

PROYECTO DE GRADO

CRISTALINIDAD DE MEZCLAS BINARIAS DE POLIBUTILENO
TEREFTALATO (PBT) Y POLIETERIMIDA (PEI) ANALIZADAS MEDIANTE
MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

ANDRÉS STEVEN JIMÉNEZ

Cód. 201020011004

Asesora:

MÓNICA ÁLVAREZ LAINEZ, PhD

Coasesor(a):

-

UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS
MEDELLÍN

2015

TABLA DE CONTENIDO

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
2. JUSTIFICACIÓN	8
3. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN	9
4. OBJETIVOS	10
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	10
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
5. MARCO TEÓRICO.....	11
5.1 MORFOLOGÍA Y GENERALIDADES DE LA CRISTALIZACIÓN DE POLÍMEROS....	11
5.2 VELOCIDAD DE CRECIMIENTO ESFERULÍTICA.....	12
5.3 ANTECEDENTES	14
6. DISEÑO METODOLÓGICO	17
6.1 MATERIALES	17
• Mezclas de PEI y PBT de resistencia a altas temperaturas	18
6.2 PROCESAMIENTO DE LAS MEZCLAS	18
6.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS EN EL MOP	19
6.4 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (MOP)	20
6.5 PROCESO DE MEZCLADO ÓPTIMO.....	20
6.5.1 ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA	20
7. ANÁLISIS Y RESULTADOS	22
7.1 CARÁCTERIZACIÓN TÉRMICA DE LA MATERIA PRIMA.....	22
7.2 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL REÓMETRO DE TORQUE	23
7.3 RESULTADOS MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (MOP)	25
7.4 MICROFOTOGRAFÍAS OBTENIDAS Y TRATAMIENTO TÉRMICO	27
7.5 TRATAMIENTO DE IMÁGENES MEDIANTE “IMAGE J”	29
7.5.1 ANÁLISIS DE DATOS	30
7.6 MEDICIONES DE VELOCIDAD DE CRECIMIENTO RADIAL	32
7.7 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	35

8. CONCLUSIONES	37
10. BIBLIOGRAFÍA	39
11. ANEXOS	41

Lista de figuras

Figura 1. Estructura química del PEI y del PBT ((Woo & Yau, 1997), p. 3626).	7
Figura 2. Esquema de formación de una esferulita (Polymer lectura notes 7, p. 5).....	11
Figura 3. Gráfica del crecimiento de R con respecto al tiempo (Lorenzo, 2003)	13
Figura 4. Esquema de la cámara de mezclado de un reómetro de torque (Bousmina, Ait-Kadi, & Faisant, 1999)	18
Figura 5. Reómetro de torque empleado. Imagen tomada de http://www.thermoscientific.es/home.html	19
Figura 6. Placas de PBT Puro sin aditivo y con aditivo	20
Figura 9. Torque y temperatura con respecto al tiempo para la mezcla 50/50 (PBT/PEI).....	24
Figura 10. Torque y temperatura con respecto al tiempo para la mezcla 30/70 (PBT/PEI).....	25
Figura 14. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (esferulitas en mezcla (PBT/PEI) 70/30).....	27
Figura 15. . Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (mezcla (PBT/PEI) 50/50).....	28
Figura 16. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (mezcla (PBT/PEI) 30/70).....	28
Figura 17. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (PEI puro)	28
Figura 18. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica mezcla (70/30) y numerada luego del tratamiento de imagen mediante Image J.....	29
Figura 19. Histograma de frecuencia para una muestra de PBT de referencia VALOX 325	31
Figura 20. Curva de Gauss para una muestra de PBT de referencia VALOX 325	31
Figura 21. PBT puro y réplica a velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°C/min	32
Figura 22. PBT puro y réplica a velocidad de calentamiento-enfriamiento de 20°C/min	33
Figura 23. PBT puro y réplica a velocidad de calentamiento-enfriamiento de 50°C/min	33
Figura 24. Mezcla 70/30 PBT/PEI y réplica a una velocidad de 10°C/min	34
Figura 25. Mezcla 70/30 PBT/PEI y réplica a una velocidad de 20°C/min	34
Figura 26. Mezcla 70/30 PBT/PEI y réplica a una velocidad de 50°C/min	35
Figura 27. Radio de las esferulitas con respecto al tiempo para PBT puro y mezcla 70/30.....	36
Figura 28. Radio de las esferulitas con respecto al tiempo para PBT puro y mezcla 70/30 Réplicas	37

Lista de tablas

Tabla 1. Parámetros de mezclado para la mezcla 70/30 (PBT/PEI)	21
Tabla 2. Parámetros de mezclado para la mezcla 50/50 (PBT/PEI)	21
Tabla 3. Parámetros de mezclado para la mezcla 30/70 (PBT/PEI)	22
Tabla 4. Datos arrojados por el software para el análisis de PBT/PEI 70/30 ...	30
Tabla 5. Parámetros estadísticos obtenidos mediante OriginPro 8.0	31

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La investigación y el desarrollo de mezclas poliméricas no hace parte de las novedades tecnológicas recientes. Su uso data desde 1846, cuando se implementaron las primeras mezclas entre polímeros, con lo que se dio inicio a una serie de mezclas que poco a poco han ido sustituyendo la síntesis química de nuevos termoplásticos. En el presente, el mezclado de polímeros es identificado como el método más versátil y económico para producir nuevos materiales poliméricos, con desempeños especialmente adaptados a las aplicaciones ingenieriles actuales. (Álvarez Láinez & González Gómez, 2016)

En los últimos años la miscibilidad en sistemas de mezclas compuestas por polímeros de ingeniería y de alto rendimiento como son: poliésteres, poliamidas o polieterimidadas ha atraído un gran interés. En especial, en aquellas mezclas constituidas por un polímero semi-cristalino y otro amorfo, las cuales pueden ofrecer excelentes balances sinérgicos (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001) en relación a las propiedades de ambos compuestos. Una interesante clase de polímeros que ha sido objeto de extensos estudios, corresponde a los poliésteres termoplásticos, algunos de los más estudiados y de gran importancia comercial son el polietilentereftalato (PET), Polibutilentereftalato (PBT) y polietercetona (PEEK) (Lee, 2003) (Font, Muntasell, & Cesari, 1999). Estos, hacen parte de la materia prima para la producción de botellas, fibras, películas poliméricas y son ampliamente usados en aplicaciones en ingeniería (Font, Muntasell, & Cesari, 1999).

Por otra parte, las mezclas poliméricas de alto rendimiento han atraído la atención debido a su importancia tecnológica. Algunos polímeros como las policetonas y poliimidadas muestran un rendimiento alto y equilibrado en términos de módulo elástico, resistencia a la tracción, ductilidad (Zabaleta, González, Eguiazábal, & Nazábal, 2009), buena estabilidad térmica; superar hasta 400°C (Font, Muntasell, & Cesari, 1999), pero tienen la desventaja de tener baja resistencia al impacto (Zabaleta, González, Eguiazábal, & Nazábal, 2009) y una resistencia a los solventes limitada (Font, Muntasell, & Cesari, 1999) (Lee, 2003) (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001). Este es el caso de la Polieterimida (PEI), un polímero amorfo lineal y termoplástico de alto rendimiento, que tiene una alta temperatura de transición vítrea (T_g) cercana a los 215 °C (Chen, y otros, 1997) lo que hace a este material de difícil procesamiento, pero es conocido por su excelente estabilidad térmica, alta dureza y propiedades mecánicas. Sin embargo, por ser un polímero de altas prestaciones su precio es elevado (50 \$/Kg). El PEI contiene un anillo de imida y grupo funcional éter fenilo en su estructura (ver figura 1) y parece tener una especial afinidad con polímeros que contienen grupos carbonilo en las cadenas principales, tales como PEEK, PBT y PET (WOO & YAU, 1998). Es por esto que es ampliamente usado en mezclas con estos componentes, las cuales se obtienen generalmente por precipitación en solución o mezclado mecánico (Font, Muntasell, & Cesari, 1999).

Así mismo, el Polibutilen Tereftalato (PBT) es un polímero semi-cristalino que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) cercana a los 35°C y una temperatura de fusión (T_m) de aproximadamente 220°C, el PBT es considerado un polímero de ingeniería debido a sus excelentes propiedades de tracción, abrasión y resistencia química, así como por su uso para aislamiento eléctrico y

su alta resistencia al impacto. Sin embargo, tiene una alta resistencia a la iniciación de grietas, pero baja resistencia a la propagación de estas (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001) (W. Hale, Keskkula, & Paul, 1999) (Zabaleta, González, Eguiazábal, & Nazábal, 2009), al ser un polímero de ingeniería su precio es de 25 \$/Kg. Por lo anterior, se han realizado muchos estudios de incorporación de modificadores de impacto en PBT con el propósito de mejorar sus propiedades débiles (W. Hale, Keskkula, & Paul, 1999).

Es importante mencionar además, que su estructura química difiere de la del PET por que presenta dos metilenos adicionales en cada unidad de repetición monomérica (Chen, y otros, 1997). Por lo cual, es de esperar que la combinación de mezclas PEI/PBT produzca excelentes efectos sinérgicos como la disminución de la temperatura de procesamiento del componente amorfo, lo que incrementaría el uso de estos materiales al reducir su temperatura de procesamiento y además, el mejoramiento de su resistencia a los solventes (Jang & Sim, 1998).

Aunque los dos polímeros tengan similitudes químicas, una mezcla entre ellos es difícil, ya que al ser compuestos de alto peso molecular, la termodinámica indica que la mezcla no ocurriría de manera espontánea y por lo tanto, es necesario adicionar energía para que se dé la mezcla. De igual manera, en cualquier proceso de mezclado es necesario conocer como es la miscibilidad que tienen los componentes. Algunas investigaciones han encontrado que el PEI forma mezclas miscibles con PET (Tereftalato de Polietileno), cuando esta se realiza en estado fundido y que la cristalización de éste ocurre al mismo tiempo que una separación de fases líquido-líquido en la mezcla (Chen, y otros, 1997), lo que también podría ocurrir en las mezclas PEI/PBT debido a la similitud molecular entre los dos poliésteres. También se ha reportado en la literatura que la presencia del PEI disminuye la velocidad de cristalización e incrementa la temperatura de transición vítrea en mezclas PEI/PBT (Font, Muntasell, & Cesari, 1999). La figura 1, muestra la configuración molecular de los dos polímeros constituyentes de la mezcla binaria objeto de este trabajo.

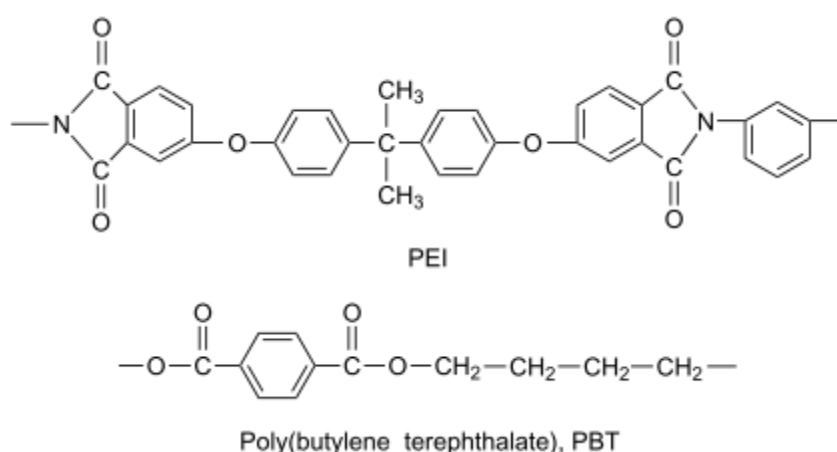


Figura 1. Estructura química del PEI y del PBT (Woo & Yau, 1997), p. 3626)

Se puede decir que la cristalización en polímeros de ingeniería semi-cristalinos y su cinética ha sido estudiada extensamente, en gran parte debido a que las propiedades físicas y/o mecánicas de los sistemas poliméricos dependen del contenido, distribución y morfología desarrollada por los cristales durante su formación (WOO & YAU, 1998). Cuando se realiza una mezcla, uno de los dos componentes puede afectar la cinética de cristalización del otro y como consecuencia, modificar sus propiedades mecánicas.

En la literatura se encontró que el PBT y PEI son miscibles cuando se mezclan en fundido sobre todo el rango de composición a temperaturas inferiores a 210°C, además se observó una fuerte segregación del PEI. (Chen, y otros, 1997) (Zabaleta, González, Eguiazábal, & Nazábal, 2009) (WOO & YAU, 1998) (Font, Muntasell, & Cesari, 1999) (Jang & Sim, 1998).

Sin embargo, las investigaciones realizadas en la Universidad EAFIT por Natalia Sánchez (Maestría en Ingeniería) y Mauricio Vásquez (Estudiante de Doctorado) y de las cuales se deriva la presente investigación, indican la in-miscibilidad del sistema binario PEI/PBT mediante análisis por DSC (por sus siglas en inglés de Calorimetría de Barrido Diferencial), TEM (por sus siglas en inglés de Microscopía Electrónica de Transmisión) y SEM (por sus siglas en inglés de Microscopía Electrónica de Barrido).

Por lo anterior, es de nuestro interés realizar un análisis morfológico, mediante microscopía de luz polarizada acoplada a una platina de calentamiento, con el propósito de identificar el efecto en el crecimiento y la forma de los cristales del PBT cuando se adicionan diferentes porcentajes de PEI. Estos resultados de microscopía serán contrastados con los resultados obtenidos mediante DSC procedentes de las investigaciones en Maestría y Doctorado antes mencionadas, con el propósito de verificar si las muestras analizadas son en realidad miscibles o inmiscibles y obtener un entendimiento más amplio de cómo afecta la incorporación de un material polimérico amorfo la cristalinidad en este tipo de mezclas binarias.

2. JUSTIFICACIÓN

Las mezclas poliméricas son de gran interés debido a que los polímeros sintetizados no alcanzan a satisfacer las necesidades del mercado pues cada día hay un incremento en la demanda de materiales en diversas aplicaciones (Nwabunma & Kyu, 2008). La mezcla de diferentes polímeros con propiedades específicas es considerada como una atractiva ruta en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que ofrecen una combinación de características especiales que cumplen con el rendimiento requerido para determinadas aplicaciones. Algunos autores afirman que las mezclas con componentes amorfos y cristalinos o semi-cristalinos pueden llevar a una combinación única de propiedades, en especial si el par polimérico es miscible (Woo & Yau, 1997). Por otro lado, la mezcla de polímeros inmiscibles también es una ruta económicamente atractiva para el desarrollo de nuevos materiales que combinan las propiedades deseables de sus constituyentes. Estas están fuertemente influenciadas por la distribución del tamaño, la orientación y el tipo de la microestructura generada en la mezcla, la cual está determinada a su vez por las propiedades de los fluidos y su historia térmica (Harrats, Thomas, &

Groeninckx, Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems, 2006) (Lorenzo, 2003). Se sabe que mezclas miscibles son la excepción entre mezclas de polímeros. Y es por esta razón que la mayor parte de la investigación actual en nuevos materiales se lleva a cabo en mezclas inmiscibles que son compatibilizadas de diversas formas. Sin embargo, las mezclas miscibles siguen siendo un tema de gran importancia desde una perspectiva tanto industrial como académica debido a que la compatibilidad de la mezcla está asegurada, y no se necesita lograr una morfología determinada (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001).

Es necesario mencionar además, que la presencia de polímeros no cristalizables y no miscibles en mezclas afecta su solidificación, debido a la necesidad de excluir las cadenas amorfas de los cristales en crecimiento, lo cual genera una cinética más baja de solidificación, empobrecimiento de los cristales y menor fracción cristalina (Lorenzo, 2003). Algunos autores afirman que en mezclas miscibles, la adición de un componente no cristizable generalmente afecta negativamente el crecimiento de las esferulitas (nombre como se conocen a los cristales en un polímero), sin embargo en algunas pocas excepciones mejora (Lorenzo, 2003). Además, si los pares de polímeros resultan ser miscibles la T_g se ve afectada por la composición y esto a su vez afectará a algunos de los comportamientos de la cristalización (WOO & YAU, 1998). Se conoce que la adición de un segundo componente polimérico amorfo afecta las propiedades de la fase cristalina del componente cristizable, incluyendo su cristalinidad global, la morfología del cristal, las dimensiones de los cristales y sus agregados (Lorenzo, 2003).

Es de utilidad entonces para esta investigación, conocer el efecto que tiene la inclusión del PEI amorfo en la mezcla binaria estudiada y definir con certeza la miscibilidad o in-miscibilidad de esta para las condiciones estudiadas, con el fin de seguir construyendo conocimiento que ayude al desarrollo y aplicación de pares poliméricos potencialmente útiles en la creación de nuevos materiales de alto rendimiento, asimismo, un entendimiento completo del proceso de cristalización en mezclas poliméricas representa una enorme importancia tecnológica y científica (Lorenzo, 2003).

3. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

- ¿Qué morfología de cristales se observa con la adición del PEI al PBT?
- ¿Cómo cambia la velocidad de crecimiento de los cristales del componente semi-cristalino en una mezcla binaria de PEI/PBT?

Cada una de estas preguntas será evaluada a diferentes concentraciones.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar cómo afecta la concentración del componente amorfo la cinética y morfología de los cristales de una mezcla binaria de Polibutileno Tereftalato (PBT) y Polieterimida (PEI) mediante microscopia óptica de luz polarizada acoplado a una platina de calentamiento.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar a partir de microscopia óptica de luz polarizada la morfología y distribución de tamaño de los cristales del polímero semi-cristalino (PBT) en las mezclas con respecto al componente puro, para observar el efecto de la inclusión de una nueva fase en este material.
- Determinar a partir de diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento la velocidad de crecimiento de los cristales en la mezcla de PEI/PBT y del componente puro para establecer diferencias en la morfología de los cristales entre los casos evaluados.

5. MARCO TEÓRICO.

5.1 MORFOLOGÍA Y GENERALIDADES DE LA CRISTALIZACIÓN DE POLÍMEROS

En primer lugar, es importante conocer que el proceso de cristalización de polímeros desde el fundido puede ser dividido en tres etapas: la nucleación primaria, el crecimiento del cristal y la cristalización secundaria. La primera se refiere al proceso por el cual el núcleo cristalino se forma en el estado fundido, estos núcleos pueden formarse homogéneamente a través de fluctuaciones estadísticas en el fundido o también heterogéneamente mediante la catálisis debida a la presencia de heterogeneidades (Lorenzo, 2003) como la incorporación de un componente no miscible en la mezcla (a menudo la nucleación es heterogénea y comienza en las grietas o superficies de impurezas sólidas insolubles). Después de la formación del núcleo se forman *Lamelas cristalinas* (plegamiento de la cadena polimérica) y posterior a esto, superestructuras tridimensionales, siendo las más comunes *las esferulitas*, aunque también existen morfologías como las hedritas o dendritas (Lorenzo, 2003) (Harrats, Thomas, & Groeninckx, Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems, 2006). Finalmente, se da la cristalización secundaria donde hay un incremento de la cristalinidad y del espesor de las lamelas. La figura 2, muestra un esquema general del desarrollo de una esferulita a partir de una lamela.

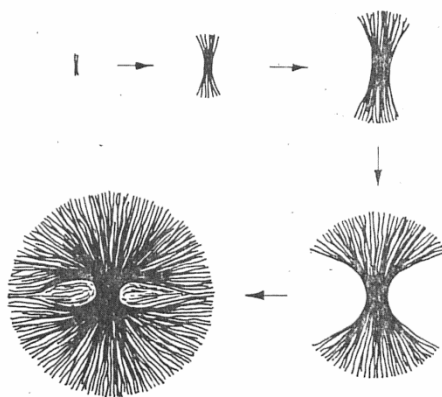


Figura 2. Esquema de formación de una esferulita (Polymer lectura notes 7, p. 5)

En general, el término morfología se refiere a la forma y la organización en una escala por encima del nivel atómico, en relación a la disposición de las moléculas de determinado polímero en regiones amorfas o cristalinas y la manera como se organizan en unidades más complejas (Harrats, Thomas, & Groeninckx, Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems, 2006). Este concepto en una mezcla de polímeros; indica el tamaño, la forma y la distribución espacial de cada fase de los componentes en relación a la otra. La literatura indica, que la mayoría de las propiedades mecánicas, ópticas, reológicas, dieléctricas, entre otras, están influenciadas en gran medida por el tipo y la finura de la estructura

de fase formada. Es por esto, que el estudio del control de la morfología de las mezclas poliméricas se ha convertido en un área de interés para los científicos de materiales en los últimos tiempos (Harrats, Thomas, & Groeninckx, *Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, 2006).

5.2 VELOCIDAD DE CRECIMIENTO ESFERULÍTICA

La velocidad de crecimiento lineal de un cristal se refiere a la velocidad del avance macroscópico del cristal en un frente de dirección. Las mediciones de esta velocidad de crecimiento lineal, denominada “G” en esferulitas poliméricas son realizadas en condiciones isotérmicas, a través del monitoreo del crecimiento del radio de las esferulitas denominado “r” en función del tiempo (t), hasta que la formación de los cristales finaliza por el choque con esferulitas vecinas, grietas u otras superficies. Generalmente, a una temperatura fija la gráfica de r vs t es lineal y su pendiente proporciona el valor de G a la temperatura seleccionada T para la medición. La ecuación que describe el fenómeno se muestra a continuación:

$$G = \frac{dr}{dt} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde dr es la derivada del radio y dt es la derivada del tiempo.

En mezclas miscibles, uno de los factores que afectan la tasa de crecimiento de las esferulitas para las mezclas binarias es la reducción de la temperatura de fusión de equilibrio después de la adición de un segundo componente. Se sabe que esta reducción produce un descenso en la velocidad de cristalización. Adicional a esto, en una mezcla miscible la velocidad a la cual crecen las esferulitas también se ve afectada por la variación de la temperatura de transición vítrea causada por la adición del componente diluyente. Para los sistemas binarios miscibles es común encontrar un agudo pico de transición vítrea cuya temperatura está en el intermedio de la de los componentes puros y varía con la composición de la mezcla (Lorenzo, 2003). Se conoce además que el efecto de la incursión de un componente amorfo en la velocidad de solidificación depende de los valores relativos de su T_g y de la del polímero semi-cristalino (Lorenzo, 2003). Esta variación en la temperatura de transición vítrea en mezclas, está generalmente relacionada con el cambio en la movilidad de las unidades cristalizables, es decir, está relacionada con la energía referente al transporte de las cadenas poliméricas cristalizables en el fundido a través de la interfase líquido-sólido (Lorenzo, 2003). La teoría plantea que en la mayoría de las mezclas de polímeros cristalizables, el componente amorfo tiene una transición vítrea mayor a la del polímero cristalizables, lo que contribuye a reducir la movilidad de la cadena en la masa fundida, por lo cual la velocidad de crecimiento esferulítico disminuye al incrementar la concentración del componente amorfo (Lorenzo, 2003).

Otro factor que afecta esta variable, es la longitud de la porción restante de la cadena que no ha cristalizado y por lo tanto de su masa molecular, debido a que

las fuerzas de fricción que actúan sobre esta son mayores al incrementar su longitud, lo anterior resulta en un decrecimiento del valor de G con el aumento de las dimensiones de dicha cadena (Lorenzo, 2003), en otras palabras; las moléculas amorfas más pequeñas tienen facilidad para difundirse fuera del frente de cristalización, causando un obstáculo más pequeño en el avance del frente de cristal. Las interacciones entre los grupos funcionales también contribuyen a disminuir la velocidad a la cual las cadenas son haladas hacia los cristales debido a las fuerzas moleculares que originan.

La figura 3, muestra el crecimiento del radio "R" con respecto al tiempo para varias mezclas analizadas, encontradas en la literatura (Lorenzo, 2003). Se puede evidenciar diferentes velocidades de cristalización para varias mezclas de Polióxido de etileno (PEO) con otros componentes. Se observan pendientes más grandes que otras indicando velocidades de cristalización "G" mayores.

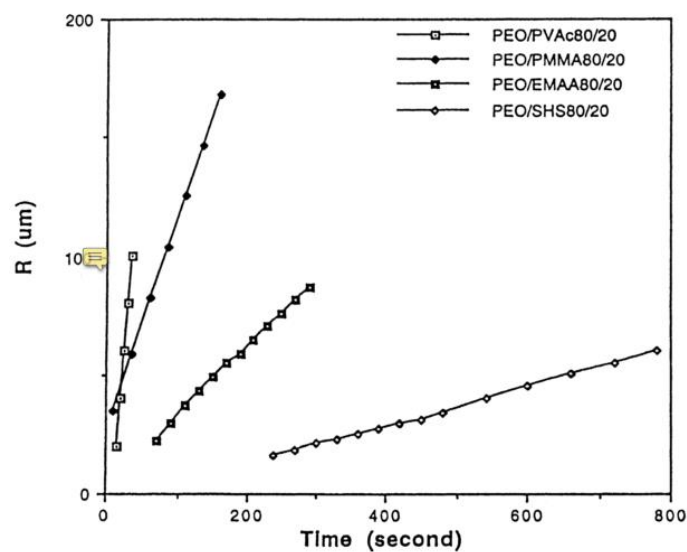


Figura 3. Gráfica del crecimiento de R con respecto al tiempo (Lorenzo, 2003)

Con relación al comportamiento de mezclas inmiscibles o parcialmente miscibles, se puede decir que el componente no cristizable es segregado como en una fase dispersa y los dominios separados están compuestas del polímero amorfo puro si existe inmiscibilidad total o pueden contener pequeñas cantidades del polímero cristizable cuando hay cierto grado de miscibilidad. Durante la solidificación las partículas amorfas e inmiscibles dispersas deben ser rechazadas del frente de crecimiento esferulítico, lo anterior tiene consecuencias en su velocidad de crecimiento, debido a que se crean barreras de energía que tienen que superar las esferulitas (Lorenzo, 2003).

5.3 ANTECEDENTES

Se han encontrado varias investigaciones que han tomado como objeto de estudio mezclas binarias poliméricas como las de PBT/PEI, obtenidas por diferentes métodos de procesamiento y analizadas mediante diferentes técnicas. Algunas publicaciones están relacionadas directamente con las mezclas PBT/PEI, mientras que otras se encargan de exponer el comportamiento de la morfología de los cristales de PBT al formar mezclas con otros componentes, poniendo especial atención al cambio en las esferulitas y en el proceso de cristalización.

En primer lugar es necesario plantear los hallazgos relacionados con la miscibilidad de la mezcla estudiada; en su investigación, (WOO & YAU, 1998) informan sobre la miscibilidad encontrada en una mezcla binaria de poli (eterimida) / poli (tereftalato de butileno) mediante análisis por DSC, y plantean que los cambios en la temperatura de transición vítrea T_g observada en las mezclas afectan el comportamiento de la cristalización. A su vez, (Font, Muntasell, & Cesari, 1999) analizaron mezclas de PEI/PET, PEI/PBT, y PEI/PEEK dónde los componentes cristalinos poseen diferente grado de cristalinidad, PET (65%), PBT (36%) y PEEK (41%). La mezcla de estos componentes fue realizada en estado sólido: inicialmente se molieron en un molinillo tipo IKA A10 hasta obtener un fino polvo con un tamaño de grano entre 100 μm y 200 μm y posteriormente se llevó a un molino de bolas centrífugo tipo Fritsch (Pulverisette 6). Lo anterior, debido a que otros estudios han demostrado que algunas de las propiedades mecánicas de un polímero pueden ser mejoradas mediante este tipo de molienda y los resultados obtenidos mediante esta técnica de preparación de mezclas difieren de aquellos obtenidos en los estudios previos usando métodos convencionales, como la precipitación por solución o el fundido, dónde en general se ha reportado que la cristalización es escondida por la presencia del PEI (Font, Muntasell, & Cesari, 1999). Lo anterior puede indicar que la morfología y comportamiento del proceso de cristalización en este tipo de polímeros puede verse afectada por las condiciones de proceso en el mezclado.

En (Chen, y otros, 1997) también se reportó la miscibilidad del PEI en el PBT durante todo el rango de composición de las mezclas, además, plantea que se dio una fuerte segregación del PEI sobre la cristalización del PBT, para que se desarrolle la cristalización del componente semi-cristalino, el polímero amorfo debe ser segregado fuera del frente de crecimiento del cristal. El mismo artículo, plantea que el PBT puro evidenció una morfología típica esferulítica mediante análisis por Microscopía Óptica (OM) y una desviación de esta morfología luego de una composición superior a 50/50 (Chen, y otros, 1997). Sin embargo, los micro-fotogramas reportados no pueden leerse con claridad.

Es por esto que la presente investigación plantea el análisis morfológico de los cristales de la mezcla mediante Microscopía óptica de luz polarizada, con el propósito de identificar las esferulitas del componente semicristalino y estudiar cómo es alterado el proceso de cristalización al agregar diferentes porcentajes del componente amorfo.

El mismo comportamiento miscible fue reportado por (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001) dónde las mezclas fueron obtenidas mediante mezclado por extrusión; el estudio reporta que la “procesabilidad” de las mezclas mejoró con la presencia de PBT y se obtuvo una ductilidad similar a la del PEI puro y un sinergismo (valores eran superiores a los de cualquiera de los componentes puros) en el módulo de elasticidad y la tensión de fluencia para algunas de las mezclas evaluadas. En (Jang & Sim, 1998) también se encontró este par binario miscible por medio de análisis mediante Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), la investigación reportó además que el comportamiento de la cristalización está fuertemente relacionado con la composición de la mezcla (a concentraciones altas de PEI no se observó cristalización del PBT) y concluyo que el PEI obstaculizó la cristalización del PBT debido al aumento de la T_m de todo el sistema binario, lo cual fue considerado una prueba más de la miscibilidad de la mezcla.

Igualmente, es necesario recordar que el PBT es conocido por formar mezclas inmiscibles pero mecánicamente compatibles con policarbonato de bisfenol A (Woo & Yau, 1997), mezclas miscibles con fenoxi, poli (tereftalato de etileno), poliarilato, poli (carbonato de éster), policarbonato y mezclas in-miscibles con Poliamida 66, polietileno lineal de baja densidad, Poliéter, Poliamida 6 y poli (succinato de butileno) (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001). Así mismo, algunos de los métodos de mezclado reportados fueron: mezclado de los componentes en polvo en el estado fundido, por disolución y precipitación, mezclado por moldeo por extrusión e inyección, dónde la procesabilidad de PEI mejoró cuando se añadieron incluso cantidades bajas de PBT y se observó una gran disminución de la cristalinidad de PBT, del 27 al 7%, cuando el contenido PEI aumentó de 20 a 30 % (Vallejo, Eguiazábal, & Nazábal, 2001).

Además, como ya se mencionó el PBT es un termoplástico comercial de ingeniería, ampliamente usado debido a sus buenas propiedades mecánicas, a su rápida cristalización y a la excelente moldeabilidad que presenta. Sin embargo, tiene baja resistencia al impacto y baja viscosidad en el fundido, entre otras fortalezas y debilidades. Por lo cual en los últimos años se han producido materiales con propiedades superiores a las de este poliéster mediante mezclas basadas en él. En este tipo de mezclas, dónde uno de los componentes es cristalizante, se ha encontrado en ocasiones que el componente cristalino se deforma cambiando la morfología de las esferulitas de esférica a elipsoidal. (Kalkar, Siesler, Pfeifer, & Wadekar, 2003)

Una de las mezclas con más éxito a nivel comercial y de gran importancia en aplicaciones industriales es aquella con policarbonato comercializada comúnmente bajo el nombre de Xenoy, Makroblend / Pocan y Ultrablend. En este caso el PC actúa como un modificador de impacto eficaz y la literatura publicada hasta el momento indica que este tipo de mezclas son inmiscibles o parcialmente miscibles y que el PC dificulta la cristalización del PBT, lo cual influencia y lidera morfologías específicas en mezclas (Kalkar, Siesler, Pfeifer, & Wadekar, 2003).

También se debe mencionar que recientemente la adición de nano compuestos ha recibido especial atención debido a la optimización de propiedades físicas que permite en comparación con los polímeros puros o los micro compuestos convencionales. La adición de un nano compuesto puede mejorar propiedades

mecánicas, térmicas o barreras de propiedades específicas de un polímero determinado. (Wóznia-Braszak, y otros, 2012)

Un ejemplo claro es el trabajo publicado por (Wóznia-Braszak, y otros, 2012), dónde los termogramas e imágenes en SEM obtenidos muestran un cambio en las propiedades térmicas, de una mezcla entre PBT y derivados de Fullerenos, lo cual sugiere que estos pueden actuar como agentes heterogéneos nucleantes, y acelerar de esta manera el proceso de cristalización del PBT.

También se halló en las bases de datos una investigación que reporta la morfología de las mezclas de PBT/resina epóxica (no curadas y curadas), un estudio realizado mediante dispersión de luz en ángulos bajos (SALS) y microscopía óptica de polarización (MOP) para muestras cristalizadas a diferentes temperaturas en todas las concentraciones de la resina epoxi. El procedimiento para obtener este tipo de mezclas emplea solventes para mejorar el procesamiento del polímero, pero la desventaja de este método es que se trata de un paso tedioso y luego es necesario realizar la eliminación del disolvente en una etapa posterior. Otros autores plantean que como resultado de la mezcla del componente semicristalino con el amorfo, se da en ocasiones la extensión de cadena de las moléculas del componente no cristalino, su ramificación y reticulación, además de cambios significativos, en las propiedades físicas y químicas de este (Kulshreshtha, Ghosh, & Misra, 2003).

Por lo tanto, una investigación sobre la perfección de los cristales y la morfología del componente semi-cristalino se vuelve muy importante en este tipo de sistemas. Para el anterior caso con resina epóxica, se encontró que el PBT muestra dos tipos de esferulitas: tipo usual y tipo inusual (En el tipo de usual, el eje óptico se encuentra a lo largo de la dirección radial esferulítica mientras que en el tipo inusual, el eje óptico está en un ángulo de 45 °). (Kulshreshtha, Ghosh, & Misra, 2003). En general, se concluyó que la resina epoxi es compatible con PBT y que afecta de manera significativa el comportamiento de cristalización de PBT.

Finalmente, con respecto a las mezclas PTT/PBT se encontró en la literatura que (Guijuan, Kunyan, Shugang, & Yuyuan, 2007) observaron las morfologías de estas mezclas a diferentes concentraciones mediante un Microscopio Óptico de Luz Polarizada LEICA DMLP y hallaron un diámetro de esferulitas de 30 a 40 μm aproximadamente y reportaron un cambio en su morfología del PTT, PBT y de la mezcla al 50%. Además, en (Li, y otros, 2006) también se investigó el comportamiento de cristalización y la morfología de los cristales de este tipo de mezclas (PTT/PBT), para este caso los componentes fueron pre-mezclados y luego los fundidos fueron mezclados en reómetro Thermo Haake Rheomix a una velocidad de 4 rpm y una temperatura de 235°C por 4 min, luego se realizaron películas finas de 10 micras que fueron examinadas mediante DSC y Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAX) y microscopía óptica de luz polarizada (MOP). Se tomaron micrografías de las esferulitas formadas durante la cristalización isotérmica a 110°C en el mismo tiempo para diferentes concentraciones. Obteniéndose estructuras esferulíticas en todas las mezclas PTT/PBT cristalizadas durante 30 minutos a 110°C. Las muestras fueron calentadas hasta una temperatura de 250 °C a una velocidad de 10 °C/min y se mantuvo durante 3 minutos para asegurar la fusión completa. Luego las

muestras se enfriaron rápidamente a una temperatura de cristalización T_c predeterminada a una velocidad de enfriamiento de $300^\circ\text{C}/\text{min}$. La cristalización isotérmica se realizó a temperaturas que van desde 180 a 205°C y, con el enfriamiento rápido; se presume que no se produce la cristalización cuando la temperatura cambió de la temperatura de fusión a la temperatura de cristalización isotérmica. Es de resaltar, que cuando las composiciones de los dos componentes se hicieron equimolares, el tamaño de las esferulitas disminuyó gradualmente (Li, y otros, 2006).

Finalmente es necesario mencionar que las metodologías de análisis más comunes encontradas fueron calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis mecánico dinámico (DMA), microscopía óptica (OM) (Bartczak, Galeski, Martuscelli, & Janik, 1985) (Woo & Yau, 1997) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (Woo & Yau, 1997).

En conclusión, las experiencias investigativas aquí presentadas aportan además de valiosas metodologías, un marco de referencia para el análisis a realizar y los posibles hallazgos a encontrar en relación al comportamiento de la morfología de los cristales y la cristalización de las mezclas PBT/PEI a diferentes concentraciones. Se acoplan diversas técnicas planteadas en los antecedentes, con el propósito de realizar la caracterización correspondiente y contribuir con la definición de si las mezclas estudiadas en los proyectos de Maestría y Doctorado antes mencionados son miscibles o inmiscibles y como cambian las estructuras esferulíticas con la incorporación de un componente amorfo.

6. DISEÑO METODOLÓGICO

6.1 MATERIALES

El PEI empleado en los experimentos fue suministrado por el Grupo de Investigación en Ingeniería de Diseño (GRID) y es conocido comercialmente como ULTEM™ Resin 1000, este reporta en las fichas de seguridad una temperatura de transición vítrea de 217°C y una gravedad específica de 1.27, para conocer otras propiedades térmicas, mecánicas, físicas, eléctricas, entre otras, consultar las fichas de seguridad anexas a este documento.

Se utilizaron dos tipos de PBT para realizar las mezclas:

1. El PBT empleado en la evaluación inicial es conocido comercialmente como VALOX™ Resin 310SE0, un rango de temperatura de fusión de 240 - 250°C y una gravedad específica de 1.4. Este polímero se escogió ya que presenta una alta resistencia a las altas temperaturas y el proceso de mezclado debe realizarse por encima de los 250°C .

2. Para contrastar los resultados, se optó también por realizar mezclas con PBT sin ningún tipo de aditivos que pudiesen modificar el crecimiento de las esferulitas. El polímero utilizado es conocido comercialmente como VALOX™ 325.

Las fichas de seguridad se encuentran en los anexos reportados en el presente proyecto.

- **Mezclas de PEI y PBT de resistencia a altas temperaturas**

En el grupo de investigación ya se habían fabricado las mezclas de PEI y PBT aumentando la composición en peso en 10%. Las composiciones fabricadas fueron PEI/PBT de 100/0, 70/30, 50/50, 70/30, 90/10, 0/100.

6.2 PROCESAMIENTO DE LAS MEZCLAS

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. (Arrieta, 2015)

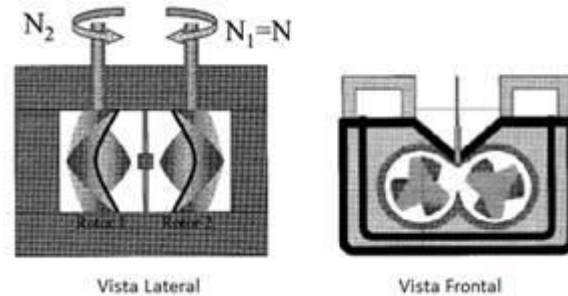


Figura 4. Esquema de la cámara de mezclado de un reómetro de torque (Bousmina, Ait-Kadi, & Faisant, 1999)

El procesamiento de las mezclas se realizó teniendo en cuenta el siguiente cálculo de llenado de la cámara:

Calcular el peso de cada componente en la mezcla dependiendo de la concentración requerida y los parámetros establecidos. Para lo anterior se empleó la ecuación 2:

$$m_c = V_n * \rho_c * F_p * W_c \quad (2)$$

Dónde:

m_c : Peso del componente

V_n : Volumen neto de la cámara de mezclado

ρ_c : Densidad del componente

F_p : Factor de llenado

W_c : Fracción másica del componente

La figura 5, representa el tipo de reómetro empleado en la realización de las mezclas analizadas.



Figura 5. Reómetro de torque empleado. Imagen tomada de <http://www.thermoscientific.es/home.html>

6.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANALISIS EN EL MOP

Las mezclas obtenidas en el reómetro de torque fueron cortadas en trozos más pequeños y prensadas a 250°C y 200 psi entre dos moldes mecanizados de acero inoxidable impregnados con desmoldante. Sin embargo, la variable crítica de las probetas que deben ser llevadas al microscopio es el espesor, cuyos valores recomendados para este tipo de mediciones esta alrededor de 10 μm .

El espesor obtenido inicialmente para visualizar los cristales del poliéster en el Microscopio Óptico no fue el indicado por tanto se procedió a prensar la mezcla polimérica entre dos soportes de vidrio. La mezcla fue sometida a una presión entre 150 y 200 psi aproximadamente, evitando la fractura de éstas. Sin embargo, la presión puede ocasionar el rompimiento de las esferulitas, por lo cual se procedió finalmente a ejercer presión mediante una espátula procurando la formación de burbujas, lugares en los cuales fue posible identificar los cristales de PBT tanto en el componente puro como en algunas de las mezclas.

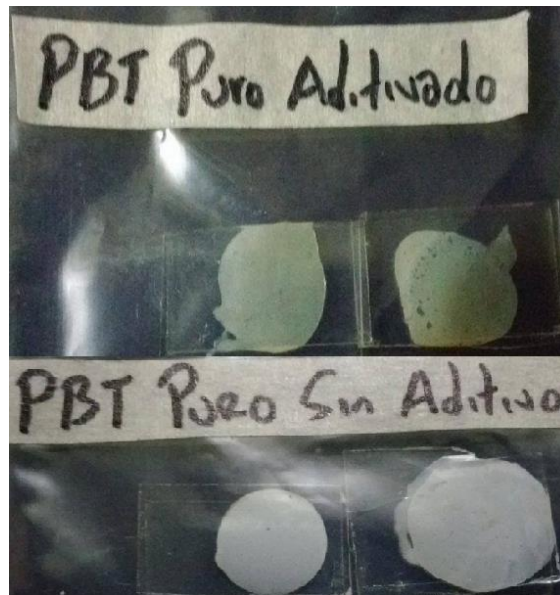


Figura 6. Placas de PBT Puro sin aditivo y con aditivo

La figura 6 muestra algunas probetas de PBT puro aditivado y sin aditivado realizadas en la prensa, en las muestras sin aditivo fue posible identificar esferulitas en su estructura cristalina mientras que en las probetas con PBT aditivado no fue posible. Las causas de este fenómeno se explican en la sección de resultados de este trabajo.

6.4 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (MOP)

El análisis por MOP se realizó empleando un Microscopio óptico de luz polarizada Zeiss Scope. A1 con tres lentes de aumentos 10x, 20x y 50x acoplado con platina de calentamiento Linkam THMS600 y una cámara para la toma de microfotografías. Los análisis fueron realizados por luz transmitida procurando lograr en la fabricación de las probetas un espesor fino (menos de 5 μm) que permitiera observar las estructuras cristalinas.

6.5 PROCESO DE MEZCLADO ÓPTIMO

Fue necesario preparar nuevas mezclas de PBT/PEI, para lo cual se establecieron los parámetros que el grupo de investigación ya había hallado como los óptimos para realizar las mezclas. Las nuevas mezclas binarias fueron preparadas con una composición en peso de la Polieterimida (PEI) de 100/0, 30/70, 50/50, 70/30 y 0/100.

6.5.1 ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

Tanto el PEI como el PBT es necesario secarlos antes de procesarlos. Este proceso se realizó en un horno de vacío a 100°C durante 8 horas. Con el secado, se intenta evitar la hidrólisis de los ésteres del PBT durante el fundido y posterior mezclado lo cual puede llevar a la degradación de la mezcla. Luego de esto, los polímeros fueron envasados en recipientes de polietileno de baja densidad

(LDPE) secos y finalmente fueron sellados. Se rotularon los envases y se emplearon en los siguientes 10 días en la realización de las mezclas.

El proceso de llenado se realizó, siguiendo la ecuación 2 y en las tablas 1, 2 y 3 muestran los valores de los parámetros de mezclado.

Tabla 1. Parámetros de mezclado para la mezcla 70/30 (PBT/PEI)

Mezcla 70/30 PBT/PEI	
Masa total (g)	321,90
Fp	0,8
Volumen neto (cm³)	310
Densidad prom (g/cm³)	1,298
Densidad PEI (g/cm³)	1,27
Densidad PBT (g/cm³)	1,31
Fracción Másica PEI	0,3
Fracción Másica PBT	0,7
Masa PEI (g)	94,488
Masa PBT (g)	227,416

Tabla 2. Parámetros de mezclado para la mezcla 50/50 (PBT/PEI)

Mezcla 50/50 PBT/PEI	
Masa total (g)	319,92
Fp	0,8
Volumen neto (cm³)	310
Densidad prom (g/cm³)	1,29
Densidad PEI (g/cm³)	1,27
Densidad PBT (g/cm³)	1,31
Fracción Másica PEI	0,5
Fracción Másica PBT	0,5
Masa PEI (g)	157,48
Masa PBT (g)	162,44

1. Empleando el software controlador "Polysoft Monitor" del reómetro de torque "HAAKE PolyLab OS-Rheo Drive 7" se estableció una temperatura inicial de 350°C para las tres placas de calentamiento y se abrió la válvula del flujo de aire que controla y modifica la temperatura de la cámara de mezclado.
2. Luego de que se estabilizara una temperatura de 350°C en el sistema, se estableció una velocidad de mezclado de 70 rpm para los rotores (Rotor Roller R3000) y se agregó el peso del PEI correspondiente para cada mezcla, se dejó procesar el polímero por tres (3) minutos y posterior a esto se disminuyó la temperatura gradualmente hasta 280°C (procedimiento que tarda entre 10 y 13 minutos dependiendo de la mezcla).

Tabla 3. Parámetros de mezclado para la mezcla 30/70 (PBT/PEI)

Mezcla 30/70 PBT/PEI	
Masa total (g)	317,936
Fp	0,8
Volumen neto (cm³)	310
Densidad promedio (g/cm³)	1,282
Densidad PEI (g/cm³)	1,27
Densidad PBT (g/cm³)	1,31
Fracción Másica PEI	0,7
Fracción Másica PBT	0,3
Masa PEI (g)	220,472
Masa PBT (g)	97,464

3. Luego de estabilizarse una temperatura de 280°C en la cámara de mezclado se añadió la cantidad requerida de PBT para cada mezcla, lo anterior con el propósito de evitar la degradación del poliéster debido a las altas temperaturas de procesamiento del PEI y a la cizalla generada por los rotores. Se procesó la mezcla durante tres (3) minutos luego de añadirse el PBT.

Finalmente se detienen los rotores y se desmonta la cámara de mezclado rápidamente para extraer la mezcla y hacer la pre-limpieza del equipo en caliente. Se guardaron los datos de temperatura (°C), torque (Nm) y velocidad de los rotores (rpm) con respecto al tiempo (min) obtenidos mediante el software, y se procedió a terminar la limpieza del equipo lo cual puede tardar entre 2 y 5 días dependiendo de la mezcla realizada.

7. ANÁLISIS Y RESULTADOS

7.1 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LA MATERIA PRIMA

Se realizó un análisis térmico mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) QS200 de la marca TA Instruments, dónde se analizaron las relajaciones térmicas de la nueva referencia de PBT sin aditivo. Se realizó el análisis con una muestra de 12.100 mg. El programa térmico consistía en llevar desde una temperatura ambiente (25 °C) hasta 290°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Al llegar a 290°C, se mantuvo por 5 minutos (para asegurarnos de eliminar la historia térmica del material y cualquier traza de cristales antiguos que puedan afectar el proceso de cristalización). Luego se enfrió hasta una temperatura de cristalización determinada a una velocidad de 10°C/min. La figura 7 contiene una gráfica con algunos resultados obtenidos. Las flechas rojas indican los picos de fusión (pico inferior) y cristalización (pico superior) durante

los diferentes ciclos (la temperatura de fusión T_m encontrada es de 224°C y la de cristalización de 180°C aproximadamente).

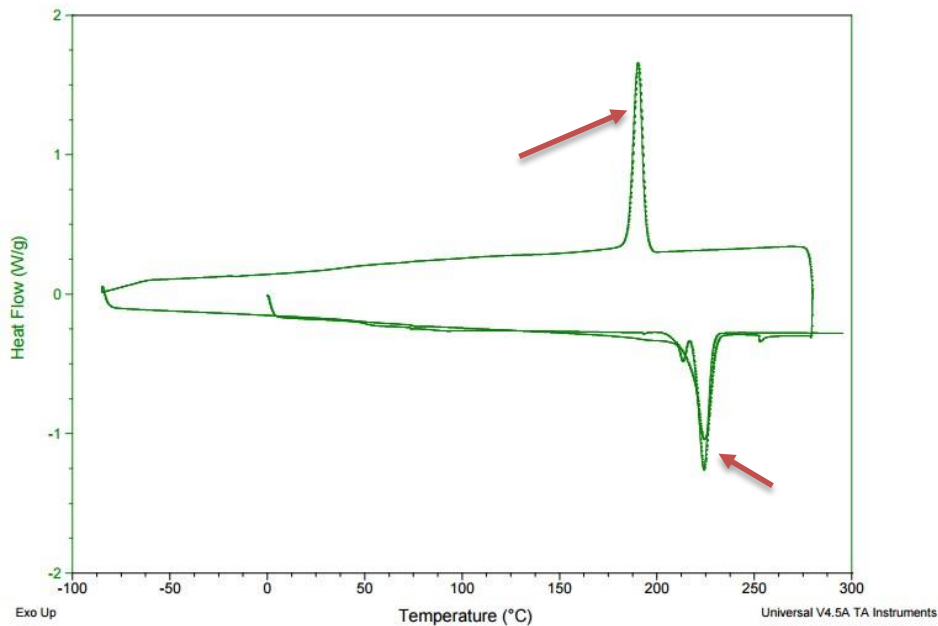


Figura 7. Termogramas para el PBT Puro sin aditivo suministrados por el GRID

Es importante recordar que la temperatura de fusión para el PBT puro se calculó a partir de los máximos de los picos correspondientes obtenidos mediante el análisis en el DSC, lo anterior fue necesario para establecer las condiciones de operación del programa térmico en el análisis por microscopía óptica.

7.2 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL REÓMETRO DE TORQUE

A continuación se muestran los resultados, dónde se puede observar el comportamiento del Torque empleado por los rotores durante el proceso de mezclado y la temperatura con respecto al tiempo (ver figura 8).

El pico observado en el minuto 1 en las líneas de torque con respecto al tiempo corresponde al momento en el cual se añadió el PEI al reómetro mientras que los picos observados entre el minuto 11 y 14 corresponden al momento en el cual se adicionó al reómetro de torque el PBT-325. Se puede observar además pequeñas variaciones en la temperatura del sistema durante el proceso de mezclado: inicialmente el sistema está a 350°C y se adiciona el PEI y luego de que este está homogenizado se disminuye a 290°C con el propósito de añadir el PBT y evitar la descomposición de este debido a la alta temperatura, cuando el segundo componente es agregado se observa una disminución de temperatura de 5°C aproximadamente y posterior a esto un incremento en 14°C . Estos cambios corresponden a las variaciones deseadas, al intercambio de calor que se da dentro del sistema al agregar el segundo componente debido al calor de fusión necesario durante el fundido y al incremento de la temperatura debido a la cizalla respectivamente.

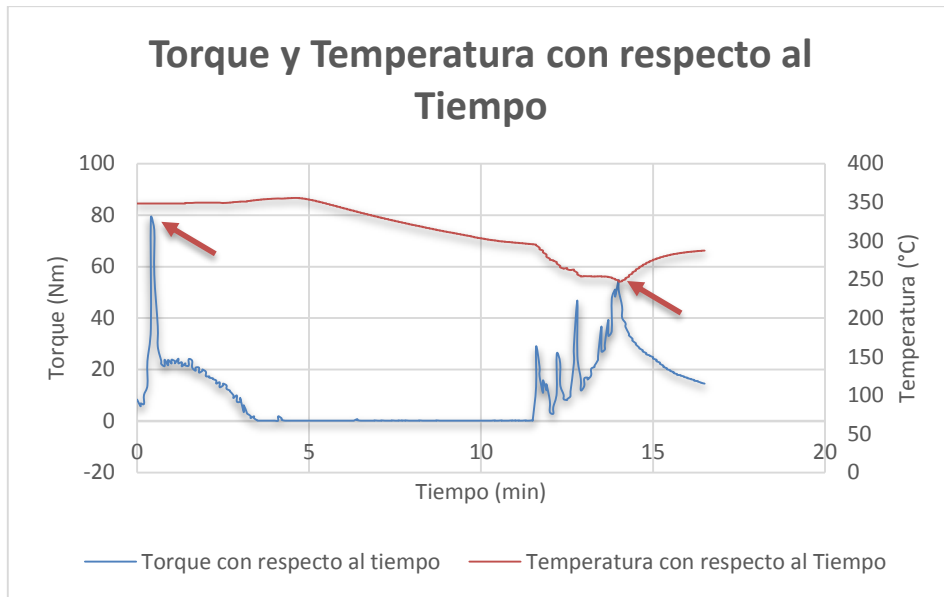


Figura 8. Torque y temperatura con respecto al tiempo para la mezcla 70/30 (PBT/PEI)

La figura 9 muestra el comportamiento del torque y de la temperatura con respecto al tiempo para una mezcla de PBT/PEI de 50/50. El pico inicial corresponde a la adición del PEI, mientras que los otros picos entre los minutos 11 y 12 corresponden a la cizalla generada al agregar el PBT. Se observa que el torque cambia entre las mezclas debido a que la procesabilidad de estas se ve afectada al añadir diferentes cantidades del componente semicristalino. Con respecto al comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo, también se puede notar que hay un leve incremento de esta (10°C) al agregar el PBT debido a la cizalla generada.

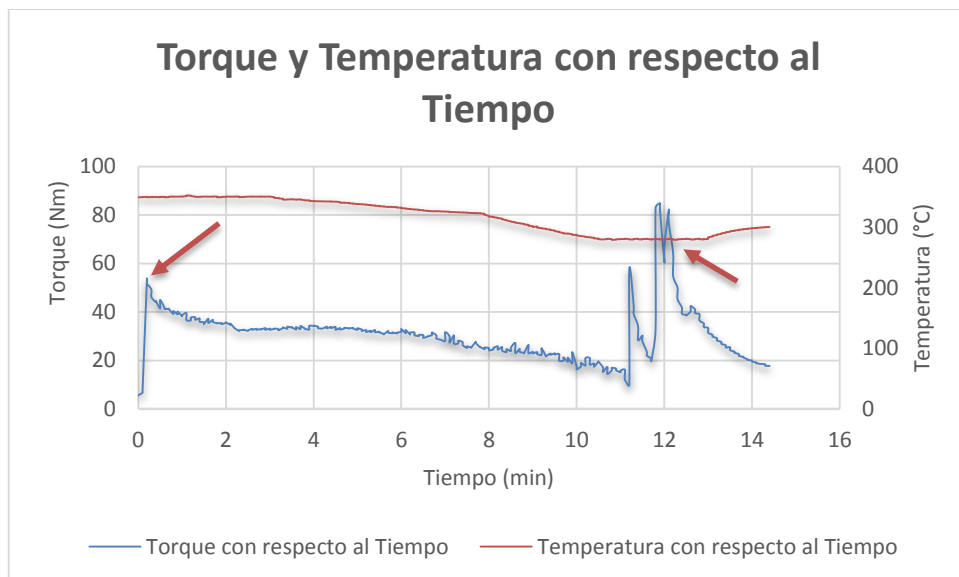


Figura 9. Torque y temperatura con respecto al tiempo para la mezcla 50/50 (PBT/PEI)

La figura 10 muestra los valores de torque y temperatura en el tiempo para la mezcla PBT/PEI (30/70), es importante observar que luego de agregar el PEI el torque incrementa y se estabiliza en un valor de aproximadamente 40Nm, luego se enfría el sistema y se adiciona el PBT a los 11 minutos, se evidencia un

incremento en el torque de nuevo pero este se estabiliza en un valor de 22Nm aproximadamente, indicando que la procesabilidad del PEI mejoró al agregar el segundo componente.

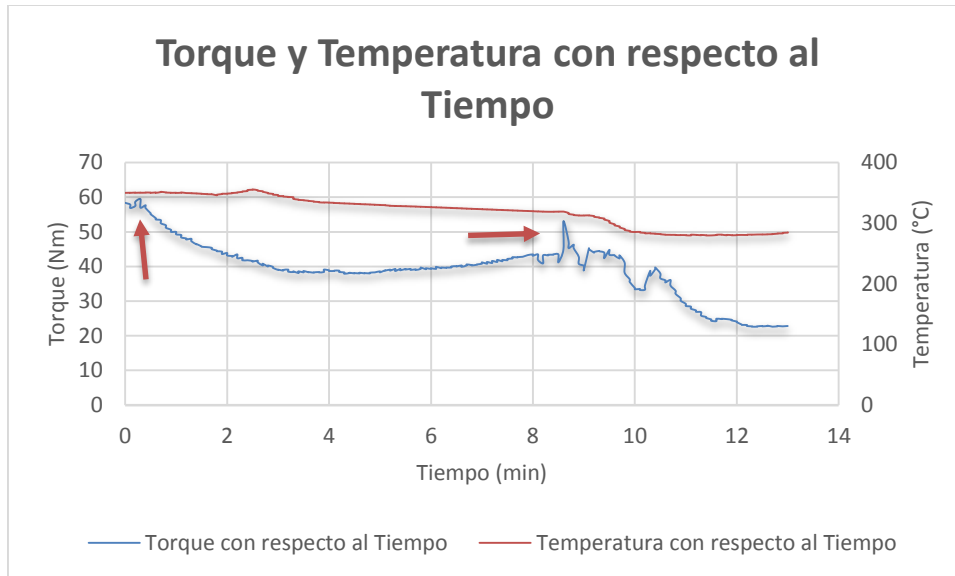


Figura 10. Torque y temperatura con respecto al tiempo para la mezcla 30/70 (PBT/PEI)

7.3 RESULTADOS MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (MOP)

En los análisis iniciales por MOP empleando el PBT VALOX™ Resin 310SE0 no se observaron los cristales en ninguna de las mezclas ni en el componente puro. En la figura 11, se presenta una imagen de los dos tipos de PBT bajo estudio, en la Figura 11a, se alcanzan a observar algunas esferulitas más definidas, mientras que en la Figura 11b, es muy difícil identificar los bordes de una esferulita, ya que su tamaño es muy reducido. Se asumió que en este caso los cristales son muy pequeños para ser vistos mediante esta técnica. En la literatura se encuentran reportados tamaños de cristales de mezclas de PBT entre 5 y 50 μm (Deshmukh, Peshwe, Pathak, & Ekhe, 2015), los cuales son fácilmente visibles mediante MOP.

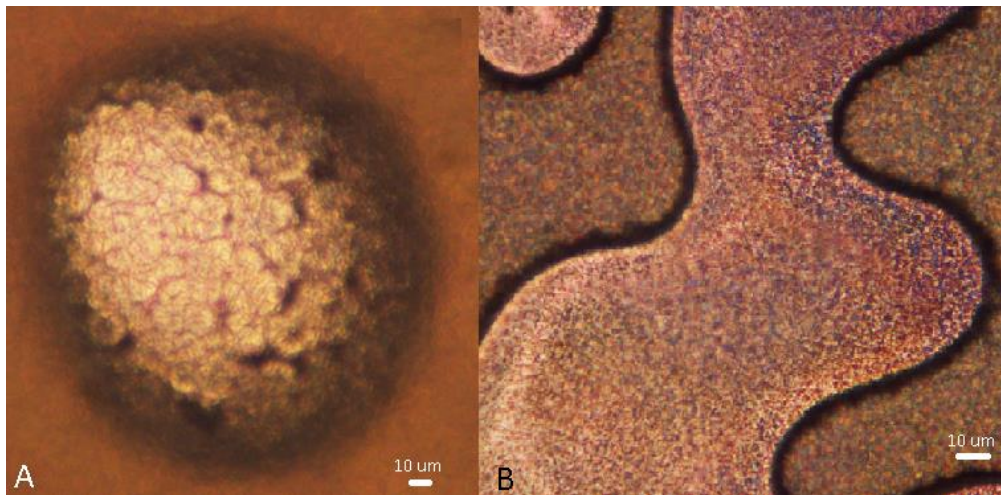


Figura 11. Imágenes obtenidas por Microscopía óptica: (a) VALOX™ 325 puro y (b) VALOX™ Resin 310SE0 puro

Una de las posibles causas por las cuales no se pudo observar el crecimiento de esferulitas en la referencia 310SE0 es porque esta se encuentra aditivada con Antimonio y podría inhibir u ocultar la formación de los cristales, la presencia de esta sustancia fue comprobada mediante SEM y EDS (Análisis Químico Superficial) por (Sánchez Arrieta, Álvarez Láinez, & Vasquez R, 2015).

La figura 12 muestra imágenes obtenidas mediante SEM para el PBT aditivado y el PEI, se señala el Trióxido de Antimonio (SbO_3) en la muestra de PBT-f, este compuesto es comúnmente empleado como catalizador en la polimerización del PBT de esta referencia.

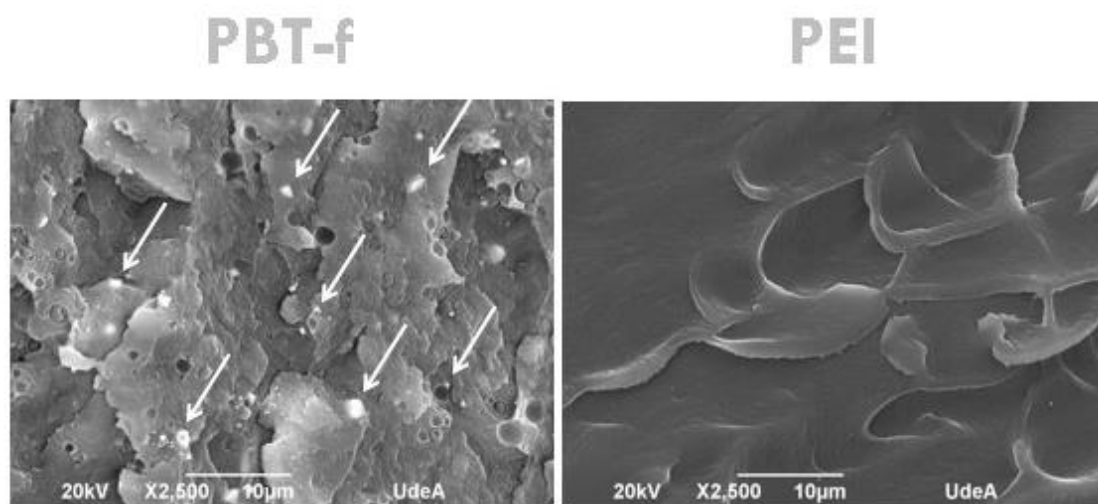


Figura 12. Imágenes obtenidas mediante SEM (Microscopía electrónica de barrido) (Sánchez Arrieta, Álvarez Láinez, & Vasquez R, 2015)

Además, en la figura 13 se muestra una imagen SEM dónde se realizó un Análisis Químico Superficial, mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) y se evidencio que estas partículas corresponden al Sb (Spectrum 1).

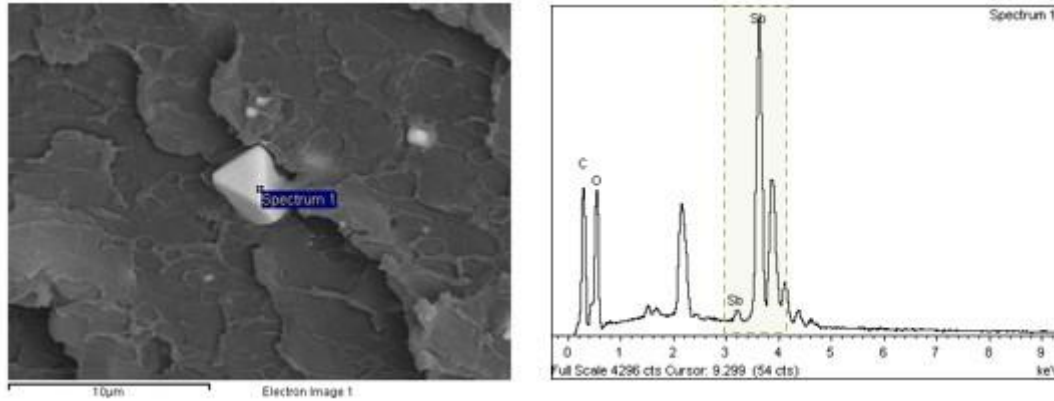


Figura 13. Imagen SEM y Análisis Químico Superficial (EDS) (Sánchez Arrieta, Álvarez Láinez, & Vasquez R, 2015)

7.4 MICROFOTOGRAFÍAS OBTENIDAS Y TRATAMIENTO TERMICO

Las placas obtenidas durante el prensado fueron llevadas al microscopio óptico de luz polarizada acoplado a una platina de calentamiento y un intercambiador de calor. Los videos y fotografías fueron obtenidos mediante una cámara NIKON añadida al sistema. Las muestras fueron colocadas sobre la platina de calentamiento del microscopio óptico y se aumentó la temperatura hasta 250°C para el PBT puro y para la mezcla 70/30, hasta 270°C para las mezclas 50/50 y 30/70 y para el PEI puro hasta 350°C. Posterior a esto se dejó cada muestra 3 min a esta temperatura y luego se procedió a enfriar hasta 210°C y se mantuvo el sistema en este valor por 3 minutos, finalmente se enfrió de nuevo hasta temperatura ambiente (30°C). Este proceso fue realizado para cada mezcla y su réplica a tres velocidades de enfriamiento-calentamiento diferentes (10°C/min, 20°C/min y 50°C/min). Las imágenes obtenidas se muestran a continuación.

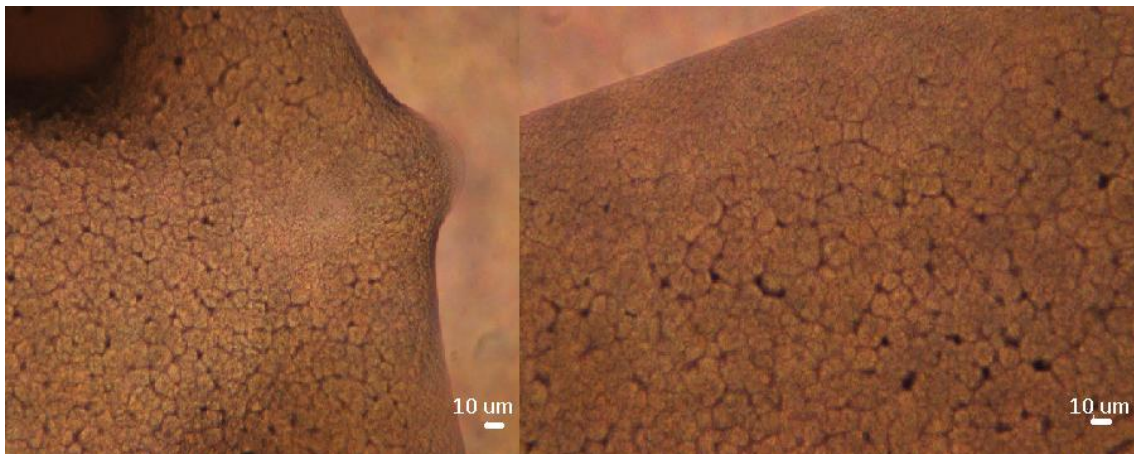


Figura 14. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (esferulitas en mezcla (PBT/PEI) 70/30)

La figura 14 muestra un par de microfotografías realizadas, correspondientes a una mezcla 70/30 PBT/PEI en donde se pueden observar esferulitas de un diámetro inferior a las 5 µm.

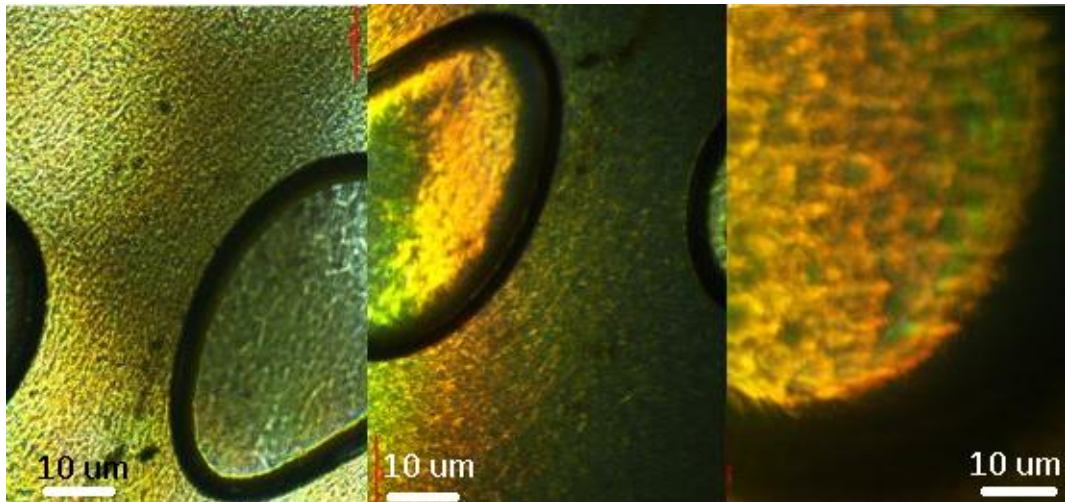


Figura 15. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (mezcla (PBT/PEI) 50/50)

Las figuras 15, 16 y 17 corresponden a las mezclas 50/50, 30/70 y al PEI puro, en las mezclas no se observan estructuras cristalinas y el PEI es un componente amorfo que no presenta dicha configuración.

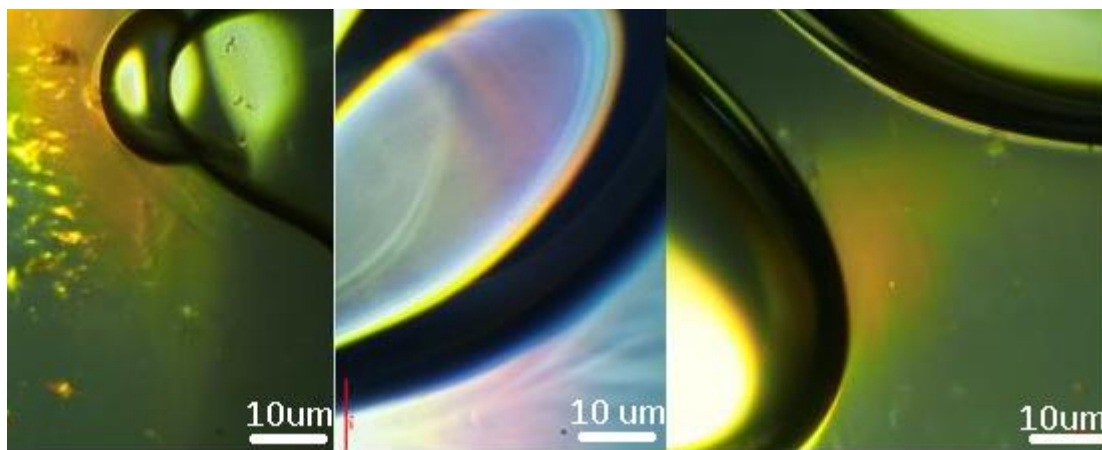


Figura 16. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (mezcla (PBT/PEI) 30/70)

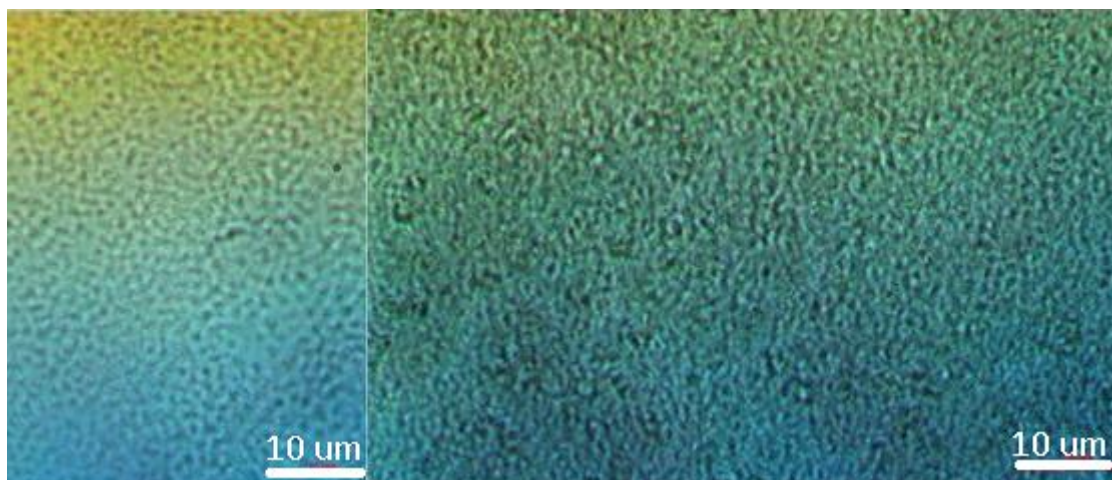


Figura 17. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (PEI puro)

7.5 TRATAMIENTO DE IMÁGENES MEDIANTE “IMAGE J”

Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica fueron tratadas y analizadas mediante el software libre Image J con el propósito de obtener datos de distribución de tamaños para ser posteriormente analizadas. Inicialmente, se calibró la imagen en el software empleando la escala adecuada para cada tipo de aumento, luego se seleccionó el filtro que mejor resultados diera para observar los cristales y poder editarlos. Posteriormente, se dividieron los colores constituyentes de la imagen en tres nuevos canales “RGB” (Red, Green and Blue) mediante la función *Split color* y mediante la función *“threshold”* se pudo obtener una mejor definición de los límites de los cristales a medir, debido a que esta función permite cambiar el color del fondo, lo anterior con el objetivo de realizar un posterior análisis de las partículas, teniendo en cuenta el rango de área de estudio, rango de esfericidad, y contornos a examinar.

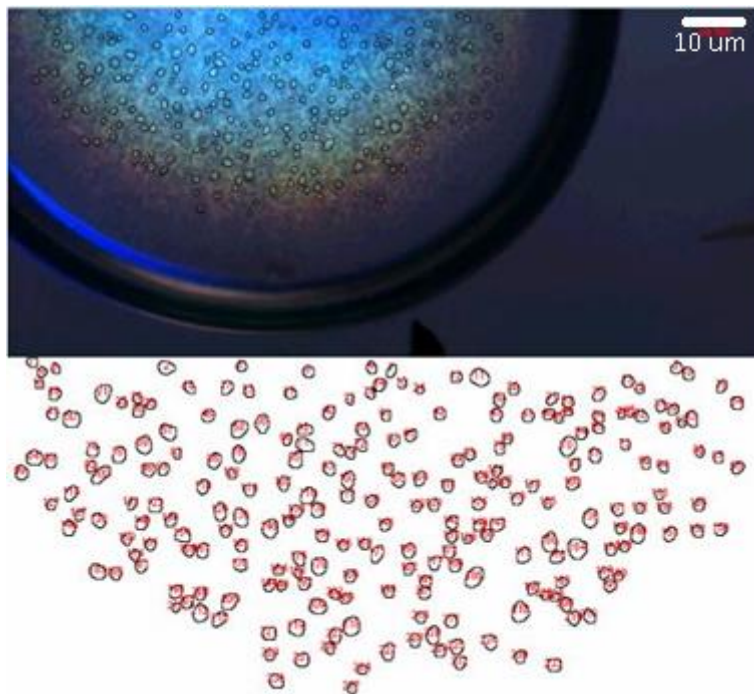


Figura 18. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica mezcla (70/30) y numerada luego del tratamiento de imagen mediante Image J

Este análisis de partículas arrojó la numeración de todos los elementos encontrados y los datos sobre área promedio de la muestra (ver figura 18). En la parte superior de esta figura se observan los cristales resaltados en negro y en la parte de abajo se puede evidenciar la numeración de estos luego de realizar el proceso de tratamiento de imagen antes descrito, dónde fue posible eliminar el fondo y las partículas que no eran de nuestro interés antes de proceder con el análisis de conteo.

La tabla 4 muestra los resultados estadísticos obtenidos mediante Image J.

Tabla 4. Datos arrojados por el software para el análisis de PBT/PEI 70/30

Muestra	Total	Área Total (μm^2)	Tamaño medio (μm^2)	% Área	Media
PBT PURO	237	111.928	0.472	1.008	255

Además Image J también arroja cada dato de tamaño y partícula por separado por lo cual es posible encontrar un radio para cada esferulita asumiendo que los cristales son círculos.

La ecuación 3 relaciona el área obtenida con el radio, se despeja y se resuelve en una hoja de cálculo la ecuación para todos los elementos estudiados.

$$A = \pi * R^2 \quad (3)$$

Por lo tanto el radio de las esferulitas “r” es:

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (4)$$

7.5.1 ANALISIS DE DATOS

Mediante OriginPro 8.0, se realizó el análisis estadístico empleado los datos de radio hallados.

En total fueron analizadas 5 imágenes por cada muestra, tratada a cada una de las velocidades de calentamiento-enfriamiento (10°C/min, 20°C/min y 50°C/min). Se evaluaron las mezclas de PBT Puro y 70/30 PBT/PEI en las cuales fue posible encontrar esferulitas, además se realizó una réplica para cada muestra, con un total de 60 análisis: 30 para la muestra de PBT puro y su réplica y 30 para la mezcla PBT/PEI 70/30 y su réplica. A continuación se presenta el modelo de análisis empleado y como se tabulan los resultados.

La figura 18 muestra el histograma de frecuencia para una muestra de PBT puro tratada a una velocidad de Calentamiento-enfriamiento de 20°C/min.

Los datos obtenidos se ajustaron a una curva de Gauss Amplificada (Figura 19) y evidencian la distribución de tamaño de partícula (en relación al radio dado en micras). Además, se obtienen los parámetros descritos en la figura 20, donde X_c es el valor promedio del radio de cada esferulita, con lo cual es posible realizar las mediciones correspondientes de velocidad de crecimiento radial.

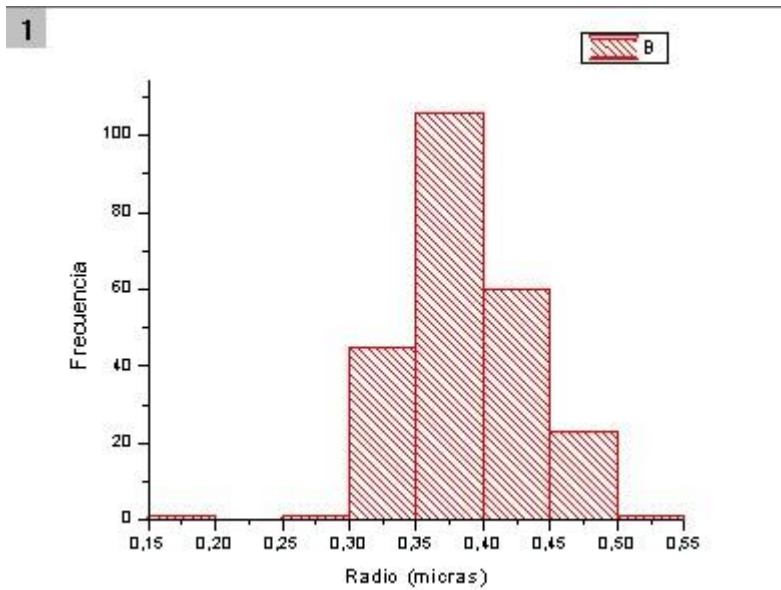


Figura 19. Histograma de frecuencia para una muestra de PBT de referencia VALOX 325

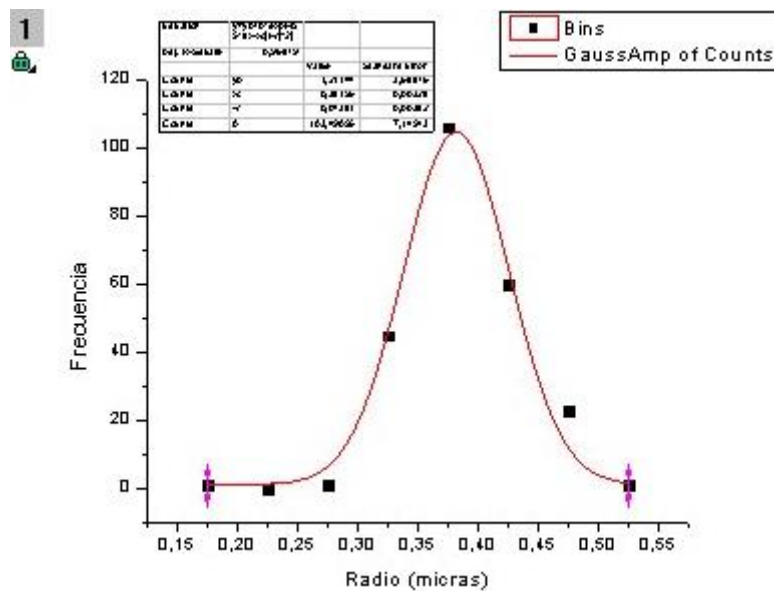


Figura 20. Curva de Gauss para una muestra de PBT de referencia VALOX 325

Tabla 5. Parámetros estadísticos obtenidos mediante OriginPro 8.0

PBT PURO	Valor	Error Estándar
Valor medio	0,38195	0,00328

7.6 MEDICIONES DE VELOCIDAD DE CRECIMIENTO RADIAL

La velocidad de crecimiento radial G , fue calculada mediante la medición del tamaño de las esferulitas de PBT como una función del tiempo durante el proceso de cristalización isotérmica. Para lo cual se empleó un microscopio óptico de luz polarizada acoplado con una platina calentamiento monitoreada por un programa térmico (Martuscelli, Silvestre, & Abate, 1982).

Inicialmente, se tomaron las muestras obtenidas del prensado y se ubicaron entre una cubierta de vidrio y el portaobjetos del microscopio, éstas fueron calentadas hasta 290 °C y mantenida a esta temperatura por 10 minutos para destruir su historia térmico-mecánica y además, cualquier rastro de cristalinidad. Luego la temperatura fue reducida hasta el punto de cristalización y se dejó solidificar isotérmicamente.

Las fotomicrografías fueron tomadas en intervalos adecuados donde fuera posible observar un cambio en el tamaño de las esferulitas y el radio R encontrado mediante análisis de imagen y posterior análisis de distribución de tamaños. G fue calculado como la pendiente de las líneas rectas obtenidas al graficar los datos obtenidos de R con respecto al tiempo. Mediante este procedimiento también se observó la morfología de las muestras estudiadas.

La figura 21 muestra los resultados obtenidos en la determinación de la velocidad de crecimiento de los cristales para el PBT puro a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°C/min. Se muestra una línea de tendencia lineal con pendiente de 0,0026 y 0,0022 para la réplica. Los coeficientes de correlación R^2 son cercanos a uno (0,9900 y 0,8722) lo cual indica un buen ajuste de los datos obtenidos.

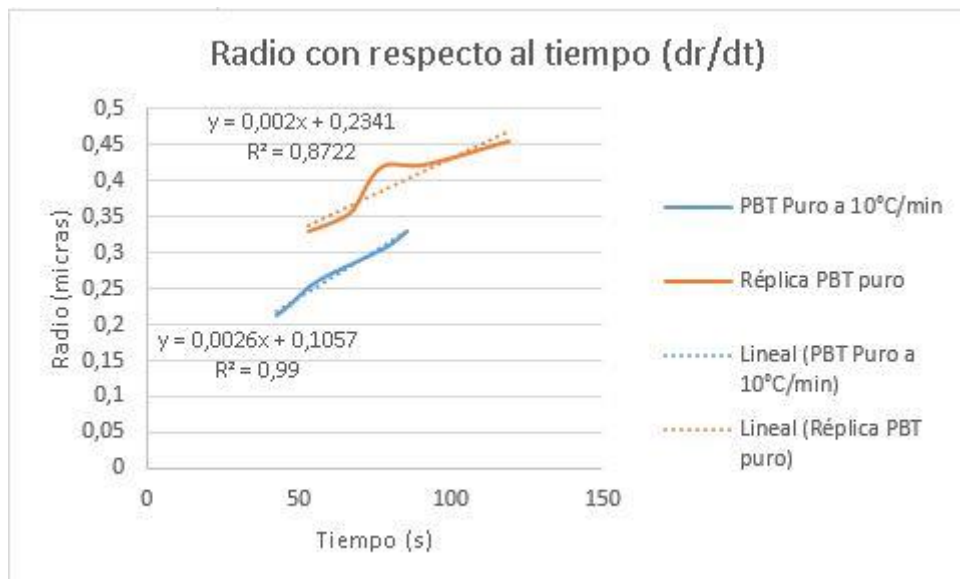


Figura 21. PBT puro y réplica a velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°C/min

La figura 22 muestra los mismos resultados para el PBT puro y su réplica empleando una velocidad de 20°C/min. Las pendientes encontradas fueron de

0,0048 y 0,0014 con coeficientes de correlación de 0,9846 y 0,9783 respectivamente.

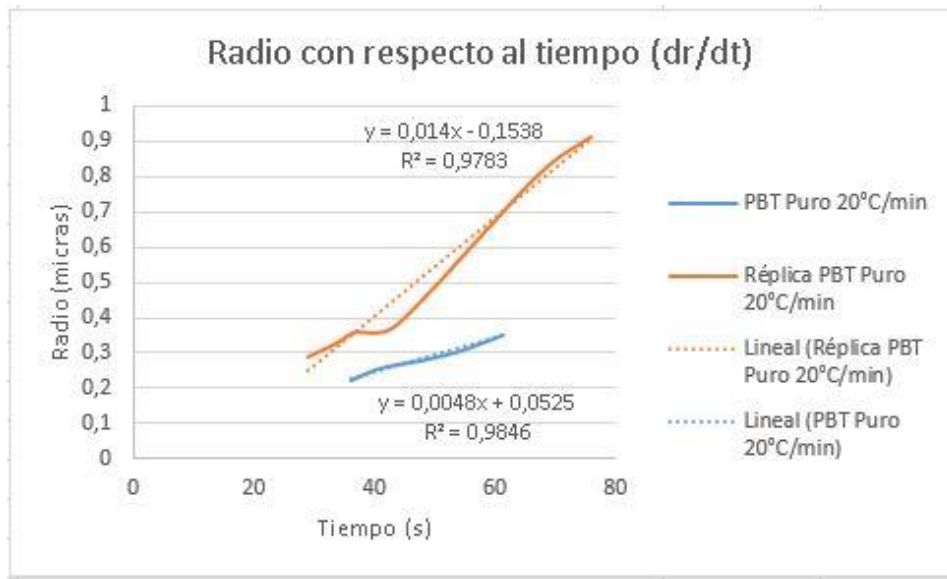


Figura 22. PBT puro y réplica a velocidad de calentamiento-enfriamiento de 20°C/min

La figura 23 muestra las gráficas de radio con respecto al tiempo para el PBT puro y su réplica a 50°C/min, los valores de pendientes encontrados corresponden a la velocidad de crecimiento de los cristales denominada “G” y arrojaron valores de 0,0064 y 0,0059, con valores de R² cercanos a uno (0,8588 y 0,9865 respectivamente).

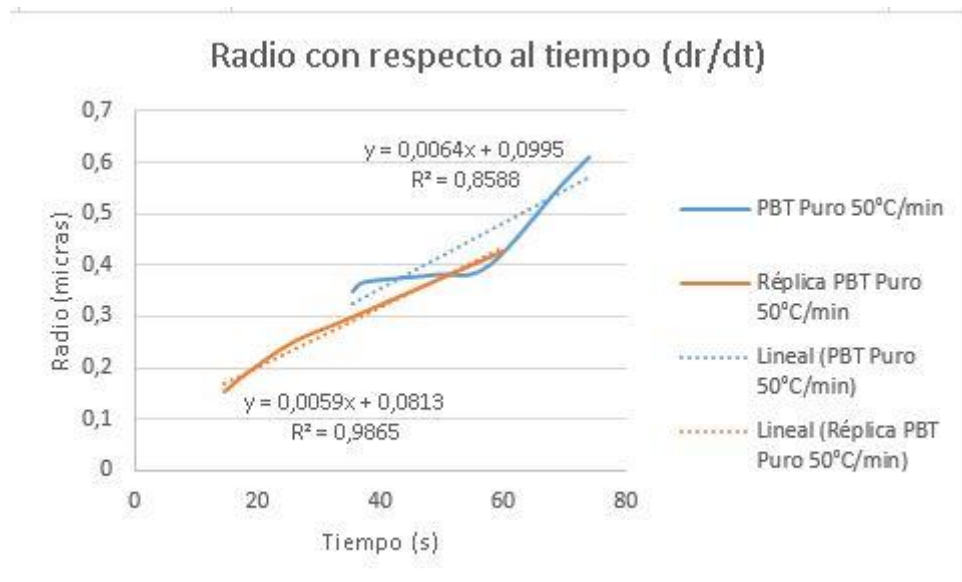


Figura 23. PBT puro y réplica a velocidad de calentamiento-enfriamiento de 50°C/min

La figura 24 muestra el análisis para la mezcla de PBT/PEI (70/30) y su réplica dónde también fue posible evidenciar la formación de cristales mediante el

análisis por microscopía óptica. Los valores de “G” encontrados fueron de 0,0024 y 0,0029, con valores de correlación de 0,9394 y 0,9204 respectivamente. El análisis fue realizado a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°C/min.

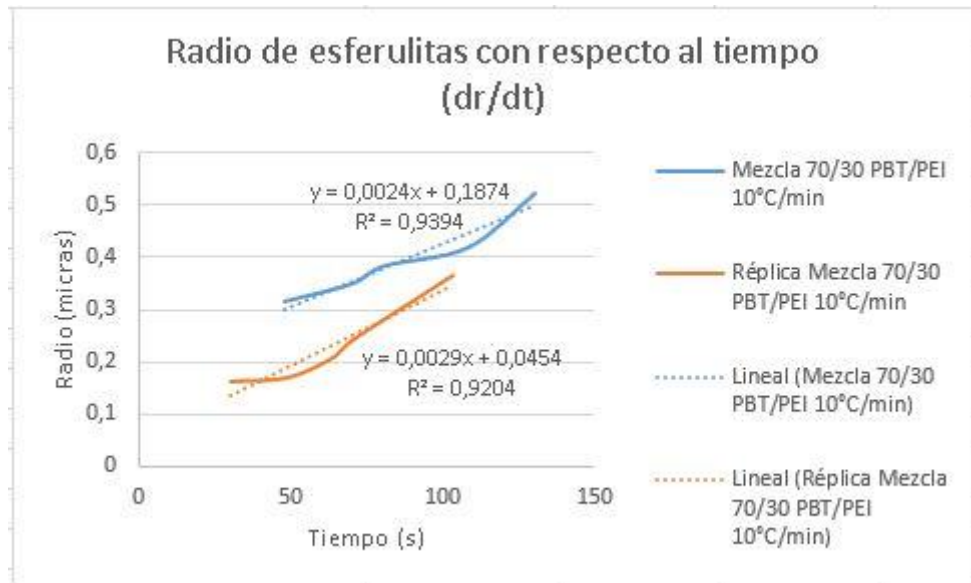


Figura 24. Mezcla 70/30 PBT/PEI y réplica a una velocidad de 10°C/min

La figura 25, muestra la curva de radio con respecto al tiempo para la mezcla 70/30 y su réplica a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 20°C/min. Los valores obtenidos para la pendiente fueron de 0,0013 y 0,003 con valores de R^2 de 0,9144 y 0,9623.

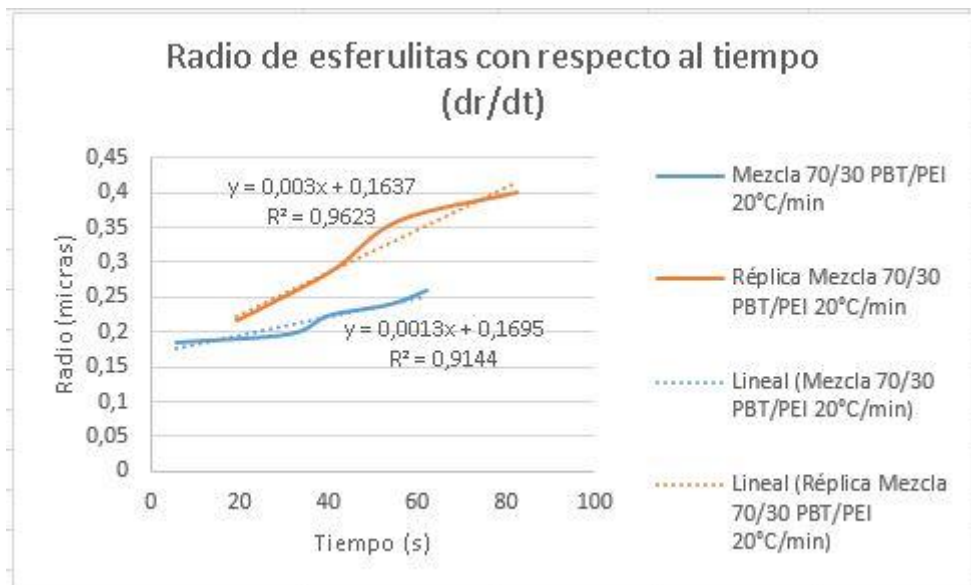


Figura 25. Mezcla 70/30 PBT/PEI y réplica a una velocidad de 20°C/min

Finalmente, la figura 26 representa el radio de las esferulitas con respecto al tiempo para la misma mezcla 70/30 tratada a una velocidad de 50°C/min. Los valores de “G” encontrados fueron de 0,0112 y 0,0064 con coeficientes de correlación de 0,9534 y 0,9245 respectivamente.

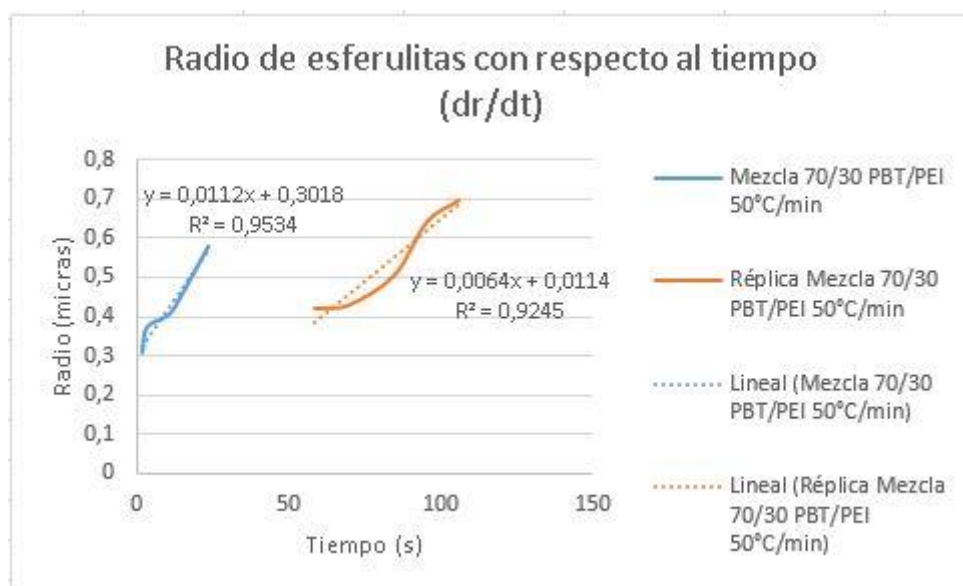


Figura 26. Mezcla 70/30 PBT/PEI y réplica a una velocidad de 50°C/min

Las figuras 15, 16 y 17 son ejemplos de las morfologías observadas para el resto de mezclas y el componente amorfo puro. No se observan esferulitas en ninguno de los análisis realizados para las mezclas. Al aumentar el contenido de la polieterimida (PEI) en la mezcla se observó que esta dejaba pasar con mayor facilidad la luz, debido a que las muestras se tornaban traslucidas.

7.7 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la morfología de cristales observada en el PBT puro de referencia VALOX 325 y para la mezcla 70/30 se formaron esferulitas de radios entre 0,3 μm y 0,9 μm para diferentes velocidades de tratamiento térmico. Sin embargo para las mezclas 50/50 y 30/70 no fue posible visualizar los cristales de PBT. Adicionalmente se observó que la temperatura necesaria para fundir las mezcla incrementó al aumentar la concentración de PEI en la mezcla, requiriéndose un valor de 230°C para fundir el PBT puro, 238°C aproximadamente para la mezcla 70/40, 250°C para la mezcla 50/50 y 270°C para la mezcla 30/70.

Las figuras 27 y 28 muestran la curva de crecimiento del radio de las esferulitas para el PBT puro y la mezcla 70/30 PBT/PEI a las tres diferentes velocidades de calentamiento-enfriamiento (10°C/min, 20°C/min y 50°C/min) y sus respectivas mezclas, no fue posible realizar un promedio entre cada valor y su réplica debido a que los tiempos e intervalos en los cuales se realizaron los análisis no fueron los mismos. Lo anterior debido a que era difícil que coincidiera el crecimiento de los cristales en el mismo lugar. La pendiente de las líneas de tendencia corresponde a la velocidad de cristalización “G”.



Figura 27. Radio de las esferulitas con respecto al tiempo para PBT puro y mezcla 70/30

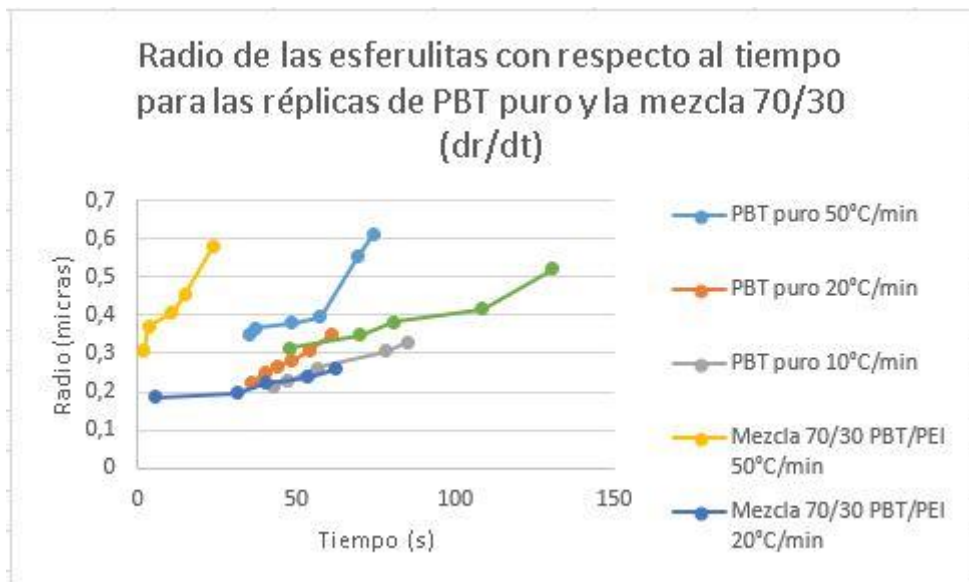


Figura 28. Radio de las esferulitas con respecto al tiempo para PBT puro y mezcla 70/30 Réplicas

En algunas de las muestras analizadas (PBT puro y mezcla a 20°C/min) hubo una variación significativa con respecto a los resultados de las réplicas, lo anterior puede deberse a varios factores, entre ellos, la dificultad de visualizar las esferulitas con un enfoque óptimo, el error del observador y el error estándar inherente al análisis estadístico realizado. Sin embargo, se evidenció que la velocidad de crecimiento de los cristales del componente puro aumentó cuando incrementó la velocidad de enfriamiento-calentamiento, pero para el caso de la mezcla 70/30 estudiada y su réplica no se observó un cambio en el valor de “G” al incrementar la velocidad de enfriamiento-calentamiento. El valor máximo de velocidad obtenido para el PBT puro fue de 0,0140 $\mu\text{m/s}$ y para la mezcla de 0,0112 $\mu\text{m/s}$, ambos valores cercanos a un mismo orden de magnitud. Por lo anterior, es importante anotar que la velocidad de cristalización parece no tener una variación con respecto a la concentración de la mezcla.

En los videos obtenidos se puede evidenciar la fusión del material puro y de las diferentes mezclas y la transición vítrea para el PEI (se mueve lentamente el material luego de sobrepasar los 220°C aproximadamente).

Durante el mezclado en el reómetro de torque se observó para la mezcla 30/70 que la procesabilidad del material mejoró al adicionar el componente semicristalino, debido a que el torque disminuyó (ver figura 10). Para las otras mezclas se observó luego de adicionar el PEI que el torque se estabilizó en un valor cercano a 0 Nm, esto debido a que el material no alcanzaba a llenar completamente la cámara de mezclado y por lo tanto no se ejercía torque en los rotores del sistema, por lo tanto no fue posible evidenciar este mismo comportamiento.

No fue posible observar esferulitas en la totalidad de las muestras analizadas, esto comprueba una vez más que el segundo componente de la mezcla afecta el tamaño de las esferulitas del PBT, haciéndolas tan pequeñas que la técnica de Microscopía de Luz Polarizada ya no puede registrar los cambios en tamaños de los cristales. Fue común encontrar esferulitas en las burbujas formadas dentro de los soportes de vidrio, pero no siempre se volvieron a formar luego de someter la muestra al tratamiento térmico.

8. CONCLUSIONES

Se encontró que el PBT aditivado no permitió observar las esferulitas mediante microscopía óptica, por lo cual fue necesario modificar la metodología del proyecto y fabricar nuevas mezclas con un PBT sin aditivo donde si fue posible visualizar la morfología de las muestras. Por lo tanto, se comprendió el procedimiento de mezclado en el reómetro de torque y se pudo evidenciar el mejoramiento de la procesabilidad de una de las mezclas al adicionar el PBT al PEI.

El secado de los polímeros antes del mezclado, una velocidad de rotores de 70rpm y emplear un factor de llenado de 0.8 ayudó a evitar la degradación de las mezclas y promover la cizalla adecuada para el mezclado óptimo de los dos materiales, lo cual facilitó el desarrollo de la investigación y ayudó a obtener mezclas más homogéneas y estables.

La velocidad de cristalización de las esferulitas del PBT dependió de la cinética de calentamiento-enfriamiento y no se vio afectada en gran medida por la adición del componente amorfo (PEI). Sin embargo, los cristales observados para la mezcla 70/30 fueron más pequeños que los del PBT puro.

Las gráficas realizadas de la velocidad de crecimiento de las esferulitas arrojaron una línea de tendencia lineal con pendiente positiva y un valor de correlación cercano a uno (1) lo cual indica un buen ajuste de los datos al modelo encontrado, este comportamiento concuerda con el marco teórico empleado en la formulación y desarrollo del presente proyecto.

Finalmente, la teoría plantea que en la mayoría de las mezclas de polímeros cristalizables, el componente amorfo tiene una transición vítrea mayor a la del polímero cristalizables, lo que contribuye a reducir la movilidad de la cadena en la masa fundida, por lo cual la velocidad de crecimiento esferulítica disminuye al

incrementar la concentración del componente amorfo (Lorenzo, 2003). Sin embargo, este comportamiento no fue observado con certeza por lo cual es importante continuar el estudio sobre la miscibilidad de esta nueva mezcla (con PBT de referencia VALOX 325) para seguir avanzando en el estudio de nuevos materiales producto de mezclas poliméricas.

9. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Una de las variables más complejas de fijar para poder observar las estructuras cristalinas en las muestras binarias analizadas es el espesor de las probetas y la calidad de estas. En primer lugar, se recomienda limpiar muy bien los soportes de vidrio en los cuales se fundirá el polímero y posterior a esto se debe procurar la formación de burbujas en el prensado debido a que en estas secciones es dónde fue posible identificar las esferulitas del PBT para esta investigación en particular. También es importante calibrar adecuadamente el microscopio óptico y el software controlador de la cámara que tomará las microfotografías con el propósito de tener una exposición a la luz adecuada y la escala correcta dependiendo del tipo de lente a emplear.

La limpieza del reómetro de torque luego de realizar las mezclas es una tarea que requiere una cantidad de tiempo considerable, por lo cual la adquisición de equipos o la aplicación de procedimientos que permitan una limpieza más rápida y que a su vez proteja el estado del reómetro facilitaría el desarrollo de investigaciones futuras, propiciando la utilización del tiempo en otras actividades que mejoren los resultados de nuevos proyectos.

Finalmente, es importante relacionar la calidad de los videos o microfotografías con los resultados de la evaluación del crecimiento de las esferulitas y la distribución de tamaños de los cristales en la muestra, debido a que imágenes mejor enfocadas y con óptima nitidez permiten un análisis más confiable y rápido. Por lo tanto, mejorar la calidad de estas por medio de nuevas lentes o procedimientos que mejoren el estado de las probetas podría conllevar a resultados más seguros.

10. Bibliografía

- Bartczak, Z., Galeski, A., Martuscelli, E., & Janik, H. (1985). Primary nucleation behaviour in isotactic polypropylene/ethylene-propylene random copolymer blends. *Polymer*, *26*, 1843-1848.
- Chen, H.-L., Hwang, J., Chia, C., Rong, C., Der, M., & Ming, J. (1997). Phase behaviour of amorphous and semicrystalline blends of poly(butylene terephthalate) and poly(ether imide). *Polymer*, *38*(11), 2747-2752.
- Font, J., Muntasell, J., & Cesari, a. E. (1999). BINARY MIXTURES OF SEMICRYSTALLINE/NONCRYSTALLINE POLYMERS FORMED BY BALL MILLING. *Materials Research Bulletin*, *34*, 2221-2230.
- Galloway, J. A. (2004). Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends. *Polymer*, *45*, 423-428.
- Guijuan, L., Kunyan, W., Shugang, L., & Yuyuan, S. (2007). Isothermal Melt Crystallization Kinetics for Poly(Trimethylene Terephthalate)/Poly(butylene Terephthalate) Blends. *Journal of Macromolecular Science*, *46*, 569-580. doi:10.1080/00222340701257901
- Harrats, C. (2009). *Multiphase Polymer- Based Materials*. Boca Ratón FL: Taylor and Francis Group.
- Harrats, C., Thomas, S., & Groeninckx, G. (Edits.). (2006). *Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*. Florida: Taylor and Francis Group.
- Jang, J., & Sim, K. (1998). Crystallization Behavior in Poly(etherImide)/Poly(butylene Terephthalate) Blends using a Spectroscopic Method. *Polymer Testing*, *17*, 507-521.
- Kalkar, A. K., Siesler, H. W., Pfeifer, F., & Wadekar, S. A. (2003). Molecular orientation and relaxation in poly (butylene terephthalate) / Polycarbonate blends. *Polymer*, *44*, 7251-7264.
- Lee, E. M.-T. (2003). A Novel Quaternary Blend System of Poly(ethylene terephthalate), Poly(trimethylene terephthalate), Poly(butylene terephthalate), and Poly(ether imide). *Polymer Bulletin*, *50*, 33-38.
- Lorenzo, M. L. (2003). Spherulite growth rates in binary polymer blends. *Progress in Polymer Science*, *28*, 663-689.
- Martuscelli, E., Silvestre, C., & Abate, G. (1982). Morphology, crystallization and melting behaviour of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymers and polyisobutylene. *Polymer*, *23*, 229-237.
- Nwabunma, D., & Kyu, T. (Edits.). (2008). *Polyolefin Blends*. New Jersey: Wiley.
- Vallejo, F. J., Eguiazabal, J. I., & Nazabal, J. (2001). Solid State Features and Mechanical Properties of PEI/PBT Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, *80*, 885-892.

- W. Hale, J.-H. L., Keskkula, H., & Paul, D. (1999). Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS. *Polymer*, 40, 3621-3629.
- Woo, E. M., & Yau, S. N. (1997). Peculiar Glass Transition Behavior and Miscibility in a Binary Mixture Comprising Amorphous Poly(ether imide) with Semicrystalline Poly(butylene terephthalate). *Macromolecules*, 30, 3626-3631.
- WOO, E. M., & YAU, S. N. (1998). Two-Stage Crystallization Kinetics Modeling of a Miscible Blend System Containing Crystallizable Poly(Butylene Terephthalate). *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 38(4), 583-589.
- Wózniać-Braszak, A., Jurga, K., Jurga, J., Baranowski, M., Grzesiak, W., Brycki, B., & Holderna-Natkaniec, K. (2012). Effect of Fullerene Derivates on Thermal and Crystallization Behavior of PBT/Decylamine-C60 and PBT/TCNEO-C60 Nano composites. *Journal of Nanomaterials*, 8.
- Zabaleta, A., González, I., Eguiazábal, J., & Nazábal, J. (2009). Rubber toughening of poly(ether imide) by modification with poly(butylene terephthalate). *European Polymer Journal*, 45, 466-473.
- Zabaleta, A., González, I., Eguiazábal, J., & Nazábal, J. (2009). Rubber toughening of poly(ether imide) by modification with poly(butylene terephthalate). *European Polymer Journal*, 45, 466-473.
- M. Vásquez R.*, N. Sánchez-Arrieta, and M. Álvarez-Láinez. (2015) Abril 26-30. Thermal stabilization and morphological analysis for PEI/PBT blends filled with fire retardant Sb₂O₃. Eurofiller and Polymer Blends conference, Montpellier, France

11. ANEXOS

ANEXO 1: Fichas técnicas de materiales

ULTEM™ Resin 1000

Americas: COMMERCIAL

Transparent, standard flow Polyetherimide (Tg 217C). ECO Conforming, UL94 V0, V2 and 5VA listing. US FDA and EU Food Contact compliant, NSF 51 listing, compliant in natural color. Effective June, 2007 this grade will no longer be supported with biocompatibility information and should not be used for medical applications which require biocompatibility. Alternative grade HU1000.

TYPICAL PROPERTIES ¹	TYPICAL VALUE	Unit	Standard
MECHANICAL			
Tensile Stress, yld, Type I, 5 mm/min	1120	kgf/cm ²	ASTM D 638
Tensile Strain, yld, Type I, 5 mm/min	7	%	ASTM D 638
Tensile Strain, brk, Type I, 5 mm/min	60	%	ASTM D 638
Tensile Modulus, 5 mm/min	36500	kgf/cm ²	ASTM D 638
Flexural Stress, yld, 2.6 mm/min, 100 mm span	1680	kgf/cm ²	ASTM D 790
Flexural Modulus, 2.6 mm/min, 100 mm span	35800	kgf/cm ²	ASTM D 790
Hardness, Rockwell M	109	-	ASTM D 785
Taber Abrasion, CS-17, 1 kg	10	mg/1000cy	ASTM D 1044
IMPACT			
Izod Impact, unnotched, 23°C	136	cm-kgf/cm	ASTM D 4812
Izod Impact, notched, 23°C	5	cm-kgf/cm	ASTM D 256
Izod Impact, Reverse Notched, 3.2 mm	136	cm-kgf/cm	ASTM D 256
Gardner, 23°C	373	cm-kgf	ASTM D 3029
THERMAL			
Vicat Softening Temp, Rate B/50	218	°C	ASTM D 1525
HDT, 0.45 MPa, 6.4 mm, unannealed	210	°C	ASTM D 648
HDT, 1.82 MPa, 6.4 mm, unannealed	201	°C	ASTM D 648
CTE, -20°C to 150°C, flow	5.58E-05	1/°C	ASTM E 831
CTE, -20°C to 150°C, xflow	5.4E-05	1/°C	ASTM E 831
Thermal Conductivity	0.22	W/m-°C	ASTM C 177
Relative Temp Index, Elec	170	°C	UL 746B
Relative Temp Index, Mech w/impact	170	°C	UL 746B
Relative Temp Index, Mech w/o impact	170	°C	UL 746B

VALOX™ Resin 310SE0
Americas: COMMERCIAL

VALOX 310SE0 is an unreinforced, flame retardant PBT injection moulding resin. Applications: electrical industry, bobbins, keyboard, switches and switch components and appliance housings.

TYPICAL PROPERTIES ¹	TYPICAL VALUE	Unit	Standard
MECHANICAL			
Tensile Stress, yld, Type I, 50 mm/min	590	kgf/cm ²	ASTM D 638
Tensile Stress, brk, Type I, 50 mm/min	590	kgf/cm ²	ASTM D 638
Tensile Strain, yld, Type I, 50 mm/min	20	%	ASTM D 638
Tensile Strain, brk, Type I, 50 mm/min	20	%	ASTM D 638
Tensile Modulus, 5 mm/min	28700	kgf/cm ²	ASTM D 638
Flexural Stress, yld, 1.3 mm/min, 50 mm span	1020	kgf/cm ²	ASTM D 790
Flexural Modulus, 1.3 mm/min, 50 mm span	26700	kgf/cm ²	ASTM D 790
Taber Abrasion, CS-17, 1 kg	19	mg/1000cy	SABIC Method
Tensile Stress, yield, 50 mm/min	55	MPa	ISO 527
Tensile Stress, break, 50 mm/min	40	MPa	ISO 527
Tensile Strain, yield, 50 mm/min	6	%	ISO 527
Tensile Strain, break, 50 mm/min	20	%	ISO 527
Tensile Modulus, 1 mm/min	2800	MPa	ISO 527
Flexural Stress, yield, 2 mm/min	90	MPa	ISO 178
Flexural Modulus, 2 mm/min	2600	MPa	ISO 178
Hardness, H358/30	105	MPa	ISO 2039-1
Hardness, Rockwell R	120	-	ISO 2039-2
IMPACT			
Izod Impact, unnotched, 23°C	163	cm-kgf/cm	ASTM D 4812
Izod Impact, notched, 23°C	3	cm-kgf/cm	ASTM D 256
Izod Impact, notched, -30°C	2	cm-kgf/cm	ASTM D 256
Instrumented Impact Total Energy, 23°C	2039	cm-kgf	ASTM D 3763

Valox* Resin 325

Europe-Africa-Middle East: COMMERCIAL

TYPICAL PROPERTIES ¹	TYPICAL VALUE	Unit	Standard
THERMAL			
CTE, 23°C to 80°C, xflow	1.3E-04	1/°C	ISO 11359-2
Ball Pressure Test, 125°C +/- 2°C	PASSES	-	IEC 60695-10-2
Vicat Softening Temp, Rate A/50	220	°C	ISO 306
Vicat Softening Temp, Rate B/50	175	°C	ISO 306
Vicat Softening Temp, Rate B/120	175	°C	ISO 306
HDT/Be, 0.45MPa Edgew 120*10*4 sp=100mm	110	°C	ISO 75/Be
HDT/Ae, 1.8 MPa Edgew 120*10*4 sp=100mm	50	°C	ISO 75/Ae
Relative Temp Index, Elec	120	°C	UL 746B
Relative Temp Index, Mech w/impact	120	°C	UL 746B
Relative Temp Index, Mech w/o impact	140	°C	UL 746B
PHYSICAL			
Mold Shrinkage on Tensile Bar, flow (2) (5)	1.1 - 1.8	%	SABIC Method
Mold Shrinkage on Tensile Bar, xflow (2) (5)	0.9 - 1.8	%	SABIC Method
Density	1.31	g/cm ³	ISO 1183
Water Absorption, (23°C/sat)	0.34	%	ISO 62
Moisture Absorption (23°C / 50% RH)	0.08	%	ISO 62
Melt Volume Rate, MVR at 250°C/2.16 kg	14	cm ³ /10 min	ISO 1133
ELECTRICAL			
Volume Resistivity	>1.E+15	Ohm-cm	IEC 60093
Surface Resistivity, ROA	>1.E+15	Ohm	IEC 60093
Dielectric Strength, shorttime, 1.0mm	16	kV/mm	IEC 60243-1
Dielectric Strength, in oil, 0.8 mm	31	kV/mm	IEC 60243-1
Dielectric Strength, in oil, 1.6 mm	25	kV/mm	IEC 60243-1
Dielectric Strength, in oil, 3.2 mm	16	kV/mm	IEC 60243-1
Relative Permittivity, 1 MHz	2.7	-	IEC 60250

Valox* Resin 325

Europe-Africa-Middle East: COMMERCIAL

PROCESSING PARAMETERS	TYPICAL VALUE	Unit
Injection Molding		
Drying Temperature	110 - 120	°C
Drying Time	2 - 4	hrs
Maximum Moisture Content	0.02	%
Melt Temperature	250 - 270	°C
Nozzle Temperature	240 - 260	°C
Front - Zone 3 Temperature	245 - 265	°C
Middle - Zone 2 Temperature	240 - 255	°C
Rear - Zone 1 Temperature	230 - 245	°C
Hopper Temperature	40 - 60	°C
Mold Temperature	40 - 100	°C