentes puros, la naturaleza inmiscible de las mezclas binarias.

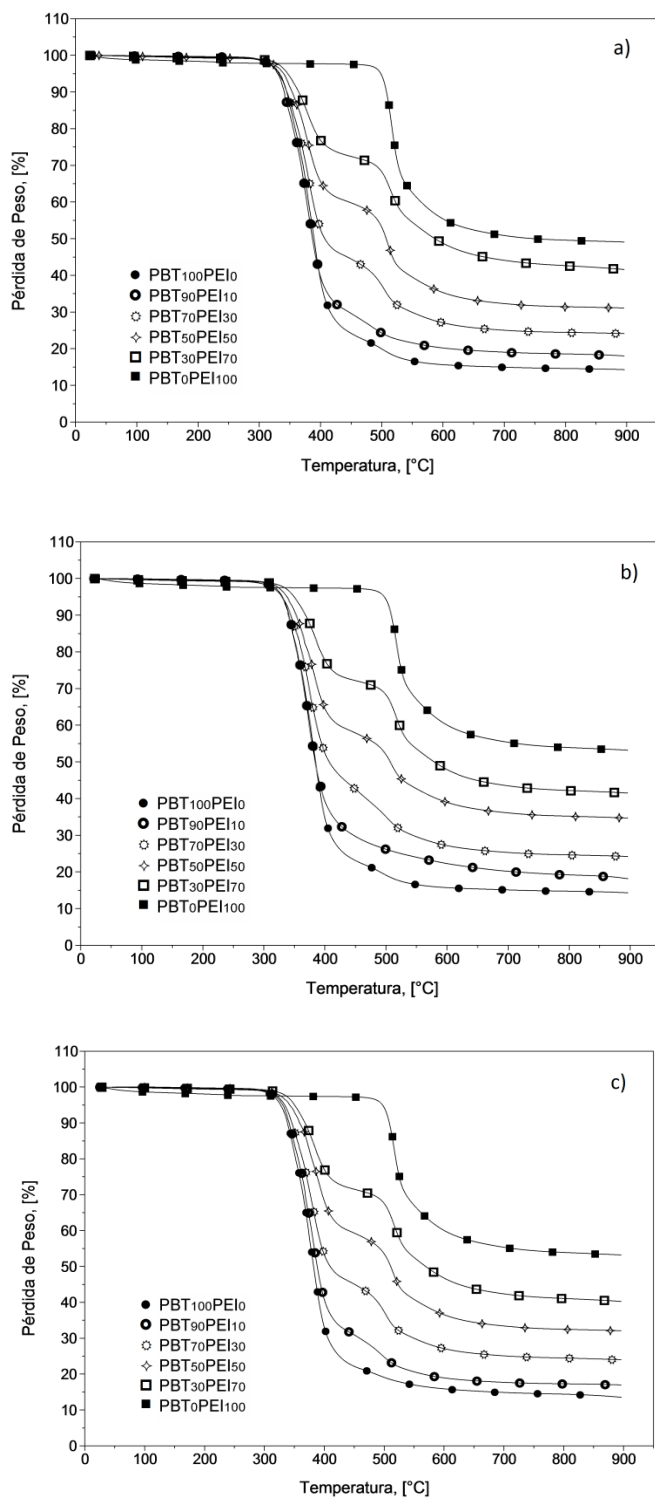


Figura 36. Curvas termogravimétricas del PBT y del PEI en las mezclas PBT/PEI. Velocidad de calentamiento 10°C/min. Mezclas procesadas a una T = 290°C, un t = 13 min y una Ω : a) 70RPM; b) 80RPM y c) 90RPM.

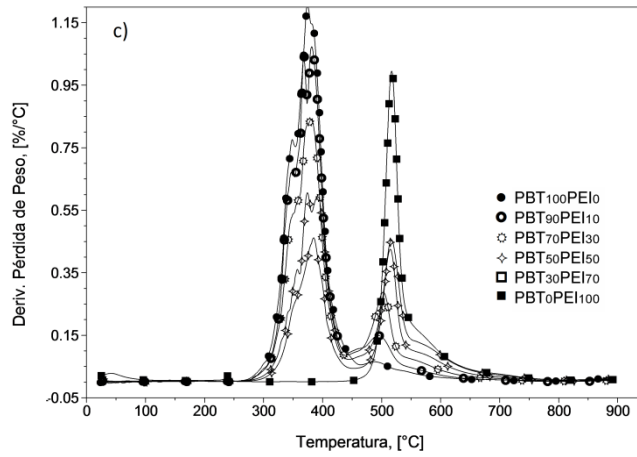
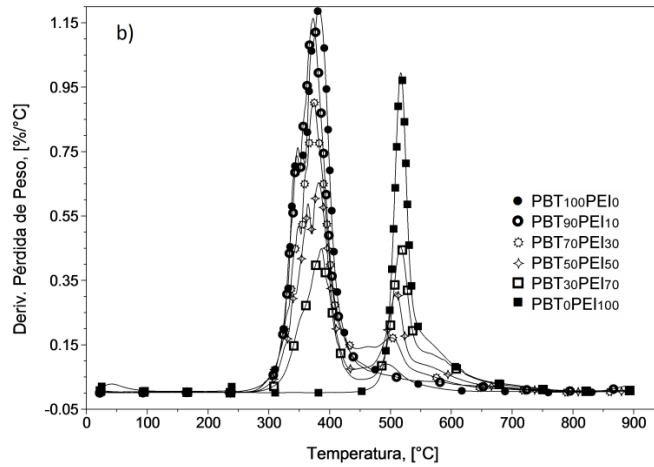
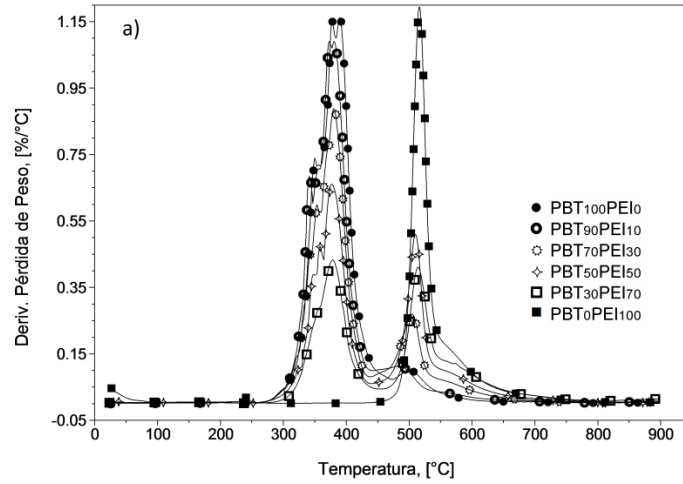


Figura 37. Derivadas de las curvas termogravimétricas del PBT y del PEI en las mezclas PBT/PEI. Velocidad de calentamiento 10°C/min. Mezclas procesadas a una $T_p = 290^\circ\text{C}$, un $t = 13$ min y una Ω : a) 70RPM; b) 80RPM y c) 90RPM.

Sin embargo, el segundo evento de degradación presenta una ligera variación en la ubicación del pico ($<5^{\circ}\text{C}$) indicando las posibles interacciones entre las moléculas del PEI con las del PBT. Esto se debe probablemente a que el segundo evento del PBT se ubica a temperaturas cercanas al primer evento del PEI; y cuando se tienen mezclas con contenidos bajos de PBT se incrementa el tamaño del pico del segundo evento de descomposición de las mezclas, permitiendo, que este pico, se corra buscando la ubicación del pico de temperatura del PEI.

De las curvas TG y DTG, se obtuvo los valores de la temperatura máxima de degradación, $T_{dm\acute{a}x}$, de la pérdida de peso asociada a la $T_{dm\acute{a}x}$ –para cada evento de degradación– y el porcentaje residual de cada muestra en estudio. En la Figura 38 se presentan los comportamientos de la $T_{dm\acute{a}x}$ y de la pérdida de masa en función de la composición de PEI, de las mezclas procesadas a diferentes velocidades de rotación. En cada evento de degradación, la $T_{dm\acute{a}x}$ y el porcentaje de pérdida de peso no se ven afectadas por la velocidad, pero si por el contenido de PEI. Este efecto se aprecia desde que el material pierde el 10% de su masa inicial –ver Figura 39–, donde la temperatura de degradación, $T_{10\%deg}$, se desplaza a temperaturas más altas al adicionarle PEI al PBT.

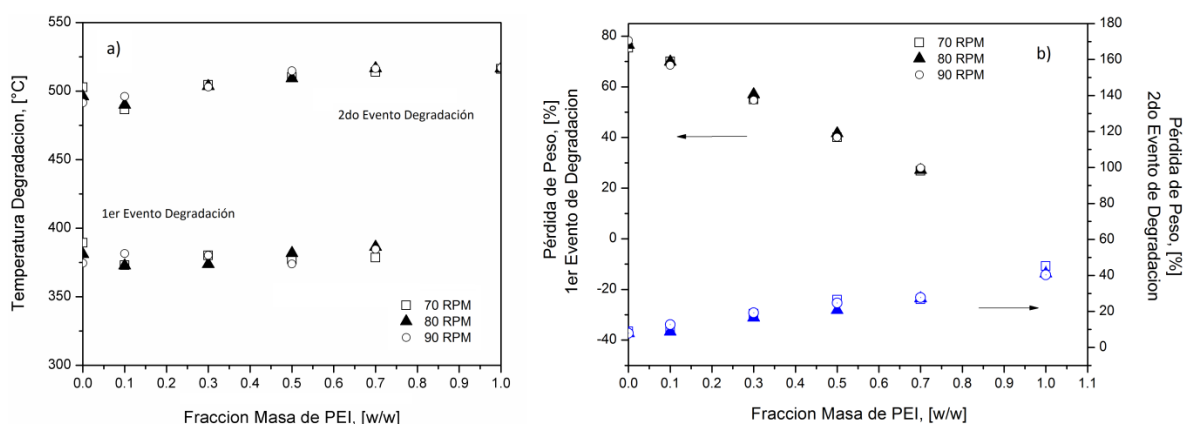


Figura 38. a) Temperatura máxima y b) Pérdida de peso en los eventos de degradación presentes en las mezclas PBT/PEI procesadas a $T_p = 290^{\circ}\text{C}$, $t = 13$ min y $\Omega = 70, 80$ y 90 RPM. TGA - Velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Este comportamiento reduce la formación, a temperaturas bajas, de componentes volátiles que aceleran el proceso de degradación del material logrando que sea cada vez más estable térmicamente debido a que requiere una mayor cantidad de energía para formar compuestos a temperaturas altas.

Es decir, al observar el desplazamiento de la temperatura de degradación a temperaturas altas cuando existe un incremento de PEI, confirma el aumento de la estabilidad térmica del PBT. Debido posiblemente a los procesos inter y/o intramoleculares que ocurren simultáneamente durante la degradación de las mezclas. Esto conlleva a pensar, la posibilidad que no exista miscibilidad pero si existe interacción entre el PEI y el PBT.

Posiblemente, el PEI protege al PBT de la descomposición térmica, igual como sucede con la mezcla entre el copolímero estireno-acrilonitrilo y el PMMA, que reducen en gran medida la ruptura de las cadenas de PMMA cuando entre ellos forman mezclas de naturaleza miscible, o lo que sucede en algunas mezclas policarbonato-poliésteres que se logra la reducción en la decoloración del policarbonato debida a la termodegradación cuando aumenta la composición de los poliésteres en la mezcla [75].

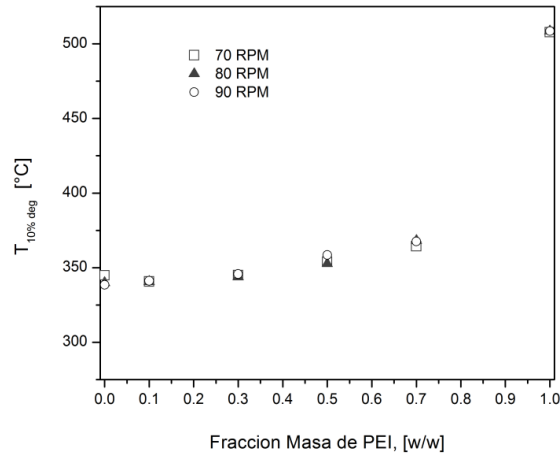


Figura 39. Temperatura de descomposición del PBT, PEI y de las mezclas PBT/PEI en función de la fracción masa de PEI cuando se degradan un 10% de la masa inicial. Velocidad de calentamiento 10°C/min

En la Figura 40 se puede observar que el porcentaje residual de material carbonoso y/o inorgánico, incrementa con el aumento de la composición de PEI en las mezclas procesadas a las diferentes velocidades de procesamiento. En mezclas con 30% de PEI se presenta un 24% de residuo, y con 70% de PEI se tiene un 41% de residuo manteniéndose constante a 700°C. De acuerdo con la literatura, valores altos de porcentaje residual es importante en aplicaciones de aislamiento contra la propagación del fuego [76].

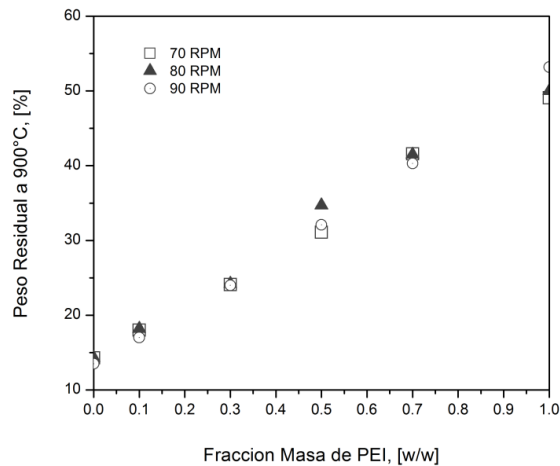


Figura 40. Porcentaje en peso residual a 900°C de las muestras PBT/PEI procesadas a diferentes condiciones de procesamiento. Datos obtenidos a partir de las curvas termogravimétricas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.5.2 Energía de activación para la degradación

Los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico han permitido estudiar la cinética de degradación de las mezclas PBT/PEI obteniéndose, a partir de métodos matemáticos, información sobre la energía de activación, el orden de la reacción y el factor pre-exponencial [71][73]. Las mezclas fueron estudiadas a varias velocidades de calentamiento entre 10 ± 0.1 y $50 \pm 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$. Todas las muestras fueron analizadas en atmósfera inerte calentando desde 25 hasta 900°C con una masa inicial de muestra de 25 ± 0.5 mg.

Las Figuras 41, 42 y 43, muestran las curvas termogravimétricas correspondientes a las pruebas dinámicas llevadas a cabo a las velocidades de calentamiento de estudio. En ellas se puede observar el proceso de degradación de los materiales, en donde se define claramente la temperatura inicial (T_i), final (T_f) y máxima ($T_{dm\acute{a}x}$) de descomposición, las cuales se desplazan hacia la derecha con el aumento de la velocidad de calentamiento. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura [80][81][82]. Este comportamiento es, probablemente, debido a que al aumentar la velocidad de calentamiento: i) el tiempo de reacción se reduce, dado que la temperatura final de análisis se alcanza rápidamente, y ii) posiblemente se induce a un cambio en el mecanismo de reacción [83].

Para la determinación de los parámetros cinéticos, en primer lugar se ha aplicado el método de Kissinger porque es independiente de cualquier mecanismo de degradación y por tanto permite una evaluación rápida de la energía de activación. La representación lineal de $(\ln(\beta/T_{dm}^2))$ frente a $(1000/T_{dm})$, se muestra en la Figura 44, observándose en todos los casos una línea recta; la pendiente de las mezclas presenta variación debida a los cambios en los mecanismos de degradación. Este método proporciona la energía de activación asociada únicamente al máximo de la curva correspondiente al primer evento de degradación. Cabe anotar que en este caso no se escoge un rango de grados de conversión sobre los que focalizar el estudio.

Los valores obtenidos de la energía de activación y el orden de la reacción se presentan en la Tabla 7. Para El PBT y el PEI, se observó que las condiciones de procesado han provocado cambios sobre su comportamiento a la degradación térmica. Es así como, al aumentar la velocidad de procesamiento, la energía de activación de los componentes puros procesados tienen una tendencia distinta, para el PBT disminuyó -149.5 , 117.6 y 112.5 kJ/mol– y para el PEI aumentó -146.8 , 157.2 , 162.7 kJ/mol–. Tendencia que posiblemente se debe a la acción que tiene las RPM sobre la morfología interna del material. De este modo, el PBT puede verse afecto por el efecto de ruptura de cadena, de modo que las cadenas cortas quedan sueltas, libres y atrapadas por el resto de la estructura del polímero, sin ofrecer resistencia ante la degradación térmica que el ensayo termogravimétrico induce; y el PEI, tras la ruptura que sufre el material al ser procesado a velocidades altas, las cadenas pueden reagruparse mediante reacciones de entrecruzado, creándose nuevas macromoléculas que incrementan la red resistente del polímero, de modo que ofrecen una resistencia “cooperativa” mayor ante el ataque térmico, necesitando mayor energía para activar su degradación térmica.

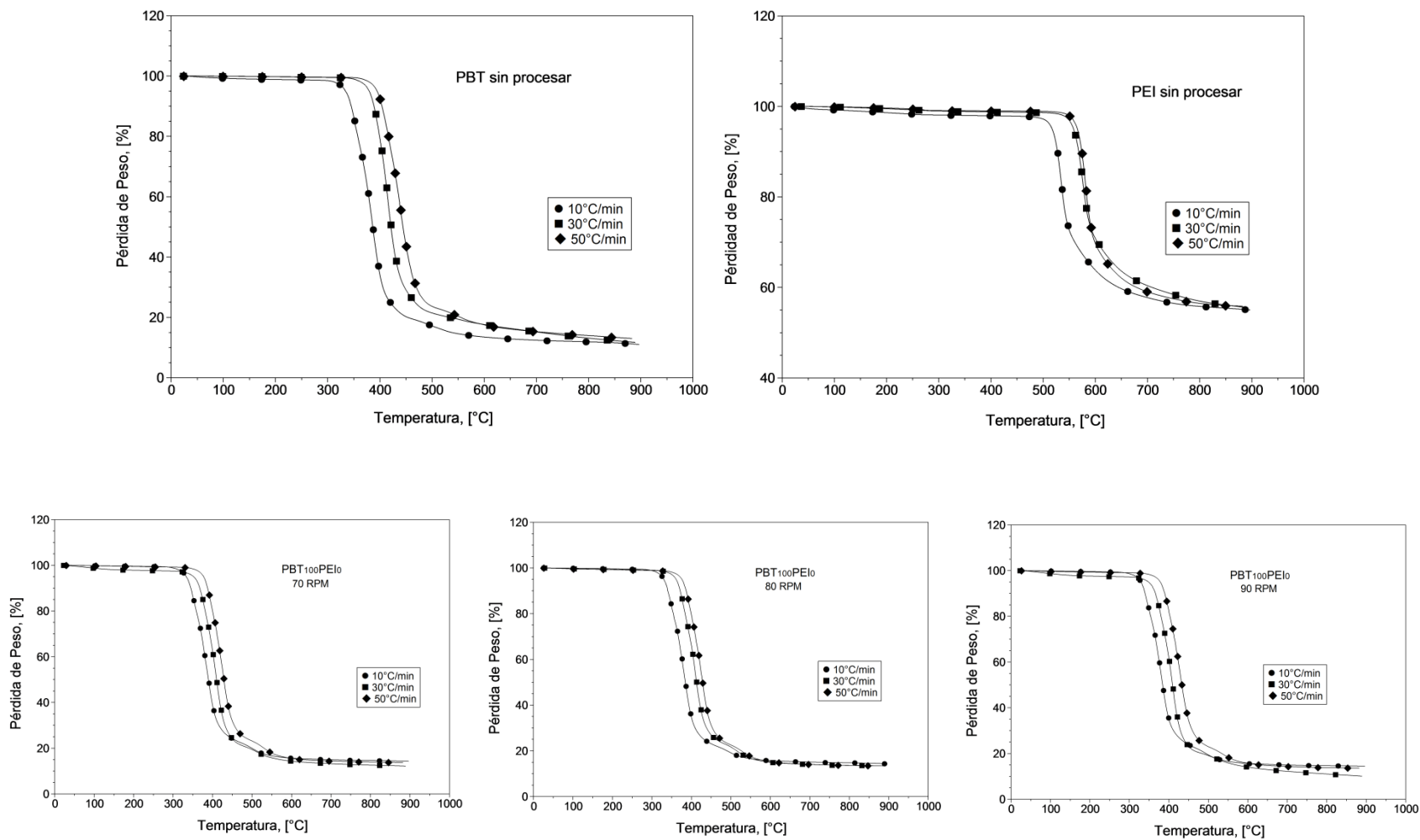


Figura 41. Curvas termogravimétricas del PBT, del PEI y de la PBT₁₀₀PEI₀ procesados a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM. El análisis termogravimétrico se realizó a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min.

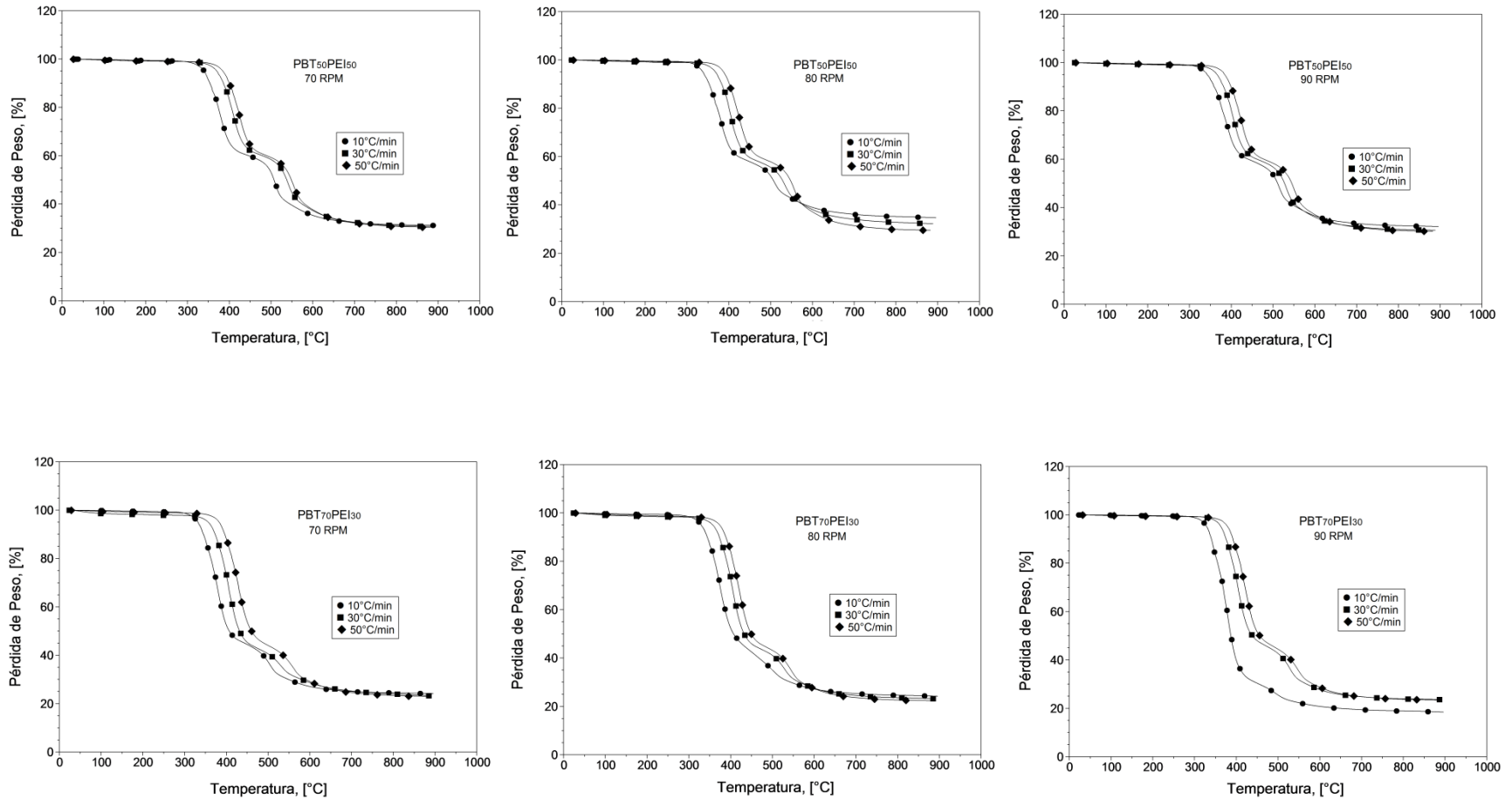


Figura 42. Curvas termogravimétricas de las mezclas PBT₇₀PEI₃₀ y PBT₅₀PEI₅₀ procesados a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM. El análisis termogravimétrico se realizó a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min.

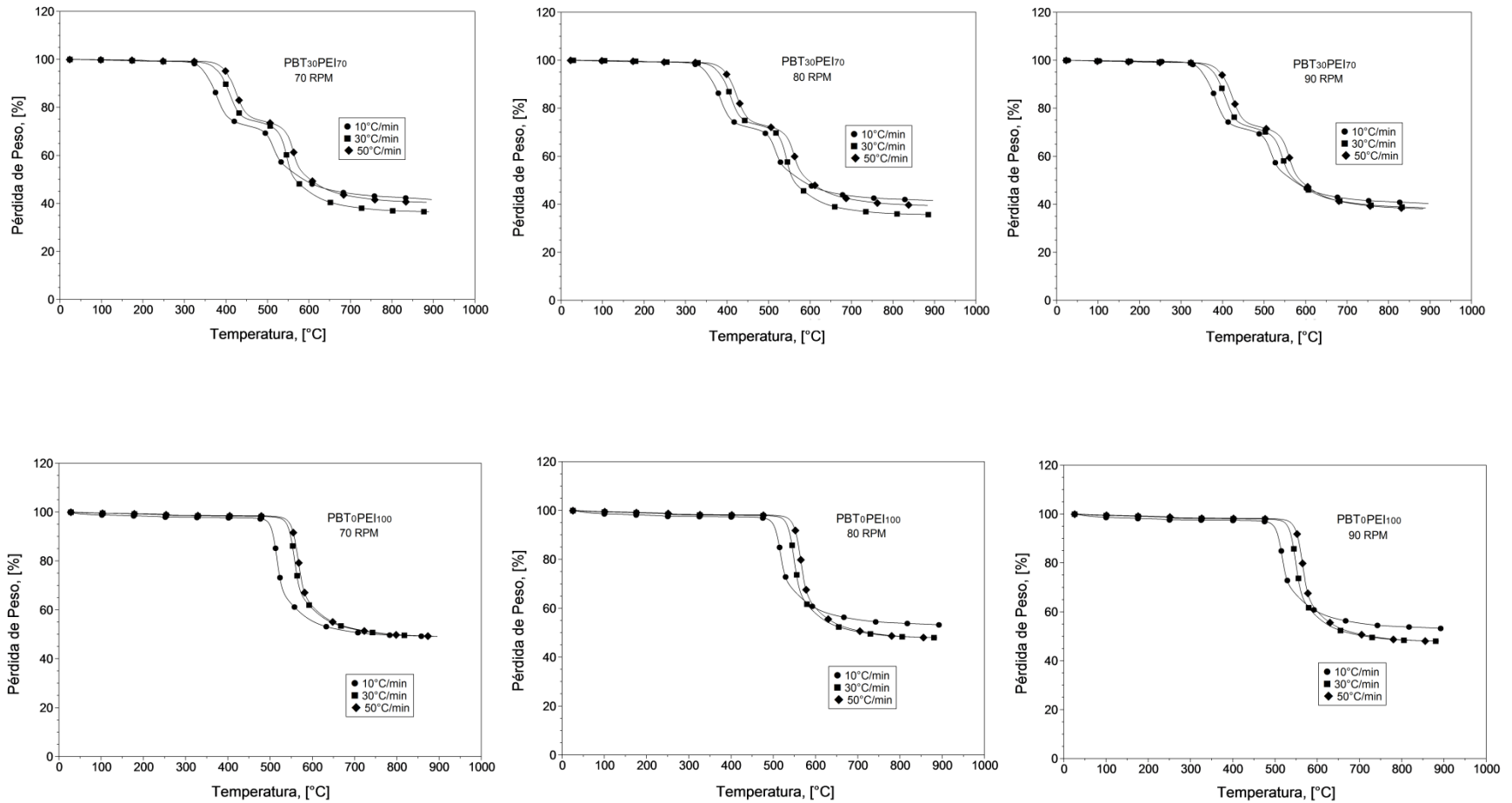


Figura 43. Curvas termogravimétricas de la mezclas PBT₃₀PEI₇₀ y del PEI procesados a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM. El análisis termogravimétrico se realizó a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min.

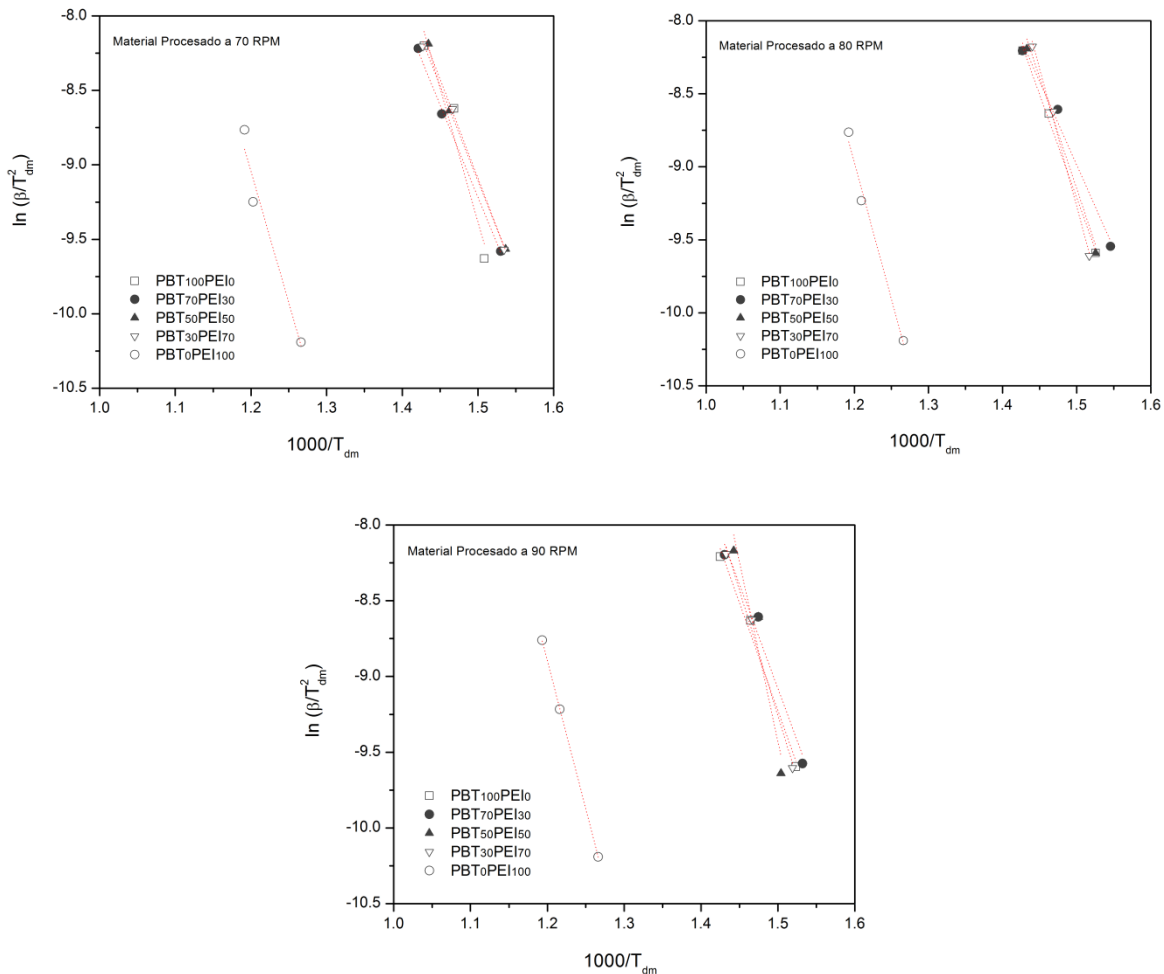


Figura 44. Relación de $\ln\left(\frac{\beta}{T_{dm}^2}\right)$ con $\frac{1000}{T_{dm}}$ de acuerdo al método de Kissinger.

Así mismo, se muestra en la Tabla 7, que la energía de activación disminuyen con el aumento del contenido de PEI en las mezclas procesadas a 70 RPM; contrario a lo que sucede con las mezclas procesadas a 80 y 90 RPM, que aumenta con la composición del PEI adicionada al PBT.

Referente al orden de reacción se observa, que no es afectada por la velocidad de procesamiento, pero sí por el contenido de PEI. A altos contenidos de PEI, n disminuye para todos los materiales estudiados. Se estiman valores de n de 0.79, 0.45, 0.24 para las mezclas de composición creciente de PEI, es decir, con 70%, 50% y 30% de PBT; y para los componentes puros de 0.97 y 0.33, para el PBT y PEI respectivamente. La descomposición térmica con orden de reacción cercana a cero (0), como el caso del PEI y las mezclas con 50 y 70% de PBT, indica que la pérdida de peso está dada a la ruptura monomérica en el extremo de la cadena del polímero y/o a la ruptura de una pequeña molécula en las cadenas laterales. Para el caso del PBT, y las mezclas con contenidos

bajos de PEI, con orden de reacción cercana a uno (1), puede reflejar una transferencia intramolecular, así como, rompimiento al azar de la cadena principal del material [84].

Tabla 7. Parámetros cinéticos determinados a partir del método Kissinger para PBT, PEI procesados y las mezclas PBT/PEI

| Código Material Procesado ($T_p=290^\circ\text{C}$ y $t=13\text{min}$) | Método Kissinger | | | | | |
|---|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|
| | E_a [kJ/mol] | n | E_a [kJ/mol] | n | E_a [kJ/mol] | n |
| | 70 RPM ^b | | 80 RPM ^b | | 90 RPM ^b | |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 149.5 | 0.92 | 117.6 | 0.97 | 112.5 | 0.97 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 150.4 | 0.79 | 102.6 | 0.77 | 114.4 | 0.79 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 109.6 | 0.45 | 126.6 | 0.49 | 127.2 | 0.48 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 106.5 | 0.24 | 157.0 | 0.24 | 137.6 | 0.27 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 146.8 | 0.35 | 157.2 | 0.29 | 162.7 | 0.33 |

^a Velocidad de procesamiento de las mezclas PBT/PEI

El segundo método utilizado en este análisis cinético es el de Flynn-Wall, que se ha aplicado para el pico asociado al primer evento de degradación de los materiales. Los resultados se encuentran registrados en la Tabla 8. Se observa que al aumentar la velocidad de procesamiento, la energía para el PBT disminuye –157, 121 y 122 kJ/mol– y para el PEI aumenta –170, 190 y 218 kJ/mol–. Para las mezclas, la energía varía de acuerdo al contenido de PEI. Los valores de la energía de activación determinada mediante este método difieren de los obtenidos por el método Kissinger, aun cuando tiene existe un comportamiento similar entre los dos modelos, demostrando que la etapa de degradación considerada puede representarse mediante un único modelo cinético.

Tabla 8. Parámetros cinéticos determinados a partir método Flynn-Wall para PBT, PEI procesados y las mezclas PBT/PEI

| Código Material Procesado ($T_p=290^\circ\text{C}$ y $t=13\text{min}$) | Método Flynn-Wall | | | | | |
|---|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
| | E_a [kJ/mol] | n | E_a [kJ/mol] | n | E_a [kJ/mol] | n |
| | 70 RPM | | 80 RPM | | 90 RPM | |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 157.0 | 0.07 | 122.0 | 0.05 | 121.0 | 0.05 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 111.0 | 0.04 | 107.2 | 0.04 | 117.5 | 0.05 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 127.3 | 0.10 | 129.5 | 0.10 | 208.9 | 0.10 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 110.7 | 0.04 | 300.3 | 0.10 | 140.1 | 0.05 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 170.0 | 0.03 | 190.0 | 0.02 | 218.0 | 0.02 |

Referente al orden de la reacción los valores obtenidos por el método Flynn-Wall se muestran en la Tabla 8. La descomposición térmica, tanto para las mezclas como para los componentes puros se estimó con un valor cercano a cero (0) difiriendo de lo obtenido por el modelo Kissinger para el PBT.

El tercer método utilizado, el método dinámico, se ha aplicado al comportamiento continuo de la descomposición térmica del polímero asociado a los eventos de degradación. En la

Figura 45 se puede observar presenta la representación de $(1/T_{dm})$ en función del $\ln(\beta)$ para la determinación del factor A_0 . Los resultados, para todos los materiales muestran un ajuste a la condición lineal con coeficientes de correlación cercanas a 0.9967.

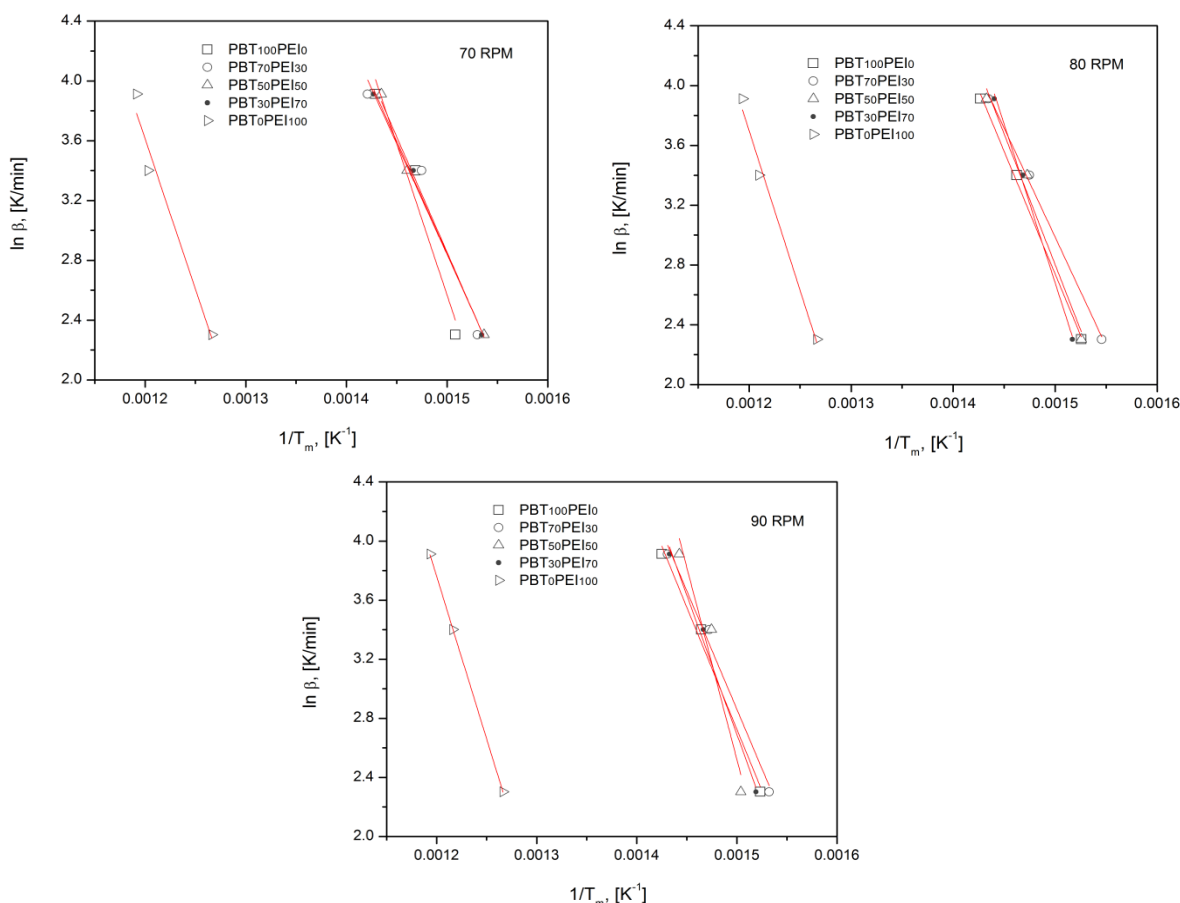


Figura 45. Relación de $1/T_{dm}$ en función $\ln \beta$ para la determinación del factor, A_0

Al establecer el factor A_0 , los valores de la energía de activación y el orden de reacción para todos los materiales analizados fueron calculados aplicando las ecuaciones (20) y (21). En las Figuras 46, 47 y 48, se presentan el comportamiento de la energía de activación, para el PBT, PEI y las mezclas PBT/PEI en función de la fracción de pérdida de peso; lo cual se ve poco afectado con las velocidades de calentamiento.

Para el PBT, la energía de activación varía de acuerdo al grado de conversión del material. Hasta conversiones de 70% muestra estabilidad –con valores de 120-130, 90-105 y 90-105 kJ/mol para velocidades de procesamiento de 70, 80 y 90 RPM, respectivamente– asociado al pico del primer evento de degradación; luego, hasta 85%, una marcada variación de la E_a se hace visible en forma de escalón indicando el comportamiento del segundo evento.

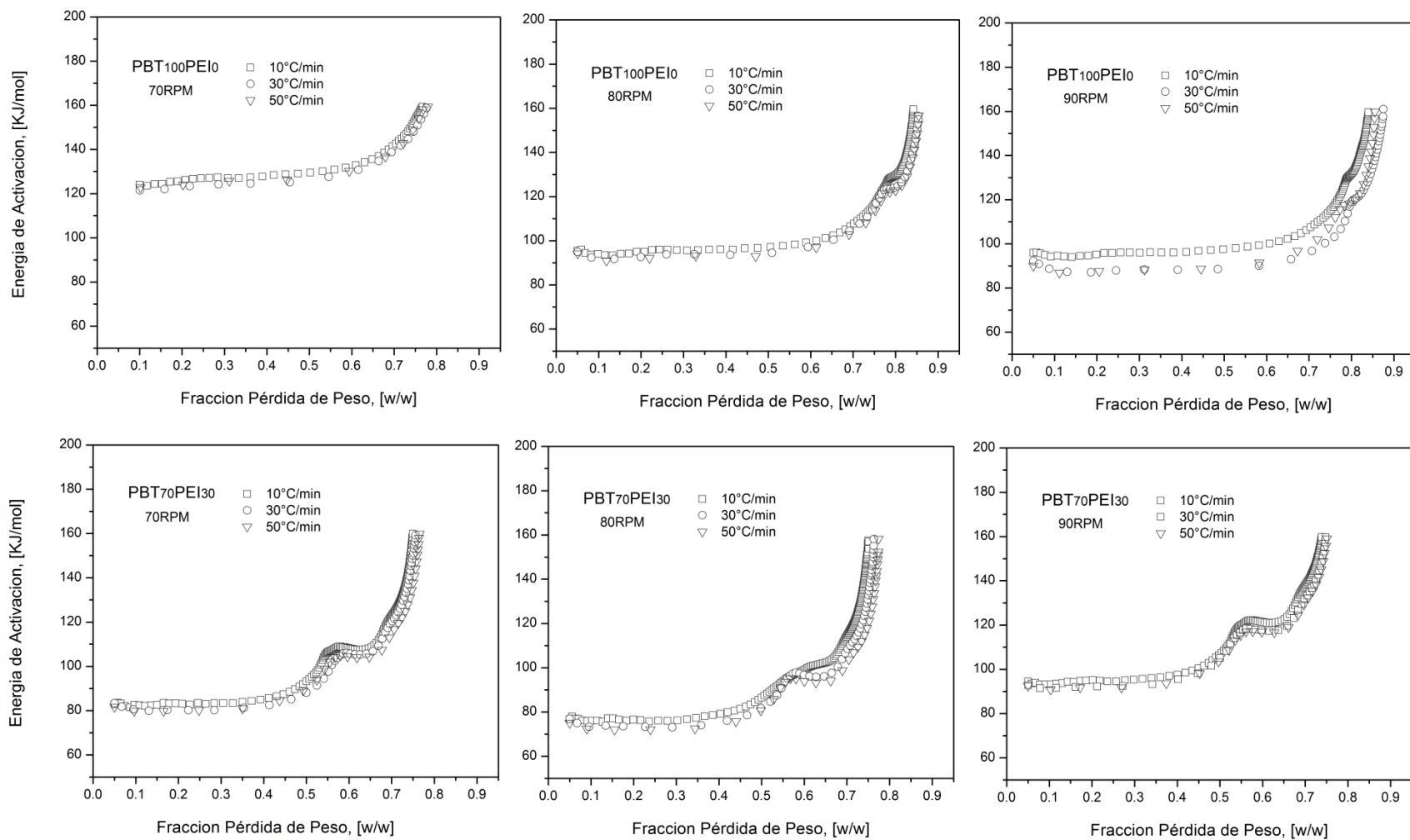


Figura 46. Energía de activación en función de la fracción de pérdida de peso para el PBT y la mezcla PBT₇₀PEI₃₀ procesados a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM. El análisis termogravimétrico se realizó a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min.

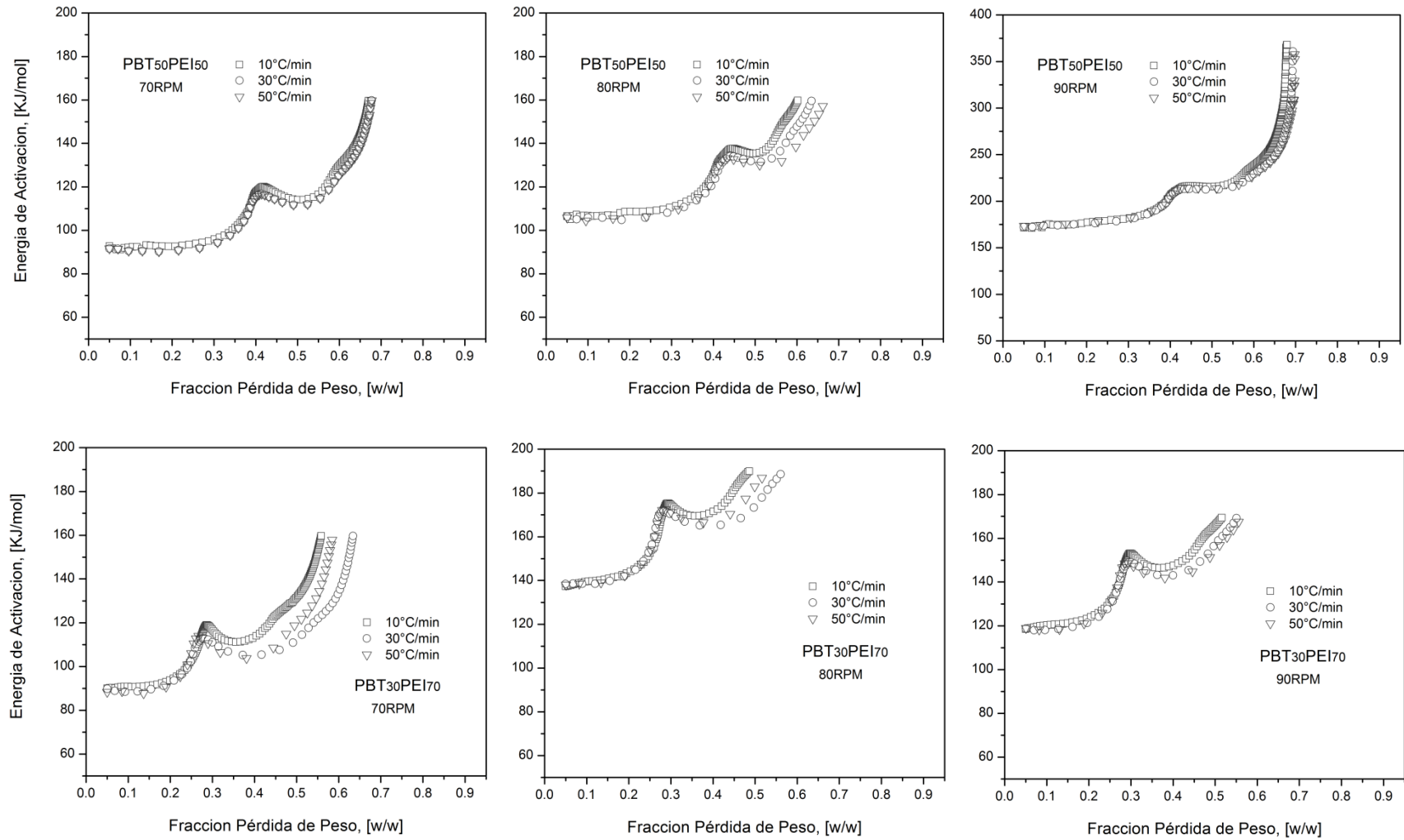


Figura 47. Energía de activación en función de la fracción de pérdida de peso para las mezclas PBT₅₀PEI₅₀ y PBT₃₀PEI₇₀ procesados a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM. El análisis termogravimétrico se realizó a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min.

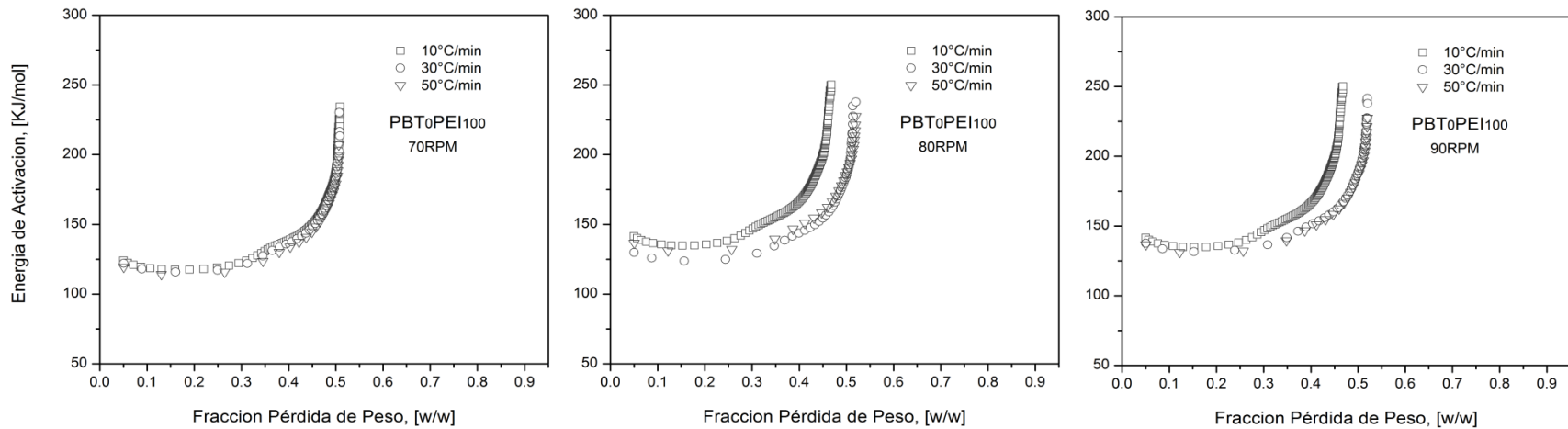


Figura 48. Energía de activación en función de la fracción de pérdida de peso para el PEI procesado a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM. El análisis termogravimétrico se realizó a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min.

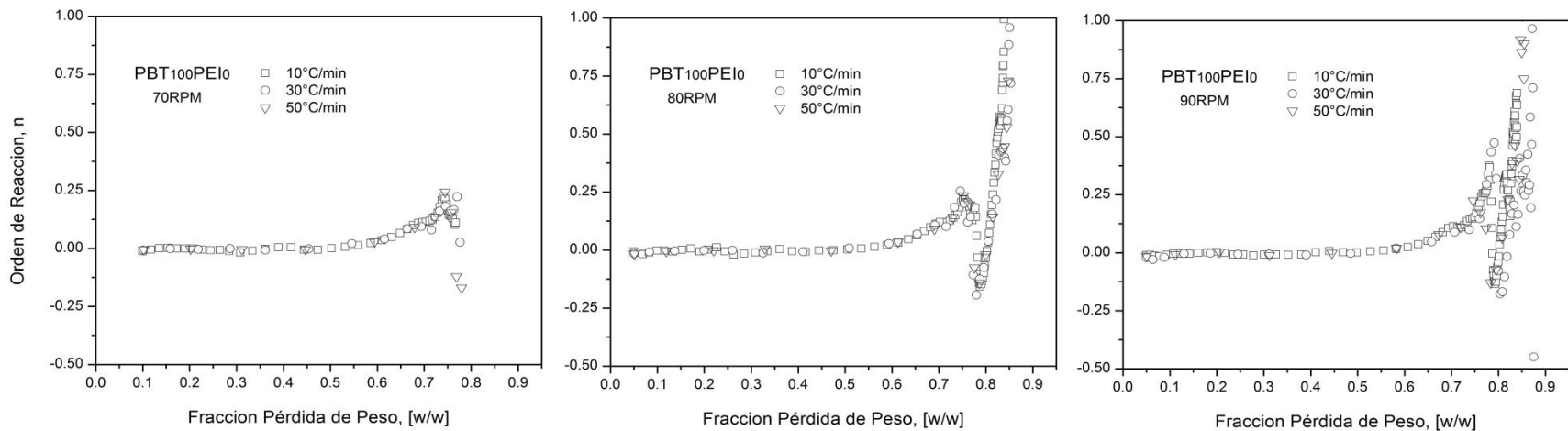


Figura 49. Orden de reacción en función de la fracción de pérdida de peso para el PBT procesado a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM.

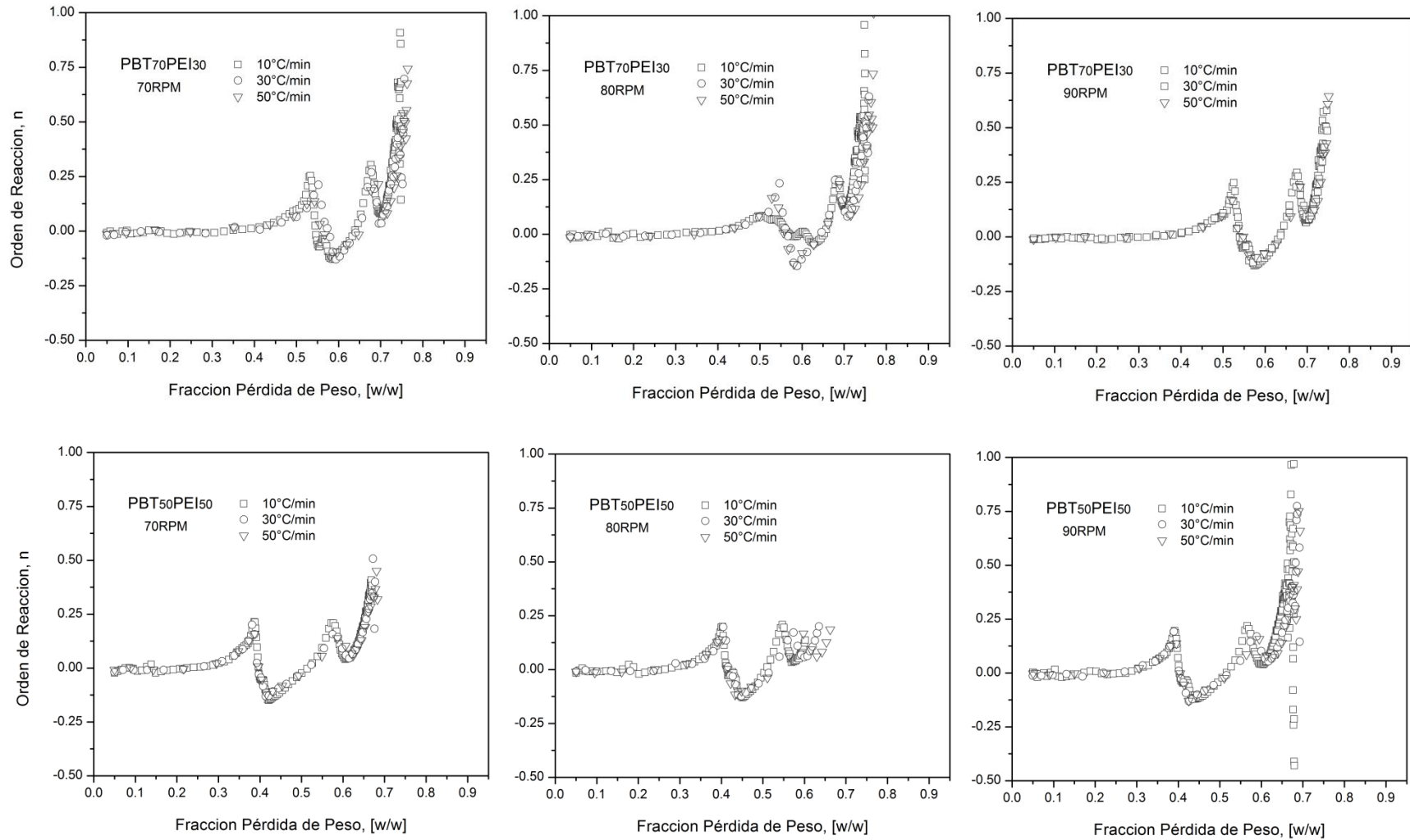


Figura 50. Orden de reacción en función de la fracción de pérdida de peso para las mezclas PBT₇₀PEI₃₀ y PBT₅₀PEI₅₀ procesado a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM.

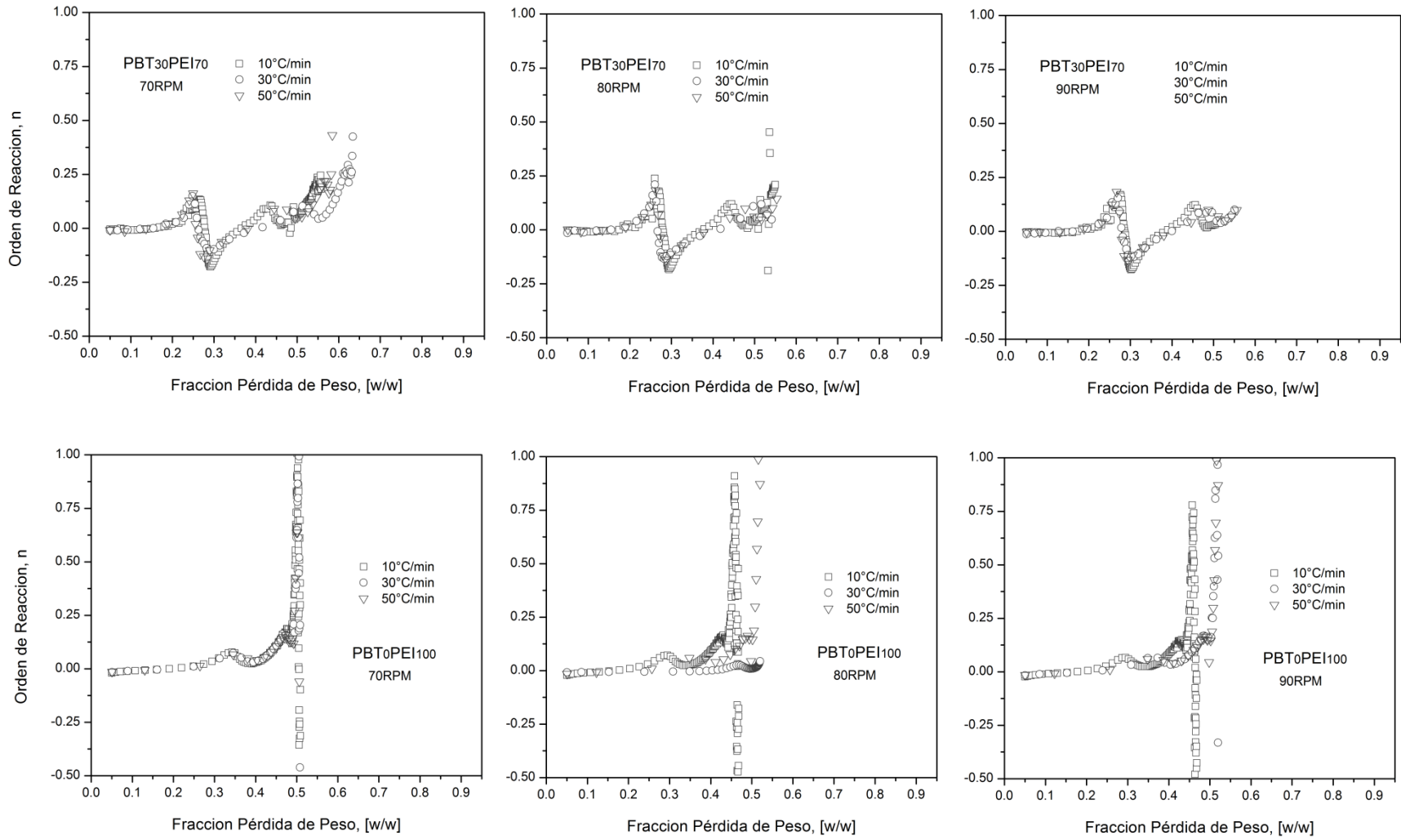


Figura 51. Orden de reacción en función de la fracción de pérdida de peso para la mezcla PBT₃₀PEI₇₀ y el PEI procesado a 290°C, 5 min y 70RPM, 80RPM, y 90RPM.

Para el PEI, la E_a muestra estabilidad, hasta pérdidas de peso de 0.3 w/w –con valores de 120-125, 125-140 y 135-140 kJ/mol para velocidades de 70, 80 y 90 RPM respectivamente–, se observa una estabilidad en la energía de activación, lo cual, es asociado al primer evento de descomposición del material. La siguiente sección, donde la energía tiene grandes variaciones, se considera que es la pequeña porción del segundo evento. En cuanto a las mezclas, los valores de la energía varían considerablemente con la velocidad de procesamiento. Para PBT₇₀PEI₃₀: 80-90, 75-85 y 90-100 kJ/mol; para PBT₅₀PEI₅₀: 90-100, 105-115 y 160-170 kJ/mol; PBT₃₀PEI₇₀: 90-95, 140-145 y 120-135 kJ/mol, valores relacionados a 70, 80 y 90 RPM respectivamente.

El mismo comportamiento se puede observar, en las Figuras 49, 50 y 51, respecto al orden de reacción para las muestras estudiadas. Para el PBT, hasta pérdidas de peso de 0.7 w/w es evidente una estabilidad de n –con valores cercanos a cero (0)–. Para el PEI, hasta conversiones de 25-30%, la degradación térmica es de orden cero (0). Para las mezclas, el orden de reacción es estable –valores cercanos a cero– de acuerdo al contenido de PEI. Para PBT₇₀PEI₃₀: 50%, 45% y 45% de conversión; para PBT₅₀PEI₅₀: 30%, 30% y 30% de conversión; PBT₃₀PEI₇₀: 20%, 20% y 20% de conversión, valores relacionados a 70, 80 y 90 RPM respectivamente.

El promedio de la energía de activación y el orden de la reacción, en el rango de conversión estable, fueron calculados por las ecuaciones (22) y (23). Los resultados de los parámetros cinéticos promedio obtenidos fueron registrados en la Tabla 9 para todas las muestras estudiadas. Se observa que siguen la misma tendencia que los datos obtenidos por los modelos de Kissinger y Flynn-Wall –la E_a se ve afectada por la velocidad de procesamiento, para el PBT disminuye y para el PEI aumenta, mientras que en n no proporciona variación significativa–.

Tabla 9. Parámetros cinéticos promedio determinados a partir del método dinámico para PBT, PEI procesados y las mezclas PBT/PEI

| Código Material Procesado ($T_p=290^\circ\text{C}$ y $t=13\text{min}$) | Ω [RPM] | Método Dinámico | | | | | |
|---|-------------------|---|-------|-------|--|------|------|
| | | E_a [kJ/mol] | | | n | | |
| | | β [$^\circ\text{C}/\text{min}$] ^a | | | β [$^\circ\text{C}/\text{min}$] | | |
| | | 10 | 30 | 50 | 10 | 30 | 50 |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 70 | 258.4 | 253.1 | 255.6 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 80 | 194.6 | 190.2 | 189.0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 90 | 195.2 | 178.7 | 181.1 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 70 | 110.4 | 106.5 | 107.3 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| | 80 | 120.2 | 102.7 | 100.6 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| | 90 | 126.3 | 123.1 | 122.7 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 70 | 131.5 | 128.8 | 127.0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 80 | 235.0 | 225.8 | 220.0 | 0.07 | 0.08 | 0.06 |
| | 90 | 245.5 | 242.9 | 245.2 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 70 | 135.0 | 132.4 | 133.6 | 0.04 | 0.02 | 0.05 |
| | 80 | 201.5 | 220.6 | 194.5 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| | 90 | 184.9 | 182.5 | 183.2 | 0.05 | 0.04 | 0.04 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 70 | 110.2 | 108.3 | 105.5 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | 80 | 123.2 | 126.1 | 125.2 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | 90 | 125.3 | 128.2 | 123.3 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |

^a Velocidad de calentamiento del análisis termogravimétrico

Sin embargo, los valores obtenidos de la E_a , para el PBT, por el método Dinámico son un poco más altos que los determinados por los otros modelos, sugiriendo que para el rango de conversión estudiado, el PBT procesado, requiere mayor energía para activar la descomposición térmica. Debido posiblemente por la naturaleza de los productos de la reacción a fracciones de pérdida mayores a 0.7 w/w –asociadas al pico del segundo evento–, los cuales son en la mayoría cargas inorgánicas que tiene el material. Cabe resaltar que a temperaturas cercanas a 600°C, los materiales, probablemente, se encuentren parcialmente calcinados.

3.5.3 Prueba de resistencia al fuego

Para realizar el ensayo a cada muestra, previamente se fabricaron películas de material de 0.6 ± 0.05 mm de espesor por prensado a condiciones de temperatura, presión y tiempo específicas. Cada película de material fue sujeta a una arandela de acero inoxidable de 5.0 cm de diámetro externo y 1.4 cm de diámetro interno y expuesta a la llama, a unos 10 cm de la punta de un soplete de butano (Ver Figura 53).

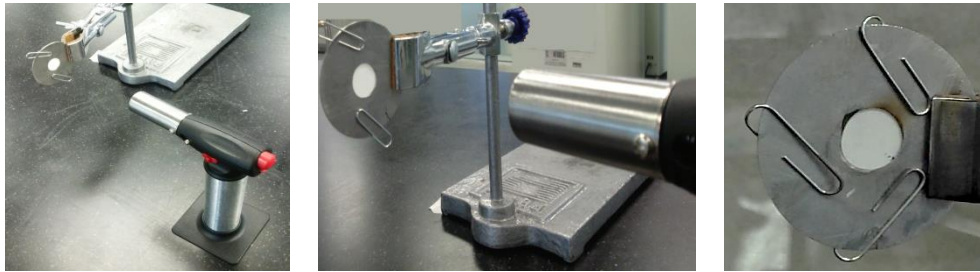


Figura 53. Disposición del ensayo de resistencia al fuego realizado a las mezclas PBT/PEI a las diferentes condiciones de procesamiento.

Todas las muestras fueron expuestas directamente al fuego y el tiempo para quemar el material fue tomado y organizados en la Tabla 17. La llama fue dejada hasta que el material visible en el área objetivo de 1.4 cm se haya quemado, o que la porción desapareciera a la vista; es decir hasta que el material visible por el centro de la arandela colapsara.

Inicialmente, se realizó la prueba a los materiales sin procesar. El tiempo promedio para que la llama encendiera el PBT fue de 2.0 ± 0.5 segundo en tres ensayos y el tiempo medio de la reducción completa del material en el área objetivo fue de 14.0 ± 0.5 segundo. Para el PEI, el tiempo para que la llama encendiera fue de 20.0 ± 0.5 segundo; el material luego de 11 minutos sufre reducción en el área objetivo.

Posteriormente, se sometió a la llama las muestras procesadas en el reómetro de torque a las diferentes condiciones en que se fabricaron, de modo que se pudiera comparar con los materiales no procesados. En todas las pruebas de llama, se contó con que el soplete de butano estuviese completamente llenó del combustible.

Después de la exposición a la llama, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente y evaluadas mediante inspección. Las fotografías de las muestras después de la exposición a la llama se muestran en la Figura 54. Para el PBT y mezclas con mayor

contenido de PBT, se observa reducción completa del material entre 15 y 25 segundos, aproximadamente; así mismo, durante la prueba se pudo observar la no propagación de la llama para las muestras mencionadas evidenciándose que el material se encuentra protegido de la degradación térmica de dicha exposición prolongada a la llama directa debida a los posibles aditivos para suprimir, disminuir, retardar la propagación de las llamas y/o para aumentar la temperatura de ignición, que se encuentran presentes en ellas.

Tabla 17. Tiempo de exposición del PBT, PEI y de las mezclas a la llama

| Código Material Procesado (T=290°C y t =13min) | Ω [RPM] | t_e^a [s] | t_R^b [s] |
|--|-------------------|----------------|----------------|
| PBT sin procesar | -- | 2.0 | 14.0 |
| PBT ₁₀₀ PEI ₀ | 70 | 2.5 | 12.0 |
| | 80 | 2.5 | 12.5 |
| | 90 | 2.5 | 14.0 |
| PBT ₇₀ PEI ₃₀ | 70 | 8.0 | 25.0 |
| | 80 | 8.5 | 24.0 |
| | 90 | 8.0 | 24.0 |
| PBT ₅₀ PEI ₅₀ | 70 | 11.0 | 480.0 |
| | 80 | 12.5 | 470.0 |
| | 90 | 12.5 | 478.0 |
| PBT ₃₀ PEI ₇₀ | 70 | 15.0 | 535.0 |
| | 80 | 14.0 | 540.0 |
| | 90 | 15.0 | 540.0 |
| PBT ₀ PEI ₁₀₀ | 70 | 20.0 | 670.0 |
| | 80 | 18.0 | 655.0 |
| | 90 | 19.0 | 670.0 |
| PEI sin procesar | -- | 20.0 | 720.0 |

^a Tiempo promedio en que la llama enciende el material (± 0.5 aprox.)

^b Tiempo promedio en que se consume el material visible en el área objetivo (± 0.5 aprox.)

Para el PEI y las mezclas con mayor contenido de PEI se observó la prolongada decoloración de los materiales, y que el tiempo requerido para la reducción del material visible en el centro de la arandela fue más de 7 minutos. De igual forma se observó que los materiales no propagan la llama; sin embargo, lo que se hace presente es un ablandamiento constante en toda la probeta analizada durante el tiempo de exposición, el cual va desde la parte de mayor contacto con la llama hacia los extremos del material. Se podría decir que el aumento del contenido de PEI, en las mezclas PBT/PEI, protege al PBT de la llama. En la Figura 55 se puede observar el proceso de aparición y extinción del fuego para el PEI.

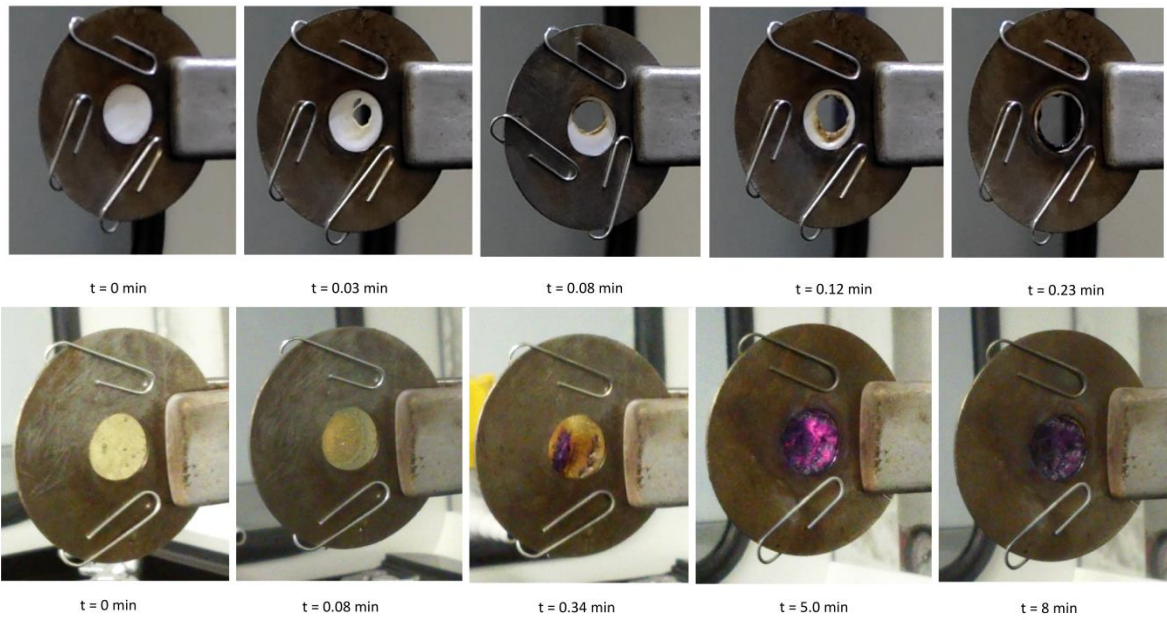


Figura 54. Exposición prolongada del PBT (arriba) y del PEI (abajo) a la llama.



Figura 55. Resultados de las muestras PBT y PEI luego de estar expuestos a la llama.



Figura 56. Resultados de las mezclas PBT/PEI luego de estar expuestos a la llama. Materiales procesados a 290°C, 13 min y 70 RPM.

4 Conclusiones

- Los estudios DSC, *FTIR* y TGA realizados a las mezclas PBT/PEI revelan que las mezclas son inmiscibles para todos los rangos de composición evaluados. La presencia de dos temperaturas de transición vítrea correspondientes a cada polímero constituyente, así como, la existencia de la T_g del PBT inalterada, son indicativos de la inmiscibilidad de las fases amorfas de las mezclas. La inmiscibilidad resultó ser una característica, para las mezclas PBT/PEI fabricadas, independientemente de la composición y de las distintas condiciones de procesamiento.
- Los resultados de *FTIR* demostraron la ausencia de interacciones químicas de primer orden, ya sea entre los componentes o de degradación de los mismos; incluso bajo condiciones relativamente críticas de tiempo. De esta manera, los cambios térmicos experimentados en el sistema son atribuibles al resultado de algunas, pocas, interacciones de origen físico entre los polímeros, o de interacciones de segundo y/o tercer orden.
- La presencia de PEI en las mezclas ha mostrado influencia en el comportamiento de cristalización y fusión del PBT, obteniéndose una clara disminución de la cristalinidad, mientras la temperatura de fusión permaneció prácticamente constante a medida que se incrementó la composición del PEI en las mezclas.
- Las mezclas PBT/PEI muestran un comportamiento de degradación similar al del PBT desencadenándose en dos eventos de descomposición, mostrando la existencia de un primer pico asociado a la descomposición de la cadena polimérica del PBT, y a continuación una descomposición que depende del contenido de PEI. En mezclas con altos contenidos de PEI la degradación tiene lugar a temperaturas mayores con respecto a la descomposición del PBT, es decir, existe un aumento en la estabilidad térmica cuando se incorpora PEI en la mezcla.
- La energía de activación del PBT disminuye a mayores velocidades de procesamiento, posiblemente, porque el PBT se ve afectado por la ruptura de cadena quedando fragmentos libres y/o atrapados por el resto de estructura polimérica. En cambio, para el PEI, la energía aumenta con la velocidad, debido a que las cadenas pueden reagruparse incrementando la red resistente del polímero. En cuanto a las mezclas, la energía de activación varía con la velocidad dependiendo del polímero constituyente en mayor proporción.
- Un aumento en el contenido de PEI en las mezclas PBT/PEI procesadas en una cámara de mezclado provoca un incremento del torque estabilizado reflejando un mayor esfuerzo mecánico debido, probablemente, por la estructura desordenada del PEI en cada condición de mezclado. En contenidos altos de PEI se encontraron los tiempos de mezclado menores en todas las velocidades trabajadas. De esta manera, la energía requerida para el procesamiento de las muestras es menor a contenidos altos de PBT, debido a su baja viscosidad en estado fundido lo que permite su buena procesabilidad.



5 Agradecimientos

A la Universidad EAFIT y a la Coordinación de Investigaciones por su apoyo en el financiamiento otorgado para el desarrollo del proyecto.

Aprovecho la oportunidad para agradecer a la profesora Mónica L. Álvarez-Láinez por el apoyo y colaboración en el desarrollo de la maestría. Por facilitar las herramientas para el aprendizaje, interpretación y análisis de la información obtenida durante la

experimentación. De igual manera, al personal del grupo de investigación por compartir sus conocimientos y experiencias.

Referencias

- [1] J. A. Brydson, *Plastics materials*, 7. ed., reprint. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- [2] J. P. Jog, "Crystallization of Polyethyleneterephthalate," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 531–553, Aug. 1995.
- [3] F. J. Medellín-Rodríguez, P. J. Phillips, and J. S. Lin, "Melting Behavior of High-Temperature Polymers," *Macromolecules*, vol. 29, no. 23, pp. 7491–7501, Jan. 1996.
- [4] D.-M. Fann, S. K. Huang, and J.-Y. Lee, "DSC studies on the crystallization characteristics of poly(ethylene terephthalate) for blow molding applications," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 265–273, Feb. 1998.
- [5] M. Chanda and S. K. Roy, "Industrial polymers, specialty polymers, and their applications," *Plast. Technol. Handb. 4 Ed*, 2009.
- [6] H. Sato, K. Kondo, S. Tsuge, H. Ohtani, and N. Sato, "Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by temperature-programmed analytical pyrolysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 62, no. 1, pp. 41–48, Jan. 1998.
- [7] S. M. Lomakin and G. E. Zaikov, *Ecological aspects of polymer flame retardancy*. Utrecht, Netherlands: VSP, 1999.
- [8] N. Avramova, "Amorphous poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: miscibility and properties," *Polymer*, vol. 36, no. 4, pp. 801–808, Jan. 1995.
- [9] N. Dangseeyun, P. Supaphol, and M. Nithitanakul, "Thermal, crystallization, and rheological characteristics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends," *Polym. Test.*, vol. 23, no. 2, pp. 187–194, Apr. 2004.
- [10] W.-B. Liao, S.-H. Tung, W.-C. Lai, and L.-Y. Yang, "Studies on blends of binary crystalline polymers: Miscibility and crystallization behavior in PBT/PAr(I27-T73)," *Polymer*, vol. 47, no. 25, pp. 8380–8388, Nov. 2006.
- [11] M. C. Righetti, M. L. Di Lorenzo, M. Angiuli, E. Tombari, and P. La Pietra, "Poly(butylene terephthalate)/poly(ϵ -caprolactone) blends: Influence of PCL molecular mass on PBT melting and crystallization behavior," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 11, pp. 4726–4738, Nov. 2007.
- [12] D. R. Paul, Ed., *Polymer blends*. New York: Wiley, 2000.
- [13] S. R. Murff, J. W. Barlow, and D. R. Paul, "Thermal and mechanical behavior of polycarbonate–poly(ethylene terephthalate) blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 11, pp. 3231–3240, Nov. 1984.
- [14] G. Pompe, E. Meyer, H. Komber, and H. Hamann, "Influence of PBT crystallization on miscibility degree of amorphous phase in PC/PBT melt blends," *Thermochim. Acta*, vol. 187, pp. 185–200, Sep. 1991.
- [15] J. Bijwe, J. Indumathi, J. John Rajesh, and M. Fahim, "Friction and wear behavior of polyetherimide composites in various wear modes," *Wear*, vol. 249, no. 8, pp. 715–726, Aug. 2001.
- [16] M. Gilbert and F. J. Hybart, "Effect of chemical structure on crystallization rates and melting of polymers: Part 1. Aromatic polyesters," *Polymer*, vol. 13, no. 7, pp. 327–332, Jul. 1972.
- [17] E. M. S. Sanchez, "Ageing of PC/PBT blend: Mechanical properties and recycling possibility," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 3, pp. 378–387, May 2007.
- [18] F. J. Vallejo, J. I. Eguiaz , and J. Naz , "Solid state features and mechanical properties of PEI/PBT blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 6, pp. 885–892, May 2001.

- [19] E. M. Woo and S. N. Yau, "Peculiar Glass Transition Behavior and Miscibility in a Binary Mixture Comprising Amorphous Poly(ether imide) with Semicrystalline Poly(butylene terephthalate)," *Macromolecules*, vol. 30, no. 12, pp. 3626–3631, Jun. 1997.
- [20] W. H. Jo, M. R. Lee, B. G. Min, and M. S. Lee, "Miscibility of poly(ether imide)/poly(ethylene terephthalate) blends," *Polym. Bull.*, vol. 33, no. 1, pp. 113–118, Jun. 1994.
- [21] J. M. Martínez, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, "Miscibility of poly(ether imide) and poly(ethylene terephthalate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 935–937, May 1993.
- [22] H.-L. Chen, Jenn Chiu Hwang, C.-C. Chen, R.-C. Wang, D.-M. Fang, and M.-J. Tsai, "Phase behaviour of amorphous and semicrystalline blends of poly(butylene terephthalate) and poly(ether imide)," *Polymer*, vol. 38, no. 11, pp. 2747–2752, May 1997.
- [23] J. Jang and K. Sim, "Crystallization behavior in poly(ether imide)/poly(butylene terephthalate) blends using a spectroscopic method," *Polym. Test.*, vol. 17, no. 7, pp. 507–521, Oct. 1998.
- [24] D. S. Kaplan, "Structure–property relationships in copolymers to composites: Molecular interpretation of the glass transition phenomenon," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 10, pp. 2615–2629, Oct. 1976.
- [25] H. E. Bair and P. C. Warren, "Morphology of lightly plasticized PVC," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 20, no. 3, pp. 381–402, Oct. 1981.
- [26] P. Mukerji, "Polymer-Polymer Miscibility, Olagoke Olabisi, Lloyd M. Robeson, and Montgomery T. Shaw, Academic Press, New York, 1979, 370 pp," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 18, no. 8, pp. 582–582, Aug. 1980.
- [27] *Developments in polymer characterisation 4*. [S.l.]: Springer, 2013.
- [28] T. P. Lodge and T. C. B. McLeish, "Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 33, no. 14, pp. 5278–5284, Jul. 2000.
- [29] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, Nov. 1957.
- [30] A. E. Newkirk, "Thermogravimetric Measurements," *Anal. Chem.*, vol. 32, no. 12, pp. 1558–1563, Nov. 1960.
- [31] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, and J. B. Faisant, "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data," *J. Rheol.*, vol. 43, no. 2, p. 415, 1999.
- [32] E. Freire, O. Bianchi, E. E. C. Monteiro, R. C. Reis Nunes, and M. C. Forte, "Processability of PVDF/PMMA blends studied by torque rheometry," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 2, pp. 657–661, Mar. 2009.
- [33] J. E. Goodrich and R. S. Porter, "A rheological interpretation of torque-rheometer data," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 45–51, Jan. 1967.
- [34] P. J. Carreau, R. P. Chhabra, and J. Cheng, "Effect of rheological properties on power consumption with helical ribbon agitators," *AIChE J.*, vol. 39, no. 9, pp. 1421–1430, Sep. 1993.
- [35] O. Laguna and Arroyo, "Reómetros de par torsión. Aplicaciones del Método. VII- PS," 1982.
- [36] L. L. Blyler and J. H. Daane, "An analysis of Brabender torque rheometer data," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 178–181, Jul. 1967.
- [37] G. C. N. Lee and J. R. Purdon, "Brabender viscometry: I. Conversion of brabender curves to instron flow curves," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 360–364, Sep. 1969.
- [38] O. Laguna and P. Vigo, "Reómetros de par de torsión y parámetros reológicos absolutos en polímeros." 1982.

- [39] O. Laguna and P. Vigo, "Reómetros de par de torsión y parámetros reológicos absolutos en polímeros." 1983.
- [40] Ríos, Laura María Aranzazu; Cárdenas Muñoz, Paula Victoria; Cárdenas Giraldo, Juan Manuel; and Gaviria, Guillermo Humberto; Rojas González, Andrés Felipe; Carrero Mantilla, Javier Ignacio, "Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 12, no. 23, pp. 113–129, 2013.
- [41] G. Gyulai and E. J. Greenhow, "The rapid estimation of reaction order from thermogravimetric traces," *Thermochim. Acta*, vol. 6, no. 2, pp. 254–256, Apr. 1973.
- [42] A. A. Zuru, R. Whitehead, and D. L. Griffiths, "A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data," *Thermochim. Acta*, vol. 164, pp. 285–305, Jul. 1990.
- [43] J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, "Kinetic analysis of thermal decomposition of polymer using a dynamic model," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 5, pp. 489–496, Sep. 2000.
- [44] T. J. Athauda, W. S. LePage, J. M. Chalker, and R. R. Ozer, "High density growth of ZnO nanorods on cotton fabric enables access to a flame resistant composite," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 28, p. 14582, 2014.
- [45] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "X-Ray Study of Isothermal Thickening of Lamellae in Bulk Polyethylene at the Crystallization Temperature," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 12, p. 4301, 1965.
- [46] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, 2. ed. Chichester: Wiley, 1999.
- [47] H. Farong, W. Xueqiu, and L. Shijin, "The thermal stability of polyetherimide," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 18, no. 3, pp. 247–259, Jan. 1987.
- [48] L. H. Perng, "Thermal degradation mechanism of poly(ether imide) by stepwise Py-GC/MS," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 7, pp. 1151–1161, Feb. 2001.
- [49] S. V. Levchik and E. D. Weil, "A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 15, no. 12, pp. 691–700, Dec. 2004.
- [50] K. C. Khemani, "A novel approach for studying the thermal degradation, and for estimating the rate of acetaldehyde generation by the chain scission mechanism in ethylene glycol based polyesters and copolyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, no. 1, pp. 91–99, Jan. 2000.
- [51] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, "Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, no. 1, pp. 13–28, Jan. 1993.
- [52] M. Edge, R. Wiles, N. S. Allen, W. A. McDonald, and S. V. Mortlock, "Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters—I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, no. 2, pp. 141–151, Aug. 1996.
- [53] R. Kinoshita, Y. Teramoto, and H. Yoshida, "TG-DTA/FT-IR method for analyzing thermal decomposition mechanism of polyesters," *J. Therm. Anal.*, vol. 40, no. 2, pp. 605–611, Aug. 1993.
- [54] L. H. Buxbaum, "The Degradation of Poly(ethylene terephthalate)," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 7, no. 3, pp. 182–190, Mar. 1968.
- [55] I. Goodman and B. F. Nesbitt, "The structures and reversible polymerization of cyclic oligomers from poly(ethylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 1, pp. 384–396, Jan. 1960.
- [56] W. S. Ha and Y. K. Choun, "Kinetic studies on the formation of cyclic oligomers in poly(ethylene terephthalate)," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 17, no. 7, pp. 2103–2118, Jul. 1979.

- [57] S. A. Jabarin and E. A. Lofgren, "Thermal stability of polyethylene terephthalate," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 13, pp. 1056–1063, Sep. 1984.
- [58] J. K. Lee and C. D. Han, "Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer," *Polymer*, vol. 40, no. 23, pp. 6277–6296, Nov. 1999.
- [59] J. Lee, "Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder," *Polymer*, vol. 41, no. 5, pp. 1799–1815, Mar. 2000.
- [60] L. González G., "Mezclas multicomponentes de poliolefinas/PS sin compatibilizar: reología, procesamiento y caracterización morfológica y mecánica," Maestría, EAFIT, Medellín, Colombia, 2012.
- [61] H. E. Burch and C. E. Scott, "Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends," *Polymer*, vol. 42, no. 17, pp. 7313–7325, Aug. 2001.
- [62] A. Ruvolo-Filho and A. de Fátima Barros, "Correlation between thermal properties and conformational changes in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, no. 3, pp. 467–470, Jan. 2001.
- [63] A. Zabaleta, I. González, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, "Rubber toughening of poly(ether imide) by modification with poly(butylene terephthalate)," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 2, pp. 466–473, Feb. 2009.
- [64] C. B. Martinez, "Viscosity and Microstructure of Polyethylene-Poly(Methyl Methacrylate) Melt Blends: Some Simple Interpretations," *J. Rheol.*, vol. 24, no. 4, p. 421, 1980.
- [65] V. Everaert, L. Aerts, and G. Groeninckx, "Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition," *Polymer*, vol. 40, no. 24, pp. 6627–6644, Nov. 1999.
- [66] G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, "Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 9, pp. 553–565, May 1990.
- [67] E. M. Woo and S. N. Yau, "Two-stage crystallization kinetics modeling of a miscible blend system containing crystallizable poly(butylene terephthalate)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 583–589, Apr. 1998.
- [68] Z. Wang and B. Jiang, "Crystallization Kinetics in Mixtures of Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(styrene-*co*-acrylonitrile)," *Macromolecules*, vol. 30, no. 20, pp. 6223–6229, Oct. 1997.
- [69] Z. Zhong and Q. Guo, "The miscibility and morphology of hexamine cross-linked novolac/poly(ϵ -caprolactone) blends," *Polymer*, vol. 38, no. 2, pp. 279–286, Jan. 1997.
- [70] L.-H. Wang, Z. Huang, T. Hong, and R. Porter, "The compatibility and transesterification for blends of polyethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A carbonate)," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 29, no. 2, pp. 155–169, Jun. 1990.
- [71] G. Y. Zhang, J. W. Ma, B. X. Cui, X. L. Luo, and D. Z. Ma, "Compatibilizing Effect of Transesterification Copolymers on Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(ethylene terephthalate) Blends," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 5, pp. 604–613, Mar. 2001.
- [72] G. Defieuw, G. Groeninckx, and H. Reynaers, "Miscibility, crystallization and melting behaviour, and morphology of binary blends of polycaprolactone with styrene-*co*-maleic anhydride copolymers," *Polymer*, vol. 30, no. 12, pp. 2158–2163, Dec. 1989.
- [73] G. Defieuw, G. Groeninckx, and H. Reynaers, "Miscibility, crystallization and melting behaviour, and semicrystalline morphology of binary blends of polycaprolactone with poly(hydroxy ether of bisphenol A)," *Polymer*, vol. 30, no. 12, pp. 2164–2169, Dec. 1989.
- [74] X.-Y. Chen and A. W. Birley, "A preliminary study of blends of bisphenol a polycarbonate and poly(ethylene terephthalate)," *Br. Polym. J.*, vol. 17, no. 4, pp. 347–353, Dec. 1985.

- [75] K. Aouachria and N. Belhaneche-Bensemra, "Thermo-oxidative dehydrochlorination of rigid and plasticised poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 3, pp. 504–511, Mar. 2006.
- [76] J. S. Humphrey and R. Amin-Sanayei, "Vinylidene Fluoride Polymers," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [77] C. Albano and E. de Freitas, "Thermogravimetric evaluation of the kinetics of decomposition of polyolefin blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 2, pp. 289–295, Jan. 1998.
- [78] A. Jiménez, V. Berenguer, J. López, and A. Sánchez, "Thermal degradation study of poly(vinyl chloride): Kinetic analysis of thermogravimetric data," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 1565–1573, Dec. 1993.
- [79] I. M. Salin and J. C. Seferis, "Kinetic analysis of high-resolution TGA variable heating rate data," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 847–856, Feb. 1993.
- [80] R. Navarro, L. Torre, J. M. Kenny, and A. Jiménez, "Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 82, no. 2, pp. 279–290, Jan. 2003.
- [81] L. Núñez, F. Fraga, M. R. Núñez, and M. Villanueva, "Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH," *Polymer*, vol. 41, no. 12, pp. 4635–4641, Jun. 2000.
- [82] A. Aboulkas, K. El harfi, and A. El Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1363–1369, Jul. 2010.
- [83] J. Woo Park, S. Cheon Oh, H. Pyeong Lee, H. Taik Kim, and K. Ok Yoo, "A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, no. 3, pp. 535–540, Mar. 2000.
- [84] B.-L. Denq, W.-Y. Chiu, and K.-F. Lin, "Kinetic model of thermal degradation of polymers for nonisothermal process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 10, pp. 1855–1868, Dec. 1997.