

1
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**UNAM
FES
ZARAGOZA**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**



**LO HUMANO EJE
DE NUESTRA REFLEXION**

**REOLOGIA DEL FUNDIDO DE LA MEZCLA PET-SBR
FUNCIONALIZADO CON ANHIDRIDO MALEICO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
FAUSTO CALDERAS GARCIA**

ASESOR: ING. ANTONIO SANCHEZ SOLIS.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MEXICO, D. F.

1999

278116

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JC/Q/012/99

ASUNTO: Asignación de Jurado

C. FAUSTO CALDERAS GARCIA

Presente

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: *Q. Francisco Silva Flores*

Vocal: *I.Q. Antonio Sánchez Solís*

Secretario: *Q. Miki Otani Imura*

Suplente: *M. en I. Néstor Noé López Castillo*

Suplente: *I.Q. José Luis Macías Pérez*

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 10 de Marzo de 1999

EL JEFE DE LA CARRERA.



I.Q. ARTURO E. MÉNDEZ GUTIÉRREZ

Irm

AGRADECIMIENTOS:

A mis padres.

Por su invaluable apoyo y por la confianza que siempre han depositado en mí, esta tesis está dedicada especialmente a ustedes.

A mi hermano.

Por su amistad, apoyo y compañía en todos estos años.

Al pueblo de México.

Porque la Universidad fue creada por y para el pueblo, y yo como profesionista le debo a la gente el haber tenido la oportunidad de estudiar y terminar una carrera.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Porque en ésta universidad cursé mis estudios superiores y medio superiores, por la formación universal que adquirí en sus aulas, por los conocimientos y experiencias que me transmitieron los académicos de ésta, cuyo título lleva bien merecido, máxima casa de estudios.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Por la formación que recibí en esta institución y por los cinco maravillosos años que estuve ahí.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Porque en sus instalaciones realicé esta tesis, y por todo el apoyo técnico, administrativo, académico y moral que me brindó en su conjunto.

Al Ingeniero Antonio Sánchez Solís.

Por su confianza en mí, por los conocimientos y la experiencia que tuve el honor de recibir de él y por su indispensable asesoría y apoyo para la realización de esta tesis.

A la Doctora Mirna Estrada.

Por sus consejos, por el apoyo y la motivación.

Al Ingeniero Ernesto Sánchez Colín.

Por su apoyo, motivación y supervisión técnica.

A todas las personas y compañeros que de alguna manera ayudaron a la realización de esta tesis.

Pedro Huertas, Enrique Soto, Fernando Martínez, Alfredo Maciel, Omar Delgadillo, Juan, Susana, Alberto.

ÍNDICE.

Presentación	1
Resumen	3
Objetivo	4
Hipótesis	5
Introducción	6
Capítulo 1. Generalidades	8
1.1 Polímeros.....	8
1.1.1 Plásticos	9
1.1.2 Elastómeros	11
1.2 Poli (tereftalato de etileno), (PET).....	11
1.2.1 Historia	11
1.2.2 Resinas de poliéster.....	12
1.2.3 Tipos de PET	13
1.2.4 Método de obtención.....	14
1.2.5 Resinas de PET.....	14
1.2.5.1 Resina para moldeo.....	15
1.2.5.2 Resina para película	16
1.2.6 Aplicaciones	17
1.3 Hule SBR	17
1.3.1 Nombre común.....	17
1.3.2 Nombre comercial	18
1.3.3 Historia	18
1.3.4 Fórmula química	19
1.3.5 Vulcanizado.....	19
1.3.5.1 Propiedades del SBR vulcanizado.....	20
1.3.6 Aplicaciones	20
1.4 Polímeros mezclados con hule para mejorar la resistencia al impacto.....	21
1.4.1 Miscibilidad y dispersión de la fase elastomérica	23
1.4.2 Efecto de la fase elastomérica dispersada.....	23
1.4.2.1 Efectos de concentración	23

1.4.2.2	Tamaño de partícula.....	24
1.4.2.3	Tamaño de partícula y distribución del hule.....	24
1.4.3	Efecto de la temperatura	25
1.4.4	Efecto del hule.....	26
1.4.5	Mecanismos de aumento de la tenacidad.....	27
1.4.6	Anhídrido maleico.....	27
1.5	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	29

Capítulo 2. Procesamiento de plásticos31

2.1	Etapas de procesamiento	32
2.2	Características físicas comunes a la mayoría de los polímeros.....	32
2.2.1	Baja difusividad térmica	32
2.2.2	Alta viscosidad.....	34
2.2.3	Efectos combinados de baja conductividad y alta viscosidad....	35
2.2.4	Viscoelasticidad	36
2.3	Moldeo por inyección.....	37

Capítulo 3. Mezclas de polímeros.....40

3.1	Propiedades de las mezclas	41
3.2	Comportamiento de las mezclas poliméricas.....	42
3.3	Compatibilización de mezclas de polímeros inmiscibles.....	44
3.4	Comportamiento de flujo de sistemas poliméricos de dos fases.....	45
3.4.1	Flujo newtoniano.....	45
3.4.2	Flujo no-newtoniano	47
3.5	Extrusión reactiva.....	50
3.5.1	Tipos de reacciones químicas que se presentan en la extrusión reactiva	50
3.5.2	El extrusor visto como un mezclador	52
3.5.3	Extrusores de doble husillo.....	55

Capítulo 4. Reología de plásticos56

4.1	Definición de Reología.....	56
4.2	Esfuerzo como una medida de fuerza	57
4.3	Rapidez de corte	61
4.4	Viscosidad	62
4.5	Geometría de flujo.....	62
4.5.1	Corte simple	63

4.5.2	Flujo elongacional.....	64
4.5.3	Deformación en masa.....	65
4.6	Fórmulas empíricas para la viscosidad aparente.....	68
4.7	Factores que afectan el flujo viscoso cortante.....	70
4.7.1	Efecto de la temperatura.....	70
4.7.2	Efecto de la presión.....	73
4.7.3	Efecto del volumen.....	74
4.7.4	Efecto de la historia de corte.....	74
4.7.5	Efecto de la estructura molecular.....	75
4.8	Mezclas de polímeros.....	81
4.8.1	Mezclas compatibles.....	82
4.8.2	Mezclas ligeramente compatibles.....	83
4.9	Copolímeros.....	84

Capítulo 5. Reómetros para caracterización de fundidos de polímero ..87

5.1	Reometría.....	87
5.2	Viscosímetros rotacionales.....	89
5.2.1	Viscosímetro de cono y plato.....	89
5.2.2	Viscosímetro de discos paralelos.....	92
5.3.	Reómetros capilares.....	92
5.3.1	Flujo a través de un capilar.....	93
5.3.2	Reómetro capilar de orificio circular con pistón de velocidad constante.....	97
5.3.2.1	Corrección de Bagley.....	98
5.3.2.2	Corrección de Rabinowisch.....	100
5.3.3	Reómetro capilar de orificio tipo ranura con pistón de velocidad constante.....	101
5.3.4	Reómetro capilar de orificio circular a presión constante (Indexador de flujo del fundido).....	102
5.3.5	Reómetros capilares tipo tornillo de extrusión de velocidad constante.....	103
5.4	La inyectora de plásticos como un reómetro capilar.....	104

Capítulo 6. Parte experimental 107

6.1	Material usado.....	107
6.2	Equipo.....	108
6.3	Métodos.....	109
6.3.1	Preparación de la mezcla.....	109

6.3.1.1	Funcionalización del hule SBR.....	109
6.3.1.2	Mezcla de PET-SBR.....	109
6.3.2	Medición de las propiedades reológicas.....	109
6.4.	Tratamiento de los datos experimentales.....	111
Capítulo 7. Resultados y discusión		115
Conclusiones.....		129
Apéndice A. Glosario.....		130
Apéndice B. Medición de la viscosidad intrínseca.		135
Apéndice C. Tipos de enlaces químicos en sistemas poliméricos		138
Apéndice D. Hoja de Excel para los datos reológicos.....		140
Bibliografía.....		143

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figuras.

- 1.1. Representación esquemática de diferentes tipos de molécula polimérica.
 - 1.2. Síntesis esquemática del hule SBR.
 - 1.3. Torque Brabender para mezclas de PA 6 con SEBS y con SEBS-g-MAH después de 10 min a 240°C y 60 rpm.
 - 1.4. Instrumentación básica para la cromatografía de permeación en gel (GPC).
-
- 2.1. Sistema torpedo de plastificación.
 - 2.2. Tornillo plastificante.
 - 2.3. Vista lateral de un canal del husillo en la zona de plastificación.
 - 2.4. Sistema de inyección.
 - 2.5. Ilustración de una inyectora de tornillo recíprocante y molde.
 - 2.6. **A.** Modelo típico de molde usado en un proceso de moldeo por inyección de multiimpresión para la producción de cajas de plástico en este ejemplo. **B.** Pieza moldeada retirada del molde que muestra las cajas y el plástico de desecho.
-
- 3.1. Interrelaciones en la nomenclatura de mezclas poliméricas.
 - 3.2. Ilustración de los tres tipos de comportamiento para la dependencia de las propiedades de una mezcla miscible con la composición.
 - 3.3. Exceso de entalpía de mezclado y exceso de viscosidad como función de la fracción mol de la anilina en clorobenceno a 25°C.
 - 3.4. Viscosidad de corte cero, η_0 , como función de la composición a T=40°C y 70°C.
 - 3.5. Energía de activación de flujo vs contenido de OGA.
 - 3.6. Dependencia de la viscosidad de corte con la concentración para: (a) líquido cargado con partículas sólidas y (b-d) mezclas poliméricas.
 - 3.7. Esquema de un extrusor.
 - 3.8. Parámetros del husillo de extrusión.
 - 3.9. Funciones de distribución de tiempo de residencia $f(t)$ y $F(t)$ para el modelo de extrusor simple.

- 4.1. Extensión simple (uniaxial).
 - 4.2. Corte simple (2 platos, separación=h).
 - 4.3. Acción cortante de una guillotina.
 - 4.4. Flujo de un tapón en una tubería.
 - 4.5. Geometría del flujo cortante.
 - 4.6. Geometría del flujo elongacional.
 - 4.7. Esquema de tipos de curvas de flujo.
 - 4.8. Esquema de la gráfica $\dot{\gamma}$ vs μ .
 - 4.9. Relación entre la viscosidad aparente, extrapolada a viscosidad de corte cero, y el peso molecular promedio en pesos de los fundidos de polímeros lineales.
 - 4.10. Comparación esquemática de una cadena de polietileno lineal y una de polietileno ramificado.
 - 4.11. Estructuras posibles de copolímeros que contienen las unidades repetitivas A y B.
 - 4.12. Curva de flujo experimental característica del PECP y el SBS.
-
- 5.1. Diagrama esquemático que muestra las partes principales de un viscosímetro rotacional de cono y plato.
 - 5.2. Perfil de velocidad de un fluido de ley de potencia en flujo isotérmico por presión a través de un capilar como función del índice de ley de potencia (n).
 - 5.3. Gráfica hipotética de la ley de potencia de un fundido de polímero de alto peso molecular. Nótese las tres regiones del comportamiento (A-C) y los esquemas generalizados debajo que intentan relacionar estas tres regiones con la estructura del polímero.
 - 5.4. Diagrama esquemático de un reómetro capilar de orificio circular con pistón de velocidad constante.
 - 5.5. Gráfica de Bagley para determinar la corrección de presión para flujo en un capilar. Se muestran datos para dos valores de $\dot{\gamma}_A$.
 - 5.6. Diagrama esquemático del aparato de índice de flujo del fundido mostrando una vista transversal de las partes importantes.
-
- 6.1. Esquema del equipo usado para medir la viscosidad de la mezcla.
 - 6.2. Comparación de los datos obtenidos por extrusión e inyección para el Poli (tereftalato de etileno) a 270°C.

- 6.3. Gráfica del comportamiento reológico de la mezcla para una concentración de 5 phr de hule funcionalizado. La gráfica presenta una tendencia típica de los materiales pseudoplásticos.
 - 6.4. Curva de flujo log-log para la mezcla con una concentración de 6 phr de hule funcionalizado. Se puede observar una tendencia lineal en los datos, la corrección de Rabinowitsch se obtiene con la pendiente de esta tendencia lineal.
 - 6.5. Gráfica de la variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte para la mezcla con una concentración de 3 phr (partes por cien de resina) de hule SBR funcionalizado.
-
- 7.1. Comportamiento de la propiedad de impacto de la mezcla PET-SBR (funcionalizado y sin funcionalizar) a diferentes concentraciones de hule SBR.
 - 7.2. Rapidez de corte vs viscosidad (log-log) para la mezcla con hule funcionalizado.
 - 7.3. Variación del diámetro de partícula y distancia interparticular del SBRg con respecto a su concentración (phr) en la mezcla.
 - 7.4. Gráfica de viscosidad vs rapidez de corte (log-log) variando la velocidad de extrusión durante el mezclado para una sola concentración de hule funcionalizado(15 phr).
 - 7.5. Variación de la distancia interparticular y el diámetro de partícula del hule SBRg en la mezcla con respecto a la velocidad del husillo de extrusión durante el mezclado en el extrusor.
 - 7.6. Variación de la viscosidad con respecto a la velocidad del extrusor durante el mezclado para una concentración de hule de 15 phr.
 - 7.7. Gráfica de viscosidad vs rapidez de corte para diferentes concentraciones de hule sin funcionalizar.
 - 7.8. Diámetro de partícula y distancia interparticular del hule SBR sin funcionalizar en la mezcla con respecto a su concentración (phr).
 - 7.9. Variación de la viscosidad con el porcentaje de hule SBR funcionalizado.
 - 7.10. Gráfica de la variación de la viscosidad con el porcentaje de hule SBR sin funcionalizar para diferente rapidez de corte.
 - 7.11. Variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte para mezclas con diferente concentración (phr) de Anhídrido Maleico con respecto a la cantidad de hule SBR.
 - 7.12. Variación de la viscosidad con respecto al porcentaje de Anhídrido Maleico en el hule SBR.

- 7.13. Comparación de la variación del índice de flujo con respecto a la concentración de hule SBR funcionalizado y sin funcionalizar.
 - 7.14. Variación del índice de flujo con respecto a la velocidad de mezclado en el extrusor.
 - 7.15. Variación del índice de flujo con respecto al porcentaje de MAH utilizado para funcionalizar el hule SBR.
 - 7.16. Variación de la viscosidad con respecto a la temperatura para el PET solo y para la mezcla con 15 phr de SBRg a dos diferentes temperaturas.
-
- B.1. Gráfica de la viscosidad de soluciones diluidas.
 - C.1. Tipos de enlaces químicos en sistemas poliméricos.

Tablas:

- Tabla 3.1. Números de Deborah para diferentes materiales.
- Tabla 4.1. Valores de viscosidad para algunos fluidos.
- Tabla 5.1. Uso de la reometría en la industria de polímeros.
- Tabla 5.2. Reómetros para flujo de fundidos de termoplásticos.
- Tabla 5.3. Característica del dado para un fluido de ley de potencia en flujo por presión.
- Tabla 7.1. Variación del peso molecular del hule SBRg con respecto a la cantidad agregada de MAH durante su funcionalización.
- Tabla B.1. Términos de viscosidad.
- Tabla B.2. Parámetros para la ecuación Mark-Houwink.

PRESENTACIÓN.

El presente trabajo tiene como finalidad estudiar el comportamiento reológico de la mezcla de los polímeros PET (Polietilentereftalato)-SBR (Hule Estireno-Butadieno), mezcla que presenta una mejoría en las propiedades de resistencia al impacto con respecto al PET puro y una mayor procesabilidad con respecto al hule SBR.

Actualmente resultaría difícil imaginar nuestra vida diaria prescindiendo de los plásticos. Basta observar a nuestro alrededor y ver cuantos objetos son sintéticos para visualizar la importancia de estos materiales.

México como país productor de petróleo tiene una gran oportunidad de desarrollo en la industria del plástico ya que es esta industria la que le imparte un mayor valor agregado al petróleo y a la petroquímica, industria estratégica de México.

Estados Unidos ocupa el primer lugar en consumo de plásticos y es el socio comercial más importante de México. Sudamérica se proyecta como la región con mayor potencial de crecimiento en plásticos; México se encuentra en una posición geográfica estratégica como puente comercial entre Europa, Asia y Norteamérica hacia Sudamérica.

El PET es un plástico de los clasificados como "comodities" por su alto volumen de producción; de hecho, el PET es el plástico con mayor capacidad instalada nacional (510 000 ton/año) y durante los últimos 17 años ha demostrado ser el plástico de mayor crecimiento en su consumo. Sus aplicaciones principales son para fibra (industria textil), botellas y películas (industria de alimentos).

La aplicación del PET para la inyección de miembros estructurales (partes para automóviles, muebles, herramientas, carcasas de máquinas, electrodomésticos, etc.) está restringida debido a su baja resistencia al impacto, que lo hace ser frágil. Los plásticos más usados para esta aplicación son el PC (policarbonato), ABS (Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno), y las PA (Poliámidas) todos ellos clasificados dentro el grupo de los plásticos de

ingeniería o técnicos, ya que presentan un alto desempeño y funcionalidad con un excelente conjunto de propiedades como resistencia mecánica, límites de temperatura elevados; sin embargo, el conocimiento necesario para su fabricación y el costo de los mismos aumenta con respecto de los commodities.

Las mezclas de polímeros son una opción para fabricar polímeros con características deseables, utilizando plásticos de alto consumo como componentes, tal es el caso de la mezcla PET-SBR de la que resulta un nuevo producto con propiedades específicas.

Para la optimización del procesamiento de plásticos es necesario conocer como se va a comportar el material bajo condiciones reales de procesamiento, aquí es donde interviene la reología, que en este caso busca conocer la relación que existe entre la viscosidad, rapidez de corte (flujo), presión y temperatura de proceso. Datos que son esenciales para el diseño del molde y la selección de las condiciones apropiadas de proceso.

RESUMEN

Para realizar la medición de las viscosidades de las mezclas de Poli (tereftalato de etileno) (PET) - hule estireno butadieno funcionalizado con anhídrido maleico (SBRg) se utilizó una inyectora a la cual se le adaptó un cabezal reológico. Se lograron obtener datos de viscosidad en el intervalo utilizado en el procesamiento industrial de plásticos. Se determinó el efecto de la funcionalización del hule en la viscosidad de la mezcla. Se mejoró la procesabilidad de ésta y se encontró que este efecto no se observa con hule sin funcionalizar, por lo que se le atribuye al anhídrido maleico el efecto lubricante. Se demostró también que el tamaño de partícula de la fase dispersa influye sobre el comportamiento reológico de la mezcla.

OBJETIVO.

General:

Determinar experimentalmente el comportamiento reológico del fundido de la mezcla PET-SBR y PET-SBR injertado con anhídrido maleico (MAH) a diferentes condiciones de proceso.

Particulares:

1. Utilizar un equipo para moldeo por inyección (diseñando y acoplando un cabezal reológico en la punta de la unidad de inyección) para realizar la reometría capilar de las mezclas de polímeros, con el objeto de obtener datos en el intervalo de condiciones usadas a nivel industrial.
2. Determinar el efecto de la concentración e injerto del MAH en el hule sobre la viscosidad de la mezcla.
3. Determinar el efecto de la temperatura de proceso en la viscosidad del fundido de la mezcla.
4. Determinar el efecto del tamaño de partícula de la fase dispersa (hule) en la viscosidad de la mezcla.

HIPOTESIS.

Ya que el hule SBR es incompatible con el PET (considerando que las propiedades mecánicas de la mezcla son pobres) y el hule SBR injertado con MAH presenta cierta compatibilidad en la mezcla con PET (tomando en cuenta que la propiedad de impacto se incrementa) es de esperarse que la conducta reológica no sea idéntica en cada caso, donde las viscosidades de las mezclas tendrán un comportamiento diferente con respecto a los componentes puros: el hule sin funcionalizar actuará como carga en la mezcla aumentando la viscosidad y el hule funcionalizado presentará el efecto contrario conservando también la característica no-newtoniana de los componentes. El tamaño de partícula de hule SBR injertado con MAH tendrá influencia sobre la viscosidad de la mezcla, aumentando ésta con el aumento de tamaño de partícula.

INTRODUCCIÓN.

Las mezclas de polímeros se hacen con la finalidad de utilizar las propiedades sobresalientes de los componentes para obtener un producto mejorado que reúna tales propiedades¹. Esto es, desarrollar materiales con una amplia gama de propiedades deseables, lo cual se ha logrado seleccionando componentes de mezcla de tal forma que las ventajas principales de un polímero compensen las deficiencias de otro u otros polímeros y viceversa².

La extrusión reactiva es el método utilizado para mezclar polímeros al mismo tiempo que se llevan a cabo reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros y/o monómeros polimerizables. Debido a que el hacer reaccionar materiales poliméricos con viscosidades elevadas no es generalmente posible en reactores químicos convencionales, se utilizan los extrusores que ofrecen características ventajosas en este tipo de procesos como son : control de temperaturas, excelente distribución y dispersión de la mezcla, control sobre el tiempo de residencia, reacción bajo presión, proceso continuo, etc².

En el estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes por que son estas las que gobiernan el comportamiento del flujo cuando los plásticos son procesados, y la reología es la ciencia que trata con la forma en que los materiales se deforman cuando se les aplica una fuerza³. Por ejemplo, a fin de optimizar el diseño de un extrusor, se debe conocer la viscosidad como función de la temperatura y la rapidez de corte. En moldeo por inyección, la misma información es necesaria a fin de diseñar el molde de tal forma que el fundido lo llene completamente.

Para el caso particular de este trabajo, se ha demostrado que la mezcla de PET(polietilentereftalato) con hule SBR(hule estireno-butadieno) disminuye la resistencia al impacto con respecto al PET solo. Dado que los dos compuestos son incompatibles, es necesario que el hule sea funcionalizado (injertado) con anhídrido maleico para que actúe como agente de interacción, esta funcionalización se lleva a cabo vía extrusión reactiva. Una vez injertado el SBR se vuelve ahora compatible en cierto grado con el PET y entonces se produce un aumento en la propiedad de impacto⁴.

La mezcla PET-SBR funcionalizado con anhídrido maleico presentará un comportamiento reológico diferente al de sus constituyentes puros, comportamiento que en general no es posible predecir teóricamente debido a la complejidad y el carácter no-newtoniano de los polímeros.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.

1.1. Polímeros.

Se le denomina polímero a una molécula gigante de peso molecular entre 10^4 - 10^7 ; algunos polímeros se encuentran en la naturaleza (celulosa, seda, hule natural, ADN, etc.), mientras que el polietileno, poliéster, nylon, y otros son sintéticos. La base de la formación de tales moléculas está en la habilidad de ciertos monómeros a unirse entre ellos repetidamente a través de enlaces químicos primarios (covalentes). Este proceso químico se llama polimerización y las moléculas resultantes pueden ser lineales, con ramificaciones o redes tridimensionales, ver fig.1.1 (cada eslabón de la cadena se llama unidad repetitiva o “mer” que viene de la palabra Griega *meros*, “parte”)⁵.

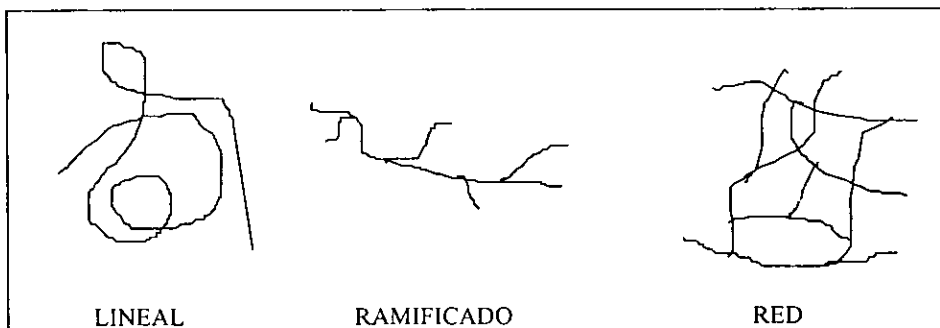


Fig. 1.1. Representación esquemática de diferentes tipos de molécula polimérica⁵.

Las moléculas de bajo peso molecular que unidas forman al polímero se llaman monómeros. En general tienen dobles o triples enlaces que pueden romperse. El grado de polimerización es el número de unidades estructurales “n” que forman la macromolécula (este término fue introducido por el químico Alemán Herrman Staudinger, en 1922)⁶.

1.1.1. Plásticos.

El plástico es un material que es moldeable durante algún paso en la fabricación de un artículo útil (esta definición permitiría la inclusión de materiales inorgánicos, como cemento, vidrio, cobre e hierro fundido). Más específicamente, los plásticos son materiales orgánicos compuestos de moléculas que tienen muchos miles de unidades individuales o más (aquí también cabrían materiales naturales como algodón, lana, lino, seda, madera, alquitrán y brea). Mayores restricciones limitan a los plásticos a aquellos materiales orgánicos que están compuestos de un número de moléculas específicamente seleccionadas o refinadas que tienen un orden regular de cadenas con cientos de unidades individuales o más. El requerimiento de selectividad restringe dentro de esta definición a aquellos materiales hechos o alterados por el hombre y sugiere un control de selección de propósitos sobre el tipo de molécula usada para formar un plástico. Además, el número de moléculas diferentes (unidades repetitivas de un mismo tipo) en cada plástico está limitado. Esto permite la identificación del polietileno como un plástico pero no al alquitrán o la resina natural. Nótese que la definición no restringe la forma del material. Por lo tanto, el plástico necesita ser formable por un corto periodo de tiempo durante la transición de una resina al producto final. Esta definición tampoco restringe a los plásticos a una fuente específica de materia prima. Por lo tanto, los plásticos basados en celulosa, almidón, azúcares, proteínas, y silicón son aceptados como tales, así como los plásticos basados en hidrocarburos.

En resumen podemos decir que los plásticos son cadenas regulares formadas por un gran número de moléculas simples alteradas o hechas por el hombre⁶.

En cuanto a la definición dada por la ASTM* tenemos que plástico orgánico es cualquiera de un numeroso grupo de materiales que consiste o contiene como ingrediente esencial una sustancia orgánica de alto peso molecular, la cual, siendo sólido en su estado definitivo, en algún momento de su manufactura bien sea por forjado, prensado, extrusión, moldeo, etc., ha sido o puede estar en forma pastosa o simplemente líquida, (por lo general) gracias a la aplicación conjunta o individual de calor y presión.

* American Society for Testing and Materials (Sociedad americana para pruebas y materiales).

Los plásticos no solo contienen polímeros sino también aditivos para mejorar las propiedades de procesamiento, fisicoquímicas y/o mecánicas. De acuerdo a la ASTM D883, los plásticos se dividen en los siguientes grupos principales:

1. Termoplásticos: “Un plástico que puede ser reblandecido repetidamente por el calor y endurecido por enfriamiento a través de un intervalo de temperatura que es característico del plástico y que en el estado reblandecido puede ser moldeado por flujo para convertirlo en artículos por el proceso de moldeado o de extrusión”. Los desechos de termoplásticos no dañados por degradación térmica pueden ser reprocesados. Las partes de artículos hechos con termoplásticos pueden ser soldadas. Cuando está rígido, un termoplástico puede ser prensado o termoformado dentro de un intervalo de temperatura. Las moléculas poliméricas de los termoplásticos son lineales o ramificadas y como regla general son solubles en solventes orgánicos específicos.
2. Termoestables o termofijos: “Un plástico que, después de haber sido curado por calor o por medios químicos, es substancialmente infusible e insoluble”. Los materiales termoestables no pueden ser reprocesados o soldados, y solo algunos de estos materiales son termoformables hasta un cierto límite. Estos materiales generalmente retienen su forma desde bajas temperaturas hasta su degradación térmica. En el curado, las moléculas más pequeñas, que generalmente se encuentran en forma líquida o de preproductos fundibles, son químicamente entrecruzadas con moléculas más grandes. Las moléculas de las resinas reactivas pueden ser entrecruzadas con un catalizador tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada. Los polímeros entrecruzados (o curados) pueden hincharse con solventes orgánicos pero no pueden ser disueltos por éstos sin descomposición.

Con respecto a su comportamiento mecánico determinado por métodos específicos de la ASTM a temperatura ambiente.

1. Plásticos rígidos : Tienen un módulo elástico mayor a 700 MPa (100 000 psi).
2. Plásticos semirígidos : Tienen un módulo elástico entre 70 y 700 MPa (10000 y 100000 psi respectivamente).
3. Plásticos no-rígidos : Tienen un módulo elástico no mayor a 70 MPa (10000 psi).

1.1.2. Elastómeros.

Algunos plásticos semirígidos y la mayoría de los plásticos no rígidos se conocen como elastómeros. La definición de la ASTM es la siguiente: "Elastómero.- Es un material macromolecular que recobra rápidamente a temperatura ambiente sus dimensiones iniciales y forma, después de una substancial deformación por un esfuerzo débil y el subsecuente retiro del esfuerzo", esta definición no es aceptada generalmente debido a la restricción "a temperatura ambiente". Por el contrario, mucha gente considera que el estado "elástico" de un elastómero debe persistir sobre un intervalo de temperaturas de servicio que sea tan grande como sea posible, desde temperatura criogénicas ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta temperaturas elevadas. Esta condición es lograda regulando el entrecruzamiento en materiales elastoméricos.

Los elastómeros se pueden dividir en:

- Elastómeros entrecruzados químicamente, ejemplo, hule vulcanizado; estos elastómeros permanecen elastoméricos hasta que comienza su degradación térmica.
- Elastómeros termoplásticos (TPE por sus siglas en inglés), consisten de complicadas estructuras moleculares que contienen enmarañamientos de regiones "suaves" y "duras". Las regiones duras consisten de alineamientos de las cadenas abajo de su temperatura de transición vítrea unidas por fuerzas de unión secundarias (Van der Waals, dipolo, etc.). Arriba de estas temperaturas, cuando estas fuerzas no son efectivas, se comportan como termoplásticos⁷.

1.2. Poli (tereftalato de etileno), (PET).

1.2.1. Historia.

El PET y su potencial como polímero formador de fibra fueron descubiertos en el Reino Unido durante los primeros años de la segunda guerra mundial. Las condiciones de la época retrasaron el desarrollo comercial y la manufactura y la venta de fibras de poliéster no fue llevada a cabo hasta los primeros años de los 50 por la ICI (Imperial Chemical Industries, Ltd), en el Reino Unido y por E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. en los Estados Unidos, ambas bajo arreglos de licencia con la Calico Printers

Association que tenía bajo su poder la patente básica⁷. Los nombres comerciales introducidos por estas compañías de fibras poliéster fueron Terylene y Dacron, respectivamente.

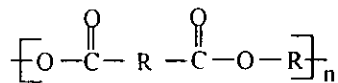
Con la expiración de las patentes originales, el aumento de plantas de polímero y de empacadoras de fibras de fundido y la aparición del tereftalato de dimetilo y luego ácido tereftálico purificado como químicos de gran volumen de producción (commodities), la producción aumentó enormemente, sobrepasando la de fibras de Nylon en 1972⁸.

1.2.2. Resinas de poliéster.

Los méritos de las fibras de poliéster son sus temperaturas relativamente altas de transición vítrea y de fusión, insensibilidad a la humedad y disolventes comunes, y la amplia gama de propiedades obtenibles por variación del peso molecular, orientación y cristalinidad. Se obtienen características adecuadas por un extremo para su uso en ropa, cortinas, tapicería; y en otro, para aplicaciones industriales como hilos para cortar, cuerdas de llantas, etc⁸.

El PET (politereftalato de etileno) es un termoplástico que se clasifica dentro de las llamadas resinas de poliéster.

La fórmula general para las resinas de poliéster termoplásticas se muestra a continuación:



La mayoría de los poliésteres están basados en los ftalatos, se les nombra aromático-alifático o aromático de acuerdo con el diol copolimerizado. Por lo tanto, el PET, el PBT (politereftalato de butileno), se nombran aromático-alifáticos, mientras que los poli (bisfenol A ftalatos) se denominan resinas aromáticas de poliéster o poliariatos; las resinas de PET y PBT son los productos de mayor volumen de producción entre los aromático-alifáticos. Otros poliésteres aromático-alifáticos son: la resina Kodar de Eastman Kodak; que es una resina de PET modificada con isoftalato y

⁷ U.K. Pat. 578,079 (june 14, 1946), J.R. Whinfield and J.T., Dickson.

dimetanoliciclohexano. Las resinas de poliariolato son de especialidad y bajo volumen de producción⁹.

1.2.3. Tipos de PET.

El Politereftalato de etileno (PET) es un Poliéster Termoplástico que se produce a partir de dos compuestos principalmente: Acido Tereftálico y Etilenglicol, aunque también puede obtenerse utilizando tereftalato de dimetilo en lugar de Acido Tereftálico. Este material tiene una baja velocidad de cristalización y puede encontrarse en estado amorfo-transparente (A-PET) o semicristalino (C-PET).

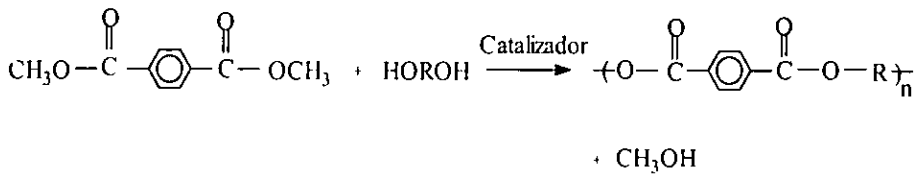
Politereftalato de etileno Amorfo (A-PET).- Es un termoplástico transparente, presenta menor rigidez y tenacidad que el C-PET, pero mejor resistencia al impacto. Su rango de temperaturas de uso continuo se encuentra entre -40 y +60°C y en ausencia de aire provocando cierta turbidez a menos que haya sido orientado o sometido a tratamiento térmico con anterioridad. Resiste a hidrocarburos clorados y tiene buenas propiedades de barrera a los gases no polares como el O₂ y CO₂.

Politereftalato de etileno Semicristalino (C-PET).- Es un termoplástico blanco opaco. Posee resistencia mecánica media, pero rigidez y tenacidad elevadas, baja resistencia al impacto y gran resistencia a la abrasión. Su rango de temperaturas de uso continuo abarca desde -20 a 100°C (en aire caliente incluso hasta 135°C). Su dilatación térmica se sitúa en valores medios y bajos. Este material presenta un aislamiento eléctrico medio, no es apto para aislante en alta frecuencia. Tiene alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión y a la intemperie, elevada impermeabilidad a gases, vapor de agua y aromas. Resiste a los ácidos diluidos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aceites, grasas, ésteres y alcoholes. No resiste agua caliente, vapor, ácidos y bases concentradas, hidrocarburos halogenados y cetonas.

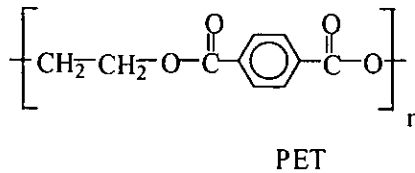
Existen diferentes grados de PET, los cuales se diferencian por su peso molecular y cristalinidad. Los que presentan menor peso molecular se denominan grado fibra, los de peso molecular medio, grado película y de mayor peso molecular, grado ingeniería⁹.

1.2.4. Método de obtención.

Las resinas de PET y PBT de bajo peso molecular son fabricadas por procesos de fundido. Para resinas de más alto peso molecular, se usan ambos procesos: de fundido y de polimerización en estado sólido. Aunque el ácido tereftálico puede ser esterificado directamente, el proceso más común involucra la transesterificación del tereftalato de dimetilo con etilen glicol o 1,4-butanodiol en presencia de trazas de catalizador de iones de meta!.



El metanol se colecta en la parte superior del reactor y la resina se extruye hacia afuera del reactor en un proceso que puede ser batch o continuo. Las firmas con más altos volúmenes de producción emplean las operaciones continuas con gastos por línea de 11 000 a 14 000 ton/año⁹.



1.2.5 Resinas de PET.

Las aplicaciones ingenieriles de las resinas de PET incluyen botellas fabricadas por moldeo por soplado, películas y artículos fabricados por termoformado y extrusión. Las resinas hechas para las últimas dos aplicaciones y otros usos relacionados se denominan resinas para moldeo. Existe otro tipo de resina de PET usada para filamentos textiles y fibras industriales. Las resinas de PBT son usadas principalmente para moldeo⁹.

1.2.5.1. Resina para moldeo.

La resina PET grado botella tienen una viscosidad intrínseca $[\eta]$ (ver apéndice B) en el intervalo de 0.72-0.85 dL/g. Se requiere de geles y particulados para tener una baja viscosidad intrínseca y el proceso de manufactura es diferente que para resinas de película o de moldeo. En lugar de continuar calentando y agitando la resina de bajo peso molecular para crear un mayor peso molecular, la resina se extruye como pellets a una $[\eta]$ de 0.6 dL/g. Los pellets son calentados en una corriente de gas nitrógeno caliente para promover una mayor polimerización en estado sólido. Las temperaturas usadas son menores que aquellas requeridas para el fundido, y se eliminan los efectos de corte.

La mayoría de las botellas de PET están fabricadas por moldeo por inyección-soplado, inyectando la resina sobre una varilla de acero, el cuello de la botella se hace con la forma apropiada para recibir los cierres y se mueve la preforma en la varilla con acondicionamiento de temperatura hacia el paso de soplado. La varilla con la preforma se coloca en el molde, y es soplada hacia las paredes del molde, donde se enfría para formar la botella transparente. La botella terminada se eyecta y la varilla se mueve otra vez hacia el paso de inyección.

Las resinas de PET y PBT son usadas como resinas ingenieriles capaces de ser moldeadas y extruidas, la viscosidad intrínseca está generalmente en valores mayores a 0.7 dL/g. Las firmas que fabrican resinas para moldeo producen una cierta resina de grado moldeo o usan resinas para mezcla. La resina de PBT fue la primera en ser comercializada para moldeo por inyección en 1970, ya que el PET cristaliza lentamente⁹, se ha reportado que el crecimiento radial máximo de los cristales de PET es de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ ¹⁰, una rapidez de crecimiento que es, de hecho, muy lenta comparada con, por ejemplo, el polietileno cuya rapidez de crecimiento de cristales es de 5000 $\mu\text{m}/\text{min}$. La rapidez de cristalización puede aumentarse usando altas temperaturas de molde (al menos 130 °C) las cuales se logran con calentamiento con aceite o eléctrico y tiempos más largos del ciclo del molde (en moldeo por inyección), estas técnicas presentan desventajas económicas¹⁰. En 1978, Du Pont introdujo los compuestos para moldeo de PET en su línea Rynite, usando agentes de nucleación que mejoran la rapidez de cristalización.

PET y PBT se comercializan como resinas puras o en mezclas con otras resinas (incluyendo mezclas entre ellas mismas), pigmentos, cargas, retardantes de flama y refuerzos. Las resinas cargadas y reforzadas son más comúnmente usadas para estructuras grandes y partes con superficies planas. Las cargas retardan el encogimiento en el moldeo y las características de distorsión de las resinas puras, sin embargo, las cargas aumentan la sensibilidad al impacto con ranura y algunos grados contienen modificaciones de impacto adicionales. Otra ventaja de la resina cargada es el cambio de la temperatura de flexión al calor que se mueve a partir de la temperatura de transición vítrea (T_g) hacia valores próximos al punto de fusión.

Las resinas de PET y de PBT compiten frecuentemente por las mismas aplicaciones. Las resinas de PET son consideradas en los casos donde se desean mayores temperaturas de flexión al calor y mayor rigidez. Las resinas de PBT tienen la ventaja de una más rápida cristalización y menor absorción de humedad, que permite ciclos de moldeo más rápidos y menor tiempo de secado.

1.2.5.2. Resina para película.

Las resinas de PET usadas para aplicación de películas y láminas son resinas excepcionalmente limpias con una $[\eta]$ que va de 0.6 a 1.0 dL/g. La mayoría del gran volumen de película para empaque de uso general es resina del intervalo de baja viscosidad (intervalo de fibra textil). Las películas de uso general así como la de alta fuerza de tensión se fabrican estirando la película longitudinalmente o lateralmente con periodos de calentamiento y enfriamiento. Las películas estiradas en los dos ejes se llaman biaxialmente orientadas. Entre mayor es el estiramiento mayor es la fuerza tensionante y menor la elongación a la ruptura. El estiramiento aumenta la cristalinidad⁹, mientras que el calentamiento templó la película estirada confiriéndole estabilidad dimensional entre -70 y 150 °C. Para el sellado por calor, la película se cubre con policloruro de vinilideno (PVCD). Las aplicaciones de las películas orientadas biaxialmente incluyen películas para empaque, película de encogimiento por calor, cintas cubiertas magnéticamente y discos flexibles para computadoras.

1.2.6. Aplicaciones.

Las aplicaciones más comunes incluyen partes de automóviles tales como cubiertas para el distribuidor, deflectores del ventilador, conectores y mangueras y partes exteriores, ejemplo, extensiones del tablero y la defensa. La resistencia a los solventes y a altas temperaturas de flexión por calor de las resinas de PET y PBT permiten la sustitución de partes metálicas automotrices por estas resinas, las mezclas que contienen resinas de PBT son usadas para defensas de automóviles.

El procesamiento es similar a otras resinas plásticas ingenieriles. El secado es necesario antes de la extrusión o moldeo. Se requiere tomar precauciones especiales de secado para los productos de PET para evitar la degradación y los defectos en el producto final.

El PET y el PBT compiten con otros plásticos. El nylon, la fibra de vidrio con poliéster insaturado, resinas fenólicas de PC (policarbonato) y de poliariolato son a veces considerados para la misma parte moldeada. La resina de PET grado botella con propiedades marginales de barrera a gases compete con resinas de PC que pueden ser coextrusionadas por moldeo por soplado con resinas de especialidad en barrera a gases⁹.

El PET tiene sus aplicaciones más importantes dentro de los siguientes sectores:

- a) Envase y empaque (botellas, tarros, frascos)
- b) Electrodomésticos (carcazas de tostadores, hornos, freidoras, etc.)
- c) Electro-electrónico (transformadores, capacitores, circuitos, etc.)
- d) Fibras (telas tejidas, cordeles, etc.)
- e) Película.

1.3. Hule SBR.

1.3.1. Nombre común.

Buna S.

GRS (Government Rubber Styrene).

1.3.2. Nombre comercial.

Buna Hüls (Chemische Werke Hüls AG).
Plioflex, Pliolite (Goodyear Tire and Rubber Co.).
Criflex S (Shell International Chemical Co.).
Solprene 416 (Negromex S.A. de C.V.).

1.3.3. Historia.

En la década de los 20 se descubrió la capacidad de los sistemas en emulsión con catalizadores de radicales libres para producir materiales de alto peso molecular además de alta rapidez de polimerización. En la siguiente década el gobierno alemán estimuló la investigación de hules sintéticos en un esfuerzo por librarse de su dependencia de las materias primas provenientes del extranjero. El primer copolímero de estireno-butadieno obtenido a partir de un sistema de emulsión (Buna-S) fue sintetizado en los laboratorios de la I. G. Farbenindustrie por Bock y Tschunker, a este hule le siguió el copolímero análogo de butadieno-acrilonitrilo (Buna-N).

Aunque estos productos eran de baja calidad comparados con el hule natural, la tecnología, con mejoras y modificaciones, fue la base para la producción de hule sintético en los Estados Unidos.

El gobierno de los Estados Unidos pronosticó una disminución en el suministro de hule natural debido a la propagación de la guerra en Europa y estableció una corporación gubernamental (Rubber Reserve Company) en 1940 para almacenar hule natural de reserva y comenzar un programa de investigación y desarrollo de hule sintético. Este programa creció cuando los Estados Unidos tomaron parte en la Segunda Guerra Mundial; las compañías interesadas en hule, petróleo y productos químicos hicieron arreglos para suspender su actividad tradicional de competencia con el fin de intercambiar conocimiento tecnológico y para coordinar programas de investigación. El polibutadieno de emulsión fue rechazado por que no era satisfactorio, se escogió al copolímero estireno-butadieno en emulsión con una proporción de 25% de estireno y 75% de butadieno como el mejor hule de uso general durante la guerra.

A mediados de 1942 la producción de GR-S (nombre que entonces tenía el SBR) comenzó en una planta del gobierno ; para 1945 la producción rebasaba las 820 000 ton, para lo cual el gobierno financió la construcción de 15

plantas de SBR, 2 plantas de hule butilo, 16 plantas de butadieno y 5 de estireno. Entre 1946 y 1955 estas plantas fueron vendidas a varias compañías que las han mantenido y mejorado desde entonces¹¹.

1.3.4. Formula química.

Los hules SBR son copolímeros de butadieno y estireno (fig. 1.2). Los grados generales contienen 23% de estireno. El aumento en el contenido de estireno causa una pérdida de elasticidad y aumenta el punto de congelamiento del vulcanizado.

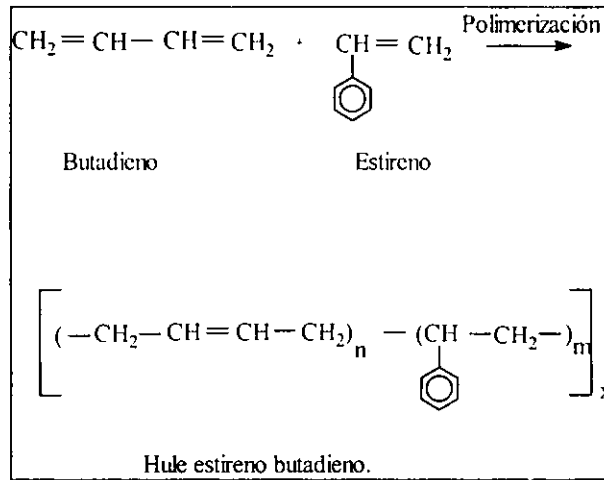


Fig. 1.2. Síntesis esquemática del hule SBR¹².

Los grados extendidos con aceite (con y sin negro de humo) contienen aceites nafténicos o altamente aromáticos en concentración en peso de 25 a 100 partes de peso de polímero¹².

1.3.5. Vulcanizado.

En general, el SBR utiliza los mismos ingredientes que el hule natural para su vulcanización, los cuales son: peptizadores, llenadores (negro de humo, otros llenadores, o ambos), óxido de zinc, ácidos grasos, compuestos que ayudan al procesamiento, antioxidantes, plastificadores antiozonantes, ceras protectoras e ingredientes específicos para la vulcanización (generalmente sistemas vulcanizadores de azufre, de bajo contenido de azufre, de azufre no elemental o peróxidos que no son muy frecuentes).

Sin embargo, el SBR se cura más lentamente que el hule natural y por lo tanto se requiere más acelerador o un sistema de acelerador más activo que para el hule natural¹².

1.3.5.1. Propiedades del SBR vulcanizado.

En contraste con el hule natural, la fuerza de tensión del SBR vulcanizado en goma (compuesto sin llenador) es muy baja (del 10 al 15% la del hule natural). Esto se debe a la ausencia de cristalización al estirar la goma de vulcanizado, consecuentemente, estos hules no desarrollan altas fuerzas de tensión sin la ayuda de llenadores reforzantes. La elasticidad y el comportamiento a baja temperatura de los vulcanizados del SBR son inferiores a los del hule natural, pero las características de degradación al calor son mejores. Los vulcanizados tienen una temperatura de operación de -50 a 100 °C y no muestran tendencia a cristalizar a bajas temperaturas.

Como otros elastómeros altamente insaturados, los vulcanizados del SBR muestran una baja resistencia al ozono, la cual puede ser mejorada mezclando el hule con hule EPDM (Hule etileno-propileno dieno), incorporando antioxidantes y ceras protectoras.

Los vulcanizados del SBR no son resistentes a aceites y grasas derivados del petróleo o combustibles de hidrocarburos, pero son resistentes a líquidos de frenos no derivados del petróleo, aceites silicones, grasas, glicoles, alcoholes, agua, y soluciones acuosas de ácidos no oxidantes, álcalis y sales¹².

1.3.6. Aplicaciones.

El SBR se puede usar como sustituto del hule natural, excepto en aplicaciones que requieren un bajo calentamiento por flexión (ejemplo, llantas de alto desempeño para camiones). Sus usos se concentran en mangueras, bandas transportadoras, empaques, sellos, bandas elásticas¹², etc.

1.4. Polímeros mezclados con hule para mejorar las propiedad de resistencia al impacto.

Los polímeros termoplásticos pueden ser divididos en varias clases dependiendo del tipo, composición química o comportamiento. Por ejemplo, se pueden clasificar en polímeros cristalinos o amorfos, o agruparlos de acuerdo a si son tenaces o frágiles. La última clasificación es de gran importancia comercial ya que muchos polímeros amorfos o cristalinos son frágiles y consecuentemente tienen una aplicación limitada.

En un tiempo se creyó que todos los polímeros cristalinos y los hules se volvían frágiles por debajo de su temperatura de transición vítrea T_g . Esto, por supuesto, nunca ha sido universalmente cierto y se conocen polímeros que son tenaces a temperaturas por debajo de la T_g por ejemplo, el nitrato de celulosa, polivinil acetal, policloruro de vinilo, policarbonato y óxido de polipropileno. La tenacidad aquí implica cedencia en masa y grandes deformaciones al rompimiento.

Por otra parte, el PVC que se clasifica como un polímero tenaz, es muy sensitivo a la ranuración, esto es que, pequeños defectos en la superficie como rayaduras o fracturas causan que el polímero tenga una relativamente baja resistencia al impacto a temperatura ambiente.

Se sugirió desde 1959 que a fin de evitar la fragilidad debajo de la T_g , se debería facilitar el movimiento molecular ; esto es, deben presentarse picos de relajación por debajo de la T_g . Se ha mostrado que esto no es prerequisite ya que el oxido de polifenilo es tenaz sin presentar los picos, mientras que los copolimeros de metil y metacrilato de ciclohexilo muestran picos pronunciados y aun así son extremadamente frágiles a temperatura ambiente¹³.

Dentro de los polímeros existen diferentes materiales como el poliestireno (PS), copolímero estireno-acrilonitrilo, policloruro de vinilo (PVC) y el Politereftalato de etileno (PET) que tienen propiedades muy útiles, como por ejemplo, son fáciles de procesar y por lo tanto fabricar artículos con ello; poseen estabilidad dimensional, una resistencia química razonable, buenas propiedades ópticas etc. Pero carecen de tenacidad, lo que limita su aplicación.

Desde hace muchos años se ha reconocido que la incorporación de un material elastomérico en tales polímeros conduce al reforzamiento o aumento de la tenacidad.

La forma en la cual los polímeros mejorados con hule fallan al impacto depende en factores extrínsecos tales como la temperatura, ranura, tipo de carga, geometría de la muestra y la forma de la falla (fractura, cedencia o una combinación) y, en variables intrínsecas como la microestructura de la mezcla y la estructura de cadena de la matriz.

Los polímeros amorfos que se usan a temperaturas debajo de la T_g , son frágiles y sensitivos a la ranuración a esas temperaturas, pero el creep (véase apéndice A) se mantiene al mínimo. Bajo estas condiciones las moléculas están en estado de congelamiento e incapaces de responder sin ruptura a los esfuerzos o impactos aplicados rápidamente.

Los polímeros parcialmente cristalinos son usados en temperaturas de servicio entre la T_g y la T_m , la temperatura de fusión. Arriba de la T_g estos materiales son tenaces, pero dan lugar al creep al aplicárseles una carga. Esto se debe a la movilidad de las moléculas en las regiones amorfas rodeando los cristalitos rígidos, lo que les da la fuerza y la rigidez.

A temperatura ambiente los termoplásticos de ingeniería parcialmente cristalinos son frágiles debido a su alta T_g , mientras que el polietileno es tenaz debido a que su valor de T_g está por debajo de esta temperatura.

La manera en que funciona el mejoramiento con hules depende de la forma en que la matriz polimérica falla bajo impacto. Cuando el esfuerzo de iniciación de la fractura de la matriz es menor que el esfuerzo de cedencia, el mecanismo de falla es la fractura y el aumento de la tenacidad con hule es logrado principalmente por las partículas dispersas de hule que actúan como iniciadoras de la fractura. Contrariamente, si el esfuerzo de iniciación de la fractura es mayor que el esfuerzo de cedencia, la matriz va a fallar por cedencia al corte, y el aumento de la tenacidad se logra por las partículas dispersas de hule que actúan como iniciadoras de bandas de corte. La fractura y la cedencia mezcladas ocurren cuando el esfuerzo iniciador de la fractura y el esfuerzo de cedencia son de tamaño semejante, o cuando ocurre cierta interacción entre bandas de corte y fracturas.

Los materiales que fallan por fractura se denominan del tipo I entre los que se encuentran los polímeros vinílicos.

Los materiales del tipo II tienden a fallar por cedencia al corte y consisten de polímeros con cadenas principales aromáticas. Estos materiales, de matrices poliméricas pseudo-dúctiles, así llamados debido a que son frágiles bajo ciertas condiciones de prueba, tienen una alta energía de iniciación de fractura pero una baja energía de propagación de la fractura. Esto les confiere una alta resistencia al impacto sin ranura pero un bajo valor de resistencia al impacto con ranura, y manifiestan una temperatura de transición de frágil a tenaz, T_{BT} . Ejemplos de estos materiales son el policarbonato, poliamidas y el Poli (tereftalato de etileno)¹⁴.

1.4.1. Miscibilidad y dispersión de la fase elastomérica.

La fase elastomérica para el mejoramiento de la tenacidad de polímeros debe estar dispersa en pequeñas partículas en la matriz polimérica. El tamaño de las partículas y la distribución de tamaños de las partículas dispersadas dependerá de la miscibilidad de las dos fases y en la forma en que se mezclen¹⁴.

1.4.2. Efecto de la fase elastomérica dispersada.

1.4.2.1. Efectos de concentración.

Al aumentar la concentración de la fase elastomérica disminuye el módulo de mezcla y la fuerza de tensión independientemente si la matriz es frágil o pseudodúctil. Los principales hallazgos en cuanto a efectos de la concentración son que hasta 30% de hule los valores de T_g de las dos fase no son afectados por la concentración de hule en mezclas de PA 6-EPDM (Poliacrilato 6-Hule etileno-propileno dieno), pero la temperatura de transición frágil-dura T_{BT} se reduce al aumentar la concentración de hule, el aumento de la fuerza de impacto Izod con ranura es lineal con el contenido de hule para la mezcla ya mencionada hasta un 30%, después de lo cual disminuye, estos resultados son a tamaño de partícula y adhesión interfacial constante¹⁴.

1.4.2.2. Tamaño de partícula.

Para materiales frágiles, a una concentración dada de hule y a una sola adhesión interfacial, una gráfica de tenacidad contra tamaño de partícula de hule da una tenacidad máxima para un tamaño óptimo de partícula.

El tamaño óptimo de partícula depende de la densidad de enmarañamiento v_c de la matriz. El tamaño óptimo de partícula disminuye cuando v_c aumenta y la matriz se vuelve más dúctil.

En matrices pseudo-dúctiles, cuando la tenacidad se grafica contra el tamaño de partícula para una concentración de hule dada y adhesión interfacial, ocurre una marcada transición frágil-dúctil. Cuando el tamaño promedio de partícula es menor que el diámetro crítico, d_c , la mezcla es tenaz; si es mayor la mezcla es frágil. El tamaño crítico de partícula depende de la concentración de hule, siendo menor para bajas concentraciones, y depende también del tipo de hule. Se ha esperado que el tamaño crítico de partícula y la concentración de hule se junten en un único parámetro estructural del cual dependa únicamente la transición frágil-dúctil¹⁴.

1.4.2.3. Tamaño de partícula y distribución del hule.

Cuando la fase elastomérica está altamente dispersa, ésta actúa como un efectivo concentrador de esfuerzos y mejora la cedencia de la matriz a la fractura y al corte. La optimización del tamaño de partícula de la fase dispersa depende de identificar el mecanismo preferido de deformación de la matriz polimérica.

Las condiciones adecuadas de procesamiento constituyen una ruta hacia la distribución de tamaños deseada. Aunque los efectos mecánicos de la morfología de la mezcla durante el procesamiento son complejos, considerando una relación modificada de Taylor se puede describir el proceso de dispersión:

$$d = \left(\frac{\sigma_i}{\gamma \eta_m} \right) f \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right) \quad (1.1)$$

donde η_m y η_d son las viscosidades de la matriz y de la fase dispersa respectivamente, σ_i es la tensión interfacial, d el diámetro de la fase dispersa y

$\dot{\gamma}$ el esfuerzo de corte. El esfuerzo de corte es inversamente proporcional al diámetro de partícula. Esto se confirmó en mezclas de PBT (politereftalato de butileno) y EPR (hule etileno-propileno) con una disminución del tamaño de partícula de hule y distribución de tamaños con el aumento de la rapidez de corte. Sin embargo, se observó una rapidez de corte óptima más allá de la cual no había mayor variación morfológica, aunque esto se le atribuyó parcialmente a la coalescencia durante el moldeo.

Otra consecuencia de la expresión de Taylor es que al disminuir la tensión interfacial (aumentando la adhesión interfacial) se espera una disminución en el tamaño de partícula de la fase dispersa. Además, se ha demostrado que la coalescencia de la fase dispersa durante el mezclado solo puede prevenirse si la tensión interfacial entre las dos fases es suficientemente baja. Borggreve y Gaymans¹⁵ encontraron que la distribución de tamaño del hule EPDM en PA 6 se mejoraba mucho cuando se utilizaba anhídrido maleico como agente compatibilizador entre las dos fases.

1.4.3. Efecto de la temperatura.

La temperatura tiene un efecto significativo en el comportamiento de resistencia al impacto de los polímeros mejorados con hules. A muy bajas temperaturas la fase elastomérica está por debajo de su T_g y ésta es efectivamente un llenador rígido con poco o ningún efecto en el polímero. El polímero endurecido con hule se comporta como un material vítreo frágil. Esto fue demostrado por Bucknall para varios polímeros de ABS. A temperaturas inferiores a $-75\text{ }^\circ\text{C}$ la fase elastomérica está por debajo de su T_g y la habilidad de la fase elastomérica dispersa para actuar como sitios de concentración de esfuerzos es pobre. Las resistencias al impacto de los materiales ABS son similares al copolímero estireno-acrilonitrilo sin modificar. Arriba de $-75\text{ }^\circ\text{C}$ (la T_g del polibutadieno), la resistencia al impacto de los polímeros de ABS comienza a aumentar, acompañada por blanqueo debido al esfuerzo en la ranura, el cual aumenta con el contenido de hule. A $-10\text{ }^\circ\text{C}$, el ABS con un contenido de 20% de hule muestra un aumento marcado en la resistencia al impacto junto con un blanqueo por esfuerzo de toda la superficie fracturada. Aumentos similares ocurren a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ y a $20\text{ }^\circ\text{C}$ para materiales de ABS conteniendo 14% y 10% de hule respectivamente.

Se ha sugerido que estas transiciones secundarias ocurren a mayores temperaturas y contenidos de hule debido a que la energía necesaria para la propagación de la fractura es mayor que la energía almacenada elásticamente en el espécimen cuando se inicia la fractura. Además, el péndulo absorbe energía adicional durante la etapa de propagación. A menores temperaturas, la energía de propagación de la fractura es menor y existe suficiente energía elástica almacenada para completar la fractura de los especímenes.

Se han observado relaciones similares de resistencia al impacto en otros polímeros reforzados con hule. Por ejemplo, en el PVC endurecido, la transición de comportamiento de moderadas a altas temperaturas es acompañado por un aumento significativo en la resistencia al impacto¹⁴.

1.4.4. Efecto del hule.

Un aspecto que influenciará el aumento de la tenacidad es de los esfuerzos causados al enfriar la mezcla fundida. Estos esfuerzos surgen por la contracción térmica diferencial entre la matriz y el hule, y dependen del hule usado.

Con respecto al módulo del hule, el efecto del hule es difícil de evaluar ya que depende del mecanismo por el cual se cree que ocurre el aumento de la tenacidad, ya sea como un concentrador de esfuerzos para iniciar fracturas o bandas de corte, o aliviando esfuerzos hidrostáticos locales por cavitación. La mayor parte de la investigación a este respecto se ha hecho sobre poliamidas¹⁴. Las patentes de Du Pont sugieren que el módulo del hule debe ser menor o igual al de la poliamida para ser adecuado como concentrador de esfuerzos. La diferencia de módulos causará la concentración de esfuerzos alrededor de las partículas, resultando en una nucleación de fracturas o bandas de corte. Ocurre un aumento de la tenacidad adicional si los campos de esfuerzos se sobreenciman.

En todos estos casos una veloz fractura del hule causará una rápida propagación de la misma y evitará una deformación plástica extensiva. Para matrices que ceden ante el corte, el hule funciona por que es un proveedor de huecos, permitiendo un alivio local de presión hidrostática¹⁴.

1.4.5. Mecanismos de aumento de la tenacidad.

Se han propuesto varios mecanismos de aumento de la tenacidad pero todos se basan en una dispersión de partículas de hule dentro de la matriz vítrea. Entre los mecanismos sugeridos se encuentran los siguientes :

- Absorción de energía de las partículas de hule.
- Desenlazamiento químico en la interfase hule-matriz.
- Fractura de la matriz.
- Cedencia al corte.
- Una combinación de cedencia al corte y fractura de la matriz¹⁴.

Dentro de los agentes usados para mejorar la tenacidad de los polímeros de ingeniería se tienen a los copolímeros en bloque funcionalizados. Como ejemplo comercial, la Shell Chemical Company ha introducido un copolímero SEBS en bloque funcionalizado con anhídrido maleico, Kraton® FG1901X, como modificador de impacto para poliamidas y poliésteres¹⁴.

En cuanto a poliésteres se ha mejorado la resistencia al impacto Izod ranurado del PBT (politereftalato de butileno), la cual es muy baja (2.5-3.0 kJm⁻²), adicionando hules de acrilato, ABS, EPDM, EPR, hules de EVA, Policarbonato con hules de acrilato y algunos otros, lo que ha resultado en el desarrollo comercial de varios de ellos como son el Pocan (Bayer), Ultradur (BASF) y Gaftuf (Gaf)¹⁴.

Se reporta en la literatura que la tenacidad del PET se mejora por la incorporación de esferas de vidrio de diámetro entre 1-100 μm ¹⁴.

1.4.6. Anhídrido maleico.

Para la modificación de los hules mezclados con plásticos para aumentar la resistencia al impacto, en el caso de las poliamidas, se han usado anhídrido maleico (MAH), ésteres maleicos, ácido fumárico y otros ácidos insaturados. La modificación del hule es una reacción post-polimérica donde el ácido insaturado se injerta en el hule¹⁴.

El hule así modificado se ha mezclado con poliamidas y durante el proceso de mezclado el hule modificado reacciona en la interfase con la PA. Se espera entonces que el MAH injertado (-g-MAH) se encuentre preferencialmente en

la interfase. Si la concentración del -g-MAH en el hule es reducida, particularmente si esto se hace mezclándolo con hule sin modificar, el tamaño de partícula se incrementa. Lo cual sugiere que la tensión interfacial aumenta con la disminución de la concentración de -g-MAH. Este incremento no es lineal, lo que refleja en algo la preferencia de los grupos -g-MAH por la interfase.

En cuanto a la viscosidad de mezclas de Poliamidas con hule, se ha reportado una mezcla de PA 6 con SEBS injertado con MAH en donde la viscosidad de la mezcla cambia linealmente con la composición si no hay interacciones especiales (uniones químicas) en la interfase. La viscosidad de las mezclas se desvía positivamente si hay unión química en la interfase. Por lo tanto las mediciones reológicas dan una pista de este comportamiento de interacción. Al mismo tiempo, estos datos dan información sobre la procesabilidad de dichos materiales¹⁴.

La desviación positiva depende de que tan grande sea la interacción y también del tamaño de partícula de la fase dispersa. Modificando la interacción estos dos efectos se llevan a cabo simultáneamente. Oshinski, Kekula y Paul midieron el torque de un mezclador Brabender durante el mezclado de PA con copolímeros tribloque de estireno-(butadieno-estireno hidrogenados) (SEBS). Ellos observaron un gran aumento en el torque con la concentración de hule con un SEBS modificado con MAH y apenas algún efecto con un hule sin modificar¹⁶ (fig. 1.3). Otro estudio de Sherpe, Jarrin y Dawans indicó que para partículas grandes (de más de 10 μm) la desviación positiva era pequeña¹⁷.

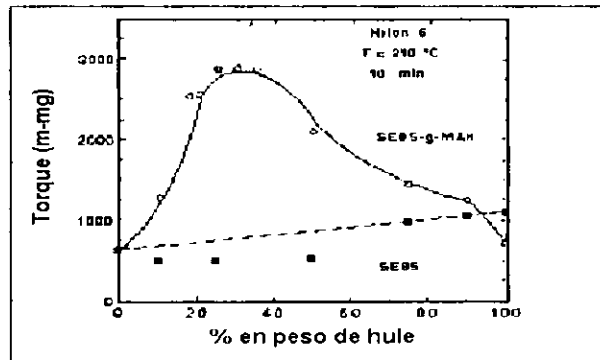


Fig. 1.3. Torque Brabender para mezclas de PA 6 con SEBS(■) y con SEBS-g-MAH(O) después de 10 min a 240 °C y 60 rpm.¹⁴

1.5. Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Uno de los métodos más usados para la determinación rutinaria de pesos moleculares y la de distribución de pesos moleculares es la cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés). La instrumentación básica del GPC se muestra en la figura 1.4. Varias columnas de diámetro pequeño, generalmente de 30 a 50 cm de longitud, se empacan junto con pequeñas camas altamente porosas. Estas son generalmente fabricadas de poliestireno (entrecruzado con una pequeña fracción de divinil-benceno como comonomero) o el empaque puede ser de camas de vidrio poroso que se modifica con una unión éter o diol. Los diámetros de poro de las camas pueden variar de 10 a 10^7 \AA , que se aproxima a las dimensiones de las moléculas de polímero en solución. Durante la operación del GPC se bombea continuamente solvente puro prefiltrado a través de las columnas a un gasto constante, usualmente de 1 a 2 ml min^{-1} . Entonces, una pequeña cantidad (1 a 5 ml) de una solución de polímero diluida ($<0.2 \text{ g dl}^{-1}$) se inyecta por medio de una jeringa en la corriente de solvente y se pasa a través de las columnas. Las moléculas de polímero pueden entonces difundirse de esta fase móvil hacia la fase estacionaria compuesta de moléculas de solvente que ocupan los volúmenes de los poros. Las moléculas más pequeñas de polímero son capaces de penetrar profundamente en el interior de las camas porosas, pero las moléculas grandes pueden ser completamente excluidas por los poros más pequeños o solo penetrar parcialmente los poros grandes. El solvente puro va eluyendo las columnas después de la inyección, y las moléculas más grandes pasan a través y finalmente hacia afuera de las columnas empacadas. Estas son seguidas por las moléculas pequeñas, y luego las siguientes más pequeñas, y así sucesivamente, hasta que todas las moléculas del polímero han sido eluidas de la columna en orden descendiente de pesos moleculares. La elución total de la muestra en columnas de alta resolución puede requerir de varias horas.

La concentración de las moléculas de polímero en cada fracción eluida es monitoreada por medio de un detector sensible a los polímeros, tal como un aparato infrarrojo o ultravioleta. Generalmente el detector es un refractómetro diferencial que detecta pequeñas diferencias en el índice de refracción entre el solvente puro y la solución polimérica. Se graban las señales del detector como función del tiempo, la cual para un gasto fijo es proporcional al volumen de elución V_r .

Para un polímero, solvente, temperatura, gasto, y tamaño y empaque de columna dados, el V_r se relaciona con el peso molecular¹⁸.

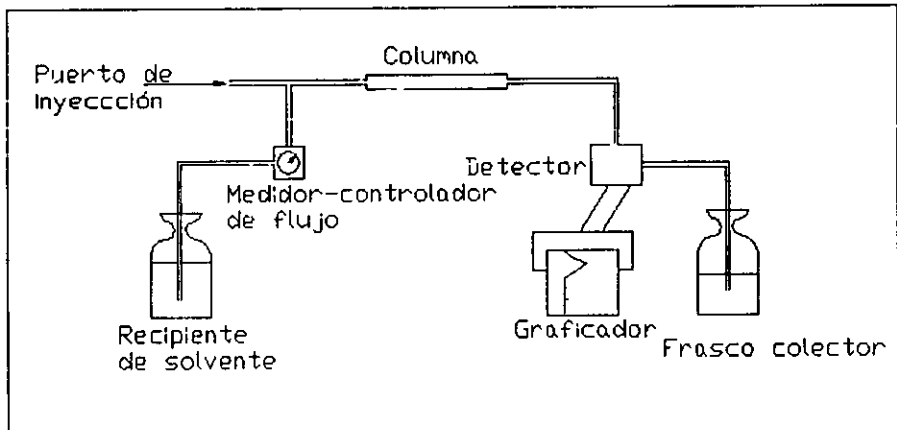


Fig. 1.4. Instrumentación básica para la cromatografía de permeación en gel (GPC)¹⁸.

CAPÍTULO 2. PROCESAMIENTO DE PLÁSTICOS.

El procesamiento de plásticos en su concepto más general, involucra la transformación de una resina polimérica sólida (a veces líquida), que se encuentra en diferentes formas (ej. polvo, pellets, etc.), a un producto plástico sólido con forma, dimensiones y propiedades específicas, por medio de la aplicación de calor, presión y en presencia de catalizadores. Esto se logra por medio de un proceso de transformación: extrusión, moldeo por inyección, calandreado, recubrimiento, termoformado, etc¹⁹.

Los problemas que se encuentran en la industria de plásticos son en gran parte relacionados al diseño, operación y control del equipo a fin de obtener productos satisfactorios a un precio competitivo. Los requerimientos para los productos son:

- Los productos terminados deben reunir las especificaciones de diseño con respecto a la calidad de la superficie y dimensiones, a pesar de muchas posibles alteraciones debidas al hinchamiento, estrechamiento o encogimiento, etc.
- Deben tener propiedades satisfactorias. Esto implica en parte, ya sea una orientación molecular específica, o un mínimo de esfuerzos residuales, o una estructura cristalina específica al nivel de los cristalitos y esferulitas.

Un precio competitivo significa que:

- El proceso alcanza rápidamente condiciones de estado estacionario con un mínimo de desperdicio y piezas rechazadas.
- Un flujo máximo en los procesos de extrusión y calandreado, o un tiempo mínimo de ciclo en moldeo por inyección o por soplado.

Considerando estos diferentes objetivos, existe en todos los casos un punto óptimo en los parámetros de diseño de máquinas y en las condiciones de operación: temperatura, velocidad, condiciones de enfriamiento, etc.

Cuando se toma en cuenta la producción de productos moldeados (con o sin aditivos), el reto es adaptar una resina a una operación de procesamiento dada¹⁹.

Esto puede lograrse por:

- Alteración de la estructura molecular (peso y distribución de peso molecular) o usando copolímeros, injertados, ramificados, etc.
- Cambio de la formulación usando lubricantes internos o externo, cargas, etc.

2.1. Etapas de procesamiento.

El procesamiento de termoplásticos puede involucrar tres diferentes etapas termomecánicas :

1. La etapa de plastificación en la que el polímero va de un estado sólido (polvo, gránulos, pellets) a un estado líquido homogéneo. El término plastificación cubre fenómenos físicos diferentes: Se puede hablar de fusión y estado fundido para polímeros cristalinos ; cuando se trata de polímeros amorfos, uno debe referirse a la plastificación recordando que estos polímeros muestran una transición suave del estado vítreo al viscoelástico cuando la temperatura se incrementa a valores por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g).
2. Una segunda etapa, donde se le imparte una forma específica al polímero fundido induciéndolo a fluir dentro de moldes o cavidades bajo presión.
3. La tercera etapa, donde se logra la forma final o conformación del producto terminado con enfriamiento y eventualmente estirado y enfriado (en la producción de fibras), estiramiento biaxial, soplado, etc²⁰.

2.2. Características físicas comunes a la mayoría de los polímeros.

2.2.1. Baja difusividad térmica.

La difusividad térmica de la mayoría de los polímeros es de alrededor de 10^{-7} m²/s que es unos cientos de veces menor que el valor para el cobre. Debido a esta baja difusividad térmica, el polímero requerirá:

- 17 min. Para que cualquier efecto significativo de calentamiento o enfriamiento alcance una profundidad de 10 mm;
- 10 s para una profundidad de 1.0 mm;
- 0.1 s para una profundidad de 0.1mm;

Esto muestra que la plastificación de un polímero usando la condición pura de las paredes de los contenedores conducirá a tiempos de residencia inadmisiblemente grandes y baja rapidez de flujo. Esta es la razón de que en el equipo de plastificación la mayoría de los diseños están basados en capas delgadas de polímero.

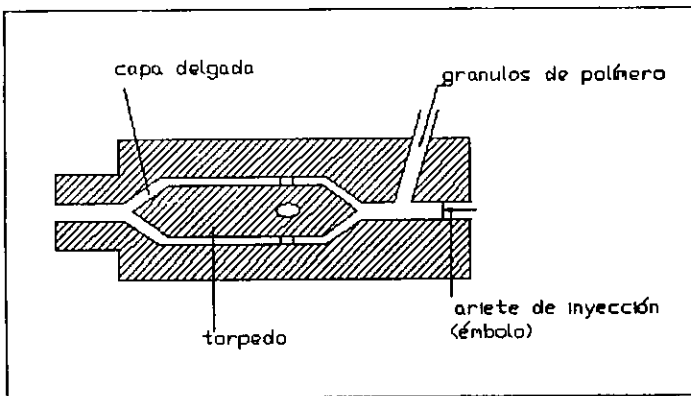


Fig. 2.1. Sistema torpedo de plastificación²⁰.

Una idea simple, usada industrialmente en ciertas máquinas de inyección de baja capacidad es el torpedo, como se ilustra en la fig.2.1. Una capa delgada de polímero (alrededor de 1 mm) es empujada en la sección entre el barril y el torpedo, calentada por electricidad o por un líquido circundante. Pero para lograr una rápida y continua plastificación, en procesos de inyección y de extrusión, el sistema de barril-tornillo sin fin (extrusor plastificante) es ahora universalmente usado. El principio básico viene del tornillo sin fin de Arquímedes como se muestra en la fig.2.2. El polímero sólido, alimentado dentro de una tolva, se funde progresivamente mientras fluye a lo largo del barril bajo la acción de arrastre del tornillo giratorio. La alta eficiencia del extrusor plastificante viene de la convección forzada entre el líquido y la cama sólida que permite la plastificación a través de una delgada capa de polímero fundido (alrededor de 1 mm) como se ilustra en la fig.2.3. Esto es otra vez una aplicación del principio de la capa delgada²⁰.

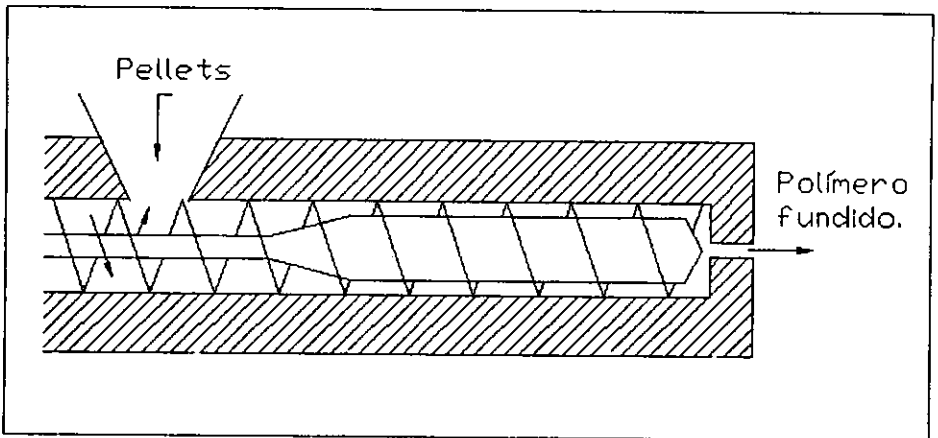


Fig. 2.2. Tornillo plastificante²⁰.

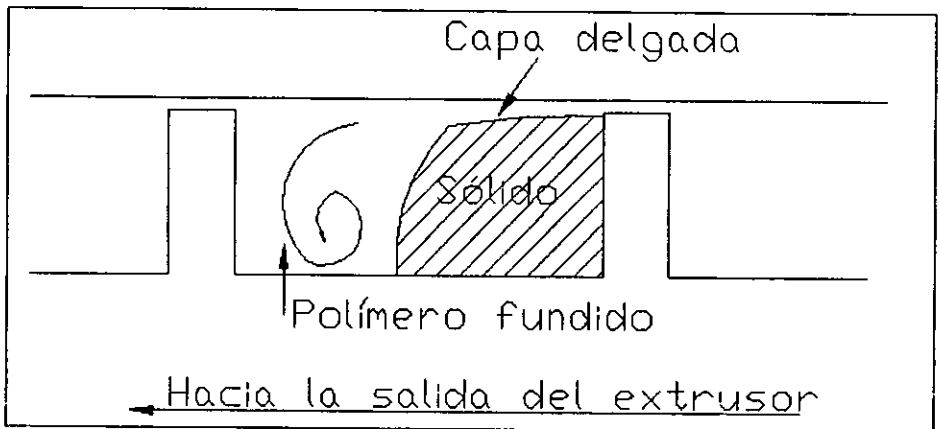


Fig.2.3. Vista lateral de un canal del husillo en la zona de plastificación²⁰.

2.2.2. Alta viscosidad.

La viscosidad de los polímeros fundidos a temperaturas de operación comunes está en el intervalo de 10^2 a 10^4 Pa s, esto es de 10^5 a 10^7 veces mayor que la del agua. Esta alta viscosidad tiene dos implicaciones prácticas:

- El calentamiento de polímeros por disipación viscosa es fácil de lograr y es, por lo tanto, explotado en los sistemas de plastificación. Bajo condiciones estándar de operación en un extrusor plastificante, la energía requerida viene de ambas la disipación viscosa y el calor producido por la pared del barril; y la contribución relativa de las dos

fuentes es casi igual. Para ciertos tipos de extrusor llamados extrusores adiabáticos, la fuente de energía total viene de la disipación viscosa.

- Debido a la alta viscosidad, se crean altas presiones en el husillo para asegurar una rapidez de flujo suficientemente grande en dados o moldes. Los valores típicos son 100 MPa (1000 atm) o más para moldeo por inyección, y de 5 a 50 MPa (50 a 500 atm) para dados de extrusión.

La presión puede ser ejercida de dos formas:

- En moldeo por inyección, al comienzo de la etapa de llenado, el husillo deja de rotar y se mueve como un embolo accionado por un sistema hidráulico como se muestra en la fig.2.4.
- En extrusión, el sistema barril-husillo juega el papel de una bomba ; la presión creada en la cabeza del extrusor resulta del equilibrio de flujos de presión y de arrastre en el canal helicoidal del husillo y el flujo de presión en el dado²⁹.

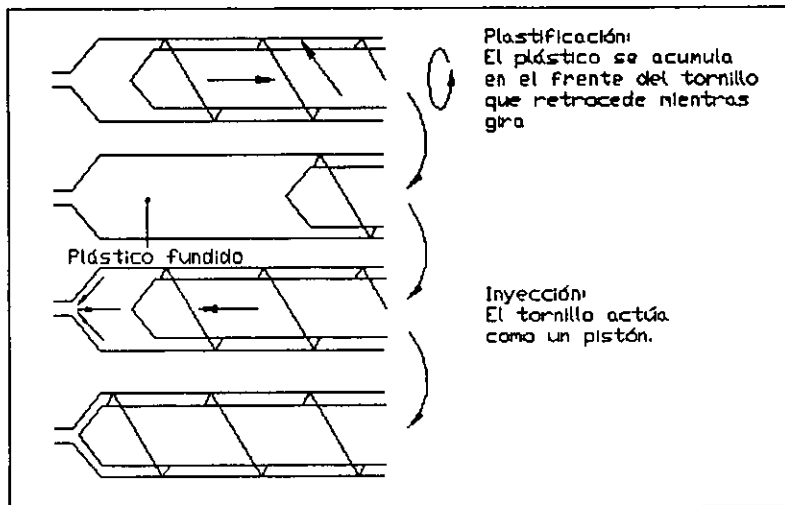


Fig.2.4. Sistema de inyección²⁹.

2.2.3.Efectos combinados de baja conductividad y alta viscosidad.

Una baja conductividad térmica favorece la existencia de altos gradientes térmicos. El riesgo de degradación térmica por lo tanto limita la cantidad de energía que puede ser dada por disipación térmica. Por otra parte, la alta viscosidad asociada a la baja difusividad térmica hace posible extruir

polímeros fundidos a condiciones atmosféricas antes del último formado o estiramiento. Esto ha dado como resultado técnicas bien establecidas de post-extrusión, algunas de ellas inspiradas en técnicas de fabricación de vidrio²⁰ :

- hilado de fibras , esto es, el estiramiento de filamentos de polímero líquidos para producir fibras textiles.
- moldeado por soplado de botellas y otros artículos huecos (en procesos discontinuos).
- extrusión continua de tubos.
- estiramiento uniaxial y biaxial de películas.
- técnicas de recubrimiento de alambres.

2.2.4. Viscoelasticidad.

La mayoría de los polímeros son viscoelásticos y los fenómenos de flujo encontrados debido a la viscoelasticidad son a menudo difíciles de entender y el modelado matemático conduce a problemas muy intrincados.

En general, la viscoelasticidad favorece el estiramiento del material, pero no es favorable en situaciones de flujo cortante . De hecho, la viscoelasticidad estabiliza el estiramiento uniaxial y biaxial de polímeros fundidos haciendo posible el hilado a alta rapidez de deformación. En soplado y termoformado, la viscoelasticidad tiene un efecto regulante en el espesor de la pared de los objetos moldeados.

Por el contrario, la rapidez de flujo está restringida debido a la ocurrencia de inestabilidades viscoelásticas, responsables de varias distorsiones del extruido: fractura del fundido, piel de tiburón en la extrusión, distorsión de la superficie en el calentamiento, etc.

Finalmente la viscoelasticidad es responsable del hinchamiento del extruido de polímero a la salida del dado. Esto complica marcadamente el diseño de dados usados para crear perfiles²⁰.

2.3. Moldeo por inyección.

Una importante operación en el procesamiento de polímeros es el moldeo por inyección. El principio del moldeo por inyección se remonta a 1856 cuando E. Pelouze de los E.U.A. desarrolló una máquina de dado-molde para forzar al metal fundido a pasar a través de un dado por medios mecánicos o hidráulicos. El desarrollo de la primera máquina de moldeo por inyección para termoplásticos fue el resultado de la falta de suministro de marfil durante la guerra civil. En 1868, la Phelan and Collender Co., una productora de bolas de billar, ofreció un impresionante premio de \$10,000 dólares a quien produjera un sustituto satisfactorio del marfil. En 1869, John Wesley Hyatt, un impresor de Boston descubrió el material llamado celuloide (nitrato de celulosa) para substituir al marfil. El celuloide fue la primera resina semi-sintética a nivel mundial y fue usada para producir una amplia variedad de productos como las bolas de billar y dentaduras. En 1872, John y su hermano Isaiah patentaron un simple aparato de extrusión que consistía de un cilindro calentado con vapor, un pistón hidráulico y un cabezal de descarga para extruir varillas y tubos de nitrato de celulosa¹⁸.

Como se ilustra en la fig. 2.5, una unidad moderna de moldeo por inyección usa un tornillo recíprocante para fundir un volumen medido de alimentación introducida en la tolva. Después de que ha pasado un tiempo suficiente para formar un fundido homogéneo, la rotación del husillo (tornillo) se detiene y el fundido se inyecta en un molde bajo alta presión por una fuerza hidráulica sobre el husillo como si fuera un pistón. La cantidad de resina que puede ser moldeada puede variar con el tipo de máquina desde unos cuantos gramos hasta unos cuantos kilogramos, con fuerzas de cierre del molde de hasta 5000 toneladas.

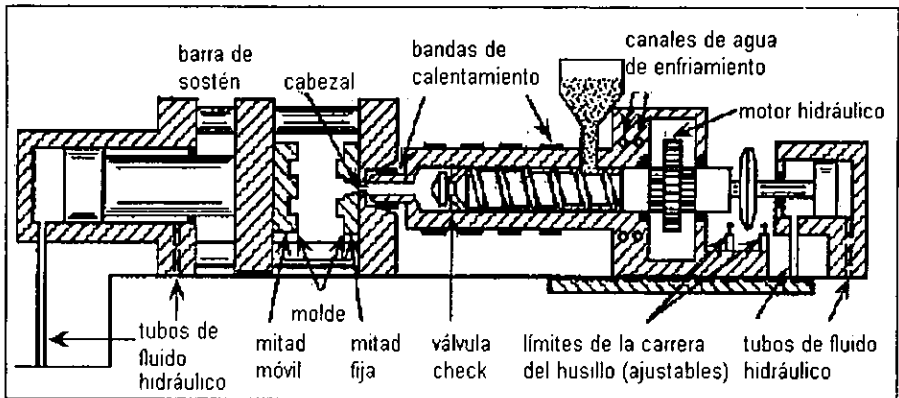


Fig.2.5. Ilustración de una inyectora de tornillo recíprocante y molde^{1x}.

Un molde es usado para producir una sola pieza como un tablero de computadora o varias piezas simultáneamente (moldes de multiimpresión). Como ilustración se muestra la sección transversal de un molde de multiimpresión en la fig. 2.6 A. La pieza resultante después de retirarse del molde se ilustra en la fig.2.6 B. La sección densa por la cual la resina fundida pasa desde el cabezal del extrusor al molde se llama esprea o colada. De la esprea, el fundido pasa a través de los corredores a cada cavidad del molde. El estrecho punto de unión del corredor a la cavidad del molde se llama la entrada. Después de que el molde está totalmente lleno, se enfría y se abre para soltar la pieza moldeada. Las piezas moldeadas se rompen de sus uniones y las entradas, espreas y corredores pueden ser recicladas a la operación de moldeo por inyección. Los moldes deben ser capaces de tolerar presiones significativas y altas temperaturas¹⁸.

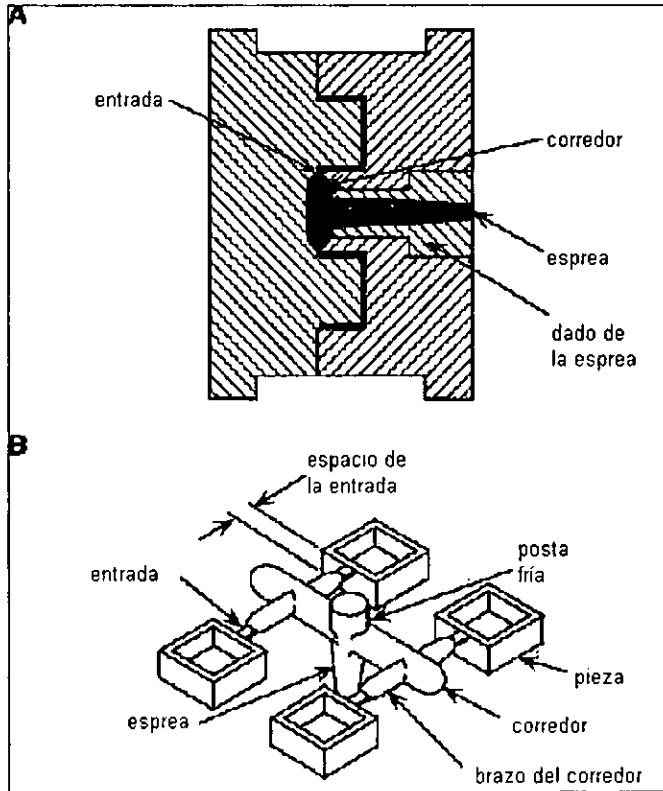


Fig.2.6. A. Modelo típico de molde usado en un proceso de moldeo por inyección de multiimpresión para la producción de cajas de plástico en este ejemplo. B. Pieza moldeada retirada del molde que muestra las cajas y el plástico de desecho¹⁸.

CAPÍTULO 3. MEZCLAS DE POLÍMEROS.

La interrelación entre la nomenclatura de mezclas de polímeros se muestra en la figura 3.1.

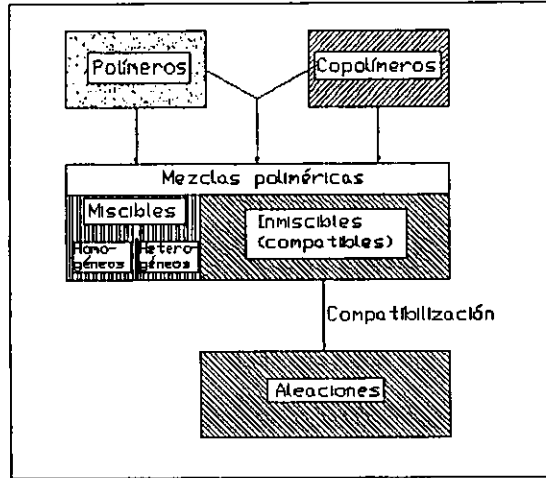


Fig. 3.1. Interrelaciones en la nomenclatura de mezclas poliméricas²¹.

La principal razón para mezclar polímeros es económica, si se puede generar un material a menor costo con las mismas o mejores especificaciones, el fabricante debe usarlo para permanecer competitivo. A continuación se enlistan las razones económicas :

1. Extender el desempeño ingenieril de la resina diluyéndola con un polímero de menor costo.
2. Desarrollar materiales con una amplia gama de propiedades deseables.
3. Formar una mezcla de alto desempeño a partir de polímeros que interactúen sinérgicamente.
4. Ajustar la composición de la mezcla a las especificaciones del cliente.
5. Reciclar desechos plásticos industriales y/o municipales.

Mientras que la extensión del desempeño de los polímeros de ingeniería constituye la parte más grande del volumen de producción de las mezclas y aleaciones poliméricas, la principal y más difícil tarea es desarrollar materiales con una amplia gama de propiedades deseables. Esto se ha logrado seleccionando componentes de mezcla de tal forma que las ventajas del primer polímero compensen las deficiencias del segundo y viceversa²¹.

3.1. Propiedades de las mezclas.

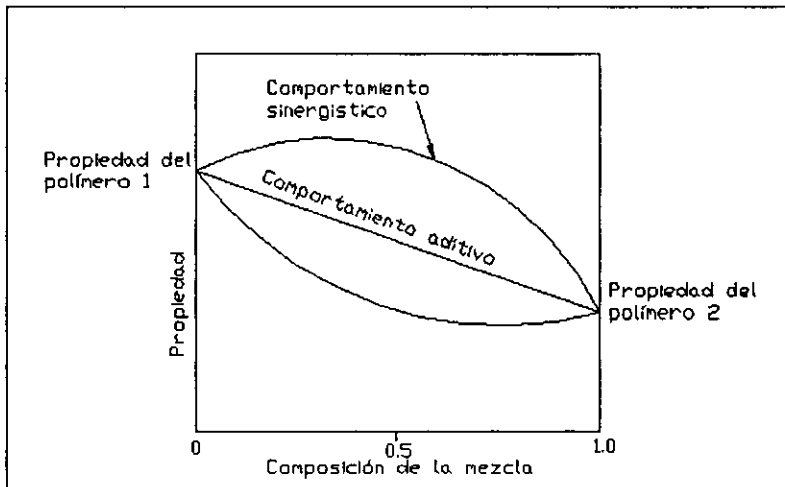


Fig. 3.2 . Ilustración de los tres tipos de comportamiento para la dependencia de las propiedades de una mezcla miscible con la composición¹⁸.

Las propiedades de las mezclas miscibles pueden ser las propiedades intermedias entre los componentes individuales (ejemplo, comportamiento aditivo), como es el caso típico de la T_g . En otros casos, las propiedades de la mezcla pueden exhibir una desviación positiva o negativa de la regla de adición, como se ilustra en la fig. 3.2. Por ejemplo, el módulo y la fuerza de tensión de las mezclas miscibles de polímeros presentan un pequeño máximo a alguna composición intermedia de la mezcla, mientras que la fuerza de impacto y la permeabilidad normalmente presentarían un mínimo pronunciado¹⁸. La viscosidad de las mezclas puede presentar ya sea un mínimo, un máximo o ambos comportamientos¹⁸.

3.2. Comportamiento de las mezclas poliméricas.

Para estudiar el comportamiento de las mezclas poliméricas se consideran dos modelos: (1) mezclas líquidas y (2) mezclas homólogas. Se ha demostrado que para mezclas de líquidos solubles la desviación de la regla de adición logarítmica de la viscosidad de corte cero se relaciona de manera inversa al calor de mezclado, ΔH_m . Esto se ilustra en la figura 3.3.

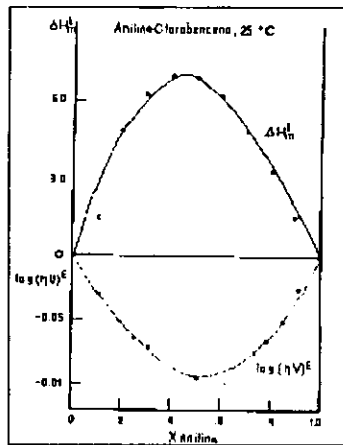


Fig.3.3. Exceso de entalpía de mezclado y exceso de viscosidad como función de la fracción mol de la anilina en clorobenceno a 25°C²².

La “regla de adición” usada en la fig.3.3 es:

$$\log(V\eta) = \sum_i x_i \log(V_i\eta_i) + \log(V\eta_0)^E \quad (3.1)$$

donde V es el volumen específico, x_i es la fracción mol y el término de exceso se puede escribir como:

$$\log(V\eta_0)^E = -\sum_i x_i \Delta H_m / 2.45RT \quad (3.2)$$

Debe hacerse notar que las ecuaciones (3.1) y (3.2) relacionan directamente los parámetros (V, x, T y ΔH_m) con el reológico, η_0 . Hay un número de relaciones empíricas entre estos dos dominios de la ciencia, pero, hasta ahora, aun no existe un firme puente teórico.

Se ha reportado que la dependencia de η_0 vs ϕ (fracción volumen del llenador) a $T=\text{const}$, aumenta rápidamente cuando ϕ y T se aproximan a la condición crítica de separación de fases. Sin embargo, una vez que la separación se ha llevado a cabo, un mayor cambio en ϕ causa que la viscosidad disminuya. En la figura 3.4, se muestran los datos para el sistema oligo(adipato de etilen glicol) (OGA) de peso molecular $M=2000$, con oligo(butadien-diol) de $M=2500$. En la figura 3.5, se presenta la energía de activación del flujo:

$$\left. \frac{d \ln \eta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right|_{\phi, r} = \frac{\Delta E_{\eta}}{R} \quad (3.3)$$

Nótese que la separación de fases causa cambios drásticos en las funciones $\eta-\phi$ y $\Delta E_{\eta}-\phi$.

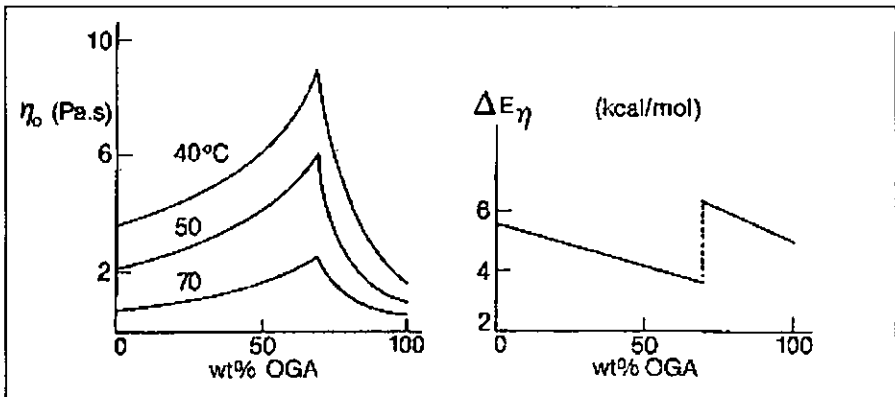


Figura 3.4. Viscosidad de corte cero, η_0 , como función de la composición a $T=40, 50$ y 70°C ²².

Fig.3.5. Energía de activación de flujo vs contenido de OGA²².

En mezclas de polímeros homólogos el peso molecular promedio en pesos está dado por:

$$\bar{M}_w = \sum W_i \bar{M}_{wi} \quad (3.4)$$

donde w_i es la fracción peso del espécimen i en el sistema. Sin embargo, si para todas las fracciones $\bar{M}_{wi} > M_c$, donde M_c es el peso molecular de enmarañamiento, entonces:

$$\eta_{0,i} = K \bar{M}_{wi}^\alpha \quad (3.5)$$

combinando estas dos relaciones tenemos:

$$\eta_0^\alpha = \sum w_i \eta_{0,i}^\alpha \quad (3.6)$$

donde $\alpha=1/p$. Experimentalmente, $0.01 \leq \alpha \leq 0.57$. La ecuación (3.6) predice una desviación positiva de la regla de adición logarítmica²².

3.3. Compatibilización de mezclas de polímeros inmiscibles.

La mayoría de los polímeros conocidos son inmiscibles entre ellos y una vez llevada a cabo la coextrusión, uno de los polímeros formará una fase dispersa en una matriz continua del otro polímero. El que uno de los polímeros forme la fase continua dependerá de las cantidades relativas y viscosidades de los polímeros, siendo el más viscoso el que generalmente forma la fase dispersa. Generalmente la fase dispersa se aglomerará en grandes dominios cuando la mezcla se sujete a mayores procesos térmicos tales como el moldeo o el envejecimiento por calor. La aglomeración de fase en las partes moldeadas causa deslaminación, pérdida de brillantez y/o una apariencia deficiente. En una mezcla compatibilizada de polímeros inmiscibles la fase dispersa está estabilizada contra la aglomeración por adhesión en la interfase y/o disminución de la tensión interfacial entre las dos fases².

3.4. Comportamiento de flujo de sistemas poliméricos de dos fases.

3.4.1. Flujo newtoniano.

El flujo newtoniano está limitado a bajas concentraciones y/o a baja rapidez de deformación. Es útil considerar los sistemas poliméricos de dos fases como suspensiones o emulsiones basadas en la matriz líquida viscosa. En esta región el flujo se describe por la ecuación de viscosidad relativa:

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = f(\varphi, p) \quad (3.7)$$

donde η y η_0 son las viscosidades del sistema y de la matriz, respectivamente, φ es la fracción volumen de la fase dispersa y p es el cociente de forma de las partículas*. La ecuación (3.7) también puede ser considerada como una ecuación de dos parámetros de la fracción máxima de volumen empacado, φ_m y la viscosidad intrínseca, $lim_{\varphi \rightarrow 0} \eta_r = (\eta_i - 1) / \varphi$, ejemplo:

$$\eta_r = 1 + [\eta] \tilde{\eta} \varphi$$

$$\tilde{\eta} \equiv 4(1 - Y^7) / [4(1 + Y^{10}) - 25Y^3(1 + Y^4) + 42Y^5] \quad (3.8)$$

$$Y \equiv [2(\varphi_m / \varphi)^{1/3} - 1]^{-1}$$

Para esferas duras, la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de las suspensiones monodispersas toman el valor de Einstein de 2.5, mientras que para emulsiones:

$$[\eta] = 2.5(\eta_d + (2\eta_b / 5) + (\eta_i / 5d)) / (\eta_d + \eta_b + (\eta_i / 5d)) \quad (3.9)$$

donde η_d y η_i representan la viscosidad del liquido disperso y de la interfase liquido - liquido, respectivamente, con d siendo el diámetro de la gota. $[\eta]$ depende fuertemente en la forma y el cociente de forma, p . Por ejemplo, para fibras con $p \leq 50$ experimentalmente:

$$[\eta] = 2.34 + 0.1636p \quad (3.10)$$

* p se define como a_{max} / a_{min} , donde a_{max} y a_{min} son las dimensiones máxima y mínima de las partículas.

Por otra parte, φ_m depende de la forma, cociente de forma, orientación espacial (y algunas veces en φ). Por ejemplo, las suspensiones de esferas duras polidispersas pueden mostrar una variación en φ_m de 0.52 a 0.94, mientras que para fibras uniformes con $p \leq 150$, experimentalmente φ_m varía de 0.70 a 0.001:

$$1/\varphi_m = 1.38 + 0.0376p^{1.4} \quad (3.11)$$

Desde el punto de vista del procesamiento el flujo de sistemas de dos fases es crucial al controlar la morfología del producto final. Aún en la región newtoniana de esfuerzos y rapidez de deformación pequeños el efecto de orientación puede ser importante. En el flujo irrotacional (ejemplo, elongación uniaxial o biaxial) hay una parte transiente del aumento del esfuerzo inicial relacionada a la alineación de las partículas anisométricas y/o extensión de gotas deformables. En el flujo de corte homogéneo y en estado estacionario la vorticidad contrarresta los efectos de orientación de la deformación. Sin embargo, debido a la rotación periódica acelerada de las partículas anisométricas (cambio rápido y luego una posición casi estable de la partícula), retienen una orientación preferida controlada por la deformación total.

El flujo también impone otra característica morfológica - La exclusión de la partícula cerca de la pared, lo que conduce a una estructura de piel - corazón y/o la fragmentación del tamaño de partícula dentro del extruido. Estos efectos se magnifican a mayores concentraciones y esfuerzos de deformación, esto es, dentro de la región no-newtoniana de flujo.

Para resumir, el flujo newtoniano de un sistema de dos fases se caracteriza por un aumento en la viscosidad de corte dependiente de la concentración de la fase dispersa, polidispersidad del tamaño de partícula, cociente de forma y arreglos geométricos de las partículas²⁴.

3.4.2. Flujo no-newtoniano.

La proporcionalidad entre el esfuerzo y la rapidez de deformación requiere que la estructura del líquido permanezca estable en el intervalo completo de las variables exploradas. En la región no-newtoniana esta condición fundamental ya no es válida. La mayoría de los sistemas multifásicos exhiben el esfuerzo de cedencia aparente, σ_y , definido como:

$$\sigma_{12} - \sigma_y = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (3.12)$$

donde $\eta(\dot{\gamma})$ es el coeficiente de viscosidad dependiente, σ_{12} , es el esfuerzo de corte y, $\dot{\gamma}$, es la rapidez de corte. Se puede ver que para $\sigma_y = 0$ y $\eta(\dot{\gamma}) = \text{const.} = \eta_0$ La relación newtoniana se recupera.

En reología es útil relacionar el tiempo del experimento, t , al factor de tiempo característico del material, τ . La relación se conoce como el número de Deborah:

$$De = \tau / t \quad (3.13)$$

Frecuentemente τ se identifica con el máximo tiempo de relajación, τ_1 , lo que permite la clasificación de todos los materiales como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Números de Deborah para diferentes materiales.

Material	De
Líquido newtoniano	0 (por definición)
Agua	10^{-12}
Aceite lubricante	10^{-6}
Fundidos de polímeros	10^0 a 10^1
Vidrios	10^9 a 10^{11}
Sólido de Hook	∞ (por definición)

El esfuerzo de cedencia indica la presencia de una estructura tridimensional parecida a un sólido con interacciones capaces de soportar esfuerzos $\sigma_{12} < \sigma_y$ pero que se rompe a $\sigma_{12} \geq \sigma_y$. En términos de "De" todas las sustancias (con excepción del líquido ideal newtoniano) deben mostrar un comportamiento de sólido, esto es, esfuerzo de cedencia, suponiendo que el tiempo de prueba $t \ll \tau$. Por lo tanto, es útil expresar σ_y como función de De_y :

$$\sigma_y = \sigma_0^0 \left[1 - \exp\{-De_y\} \right]^u \quad (3.14)$$

donde $De_y = \tau_y \dot{\gamma} = \tau_y \omega = \tau_y \dot{\epsilon} \dots$ es el número de Deborah en corte de flujo estacionario, dinámico o extensional, respectivamente, σ_0^0 es el esfuerzo de cedencia instantáneo (de Hook), τ_y es el tiempo máximo de relajación de la estructura tridimensional y el exponente $u = 0.2$ a 1.0 provee una medida de la uniformidad de la estructura.

La presencia de σ_y tiene una profunda influencia en el tipo de flujo y en la resultante morfología de cualquier sistema de dos fases. En el campo de esfuerzos no uniformes presente en un tubo o en un flujo del tipo Couette (ejemplo, en extrusores y máquinas de moldeo por inyección), el esfuerzo de cedencia conduce a un flujo tapón donde solo una capa superficial experimenta deformación y orientación. Esto a su vez puede resultar en la ausencia de hinchado del extruido, deslizamiento en la pared, falta de mezclado, fractura y líneas de unión múltiples en moldeo por inyección.

Experimentalmente, σ_y aumenta con la fuerza de las interacciones entre partículas, con el cociente de forma y con la concentración de la fase dispersa, siendo la última de éstas sólida (suspensiones), líquida (emulsiones), o gaseosa (espumas). Como las interacciones más fuertes entre partículas se observan para el primero de los sistemas, se sabe que las suspensiones poseen un esfuerzo de cedencia aún a concentraciones relativamente bajas.

La función $\eta(\dot{\gamma})$ en la ecuación 3.12 puede localmente aumentar o disminuir con la rapidez de deformación. De acuerdo a esto, estos sistemas se clasifican respectivamente como espesantes al corte (dilatantes) y adelgazantes al corte (pseudoplásticos). Los sistemas dilatantes son relativamente raros, se observan principalmente en suspensiones de partículas uniformes, ejemplo, células sanguíneas, capas de PS o PVC, polvos

minerales, etc. En contraste, la pseudoplasticidad es casi universal para sistemas poliméricos. En general:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{f(\dot{\gamma})} \quad (3.15)$$

con

$$f(\dot{\gamma}) = \frac{\left[1 + (\dot{\gamma} \tau)^{m_1}\right]^{m_2}}{\left[1 + b_0 \exp\left\{(\dot{\gamma} \tau - b_1)^{2b_2}\right\}\right]} \quad (3.16)$$

donde b_1 y m_1 son parámetros experimentales de la ecuación. Las ecuaciones 3.15 y 3.16 describen el flujo pseudoplástico ($b_0=0$) y dilatante.

Durante el procesamiento de las mezclas poliméricas inmiscibles se puede, por medio de la composición, presión o temperatura, moverse hacia una región de miscibilidad de una sola fase. Cruzar la condición de frontera (binodal o espinodal) puede generar un marcado incremento en la viscosidad y la elasticidad del sistema. Se conocen dos mecanismos de separación de fase: la nucleación y crecimiento (que conducen a dispersiones de gotas) y la descomposición espinodal (responsable de crear un sistema co-continuo tridimensional). El control del procesamiento para asegurar que el segundo mecanismo sea el responsable de la morfología de la mezcla puede conducir a un aumento significativo en el desempeño.

A esfuerzo constante, la viscosidad de un fundido cargado con partículas vs la concentración (curva a en la fig. 3.6) muestra un aumento monótono con una asíntota a $\phi = \phi_m$. Por otra parte, esta dependencia de las mezclas muestra una desviación positiva (más del 60% de las mezclas) o negativa (alrededor del 30%) de la regla de adición logarítmica (curvas b y c en la fig. 3.6). Para alrededor del 10% de las mezclas la dependencia de η vs ϕ pasa a través de un mínimo y máximo local (curva d en la fig. 3.6). Las mezclas con concentraciones correspondientes a estos extremos son de especial interés para la reología, son más fáciles de procesar y pueden presentar propiedades interesantes como el mejoramiento de propiedades físicas y químicas (e.g. resistencia al impacto)²⁴.

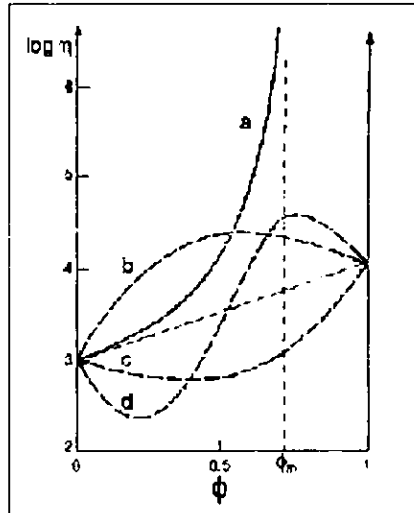


Fig. 3.6. Dependencia de la viscosidad de corte con la concentración para : (a) líquido cargado con partículas sólidas y (b-d) mezclas poliméricas²⁴.

3.5. Extrusión reactiva.

El método empleado para mezclar polímeros que se refiere al desarrollo deliberado de reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros y/o monómeros polimerizables es la llamada extrusión reactiva. Los reactivos deben encontrarse en una forma física adecuada para el proceso de extrusión.

3.5.1. Tipos de reacciones químicas que se presentan en la extrusión reactiva.

- Polimerización en masa: Preparación de un polímero de alto peso molecular a partir de un monómero, o prepolímero de bajo peso molecular, o de una mezcla de monómeros o monómero y prepolímero.
- Reacción de injerto: Formación de un polímero o copolímero injertado en la reacción de polímero y monómero.
- Formación de copolímeros interencadenados: Reacción de dos o más polímeros para formar copolímeros injertados, en bloque o al azar a través de enlaces iónicos.

- Reacción de acoplamiento/entrecruzamiento: Reacción de un polímero con un agente polifuncional de acoplamiento o ramificación para aumentar el peso molecular por extensión o ramificación de la cadena, o reacción del polímero con un agente de condensación para aumentar el peso molecular por extensión de la cadena, o reacción de polímero con un agente de entrecruzamiento para aumentar la viscosidad del fundido por entrecruzamiento.
- Degradación controlada: degradación controlada del peso molecular de polímeros de alto peso molecular (reología controlada), o degradación controlada a monómero.
- Funcionalización/modificación del grupo funcional: Introducción de grupos funcionales a la estructura (cadena principal) del polímero, grupo final, cadena lateral, modificación de los grupos funcionales existentes²¹.

El llevar al cabo reacciones con materiales poliméricos cuyas viscosidades están en el intervalo de 10 a 10 000 Pa-s (100 a 100 000 poises) no es generalmente posible en reactores químicos convencionales. Los extrusores ofrecen características atractivas que pueden ser usadas para la extrusión reactiva.

Los extrusores son adecuados para el proceso de reacción debido a sus capacidades inherentes:

- Facilidad de preparación de la alimentación fundida.
- Mezclado de dispersión y de distribución excelente.
- Control de temperatura.
- Control sobre la distribución del tiempo de residencia.
- Reacción bajo presión
- Proceso continuo
- Proceso en etapas.
- Remoción de monómero sin reaccionar y co-productos.
- Modificación de la post-reacción.
- Descarga del fundido viscoso.

Las desventajas se presentan en elevados costos para altos tiempos de reacción².

3.5.2. El extrusor visto como un mezclador.

Un extrusor es una bomba. Es una máquina versátil capaz de llevar a cabo otras operaciones al mismo tiempo que su función de bombeo. La fig. 3.7 muestra un esquema de un extrusor común. Si el extrusor se alimenta con pellets de polímero, se lleva a cabo una operación de fundido a unos pocos centímetros de la zona de alimentación. Esta operación se denomina plastificación y tal extrusor es un extrusor plastificante. Si la alimentación es un fluido, generalmente un polímero fundido, el extrusor se denomina extrusor de fundido. Si dos polímeros diferentes, o un polímero más un fluido, pigmento, o carga se alimenta al extrusor, la máquina lleva a cabo la función adicional de mezclado²⁵.

Se logra una aceptable homogeneidad o uniformidad de composición y hasta cierto grado de estructura morfológica, que es el propósito del mezclado²⁶.

En cualquiera de estas operaciones el objetivo del extrusor es producir un material homogéneo fundido a un cierto gasto, presión y temperatura adecuados para la siguiente operación en la línea de proceso. La siguiente etapa es la formación de un artículo polimérico en estado sólido.

El proceso de transformación puede ser continuo, como cuando el fluido polimérico es forzado a pasar a través de un dado para recubrir alambre. El proceso puede también ser discontinuo cuando el fluido es intermitentemente bombeado hacia un molde, como en la producción de botellas, peines o partes de automóvil.

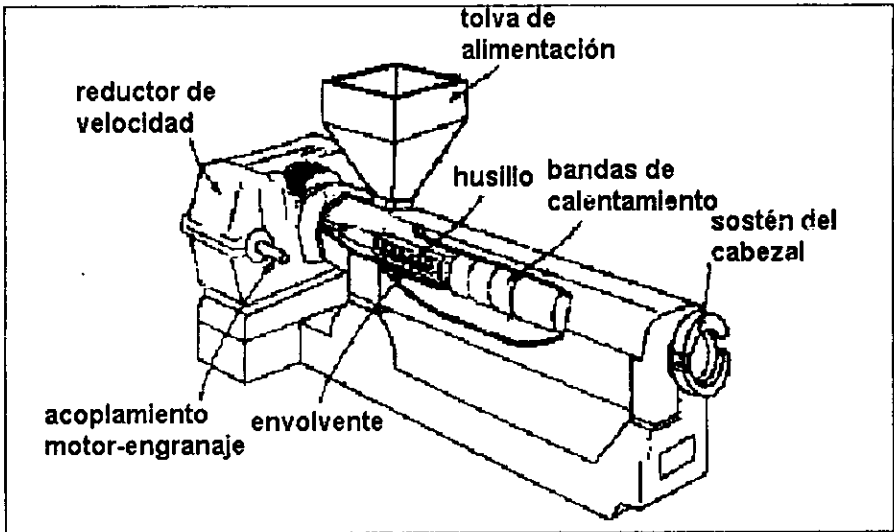


Fig.3.7. Esquema de un extrusor.

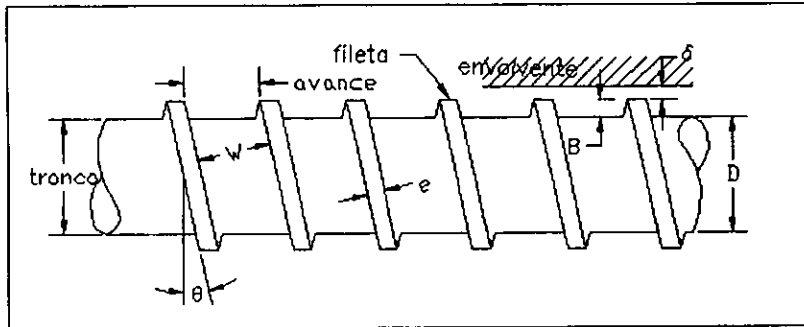


Fig. 3.8. parámetros del husillo de extrusión.

Las funciones de distribución de tiempo de residencia $f(t)$ y $F(t)$ se muestran en la fig. 3.9. En ambos casos, la normalización al tiempo de residencia promedio elimina la dependencia de estas curvas en el ángulo helicoidal y en el cociente de presión de flujo/flujo de arrastre. El tiempo de residencia promedio está dado por:

$$\bar{t} = \frac{2L}{U_z \text{sen} \theta (1 + \Phi)} \quad (3.17)$$

donde L es la longitud del capilar y $U_z = \pi DN \cos \theta$, donde N es la velocidad del husillo (r.p.m).

El parámetro Φ se define como el cociente del componente de la presión de flujo entre el flujo de arrastre (drag). Para el caso Newtoniano está dado por:

$$\Phi = \frac{\Pi_p}{6} \quad (3.18)$$

donde Π_p se define como :

$$\Pi_p = \frac{\Delta P B^2}{\mu U, Z} \quad (3.19)$$

La descarga abierta corresponde a $\Phi=0$. La descarga cerrada aparece a $\Phi=-1$. Por supuesto el caso limite de descarga cerrada da un valor de \bar{t} que se aproxima a infinito.

La curva F para el extrusor se aproxima más al flujo tapón que la de flujo de Poiseuille. Por lo tanto el extrusor debe producir un flujo de salida con una "historia" más homogénea que la del flujo en una tubería y en este sentido el extrusor es un buen mezclador²⁵.

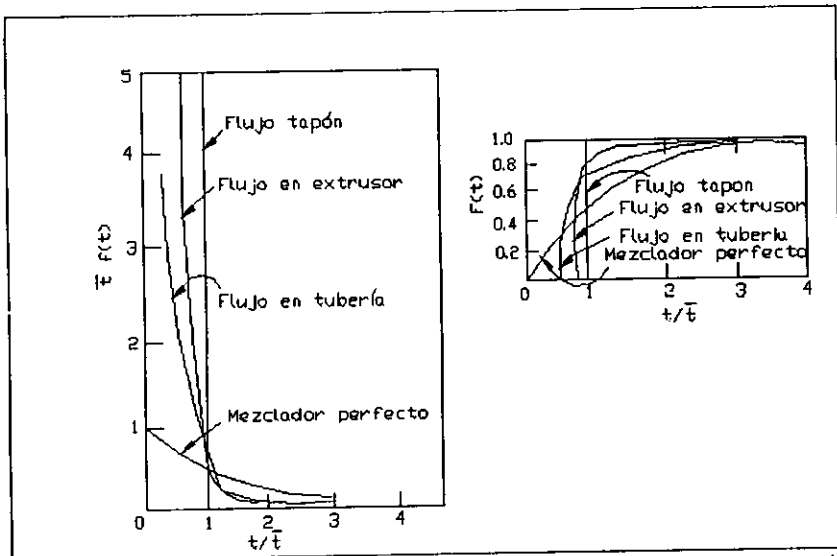


Fig. 3.9. Funciones de distribución de tiempo de residencia $f(t)$ y $F(t)$ para el modelo de extrusor simple²⁵.

La curva F para un mezclador perfecto se obtiene de:

$$F=1-e^{-t/\bar{t}} \quad (3.20)$$

donde el tiempo de residencia promedio está dado por:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \quad (3.21)$$

donde V es el volumen del tanque mezclador y Q es el flujo volumétrico que entra y sale del tanque mezclador²⁵.

3.5.3. Extrusores de doble husillo.

Con los extrusores de doble husillo, existe la posibilidad de incrementar la deformación de corte del material por virtud de las interacciones entre los dos husillos. El grado al cual se lleve al cabo tal incremento dependerá de la forma de las filetas, el grado de separación entre los husillos y las direcciones relativas de rotación de los husillos.

Los extrusores convencionales de doble husillo son superiores a los de monohusillo ya que con los primeros se obtienen:

- menores tiempos de residencia.
- control mejorado de la temperatura del fundido.
- rapidez de corte mayor y controlada.
- acción de bombeo positiva.
- reducción del deslizamiento del fundido y,
- acción auto-limpiadora.

Aún con extrusores convencionales, existen diferentes arreglos posibles. Por lo que, los husillos son contrarrotatorios o co-rotatorios y pueden ser tangenciales o con espacio entre ellos. En el ultimo caso existen varias disposiciones de arreglo entre los husillos²⁶.

CAPÍTULO 4. REOLOGÍA DE PLÁSTICOS.

4.1. Definición de Reología.

La Reología es la ciencia que estudia la forma en que los materiales se deforman cuando se les aplica una fuerza. El término se aplica más comúnmente al estudio de líquidos tales como pinturas, catsup, aceite, sangre, soluciones poliméricas y plásticos fundidos, materiales que fluyen, aunque la reología también incluye el estudio de la deformación de sólidos tal como ocurre al estirar un hule.

El flujo de plásticos en procesos reales es un mecanismo muy complejo que involucra flujo en tres dimensiones bajo condiciones no-isotérmicas y no-estacionarias. En muchos casos es razonable aproximar el comportamiento modelando el flujo como una serie de flujos viscométricos ideales simplificados.

Los objetivos de la reología son:

- Entender el comportamiento del plástico con respecto al proceso de conversión.
- Cuantificar la respuesta del material.
- Usar los datos para predecir el comportamiento del polímero en procesos industriales reales.
- Relacionar la estructura molecular a la respuesta reológica del polímero.

No hay duda de que los estudios reológicos más avanzados han conducido a procesos mejor diseñados y han permitido al químico en polímeros hacer "polímeros a la medida" para encajar en aspectos particulares de los procesos de conversión²⁷.

Las dos palabras clave en la definición de reología son deformación y fuerza. Para saber algo acerca de las propiedades reológicas de un material, se debe; ya sea, medir la deformación resultante de una fuerza dada o medir la fuerza necesaria para producir cierta deformación.

4.2. Esfuerzo como una medida de fuerza.

A fin de describir el comportamiento reológico de un material en una forma cuantitativa, p. ej. definir constantes reológicas del material (tales como la viscosidad de un fluido newtoniano), o funciones del material (como el módulo de relajación de un hule), es necesario establecer medidas claramente definidas de fuerza y deformación. Además, es necesario fijar estas medidas de tal forma que establezcan el estado de un material de interés sin una detallada referencia al procedimiento usado para hacer las medidas reológicas.

Dos tipos de fuerza pueden actuar sobre un elemento de fluido. Una "fuerza corporal" actúa directamente en la masa del elemento como resultado de un campo de fuerza. Generalmente solo la gravedad necesita ser considerada, pero un campo magnético puede generar también una fuerza corporal. Otro tipo de fuerza es la superficial que es el resultado del contacto de un elemento fluido con una pared sólida o con los elementos de fluido circundantes. Son las fuerzas superficiales las que son de interés en la reología.

El esfuerzo es la fuerza que actúa sobre un cuerpo dividida entre el área sobre la que actúa. Un tipo común de prueba para materiales elásticos se muestra en la fig. 4.1, en este caso se le llama esfuerzo tensionante simbolizado como s_E .

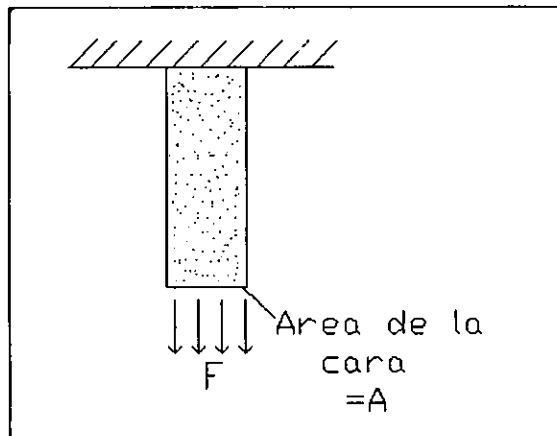


Fig.4.1. Extensión simple (uniaxial).

$$\sigma_E = \frac{F}{A} \quad (4.1)$$

Los esfuerzos compresivos y los tensionantes son dos tipos de “esfuerzos normales” llamados así porque la dirección de la fuerza es normal (perpendicular) a la superficie sobre la que actúa. Además, existen “esfuerzos de corte”; en este caso, la dirección de la fuerza es tangencial a la superficie sobre la que actúa, como se muestra en la fig. 4.2.

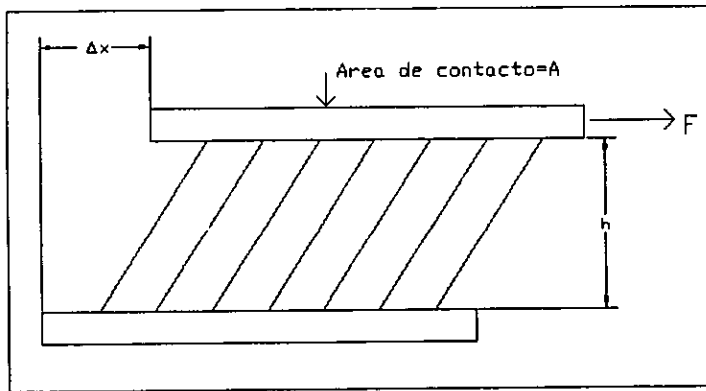


Fig.4.2. Corte simple (2 platos, separación=h).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.2)$$

La fig. 4.2 muestra la deformación llamada “corte simple”, en la cual la muestra está contenida entre dos platos planos con un espacio entre ellos (h). El plato superior se mueve en una dirección paralela a su mismo plano mientras que el plato inferior permanece inmóvil. El esfuerzo de corte es la fuerza de corte dividida entre el área tangencial, el esfuerzo de corte se simbolizará como σ sin subíndice, para referirse al esfuerzo de corte en una deformación cortante simple¹.

$$\sigma = \frac{\text{Fuerza cortante}}{\text{Área tangencial}} \quad (4.3)$$

Este esfuerzo cortante se ilustra en la fig.4.3 a, en la guillotina la hoja de acero no corta a través del papel como lo haría un cuchillo cortando pan por ejemplo, sino que lo corta al aplicar suficiente fuerza (fig.4.3 b). El papel se separa en dos piezas por la acción de un plano deslizante. La resistencia al corte es proporcionada por las fuerzas cohesivas que mantienen juntas a las fibras del papel.

Cuando se aplica suficiente fuerza al cuchillo, la resistencia creada balanceará la fuerza aplicada. Esta resistencia, o esfuerzo de corte, es inversamente proporcional al área cortada y directamente proporcional a la fuerza aplicada (ec. 4.2).

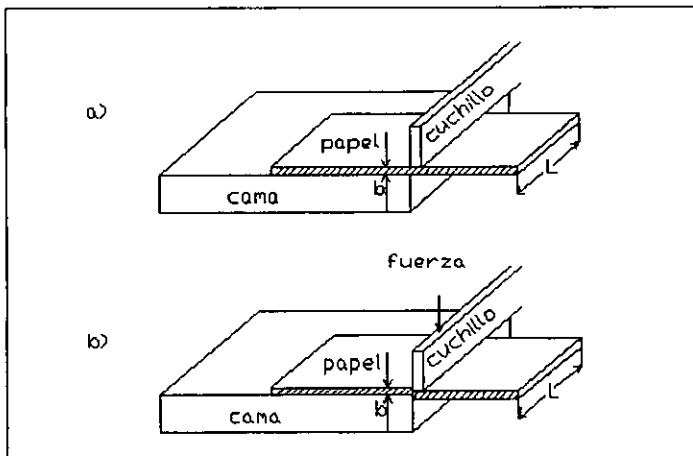


Fig.4.3. Acción cortante de una guillotina.

El esfuerzo cortante tiene las mismas unidades que la presión pero difiere de esta en dos aspectos. La presión es una fuerza aplicada por unidad de área, mientras que el esfuerzo cortante es una resistencia a una fuerza aplicada. La presión actúa normal a la superficie sobre la que actúa, mientras que el esfuerzo cortante reacciona en el plano de la superficie que está cortándose.

Esta diferencia puede ser ilustrada por la acción de un tapón de material en una tubería, como en la fig.4.4. Una presión, P , está actuando en un tapón de longitud L y radio R . La fuerza que empuja al tapón hacia la derecha depende del área del tapón.

$$\text{Fuerza} = \text{Presión} * \text{Area} = P\pi R^2 \quad (4.3)$$

Sin embargo, el esfuerzo de corte será la resistencia a la misma fuerza dependiendo del área del tapón, que se deslizara a lo largo de la tubería.

$$Fuerza = Esfuerzo \text{ de corte} * Area \text{ cortada} = S2\pi RL \quad (4.4)$$

igualando los dos términos:

$$S2\pi RL = P\pi R^2 \quad (4.5)$$

$$S = \frac{PR}{2L} \quad (4.6)$$

Por lo tanto, se tiene una ecuación que mide el esfuerzo cortante que resiste el flujo de un tapón de material en una tubería bajo la acción de una presión dada.

Del mismo modo, se ve que si se gira el tapón de la tubería con una fuerza rotacional, el área cortada será la misma que cuando el tapón se mueve a lo largo de la tubería, pero la dirección sería circular, oponiéndose a la fuerza rotacional. El torque causante de la rotación sería:

$$Torque = Fuerza * Radio \quad (4.7)$$

$$Fuerza = \frac{T}{R} \quad (4.8)$$

Esta fuerza actuaría en un área $2\pi RL$, así que la fuerza por unidad de área es:

$$\frac{T}{2R^2L} = S \quad (4.9)$$

En ambos casos el esfuerzo cortante varia inversamente con la longitud, pero en el caso del tapón, varia con el radio y en el caso del tapón rotando, varia inversamente con el radio al cuadrado. Esto significa que el esfuerzo cortante aumenta con el tamaño de una tubería o conducto en el flujo, pero disminuye con el tamaño de un tapón en corte para una fuerza constante.

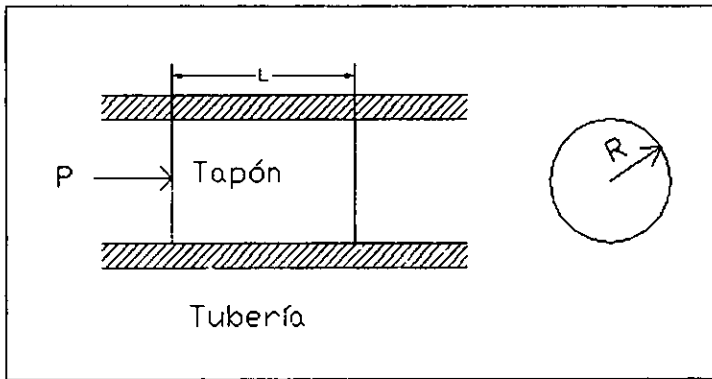


Fig.4.4. Flujo de un tapón en una tubería.

4.3. Rapidez de corte.

Cuando un material está siendo cortado, las capas de material se mueven a diferente rapidez. La rapidez relativa de movimiento de las capas es solamente un factor en la rapidez de corte. El otro factor es la distancia entre los planos de corte. Por ejemplo, si se engrasa una sartén con los dedos, la superficie de los dedos es un plano y la sartén es otro. La rapidez de corte dependerá de la velocidad de los dedos y la distancia entre los dedos y la superficie de la sartén, esto es, el espesor de la grasa. Entre más grande sea la rapidez de movimiento de los dedos, más grande será la rapidez de corte. También, entre menos sea el espacio entre los dedos y el trasto, más grande será la rapidez de corte. Esto puede ser expresado como:

$$\text{Rapidez de corte} = \frac{\text{Velocidad}}{\text{Espacio entre los planos}} \quad (4.10)$$

Uno de los principales estudios de la reología es determinar la relación entre la rapidez de corte y el esfuerzo de corte²⁸.

4.4. Viscosidad.

Viscosidad es la medida de la resistencia del líquido a fluir y se define más exactamente como la razón del esfuerzo de corte entre la rapidez de corte. Para un líquido newtoniano, la viscosidad es una constante con respecto a la rapidez de corte (ver fig. 4.8). No importa que tan rápido cortemos un líquido, la viscosidad permanece igual mientras se permanezca en la región de flujo lineal. Bingham hizo una analogía entre la viscosidad y la resistencia eléctrica. Así como se tiene resistencia eléctrica y conductancia, de la misma manera se tiene viscosidad y fluidez. La fluidez es igual al cociente de la rapidez de corte entre el esfuerzo de corte, esto es el inverso de la viscosidad²⁸.

Como comparación se presentan en la tabla 4.1 los valores de la viscosidad para algunos fluidos.

Tabla 4.1. Valores de viscosidad para algunos fluidos²⁹.

Material	η (Pa-s)	Consistencia
aire	10^{-5}	gaseoso
agua	10^{-3}	fluido
aceite de olivo	10^{-1}	líquido
glicerina	10^0	líquido
suero	10^2	líquido espeso
fundidos de polímero	10^2-10^6	fluidos viscosos
brea	10^9	duro
vidrio	10^{21}	rígido

Las viscosidades de los polímeros líquidos con respecto a las de sus monómeros son de 10^5 a 10^{25} veces mayor⁶.

4.5. Geometría del flujo.

Hay tres tipos de deformación que son necesarias considerar, estos son : de corte simple, elongacional y de compresión en masa²⁷.

4.5.1. Corte simple :

En la deformación cortante una fuerza (F) es aplicada tangencialmente a un elemento de volumen como se muestra en la figura 4.5, de tal forma que la lámina superior es desplazada una distancia "u". El desplazamiento relativo de las dos capas es la deformación cortante simple (γ).

$$\gamma = \frac{u}{h} \quad (4.11)$$

El esfuerzo de corte (fuerza por unidad de área), τ está dado por:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (4.12)$$

Para el flujo viscoso es más usual considerar la rapidez de deformación, o rapidez de corte, que está dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad \text{o} \quad \frac{dv}{dx} \quad (4.13)$$

donde v es la velocidad en la dirección z .

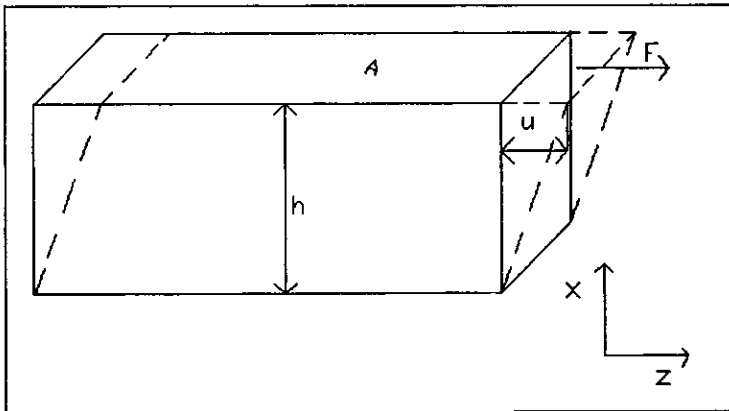


Fig. 4.5. Geometría del flujo cortante.

4.5.2. Flujo elongacional.

Se logra aplicando una fuerza normal a las caras opuestas del elemento, como se indica en la figura 4.6. El esfuerzo tensionante (σ) y la deformación convencional ingenieril (ε) están dadas por:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.14)$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.15)$$

donde l_0 es la longitud original de la muestra y l es la longitud al tiempo t . De igual forma, podemos definir una rapidez de deformación elongacional ($\dot{\varepsilon}$), que está dada por:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{dv}{dz} \quad (4.16)$$

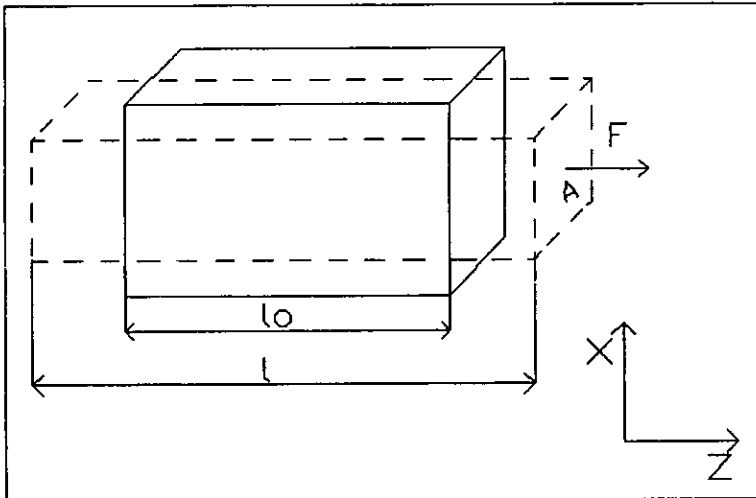


Fig.4.6. Geometría del flujo elongacional.

4.5.3. Deformación en masa.

Se presenta cuando hay una presión uniforme a todas las caras y la deformación estará determinada por el cambio de volumen del elemento.

Este tipo de deformación es de menor importancia en procesamiento de polímeros y es común suponer que los fundidos de polímero son incompresibles. Sin embargo, puede ser importante en procesos en donde se desarrollan altas presiones cuasi-hidroestáticas, tal como en la fase de empacado del moldeo por inyección.

En la práctica, la mayoría de los procesos pueden ser clasificados como de corte simple o elongacionales, o una combinación de ambos. El flujo de corte simple es una buena aproximación para muchas operaciones de procesamiento del fundido tales como la extrusión o el moldeo por inyección. El flujo elongacional es importante en procesos de extrusión en película, en varias fases del moldeo por soplado y en flujos a través de secciones convergentes.

A diferencia de los líquidos simples como el agua cuya viscosidad es función únicamente de la temperatura, los polímeros en cambio presentan un comportamiento diferente en donde la viscosidad debe ser establecida en función de la temperatura y la rapidez de corte²⁷.

Por ejemplo, el caso más sencillo, para líquidos simples el flujo en una tubería es lineal y es causado por fuerzas de corte (presión) que provocan que el líquido fluya en láminas. Las láminas más cercanas a las paredes del tubo se mueven lentamente debido a la fricción con la pared estacionaria y las láminas hacia el centro se mueven con mayor velocidad formándose un perfil de flujo parabólico (paraboloide de Poiseuille). Los parámetros que caracterizan el flujo son el esfuerzo de corte (proporcional a la presión) y la rapidez de corte (proporcional al flujo volumétrico), los cuales se relacionan en la ecuación general que describe el flujo.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (4.17)$$

donde μ es la viscosidad del fluido o la resistencia al corte.

Para un tubo:

$$\tau = Pr/2L \quad (4.18)$$

$$\dot{\gamma} = 4Q/\pi r^3 \quad (4.19)$$

donde :

τ =esfuerzo de corte. [PSI]

P=presión. [PSI]

r=radio del tubo.[m]

L=longitud del tubo.[m]

$\dot{\gamma}$ =rapidez de corte.[1/s]

Q=flujo volumétrico equivalente al flujo másico entre la densidad del fluido.[m³/s]

Al graficar la rapidez de corte contra el esfuerzo de corte (fig.4.7) se obtiene una línea recta para fluidos newtonianos lo cual indica una proporción lineal entre estos parámetros que es la ec.(4.17) y al graficar rapidez de corte contra viscosidad se observa que esta última no depende de la rapidez de corte (fig. 4.8)²⁷.

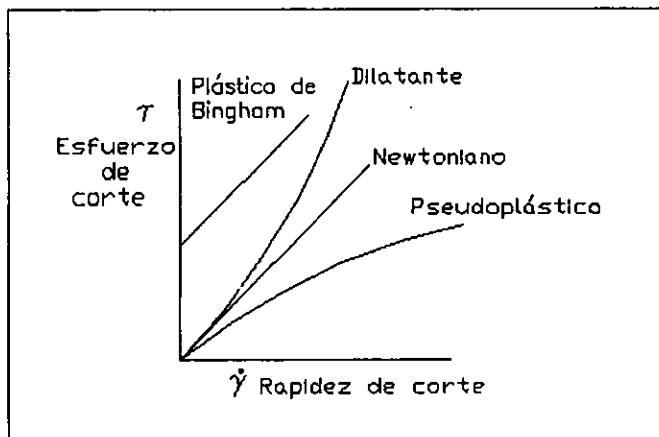
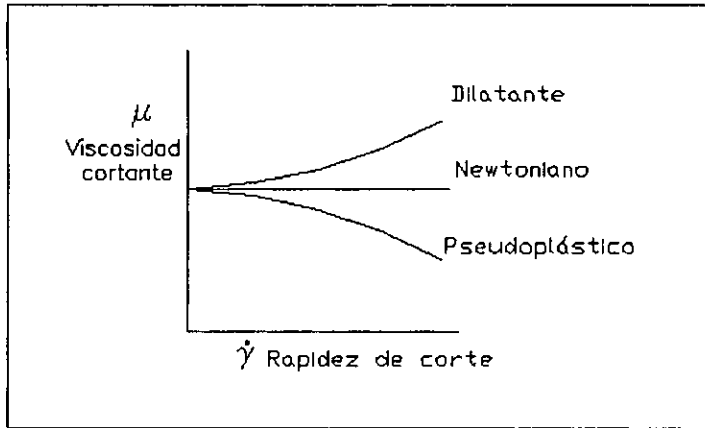


Fig.4.7. Esquema de tipos de curvas de flujo.


 Fig.4.8. Esquema de la gráfica $\dot{\gamma}$ vs μ .

Fluidos newtonianos: Este es el modelo más simple que describe el comportamiento de fluidos reales. Tales fluidos se caracterizan por una viscosidad constante que es independiente de la rapidez de corte. Este modelo es una descripción adecuada para muchos líquidos de bajo peso molecular tales como el agua, benceno y la mayoría de los líquidos orgánicos.

Plásticos de Bingham: Los materiales de este tipo no se deforman debajo de un cierto esfuerzo umbral. Arriba de este esfuerzo de cedencia, el modelo se comporta como un fluido newtoniano. La plastilina y algunas suspensiones de arcilla son ejemplos de materiales que pueden ser descritos como plásticos de Bingham.

Dilatantes: Para esta clase de fluidos la viscosidad aumenta al aumentar la rapidez de corte. Ciertos Plásticos de PVC presentan este comportamiento en un cierto intervalo de rapidez de corte.

Pseudoplásticos: Para estos materiales la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte. Esta es la respuesta más común para los fundidos de polímero y no se puede especificar la viscosidad del material sin especificar la rapidez de corte y la temperatura.

Las curvas de flujo de los materiales descritos se muestran en las figuras 4.7 y 4.8, donde no se toman en cuenta efectos de tiempo. Existe cierta clase de materiales donde la viscosidad cambiará durante el experimento aún a rapidez de corte constante, estos efectos no son debidos a la elasticidad sino que son causa de cambios estructurales que ocurren en el tiempo que dura el experimento. Estos cambios estructurales son reversibles al descansar el fluido y no hay recuperación elástica cuando se retira el esfuerzo. Una reducción en la viscosidad durante el experimento se conoce como tixotropía y se presenta en algunos polímeros altamente cargados y pinturas. Un aumento dependiente del tiempo en la viscosidad se denomina como reopexia, o tixotropía negativa³⁰.

Los plásticos presentan una curva característica en la gráfica γ vs τ , lo cual los aleja del comportamiento newtoniano, además de que la viscosidad sí depende de la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$). La rapidez de corte calculada con la ec. 4.19 no es la verdadera para un fluido no-newtoniano por lo que se llamará rapidez de corte aparente.

El procedimiento para investigar las propiedades de fluidos no-newtonianos usando un reómetro capilar involucra la medición de un flujo volumétrico y una caída de presión (ec. 4.18 y 4.19). En instrumentos del tipo pistón-cilindro, el flujo volumétrico se mide fácilmente a partir del desplazamiento del pistón suponiendo que los huecos en esta cavidad son despreciables y la caída de presión se obtiene de la carga del pistón suponiendo que la fricción es despreciable también³¹.

4.6. Fórmulas empíricas para la viscosidad aparente.

Se ha acumulado una gran cantidad de datos sobre la dependencia de la viscosidad aparente en las condiciones de deformación. La falta de una teoría rigurosa de viscosidad no-newtoniana que prediga adecuadamente los datos experimentales ha dado lugar a numerosas fórmulas empíricas. Muchas de estas, aunque son más bien simples, describen correctamente la especificidad de la viscosidad observada en sistemas poliméricos no-newtonianos. Tales fórmulas empíricas se usan ampliamente para resolver los diferentes problemas hidrodinámicos asociados con el flujo de sistemas poliméricos y, en particular, son útiles para los cálculos de diseño de equipo de proceso.

Al usar fórmulas empíricas se debe tener cuidado, ya que, el uso de estas fórmulas más allá de los límites de las condiciones de la región de deformación para las cuales han sido probadas preliminarmente es riesgoso e insostenible.

La mayoría de las fórmulas empíricas usadas para la dependencia de la viscosidad del esfuerzo de corte o la rapidez de corte son diferentes versiones de la ley de potencia. Por ley de potencia se entiende la siguiente ecuación:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (4.20)$$

donde k y n son constantes. La cantidad n se llama el índice de flujo. Para flujos no-newtonianos $n < 1$ y para fluidos newtonianos $n = 1$.

De la ecuación 4.20 se deriva que:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.21)$$

$$\eta = k^{-\frac{1}{n}} \tau^{\frac{n-1}{n}} \quad (4.22)$$

Debe hacerse notar que esta fórmula falla al describir satisfactoriamente el comportamiento de polímeros cuando τ y $\dot{\gamma}$ tienden a cero, lo cual, entre otras cosas no hace posible su uso para encontrar la viscosidad inicial. Pero en el rango de valores de esfuerzo de corte y rapidez de corte, que son vitales para la tecnología, la fórmula de ley de potencia describe el comportamiento de muchos polímeros fundidos suficientemente bien. Además, es conveniente debido a la simplicidad de la determinación gráfica del índice de flujo en la representación gráfica de los datos en coordenadas log-log³².

Debido a que el comportamiento de los polímeros se aleja de la idealidad, es necesario hacer una corrección llamada corrección de Rabinowitsch¹ que se obtiene de la pendiente(s) de la gráfica $\log \dot{\gamma}$ vs $\log \tau$, entonces la rapidez de corte real será:

$$\dot{\gamma}_{\text{REAL}} = \dot{\gamma}_{\text{APARENTE}}^{*((3+S)/4)} \quad (4.23)$$

La viscosidad puede calcularse entonces como:

$$\mu = \tau / \dot{\gamma}_{\text{REAL}} \quad (4.24)$$

4.7. Factores que afectan el flujo viscoso cortante.

El flujo ocurre cuando las moléculas de polímero se deslizan entre ellas pasando unas sobre otras. La facilidad de flujo depende en la movilidad de las cadenas moleculares y las fuerzas de los enlaces que mantienen unidas a las moléculas. Es bien conocido que un aumento de temperatura tiene un efecto reductor sobre la viscosidad. La influencia de la presión atmosférica y la historia de corte del fundido polimérico es menos conocida pero es muy importante considerar este efecto para el estudio de los polímeros³³.

4.7.1. Efecto de la temperatura.

Para líquidos que muestran un comportamiento newtoniano, la ecuación de Arrhenius establece la relación entre temperatura y viscosidad:

$$\mu = A e^{E/RT} \quad (4.25)$$

en donde A es una constante, E es la energía de activación, T es la temperatura y R es la constante universal de los gases, por lo tanto, una vez conocidas A y E se puede calcular el coeficiente de la viscosidad μ a cualquier temperatura absoluta.

En el caso de fundidos poliméricos, las gráficas de μ vs $1/T$ muestran una linealidad restringida y solo se pueden observar líneas rectas en el intervalo de 50 a 60°C (para el polietileno). Debido a que los fundidos poliméricos tienden a ser más newtonianos a baja rapidez de corte, las mejores líneas rectas también se dan en ese intervalo para una gráfica de μ vs T.

Para fundidos poliméricos se usa una ecuación empírica:

$$\mu = a e^{-bT} \quad (4.26)$$

donde a y b son constantes. En la práctica, las gráficas de μ vs $1/T$ son curvas.

La comparación entre materiales debe ser interpretada cuidadosamente. Es necesario decidir si se compara la dependencia de la temperatura a rapidez de corte cero o a alguna otra rapidez de corte arbitraria pero más apropiada (lo que conduce a una energía de activación $E_{\dot{\gamma}}$ si se usa la ecuación 4.25) o comparar la dependencia a algún esfuerzo de corte arbitrario pero apropiado (energía de activación E_t).

E_t aumenta con el aumento de corte y $E_{\dot{\gamma}}$ disminuye con el aumento del corte. Ambas son iguales a rapidez de corte cero.

Hasta ahora la mejor explicación de la dependencia de la viscosidad para diferentes polímeros es la del "volumen libre".

Esta teoría sugiere que a alguna temperatura T_0 (que en general parece ser 51°C menor a la de la temperatura de transición vítrea, T_g) no existe "volumen libre" entre las moléculas. Este volumen libre, ϕ , se supone que aumenta linealmente con la temperatura de tal forma que a la temperatura T_g el volumen fraccional libre tiene un valor de f_g . El coeficiente de expansión α_f está definido por la ecuación:

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (4.27)$$

Se ha propuesto un valor universal para f_g de 0.025 y para α_f un valor de $4.8 \cdot 10^{-4}$.

A partir de esto se ha propuesto una ecuación que relaciona la viscosidad η de un polímero a una temperatura T con la viscosidad η_a a una temperatura arbitraria de referencia T_a :

$$\log \frac{\eta}{\eta_a} = - \frac{C_1^\infty (T - T_a)}{C_2^\infty + T - T_a} \quad (4.28)$$

Si la temperatura arbitraria se toma como T_g entonces en la ecuación 4.28 se substituye T_g por T_a y las constantes entonces serían:

$$C_1^\infty = \frac{1}{2.303 f_g} = 17.44 \quad (4.29)$$

$$C_2^* = \frac{1}{2.303C_1^* \alpha_f} = 51.6 \quad (4.30)$$

estas constantes han sido propuestas como constantes universales. Las ecuaciones se conocen como ecuaciones WLF.

Para fundidos de polímeros se pueden observar pequeñas desviaciones de estos valores y el experimentador puede determinar sus propios valores midiendo la viscosidad (normalmente a rapidez de corte cero) a bajas temperaturas usando la ec. 4.28. La diferenciación de la ecuación 4.28 con valores de T_g queda como:

$$\frac{d(\log \eta)}{dT} = \frac{-4.8 \times 10^{-4}}{0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_g)^2} \quad (4.31)$$

Esto indica que la dependencia de la viscosidad con la temperatura es puramente una función de la diferencia entre la temperatura del fundido y la temperatura de transición vítrea del polímero. Por lo tanto los polímeros amorfos PVC y Polimetacrilato de metilo, que por razones de estabilidad térmica son generalmente procesados a temperaturas del orden de 100 °C arriba de su T_g , son mucho más sensitivos a la temperatura en su procesamiento que el polietileno y nylon 6 que son procesados a temperaturas de 200 °C arriba de su T_g .

Se sugiere a menudo que a la temperatura de transición vítrea la viscosidad del fundido es alrededor de 10^{13} poise. La suposición de que la T_g es una propiedad isoviscosa ya no es aceptada. Sin embargo, si se supone isoviscosidad entonces la viscosidad absoluta del fundido puede ser obtenida de la siguiente ecuación.

$$\log \eta = 13 - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad (4.32)$$

Esta ecuación en apariencia empírica frecuentemente se ajusta a los datos experimentales muy bien. Aún mejores ajustes se logran si se usan valores determinados experimentalmente de las constantes C_1^* y C_2^* , en lugar de usar valores universales WLF³³.

4.7.2. Efecto de la presión.

La base de todos los viscosímetros capilares es el hecho de que existe una diferencia de presiones entre los extremos de un tubo. La pregunta que surge es si se generará el mismo flujo cuando la presión cae de $20 \cdot 10^6$ lbf/in² a $18 \cdot 10^6$ lbf/in² entre los extremos que cuando la caída entre estos extremos es desde $2 \cdot 10^6$ lbf/in² a 0 lbf/in².

Como la viscosidad depende de la distancia entre partículas o moléculas y como un aumento en la presión disminuirá esta distancia se puede esperar que un aumento en la presión aumentará la viscosidad. Observaciones experimentales sostienen esto. Por ejemplo, el caso del éter etílico que a 56280 lbf/in² tiene una viscosidad 6.3 veces mayor que a condiciones normales de presión y temperatura. Para un fluido de silicón se reporta una viscosidad a 140700 lbf/in² de 10^7 veces mayor que a condiciones normales.

La importancia de la presión y la distancia entre partículas también se refuerza por la observación de que a volumen constante la dependencia de la viscosidad en la temperatura es despreciable. Esto se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \cong 0 \quad (4.33)$$

Debido a que en procesos como el moldeo por inyección, se pueden generar presiones de 10^8 Nm⁻² (alrededor de 15000 lbf in⁻²) y mayores sobre el fundido polimérico, existen buenas razones para revisar si la presión afecta o no al fundido.

Para el poliestireno, al aumentar la presión hidrostática de $0.137 \cdot 10^8$ a $1.71 \cdot 10^8$ Nm⁻² (2000 lbf/in² a 25000 lbf/in²), la viscosidad aparente de la mezcla se eleva hasta por un factor de 100. El factor no es tan grande para el polietileno lineal de bajo peso molecular (alrededor de 5). También se encontró que para un polietileno de ultra alto peso molecular lubricado las curvas de flujo del fundido presentaban un comportamiento dilatante a alta rapidez de corte y presiones (arriba de 100 s⁻¹ y 10000 lbf/in²). Esos resultados al parecer son consistentes con el concepto de que a altas presiones el punto de fusión se eleva lo suficiente como para inducir cristalización y esto tiende a "tensar" la curva de flujo.

Los polímeros cuya viscosidad es sensitiva a cambios en la temperatura también son igualmente sensitivos a cambios en la presión. Estos efectos se vuelven importantes en procesos como el moldeo por inyección donde se utilizan grandes presiones³¹.

4.7.3. Efecto del volumen.

Es razonable creer que al variar la presión hidrostática en un fundido polimérico el cambio de volumen no será instantáneo. Le tomará algún tiempo a las moléculas el cambiar su configuración y por lo tanto aumentar o disminuir el espacio entre ellas. Tal resistencia al cambio en el volumen se nombra frecuentemente como efecto de viscosidad volumétrica.

Todavía es incierto si para los fundidos poliméricos el tiempo necesario para tal cambio de volumen sea tan pequeño como para ser insignificante al considerar patrones de flujo en equipo de procesamiento. Sin embargo, la dependencia en el tiempo de la cristalización inducida por presión en el fundido puede ser de mucha importancia en procesos como el soplado de botellas³³.

4.7.4. Efecto de la historia de corte.

Los cambios en la viscosidad con el tiempo cuando los líquidos son agitados a rapidez de corte constante son comunes para ciertas suspensiones y soluciones.

Tomando en cuenta el ya conocido cambio en la viscosidad al cortar hule natural, la posibilidad de efectos debidos a la historia de corte, reversibles e irreversibles, fue reconocida por los primeros investigadores en el campo de mediciones del flujo de fundidos poliméricos.

Los efectos irreversibles son debidos a la ruptura de la cadena o entrecruzamiento. Estos a su vez pueden ser causados por oxidación o mecanismos químico-mecánicos. Para minimizar estos efectos, es recomendable usar muestras que antes de ser introducidas en el viscosímetro tengan historias de corte y calentamiento similares. En viscosímetros operados con gas se usa un gas inerte como el nitrógeno cuando se estudian polímeros sensitivos al oxígeno.

Muy a menudo el objetivo de la investigación es determinar el efecto sobre las propiedades de flujo de la adición de algún ingrediente en el polímero. En tales circunstancias es deseable comparar los resultados obtenidos no solo con los observados en el polímero sin ingredientes sino también con el polímero al que no se le ha agregado nada y que pasó por el mismo proceso de mezclado que el polímero con ingredientes.

Algunos investigadores han sugerido que si el experimento de flujo capilar se lleva a cabo y se recolecta el extruido, se corta y vuelve a extruir, al menos en el caso del polietileno, hay un cambio despreciable en las propiedades de flujo. Esto puede ser cierto para una rapidez de corte por debajo de la rapidez de corte crítica*, pero a mayor rapidez se ha notado (con el polietileno) que cuando pasa por un proceso previo donde sufre corte se reduce la cantidad de turbulencia elástica y también se reduce la viscosidad por un factor de dos. Como no se observa una disminución del peso molecular los resultados indican que el efecto se debe a un desenrollamiento de la cadena.

Tal explicación está apoyada por el hecho de que el calentar muestras de polietileno por varias horas a 190 °C causa una reversión en el efecto. Se supone que esto se debe a que el calentamiento causa movimiento moleculares que conducen a un estado de enmarañamiento de las cadenas similar al del fundido original.

Existe más soporte de la explicación por observaciones que muestran una reversión total del efecto cuando el polímero se disuelve en xileno caliente, precipitado con metanol y secado. El polímero seco es indistinguible del polietileno original. Se sostiene que en solución los movimientos moleculares conllevan a enmarañamientos de la cadena³³.

4.7.5. Efecto de la estructura molecular.

Una masa de polímero contiene moléculas con una distribución de diferentes pesos moleculares, por lo que se dice que el sistema es polidisperso. Hay diferentes formas de expresar el promedio de los pesos moleculares de las cuales el número promedio es la media aritmética promedio de todos los pesos moleculares y es generalmente señalada con el símbolo \overline{M}_n . Para muchos propósitos esta media le da un peso excesivo a las moléculas más pequeñas y entonces se usa más frecuentemente el promedio

* rapidez de corte hasta la cual aumenta el hinchado del extruido y después de la cual disminuye.

de pesos del peso molecular (\overline{M}_w). El \overline{M}_w es mayor que el \overline{M}_n , el cociente $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ se incrementa cuando la distribución de pesos moleculares se ensancha y este cociente da una medida simple de la distribución (reduciéndose a la unidad para un sistema monodisperso). Se usan también otros promedios: algunos siguen definiciones formales matemáticas con un significado físico no muy obvio (ejemplo, \overline{M}_z y \overline{M}_{z+1}); otros son más empíricos, que surgen de mediciones experimentales, por ejemplo el promedio de viscosidad que se obtiene de medidas experimentales de la viscosidad en solución e involucran una propiedad conocida como viscosidad intrínseca (véase el apéndice B).

Se han realizado muchos estudios que se refieren a los efectos del peso molecular sobre la viscosidad. Para casi todos los polímeros lineales estudiados (polietileno lineal, polipropileno, poli-isobutileno, poliestireno, poliacetato de vinilo, poli metacrilato de metilo y los poliacetales) se encontró un patrón común de comportamiento.

La relación entre la viscosidad a cero rapidez de corte (η_0) y el peso molecular promedio en pesos (\overline{M}_w) es de la forma:

$$\eta_0 = K \overline{M}_w^a \quad (4.34)$$

Hasta un valor crítico (\overline{M}_c) del peso molecular la relación es lineal, ejemplo $a=1$: Arriba de M_c la dependencia de η_0 en \overline{M}_w es mucho mayor y "a" se encuentra en el intervalo de 3.4 a 3.5:

$$\eta_0 = K \overline{M}_w^{3.5} \quad \text{donde } \overline{M}_w > M_c \quad (4.35)$$

Esta relación se muestra gráficamente en la figura 4.9.

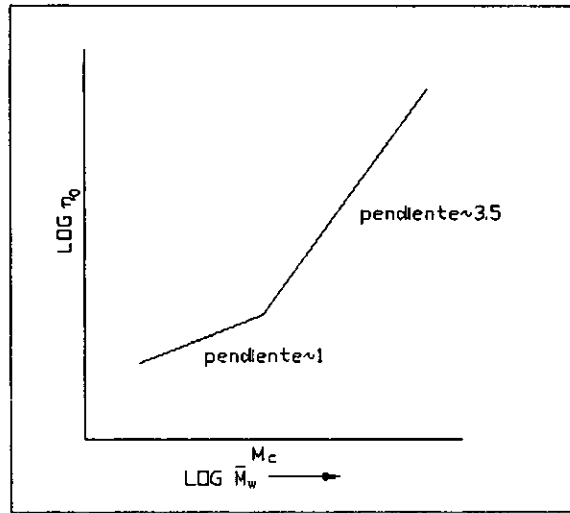


Fig.4.9. Relación entre la viscosidad aparente, extrapolada a viscosidad de corte cero y el peso molecular promedio en pesos de los fundidos de polímeros lineales.

El valor del exponente es independiente de la temperatura (con la notable excepción del PVC plastificado).

El valor de M_c parece variar de un polímero a otro pero es del orden de 15000. Se cree que esto coincide con el tamaño molecular al cual los enmarañamientos moleculares comienzan a ejercer un efecto significativo en la viscosidad. La ecuación para las condiciones de enmarañamiento es:

$$\eta_0 = \left[\frac{1}{8} \left(\frac{N_0^2}{\sqrt{6}} \right) \left(\frac{\langle S_0^2 \rangle_{Pr om}}{M} \right)^{2.5} \left(\frac{1}{\sqrt{(m_a) v^2 Z_c^2 f(\lambda)}} \right) \right] \zeta^e Z^{3.5} \quad (4.36)$$

donde

η_0 = Viscosidad a rapidez de corte cero.

N_0 = número de Avogadro.

$\langle S_0^2 \rangle_{Pr om}$ = media cuadrada sin perturbación del radio de giro de la molécula polimérica enmarañada.

Z = número de átomos encadenados en la molécula.

Z_c = número promedio de átomos encadenados entre los enmarañamientos.

M = Peso molecular de toda la molécula..

M_u = Peso molecular por átomo encadenado.

$f(\lambda)$ = es una función de una "constante de deslizamiento entre cadenas".

ζ = "factor de fricción por átomo encadenado".

v = volumen específico.

Aunque esta ecuación solo se ajusta a sistemas monodispersos (donde todas las moléculas son del mismo tamaño), la similitud de forma entre las ecuaciones 4.35 y 4.36 es notable, tomando en cuenta particularmente la relación entre Z y M . En efecto, la ecuación de Allen-Fox-Bueche (4.36) expresa el término K de la ecuación (4.34) en términos de características moleculares.

Una de esas características es el "factor de fricción por átomo encadenado". Parece razonable que este es controlado por dos consideraciones:

1. Los factores moleculares, tales como la rigidez de la cadena, que también tienen un importante efecto sobre la T_g ;
2. Factores ambientales, tales como temperatura y presión.

Si se hace a un lado la consideración de la presión (tomando en cuenta su efecto sobre la viscosidad que ya ha sido mencionado), se puede extender el argumento para decir que el factor de fricción por átomo encadenado se relaciona a la T_g (y por lo tanto a factores moleculares) y a la temperatura T por una ecuación de WLF del tipo mostrado en la ec. 4.37:

$$\log(\zeta) = A - \frac{C_1^g(T - T_g)}{C_2^g + T - T_g} \quad (4.37)$$

Ahora la ecuación (4.36) se puede escribir como:

$$\eta_s = K' \overline{M}_w^{3.5} \quad (4.38)$$

donde K' es el término entre corchetes de la ec. (4.36) multiplicado por un factor que relaciona $\overline{M}_w^{3.5}$ con $Z^{3.5}$. También se puede igualar a K/ζ .

La ecuación (4.38) se puede expresar logarítmicamente como:

$$\log \eta_0 = \log K' + 3.5 \log \bar{M}_w + \log z \quad (4.39)$$

substituyendo la ecuación (4.37) en (4.39), tenemos:

$$\log \eta_0 = \log K' + 3.5 \log \bar{M}_w + A - \frac{C_1^R (T - T_g)}{C_2^R + T - T_g} \quad (4.40)$$

igualando las constantes con B : $\log K' + A = B$, entonces

$$\log \eta_0 = 3.5 \log \bar{M}_w - \frac{C_1^R (T - T_g)}{C_2^R + T - T_g} + B \quad (4.41)$$

Esta ecuación expresa la relación entre la viscosidad, la temperatura, peso molecular y estructura molecular (por medio de la T_g)

Hay, sin embargo, ocasiones donde la ecuación (4.38) y por lo tanto la ecuación (4.41), no concuerdan con los datos experimentales: por ejemplo, con PVC plastificado y con polietileno con largas ramificaciones (como los polietilenos de baja densidad).

Existen modelos fenomenológicos que intentan describir el comportamiento de los fundidos poliméricos. Uno de los más simples es el modelo de fluido de Maxwell que, en efecto, considera la viscosidad como el producto de un módulo elástico y un tiempo de relajación. Modelos más generalizados e inevitablemente más complejos se han desarrollado y han sido de cierto valor para predecir el comportamiento de los polímeros. La generalidad de algunas de estas ecuaciones es tal que se aplican por igual al estudio de absorbedores de golpes de automóviles compuestos de resortes y pistones que al de circuitos que involucran resistores y capacitores.

Siendo fenomenológicos, estos modelos no pueden dar información acerca de la naturaleza molecular o de flujo y tampoco pueden predecir de ninguna manera el efecto de los parámetros moleculares en el comportamiento del flujo, que como ya se ha dicho es de gran importancia. Es de esperar que una teoría de flujo válida basada en consideraciones moleculares proveerá una comprensión substancial del comportamiento de flujo de los polímeros.

El efecto de la distribución del peso molecular indica consistentemente que entre más estrecha sea la distribución (medida por el cociente $\overline{M}_w/\overline{M}_n$) más newtoniano será el polímero y más cercano a la unidad será el índice de flujo n .

Al mismo tiempo, entre más estrecha sea la distribución del peso molecular más grande es la dependencia de la viscosidad en la temperatura, menor la elasticidad del fundido, menor el torcido de la pieza en molde por inyección y mayor la resistencia al impacto en los productos moldeados.

Experimentos han mostrado que los polímeros con largas ramificaciones tienen menor viscosidad de corte cero que polímeros lineales del mismo peso molecular. Intuitivamente esto suena razonable si se considera que durante el corte el polímero lineal está más extendido y es más fácil su enmarañamiento que el que está ramificado y por lo tanto mucho más compacto (fig. 4.10). Se ha encontrado que un polietileno sin ramificaciones tiene una viscosidad de fundido a rapidez de corte cero 50 veces mayor que un polietileno de largas ramificaciones de peso molecular similar. Se han obtenido resultados similares al comparar copolímeros en bloque de estireno butadieno lineales y en forma de estrella.

Parece también que la ecuación (4.35) no funciona para polímeros ramificados. Por ejemplo, se ha propuesto para polietileno de baja densidad (el cual contiene largas ramificaciones) la siguiente ecuación:

$$\log \eta_0 = A - B\overline{M}_n^{-1/2} \quad (4.42)$$

Para el efecto de largas ramificaciones en la viscosidad del polímero se ha propuesto para moléculas enrolladas (enmarañadas):

$$\frac{\eta_0}{\eta_1} = g^{1.5} \quad (4.43)$$

donde η_0 es la viscosidad del polímero ramificado, η_1 es la viscosidad de un polímero lineal químicamente similar y del mismo peso molecular y g es el cociente de los cocientes de los pesos moleculares promedios cuadrados del polímero ramificado y del lineal. Como g será normalmente menor a 1, la ecuación predice la menor viscosidad de polímero de largas ramificaciones³³.

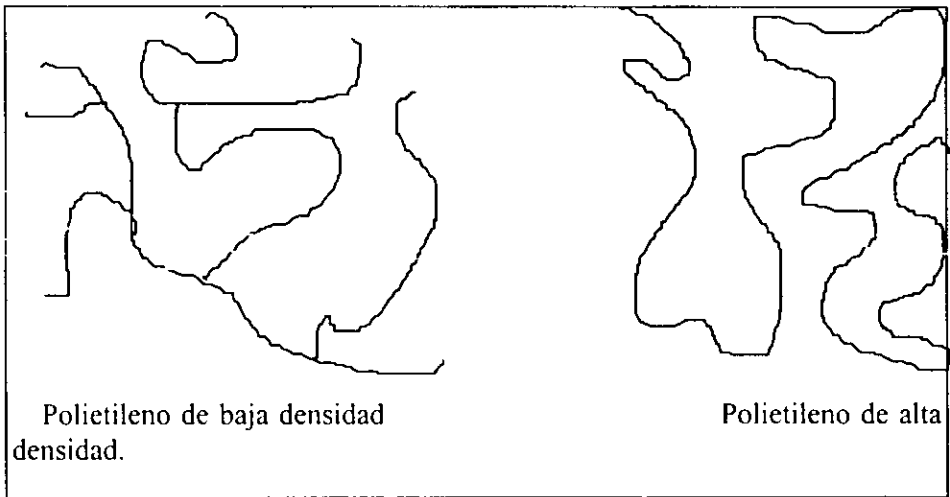


Fig. 4.10. Comparación esquemática de una cadena de polietileno lineal (PEAD) y una de polietileno ramificado (PEBD).

4.8. Mezclas de polímeros.

Como es de esperarse, las propiedades de las mezclas de polímeros sólidas y fundidas dependen de varios factores como son : la naturaleza química de los polímeros, composición de la mezcla, la influencia de los aditivos para compatibilizar la mezcla, condiciones de preparación, etc.

Cuando se produce una mezcla en estado fundido las propiedades físicas y mecánicas se ven en gran medida afectadas por parámetros tecnológicos como las temperaturas de mezclado y de procesamiento, esfuerzo de corte en el equipo de mezclado y de procesamiento y los parámetros reológicos de los componentes y su cociente.

Debido a la dificultad de una descripción cuantitativa del comportamiento de flujo de las mezclas de polímeros la mayoría de los estudios en este campo se centran en una determinada mezcla y sus propiedades^{34,35,36,37}, o los parámetros termodinámicos de una mezcla, sin estudiar la morfología.

Debido a que los problemas teóricos en este campo todavía están siendo resueltos, inclusive para el flujo de mezclas muy simples de dos fases, todo lo que se hace es un análisis cualitativo o semi-cualitativo de datos reológicos comparando características de la mezcla (incluyendo termodinámicas) con la viscosidad y, no muy frecuentemente, con los parámetros que determinan las propiedades elásticas. Cuando se explican las leyes descubiertas, se concentra la atención solamente en uno de los factores en juego sin considerar su relación con los otros. Por ejemplo, cuando se considera la interacción termodinámica entre polímeros por una parte y la viscosidad de sus mezclas por otra, en el mejor de los casos se puede afirmar que con una mayor afinidad entre los componentes la viscosidad de la mezcla excede los valores aditivos y con una afinidad menor, la viscosidad es menor que esos valores³⁸.

Las mezclas de polímeros como ya se mencionó se dividen en mezclas homogéneas y heterogéneas, un ejemplo de mezclas homogéneas, en donde los constituyentes son miscibles entre ellos, es la mezcla de fracciones de diferentes pesos moleculares de un mismo polímero. Las mezclas heterogéneas tienen dos tipos de estado disperso: (1) un componente en la forma de fase continua y el otro en la forma discreta (dispersa) y (2) cada componente individual en la forma de una fase continua iniciando el estado de mutua penetración de la dispersión.

En la reología de mezclas heterogéneas, en donde el factor principal es la morfología, influye el método para preparar las mezclas, intensidad de mezclado, temperatura esfuerzos de deformación y otros factores³⁸.

4.8.1. Mezclas compatibles.

La primera expresión empírica que describe la dependencia de la viscosidad de mezclas líquidas fue dada por Arrhenius, la cual es:

$$\ln \eta_{mezcla} = N_1 \ln \eta_1 + N_2 \ln \eta_2 \quad (4.44)$$

donde N_1 y N_2 son las fracciones mol de los componentes y η_1 y η_2 son sus viscosidades. Horio et al³⁹, han propuesto una expresión empírica para la viscosidad inicial (máxima) newtoniana de una mezcla binaria dependiendo de las fracciones másicas de los componentes W_1 y W_2 :

$$\log(\eta_0)_{mezcla} = W_1 \log \eta_{0,1} + W_2 \log \eta_{0,2} \quad (4.45)$$

Las expresiones 4.44 y 4.45 suponen una dependencia logarítmica aditiva. Es muy raro observar experimentalmente una dependencia de este tipo, por ejemplo para el flujo de mezclas de fracciones de un solo polímero. En la práctica para el flujo de mezclas compatibles, se encuentran varios casos de cambio de η_0 con la composición de los componentes en la mezcla ya sea excediendo el valor aditivo o siendo menor que este.

Se han propuesto relaciones empíricas para establecer la dependencia de la viscosidad inicial con la concentración, ejemplo de esta relaciones para la viscosidad de una mezcla consistente de fracciones del mismo polímero que difieren en peso molecular son:

$$(\eta_0)_{mezcla} = (W_1 \eta_{0,1}^{1,\alpha} + W_2 \eta_{0,2}^{1,\alpha})^\alpha \quad (4.46)$$

$$(\eta_0)_{mezcla} = \frac{D \eta_{0,1}^{1,\alpha} \eta_{0,2}^{1,\alpha} [1 + V_2 (N_{21} - 1)]}{(N_{21})^{1,\alpha}} \quad (4.47)$$

donde $(\eta_0)_{mezcla}$, $\eta_{0,1}$ y $\eta_{0,2}$ son las viscosidades iniciales de la mezcla y de los dos componentes; V_1 y V_2 , o W_1 y W_2 , son las fracciones masa de los dos componentes; D y N_{21} son los números adimensionales; y α es una constante.

Los intentos de extender estas expresiones más allá de los límites de los ejemplos específicos para los que han sido establecidas no han tenido éxito³⁸.

4.8.2. Mezclas ligeramente compatibles.

El estudio del comportamiento viscoelástico de sistemas poliméricos limitadamente miscibles (soluciones y fundidos de mezclas poliméricas), es de considerable interés en conexión con las características de su comportamiento anómalo debido al estado específico del sistema en regiones críticas de composiciones y temperaturas. Las soluciones de mezclas poliméricas son un sistema de una sola fase termodinámicamente estable solo en la región de concentraciones muy bajas.

Un crecimiento en la concentración provoca la estratificación del sistema. Un complicado conjunto de fenómenos a niveles molecular y supramolecular ocurre en la región de estratificación de fase de los polímeros.

En cuanto los sistemas polímero-polímero se menciona el ejemplo de una mezcla de poliestireno (PS) con un copolímero de butadieno-estireno (SKMS-30) en la región de estratificación.

Los diagramas de fase de las composiciones de esta mezcla muestran que se relaciona con sistemas con una temperatura crítica de disolución máxima. Las gráficas del radio de las partículas dispersadas de PS y su concentración contra el contenido de PS en la mezcla muestran que la composición se caracteriza por una región extendida después de la curva binodal (Conc. PS=3-7%) en la que el radio de las partículas dispersadas de PS cambia ligeramente y es de aprox. 60 nm. El número de partículas por m^3 crece con el aumento de la concentración de PS hasta 10^{20} . Con un mayor crecimiento de la concentración de PS, el tamaño de las partículas de la fase dispersa crece rápidamente debido a la coalescencia, mientras que su número disminuye por varios ordenes de magnitud. Las observaciones en la región de concentración de PS de 3-7% muestran que la estructura de la mezcla no cambia durante un periodo prolongado, pero a 9%, el tamaño de las partículas crece con el tiempo, mientras que su número disminuye³⁸.

4.9. Copolímeros.

Los copolímeros tienen una significancia práctica sobre los homopolímeros ya que están asociados con la creación de materiales nuevos con propiedades "exclusivas". Esto puede ser logrado de diferentes formas, en particular al crear diferentes compuestos - mezclas, cargados, combinación de las anteriores, etc.

La clasificación de los copolímeros se puede hacer basándose en la forma en como están arregladas sus unidades repetitivas (dos o más), esto es: al azar, alternantes, en bloque y en injerto.

Como el nombre lo indica, los copolímeros al azar tienen una distribución al azar de sus monómeros en la cadena principal, mientras que los copolímeros alternantes se caracterizan por la alternancia de tales monómeros, las propiedades viscoelásticas y físicas de estos sistemas son naturalmente promedios. Debido a que las secuencias de unidades de un tipo en estos polímeros son pequeñas y no se pueden separar en otra fase, estos sistemas son prácticamente de una sola fase.

Los copolímeros de injerto son considerados como pares de homopolímeros unidos químicamente. Su principal característica es que las cadenas principales contienen el polímero A al cual se le injertan un cierto número de secuencias del polímero B.

En los copolímeros en bloque, las macromoléculas contienen diferentes bloques y de acuerdo al arreglo estos bloques, que se unen en sus extremos, se tienen, suponiendo dos diferentes bloques A y B, de doble bloque (A-B), de triple bloque (A-B-A) y de multibloque (A-B)ⁿ, se presenta en la fig. 4.11 un esquema de los diferentes copolímeros mencionados.

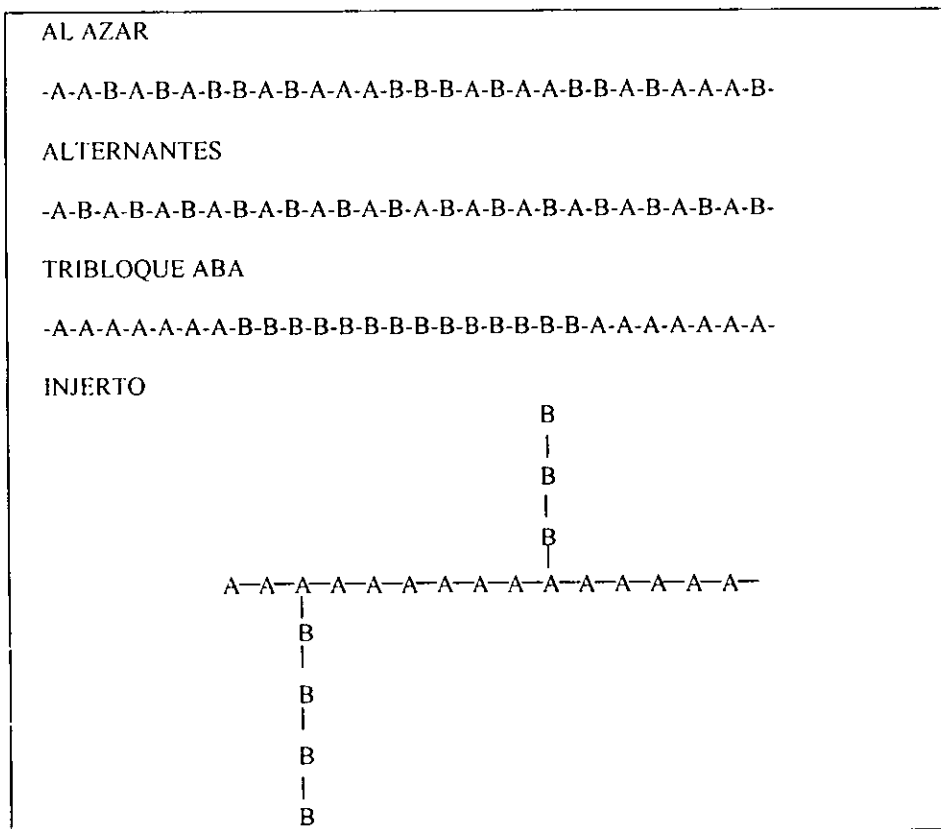


Fig. 4.11. Estructuras posibles de copolímeros que contienen las unidades repetitivas A y B³⁷.

El comportamiento reológico de estos materiales se aleja en gran medida de los de los homopolímeros de los que está compuesto, presentando un comportamiento muy alejado del comportamiento newtoniano, sobre todo a alta rapidez y esfuerzos de corte y en general no se linearizan las curvas en una gráfica log-log de rapidez vs esfuerzo de corte. Los casos presentados en la literatura³⁸ son los de el polietilen-co-propileno (como copolímero de dos bloques) y el copolímero butadieno -estireno del tipo tribloque SBS, las gráficas log-log presentan una curva característica que se presenta en la fig. 4.12³⁸.

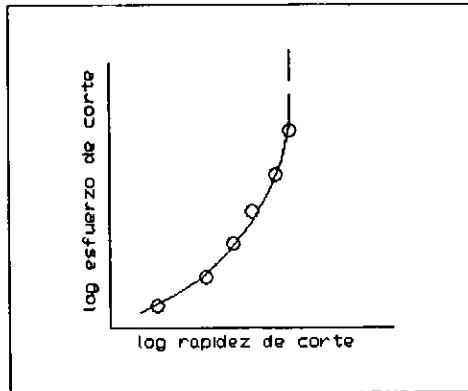


Fig. 4.12. Curva de flujo experimental característica del PECP y el SBS³⁸.

CAPÍTULO 5. REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO.

5.1. Reometría.

La reometría es la parte de medición de la reología y su función básica es cuantificar los parámetros reológicos del material que son de importancia práctica. La Reometría es usada en la industria de los termoplásticos para obtener información reológica para diferentes procesos a diferentes niveles de sofisticación, como puede observarse en la tabla 5.1. Aunque generalmente es esencial tener caracterizaciones reológicas completas del termoplástico en uso, diferentes secciones en la industria emplean métodos basados en información reológica limitada generada por reómetros muy simples debido a la falta de tiempo, dinero y personal técnico.

Tabla 5.1. Uso de la reometría en la industria de polímeros⁴⁰.

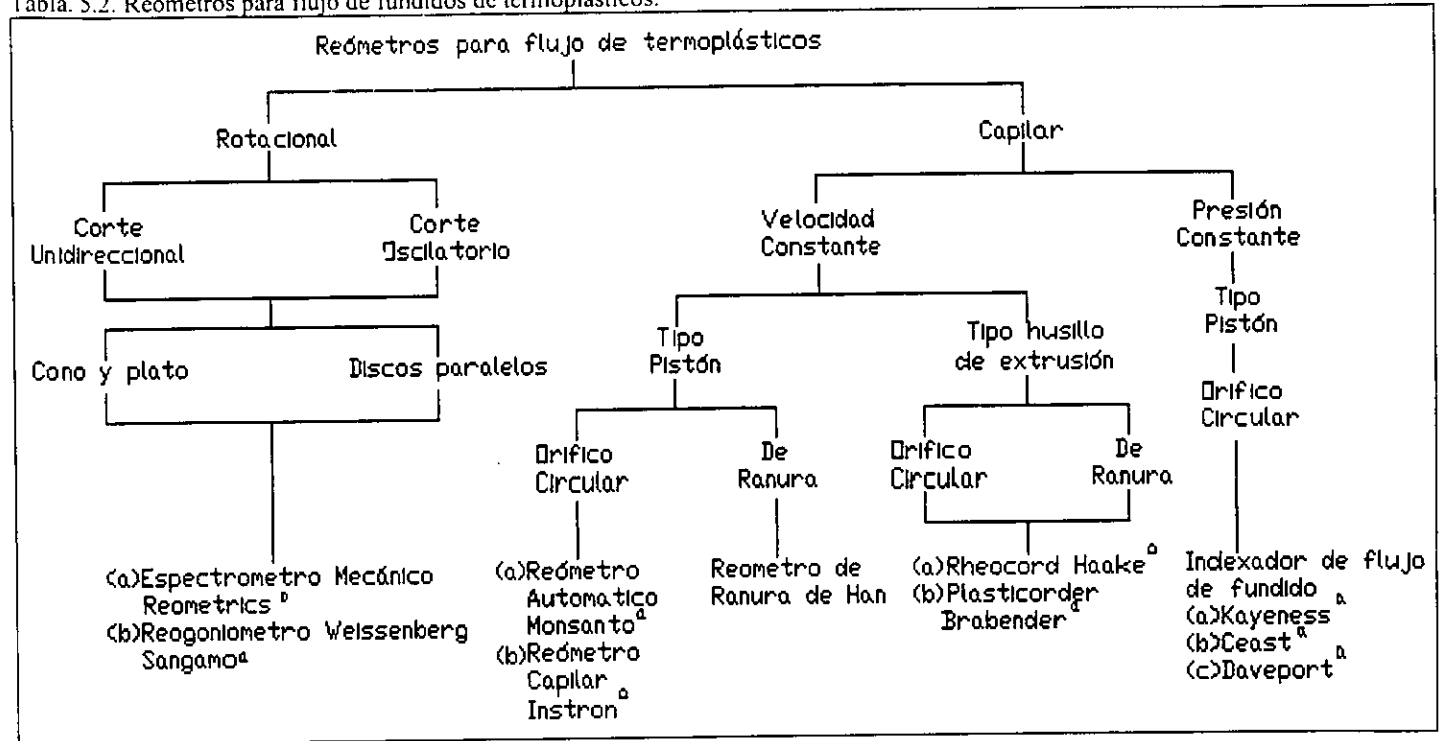
Departamento	Resultado del instrumento	Método de cálculo
Piso de ventas	Medida de un solo punto	Tabla/calculadora
Control de calidad	Pocas mediciones	Tabla/calculadora
Grupo de desarrollo	Caracterización completa de una o dos funciones del material	Calculadora/computadora
Laboratorio de investigación	Caracterización completa de todas las funciones del material	Computadora

Un reómetro es un instrumento para medir las propiedades reológicas y hace una de las siguientes dos cosas:

1. Aplica un modo de deformación al material y medir la subsecuente fuerza generada.
2. Aplica un modo de fuerza a un material y medir la subsecuente deformación.

Los mejores diseños de reómetros usan geometrías de tal forma que la fuerza/deformación sea reducida por cálculos subsecuentes a esfuerzo/deformación y así producir parámetros del material.

Tabla. 5.2. Reómetros para flujo de fundidos de termoplásticos.



^aInstrumento comercial.

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

Los reómetros empleados para determinar las funciones del material de fundidos termoplásticos se dividen en dos amplias categorías: (1) tipo rotacional y (2) tipo capilar. Existen subdivisiones que se muestran en la tabla 5.2⁴⁰.

5.2. Viscosímetros rotacionales.

Para estudios de fundidos de termoplásticos, se usan los viscosímetros rotacionales con configuración de cono y plato o discos paralelos.

Las ventajas de los viscosímetros de cono y plato son las siguientes:

1. Rapidez de corte constante a lo largo de toda la muestra.
2. Se requiere solo una pequeña cantidad de muestra para la medición.

Por otra parte, la principal ventaja de la configuración con discos paralelos es que es usada para mezclas poliméricas con viscosidades y elasticidades extremadamente grandes.

La limitación básica de los viscosímetros rotacionales es que están restringidos a emplearse a baja rapidez de corte para corte unidireccional y oscilaciones de baja frecuencia durante el corte oscilatorio.

A una rapidez de corte por arriba del intervalo de 1 a 10 s⁻¹ así como altas frecuencias el material polimérico presenta una inestabilidad de flujo, que luego resulta en la salida del material por los espacios entre los discos, con las consecuentes lecturas erróneas. Como consecuencia de esto, las funciones medidas del material no se encuentran realmente en la alta rapidez de deformación que prevalece en las operaciones de procesamiento de polímeros⁴⁰.

5.2.1. Viscosímetro de cono y plato.

El viscosímetro de cono y plato es un instrumento ampliamente usado para medir las propiedades reológicas en flujo cortante de fundidos poliméricos. La fig. 5.1 muestra esquemáticamente las partes principales de este viscosímetro. La muestra, cuyas propiedades reológicas van a ser medidas, está contenida entre el disco cónico circular en la parte inferior y el plato circular horizontal en la parte superior. El cono se conecta al motor el cual rota el disco a diferentes velocidades constantes, mientras que el plato está

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

conectado al aparato medidor del torque a fin de evaluar la resistencia de la muestra al movimiento. La punta del cono está truncada en la parte de arriba. La distancia entre el cono y el plato se ajusta de tal forma que represente la distancia que estaría disponible si la punta del cono sin trincar tocara el plato. El ángulo de la superficie del cono es muy pequeño ($\theta_0 \leq 4^\circ$ o 0.0696 radianes) de tal forma que se mantenga $\text{cosec}^2\theta_0=1$. Los ángulos del cono se escogen asegurándose de que para cualquier punto en la superficie del cono, el cociente de la velocidad angular entre distancia al plato sea constante. Lo cual asegura que la rapidez de corte sea constante desde la parte superior del cono hasta el radio exterior del disco cónico. De igual forma, la rapidez de corte se puede tomar como constante para cualquier punto dentro del espacio entre el cono y el disco debido al método mencionado para ajustar la distancia.

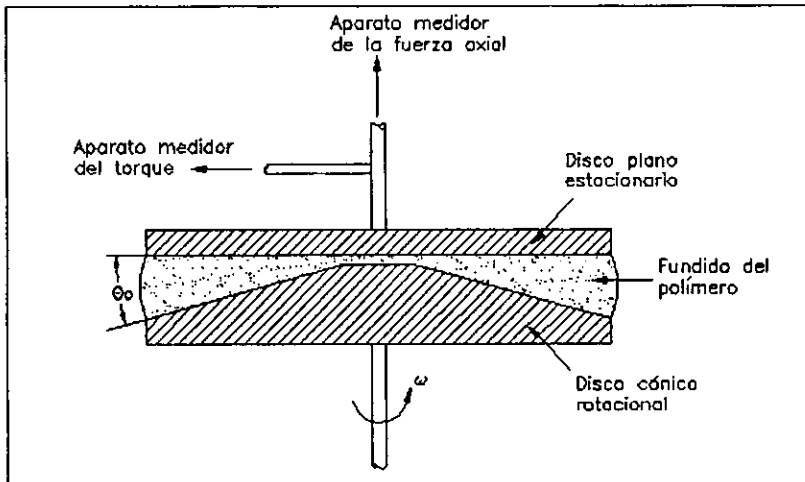


Fig. 5.1. Diagrama esquemático que muestra las partes principales de un viscosímetro rotacional de cono y plato⁴⁰.

La curva de flujo para una muestra que se encuentre en el aparato de cono y plato se genera por mediciones del torque en el plato cuando el cono se rota unidireccionalmente a diferentes velocidades.

Las ecuaciones para obtener el esfuerzo y la rapidez de corte son las siguientes:

- Rapidez de corte: Para una velocidad constante de rotación N r.p.m., la velocidad lineal ($v=\omega r$) es $2\pi rN/60$ cm/s donde ω es la velocidad

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

angular (rad/s) y r es la posición radial en centímetros. La altura de la separación entre el cono y el plato en el punto r es $r \tan \theta_0$, donde θ_0 es el ángulo del cono. Por lo tanto, la rapidez de corte en segundos recíprocos en el punto r se puede escribir como:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{60 r \tan \theta_0} = \frac{\pi N}{30 r \tan \theta_0} \approx \frac{\pi N}{30 \theta_0} \quad (5.1)$$

- Esfuerzo de corte : La siguiente expresión define la relación entre el torque medido y el esfuerzo de corte:

$$T = 2\pi \tau_{21} \int_0^R r^2 dr = \frac{2}{3} \pi R^3 \tau_{21} \quad (5.2)$$

Por lo tanto:

$$\tau_{21} = \frac{3T}{2\pi R^3} \quad (5.3)$$

El esfuerzo de corte es obtenido en dinas/cm² cuando T se expresa en dinas/cm y R en cm. El cociente de la ec.(5.3) entre la ec.(5.1) es la viscosidad aparente expresada en poises.

El viscosímetro de cono y plato es usado para mediciones de corte oscilatorio también. En ese caso, la muestra es deformada por un motor oscilatorio que puede ser mecánico o electromagnético. La amplitud de la deformación sinusoidal se mide por medio de un transductor de deformación. La fuerza que deforma la muestra se mide por la pequeña deformación de un resorte relativamente rígido o barra de tensión a la que se le adapta un transductor de esfuerzo. Debido a la energía disipada por la viscoelasticidad del fundido polimérico, se desarrolla una diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación. El comportamiento de la viscosidad compleja se determina por las amplitudes de esfuerzo y deformación y el ángulo de fase entre ellos⁴⁰.

5.2.2. Viscosímetro de discos paralelos.

El viscosímetro de discos paralelos empleado para medir el esfuerzo de corte y la diferencia de esfuerzos normales de termoplásticos fundidos es similar en principio al viscosímetro de cono y plato excepto que el cono es reemplazado por un disco circular plano. Este tipo de viscosímetro fue desarrollado inicialmente para medir las propiedades reológicas del hule y por lo tanto usaba discos dentellados colocados en una cavidad presurizada para evitar el deslizamiento del hule. Cuando se adaptó a fundidos termoplásticos ; las mediciones fueron realizadas empleando discos planos y sin la presión⁴⁰.

Las propiedades reológicas en el viscosímetro de discos paralelos están basadas en la rapidez de corte y el radio exterior del disco. Por lo tanto:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\omega \dot{R}}{\dot{H}} \quad (5.4)$$

donde ω es la velocidad angular (rad/s), \dot{R} es el radio del disco (cm) y \dot{H} es el espacio entre los dos discos paralelos (cm).

El esfuerzo de corte se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\tau_r = \frac{3T}{2\pi \dot{R}^3} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_a} \right) \quad (5.5)$$

5.3. Reómetros capilares.

Los reómetros capilares son usados para determinar las propiedades reológicas de los fundidos de polimeros, existen diferentes tipos como se ve en la tabla 5.2 se dividen en dos clases: (1) los que operan a velocidad constante y (2) los que operan a presión constante. La siguiente subdivisión de estos reómetros se basa en el mecanismo de transporte del fundido por medio de un pistón o de un tornillo sin fin, además del tipo y forma del orificio, a través del cual se extruye el fundido, siendo éste ya sea del tipo circular o del tipo ranura⁴⁰.

5.3.1. Flujo a través de un capilar.

El análisis de flujo simple por presión a través de un tubo o capilar es importante para modelar la extrusión a través de un dado capilar y para la medición de la viscosidad del fundido por medio de un reómetro capilar. Se debe mencionar que para dicho análisis se supone un flujo isotérmico, totalmente desarrollado, incompresible, laminar y en estado estacionario. Para un tubo horizontal, infinitamente largo para el cual se ignora el flujo no desarrollado en la entrada y la fuerza gravitacional, las ecuaciones dinámicas se reducen a una simple ecuación diferencial:

$$\frac{d\dot{\phi}}{dz} = \frac{1}{r} \left[\frac{d}{dr} (r \tau_{rz}) \right] \quad (5.6)$$

donde z es la coordenada paralela a la dirección del flujo (dirección axial). Substituyendo la ecuación constitutiva de la ley de potencia ec. (4.20) en la forma:

$$\tau_{rz} = k \dot{\gamma}_{rz}^n = k \left(\frac{du_z}{dr} \right)^n \quad (5.7)$$

en la ec.(5.6) e integrando dos veces da la velocidad de un fluido de ley de potencia como:

$$u_z(r) = \left(\frac{nR}{1+n} \right) \left(\frac{R\Delta p}{2kL} \right)^{1/n} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{(1+n)/n} \right] \quad (5.8)$$

donde R es el radio del tubo, $\Delta p/L$ es la caída de presión a través del capilar por unidad de longitud y r es la distancia radial desde la línea central. Las condiciones a la frontera se obtienen tomando en cuenta que la velocidad en la superficie (a $r=R$) de la pared del capilar es cero, dada una condición de no deslizamiento y velocidad máxima:

$$u_z^{max} = \left(\frac{nR}{1+n} \right) \left(\frac{R\Delta p}{2kL} \right)^{1/n} \quad (5.9)$$

ocurre en la línea central ($r=0$) y, por lo tanto, $du_z/dr=0$ ($\dot{\gamma}=0$ en la línea central del capilar). La división de la ecuación 6.8 entre la ec. 6.9 da el perfil de velocidades en forma adimensional como:

$$\frac{u_z}{u_z^{max}} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{(1+n)n} \quad (5.10)$$

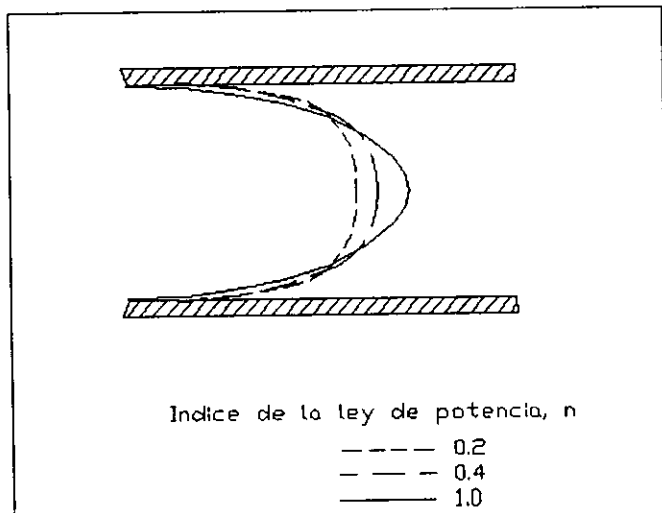


Fig. 5.2. Perfil de velocidad de un fluido de ley de potencia en flujo isotérmico por presión a través de un capilar como función del índice de ley de potencia (n)¹⁸.

Como se muestra en la fig. 5.2, el perfil de velocidades de un fluido de ley de potencia se aplanan (se acerca al flujo tapón) al disminuir n (aumento del comportamiento pseudoplástico).

El flujo volumétrico, Q , a través del capilar se obtiene integrando la función de velocidad (ec. 5.8):

$$Q = \int_0^R \pi u_z(r) dr = \left(\frac{n\pi R^3}{1+3n}\right) \left(\frac{R\Delta p}{2kL}\right)^{1/n} \quad (5.11)$$

En la tabla 5.3 se muestran las ecuación (5.11) integrada para cada tipo de dado.

Tabla.5.3. Característica del dado para un fluido de ley de potencia en flujo por presión¹⁸.

Geometría	Característica del dado
Capilar	$Q = \left(\frac{n\pi R^3}{1+3n} \right) \left(\frac{R\Delta p}{2kL} \right)^{1/n}$
Anular ^a	$Q = \left(\frac{n\pi R_o^3}{1+2n} \right) (R_o - R_i)^{2+1/n} \left(\frac{\Delta p}{2kL} \right)^{1/n} F(n, m)$
Placas paralelas ^b	$\frac{Q}{W} = \left[\frac{nH^2}{2(1+2n)} \right] \left(\frac{H\Delta p}{2kL} \right)^{1/n}$
Ducto rectangular ^c	$Q = WH^2 \left(\frac{W\Delta p}{2kL} \right)^{1/n} S_p$

^a R_i , radio interno ; R_o , radio externo ; F es una función de n y del cociente del ánulo, $m=R_i/R_o$.

^b Placas paralelas infinitamente anchas, donde H representa la separación de placas y W es la anchura unitaria.

^c Este es un ejemplo de una geometría de flujo no simple ; S_p es un factor de forma que es función de n y el cociente W/H.

Para el caso especial de un fluido newtoniano donde $k=\mu$ y $n=1$, la ec.(5.11) se reduce a la ecuación de Hagen-Poiseuille¹⁸.

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\mu L} \quad (5.12)$$

La fig. 5.3 muestra una gráfica de ley de potencia ($\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}$) para un fundido polimérico hipotético. En este esquema simplificado, se notan tres diferentes regiones (A-C). La región A, que ocurre a rapidez de corte extremadamente pequeña, es newtoniana ya que la pendiente de la curva es la unidad. La región B, sin embargo, muestra que la pendiente disminuye al incrementarse la rapidez de corte con lo que se tiene un comportamiento de adelgazamiento al corte el cual es no newtoniano. En la región C el flujo pasa a ser newtoniano de nuevo pues se observa una pendiente igual a la unidad. Debe mencionarse, sin embargo, que no es común que los sistemas reales logren desarrollar la región C.

Los sistemas puros de bajo peso molecular desarrollan únicamente el comportamiento de la región A (newtoniano) que surge simplemente por el deslizamiento de las moléculas unas sobre otras cuando el sistema experimenta corte. El aumentar la rapidez de corte en tal sistema simplemente

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

impone una escala más corta de tiempo (por unidad de esfuerzo de corte) lo que significa que para una estructura dada de fluido, el sistema claramente mostrará un esfuerzo de corte mayor ya que las moléculas no tendrán el mismo tiempo para relajarse (fluir o deslizarse) que el que tuvieron a rapidez de corte menor. Es de esperarse que exista una relación lineal entre la rapidez y el esfuerzo de corte para un fluido donde la “estructura” no cambia durante condiciones de flujo laminar. El comportamiento de la fig. 5.3 entonces implica el cambio de la estructura del fluido con el aumento de la rapidez de corte.

Recordando que la estructura de un polímero es el de una larga cadena y que en un mismo polímero existen cadenas de diferentes tamaños, lo que origina que estas cadenas estén enrolladas y amarradas entre si. En la región A de la fig. 5.3, hay una rapidez de corte baja con la que el fluido retiene su habilidad de conservar su estructura. Si se aumenta la rapidez de corte conservando los demás factores constantes, el tiempo de relajación de las moléculas no les permite que la estructura se mantenga por más tiempo, la densidad de los enrollamientos o enmarañamientos disminuirá, debido a que hay un menor aumento del esfuerzo de corte con la rapidez de corte, la viscosidad disminuirá, lo cual es el comportamiento observado en la mayoría de los polímeros. La región C se explica porque en ese punto toda la estructura de enrollamientos se ha perdido, por lo tanto, solo ocurren fuerzas de fricción segmentales que se oponen al flujo como en los sistemas de bajo peso molecular. La explicación de que los polímeros, en general, no muestren esta tercera región es de que, debido a la alta rapidez de corte, ocurren segmentaciones de las cadenas (degradación del polímero)²⁹.

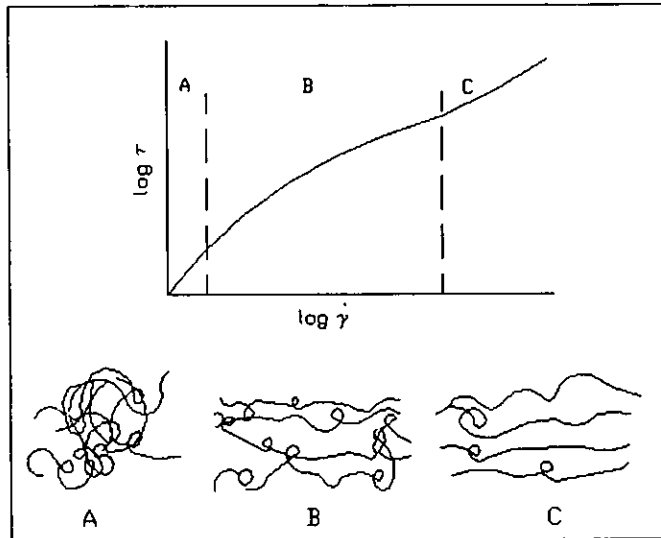


Fig. 5.3. Gráfica hipotética de la ley de potencia de un fundido de polímero de alto peso molecular. Nótense las tres regiones del comportamiento (A-C) y los esquemas generalizados debajo que intentan relacionar estas tres regiones con la estructura del polímero⁹⁹.

5.3.2. Reómetro capilar de orificio circular con pistón de velocidad constante.

Instrumentos comerciales como el Reómetro Automático Monsanto y el Reómetro Capilar Instron son ejemplos de equipo que extruye el fundido del polímero a través de un capilar con orificio circular usando un pistón a velocidad constante. Las principales características de este reómetro se muestran esquemáticamente en la fig. 5.4.

La mayor ventaja de este tipo de reómetro capilar es que se alcanzan niveles de rapidez de corte mayores que aquellos que se logran en viscosímetros rotacionales. De hecho, los datos de rapidez de corte están dentro de los intervalos observados en operaciones de procesos reales, lo que hace que los datos sean más significativos para simular el comportamiento del sistema. Por supuesto, el límite de los datos de rapidez de corte está solo limitado por la aparición de inestabilidades de flujo que resultan en la distorsión del extruido o fractura del fundido a niveles de rapidez de corte mayores de 10^6 dina/cm². Los esfuerzos de corte en la pared del dado τ_w

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

pueden ser fácilmente calculados haciendo un balance de esfuerzos en el dado capilar:

$$\pi R_N^2 \Delta P_{\text{dado}} = 2\pi R_N l_N \tau_w \quad (5.13)$$

o

$$\tau_w = \frac{R_N \Delta P_{\text{dado}}}{2l_N} \quad (5.14)$$

donde R_N y l_N son el radio y la longitud del capilar y ΔP_{dado} es la caída de presión requerida para extruir el fundido de polímero. Debido a los flujos de fundido de un receptáculo grande hacia el capilar en una corriente convergente y luego la salida del capilar en una corriente divergente, es necesario corregir el valor del esfuerzo de corte para estos efectos de entrada y salida⁴⁰. El método usual para incorporar la corrección de estos efectos es el uso de una longitud capilar efectiva sugerida por Bagley.

5.3.2.1. Corrección de Bagley.

Al medir las presiones a lo largo de un capilar y en el recipiente antes de entrar al capilar se ha demostrado que para fundidos de polímeros hay una gran caída de presión asociada con la región de entrada, pero el gradiente de presiones una vez dentro del capilar se aproxima rápidamente a un valor constante. También parece haber una pequeña presión residual a la salida del capilar.

Se puede establecer a la caída de presión total para el flujo desde un recipiente que pasa a través de un capilar y luego sale del capilar a la presión atmosférica como la suma de tres componentes:

$$P_d - P_a = -\Delta P = \Delta P_{\text{ent}} + \Delta P_{\text{cap}} + \Delta P_{\text{sal}} = \Delta P_{\text{ext}} + \Delta P_{\text{cap}} \quad (5.15)$$

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

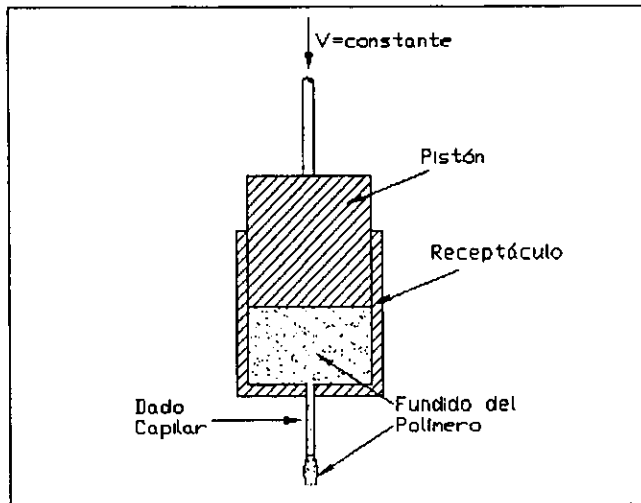


Fig. 5.4. Diagrama esquemático de un reómetro capilar de orificio circular con pistón de velocidad constante⁴⁰.

Donde:

- P_d = Presión aplicada sobre el sistema.
- P_a = Presión ambiental.
- ΔP_{ent} = Caída de presión de exceso debida al flujo de entrada.
- ΔP_{cap} = Caída de presión para el flujo totalmente desarrollado en un capilar de longitud L .
- ΔP_{sal} = Caída de presión de exceso debida al flujo de salida.

Debido a que para fluidos newtonianos a números de Reynolds bajos, ΔP_{ent} es muy pequeña y ΔP_{sal} es cero, se piensa que las dos caídas de presión en “exceso” reflejan la elasticidad del fundido.

Bagley midió presiones (P_d) para diferentes flujos volumétricos (Q) usando varios capilares de diferentes longitudes. Para cada valor de la rapidez de corte aparente ($4Q/\pi R^3$) graficó la presión contra la L/D del capilar y dibujó líneas rectas a través de los puntos como se ve en la fig. 5.5. Extrapolando las líneas correspondientes a varios valores de $\dot{\gamma}_a$ al eje $P_d=0$, él obtuvo una corrección de extremos “e”, definida como el valor negativo de L/R en el punto de intersección³. Esto representa la longitud del capilar (dividida entre R) para la cual un flujo totalmente desarrollado daría una caída de presión

igual a ΔP_{ext} . Por lo tanto, el esfuerzo de corte verdadero en la pared puede calcularse como:

$$\tau_w = \frac{P_d}{2\left(\frac{L}{R} + c\right)} \quad (5.16)$$

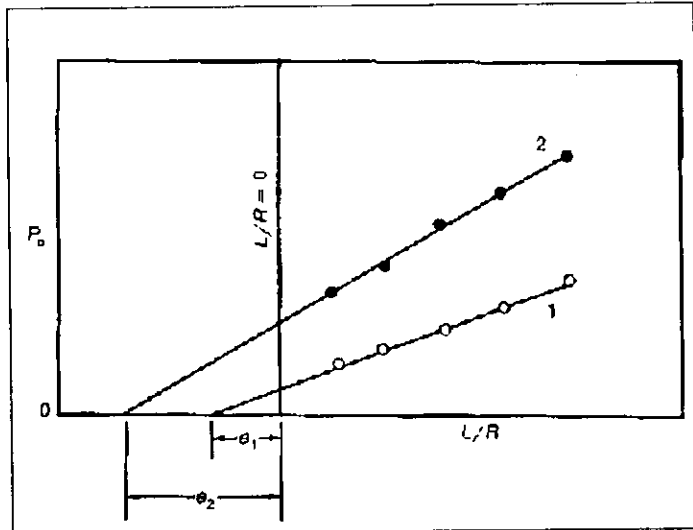


Fig. 5.5. Gráfica de Bagley para determinar las corrección de presión para flujo en un capilar³. Se muestran datos para dos valores de $\dot{\gamma}_A$.

5.3.2.2. Corrección de Rabinowitch.

Se puede probar que para un fluido y temperatura específicos, hay una única relación entre el esfuerzo de corte en la pared (τ_w) y la rapidez de corte aparente en la pared ($\dot{\gamma}_A$). Esto significa que si se obtienen datos de caída de presión (ΔP) para diferentes flujos volumétricos (Q), longitudes (L) y radios (R) de tubo, todos caerán en una sola curva cuando se grafique $[4Q/\pi R^3]$ contra $[(-\Delta P)/2L]$. Se usa una gráfica log-log y puede demostrarse también que la rapidez de corte en la pared ($\dot{\gamma}_w$) está relacionada con la pendiente de la curva de dicha gráfica.

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3+b}{4} \right) \dot{\gamma}_t \quad (5.17)$$

$$b \equiv \frac{d(\log \dot{\gamma}_t)}{d(\log \tau_w)} \quad (5.18)$$

El término entre paréntesis de la ecuación 5.17 es llamado "corrección de Rabinowitch", que es independiente de la temperatura. Para un fluido de ley de potencia el exponente n se relaciona con la b como: $b=1/n$.

De lo anterior se nota que una gráfica del logaritmo de la rapidez de corte aparente en la pared contra el logaritmo del esfuerzo de corte en la pared revela la naturaleza general de la función de viscosidad. Si los datos caen en una línea recta con pendiente igual a 1, se tiene comportamiento newtoniano. Si caen en una línea recta con pendiente diferente de uno entonces se tiene comportamiento de ley de potencia y la pendiente es igual a $1/n$. Una curvatura indicaría que el comportamiento no es ni newtoniano ni de ley de potencia³.

5.3.3. Reómetro capilar de orificio tipo ranura con pistón de velocidad constante.

Este reómetro es similar en todos los aspectos al descrito en la sección anterior, excepto que la sección transversal del dado es una ranura rectangular en lugar de un círculo. El crédito por el desarrollo conceptual y aplicación de este reómetro es de Han⁴¹. El instrumento hace uso de transductores de presión colocados a lo largo de la pared del canal de flujo que miden los gradientes de presión en la dirección del flujo. Los cuales son transformados en valores de esfuerzo de corte en la pared por:

$$\tau_w = b \frac{dP}{dx} \quad (5.19)$$

donde b es la mitad del espesor del canal.

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

La rapidez de corte se determina por la siguiente expresión:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3Q}{4ab^3} \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{\ln[3Q/4ab^2]}{\ln \tau_w} \right) \quad (5.20)$$

donde a es la mitad de el ancho del canal.

Con este instrumento se obtienen datos en el intervalo de valores de los que se logran con el aparato de orificio circular⁴⁰.

5.3.4. Reómetro capilar de orificio circular a presión constante (Indexador de flujo del fundido).

Este reómetro es similar al de velocidad constante excepto que el capilar usado es de muy corta longitud y el polímero es extruido por medio de pesos muertos (presión constante) en lugar de una velocidad constante del pistón. Este instrumento conocido como el Indexador de flujo del fundido, es muy popular en la industria de los termoplásticos debido a su facilidad de operación y bajo costo, que por mucho compensa su falta de sofisticación.

El parámetro de flujo que es más rápidamente obtenible para la mayoría de los ingenieros de proceso es el Índice de Flujo del Fundido (MFI por sus siglas en inglés). El MFI lo especifica el proveedor de la resina termoplástica o se mide usando el ya mencionado Indexador de Flujo del Fundido, cuyas principales características se presentan en la fig. 5.6. Es una medida de viscosidad de un solo punto a una rapidez de corte y temperatura relativamente bajas.

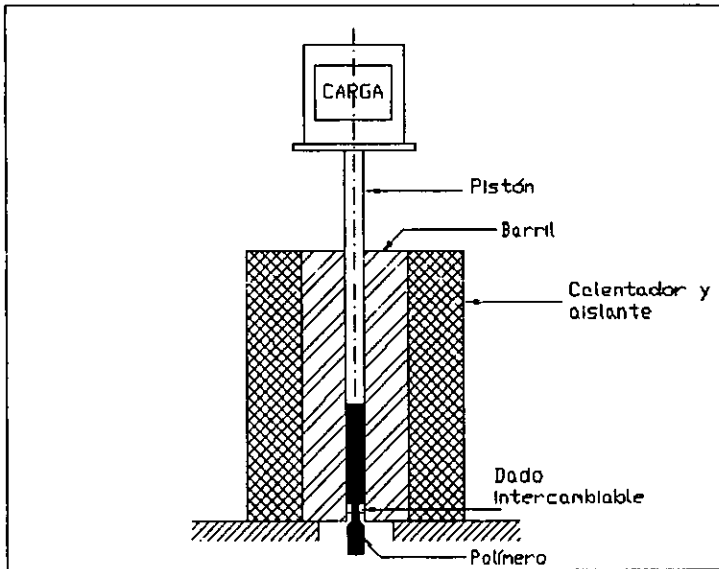


Fig. 5.6. Diagrama esquemático del aparato de índice de flujo del fundido mostrando una vista transversal de las partes importantes⁴⁰.

El MFI se define como el peso del polímero (en gramos) extruido en 10 min a través de un capilar de diámetro y longitud específicos por una presión aplicada por medio de un peso muerto bajo condiciones de temperatura establecidas. Las condiciones de la prueba del MFI están en la norma ASTM D1238. En donde se establecen temperatura y carga (en kg) para diferentes termoplásticos y las dimensiones del pistón y el dado⁴⁰.

5.3.5. Reómetros capilares tipo tornillo de extrusión de velocidad constante.

Este reómetro es de tipo capilar y solo difiere de los ya mencionados en el tipo de transporte del fundido de polímero que en este caso es por medio de un husillo de extrusión. Existen aparatos comerciales de este tipo que son simplemente un extrusor en miniatura. Las mediciones de propiedades reológicas son hechas usando un capilar circular o uno de ranura.

Este tipo de reómetros capilares son capaces de generar datos reológicos de rapidez de corte desde mediana hasta alta. Las ecuaciones que se aplican son las mismas que para los reómetros capilares. Este tipo de reómetro no ha sido muy popular como los reómetros de pistón debido a que se necesita mayor cantidad de polímero para hacer las mediciones⁴⁰.

5.4. La inyectora de plásticos como un reómetro capilar.

Los reómetros capilares usados a nivel laboratorio son de tamaño pequeño comparado con el equipo usado a nivel industrial lo que permite hacer mediciones con poco material y minimizan el tiempo requerido para el equilibrio térmico, la desventaja es que no imponen una historia de proceso sobre el material similar a la de los procesos reales, esto es, no hay corte y homogeneización previos a la entrada hacia el dado. Además, la escala del régimen de flujo es mucho menor que la que se presenta en el equipo real, por lo cual, existe un interés de aplicar la instrumentación a un equipo de escala real para obtener datos reológicos³¹. En la literatura existen antecedentes de experimentos que utilizan la maquina de inyección para hacer mediciones reológicas de plásticos reforzados^{42,43}.

Existen artículos en la literatura en donde se mide la reología del PET fundido utilizando un reómetro capilar⁴⁴ de la marca Instron con el cual obtienen datos hasta los 3500 s^{-1} , o con un plato paralelo comparándolo con un reómetro capilar. Con el reómetro de platos paralelos se obtienen datos hasta rapidez de corte de 500 s^{-1} y con el reómetro llegan hasta 8000 s^{-1} , datos obtenidos de diferentes PET que varían en peso molecular y estructura se comparan con una ecuación constitutiva (modelo de Phan-Tien-Tanner) la cual se ajusta bien a los resultados⁴⁵.

En un artículo por Rosu et al⁴⁶, se presenta una comparación de la reología del fundido para PET lineal y ramificado utilizando un aparato Rheometrics SR 200, con el cual llega a rapidez de corte de 4000 s^{-1} y muestran que el comportamiento del PET lineal es muy cercano al newtoniano hasta una rapidez de corte de 100 s^{-1} mientras que el polietileno ramificado muestra un comportamiento no-newtoniano aun a baja rapidez de corte y su viscosidad cae por debajo de la del PET conforme aumenta la rapidez de corte, lo mismo se observó en un artículo de Munari et al donde se usó un reómetro capilar Rheoscope 1000 para caracterizar PET lineal y PET altamente ramificado⁴⁷. En cuanto al PET reciclado se reporta que la viscosidad del fundido disminuye al agregar sales de carbonato con el fin de modificar su rapidez de cristalización⁴⁸.

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

En cuanto a mezclas de PET-hule, se ha reportado que las curvas de viscosidad de una mezcla de PET-SEBS caen encima de las del PET extruido⁴⁹. También se encuentran en la literatura reportes de mezclas PET-plástico como PET/nylon⁵⁰ la cual tiene un aumento en la viscosidad conforme al contenido de nylon, en cambio las mezclas binarias de PET/PP muestran viscosidades menores que la de los homopolímeros a baja rapidez de corte ($< 10^3 \text{ s}^{-1}$), la viscosidad se reduce aún más con la adición de un agente compatibilizador⁵¹. Sin embargo, la mezcla de PET con un cristal líquido termotrópico polimérico (LCP) presenta una curva bimodal en la viscosidad, es decir, primero la viscosidad baja con el porcentaje de LCP hasta una concentración de 50% y después la viscosidad sube, el efecto de disminución de la viscosidad se le atribuye a un pequeño grado de solubilidad mutua o migración de compuestos volátiles, el efecto contrario es el que se esperaba para una mezcla incompatible³⁷. También se han estudiado mezclas de PET con polietileno de alta densidad (HDPE) las viscosidades caen entre las de los dos polímeros^{52,53}.

En cuanto a mezclas de otros polímeros con hule, se encontró en la literatura que la mezcla polietileno entrecruzable-EPDM⁵⁴ (hule etileno-propileno modificado con dieno), presenta un aumento en la viscosidad conforme aumenta el porcentaje de hule, se usó un reómetro capilar para las determinaciones reológicas. Con respecto a la morfología el EPDM dispersado en el Polietileno forma estructuras de gotas, cilindros y fibrillas hasta el porcentaje de 50-50 en donde ambos componentes parecen estar en la fase continua, el mismo comportamiento se reporta para la mezcla polipropileno-hule SBS (copolímero en bloque butadieno-estireno)⁵⁵ y para la mezcla copolímero de estireno-acrilonitrilo como matriz y copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) como hule.⁵⁶

Los agentes de compatibilización también tienen efectos en la viscosidad como lo muestra el artículo de Oromehie et al, donde se muestra como la viscosidad disminuye para el propileno (PP) modificado con diferentes agentes de compatibilización (entre ellos el anhídrido maleico, MAH) con respecto al PP puro⁵⁷.

Se ha probado que el MAH tiene una alta reactividad hacia la reacción de injerto con hules de etileno-propileno (EPM). Esta reactividad es mayor comparada con otros reactivos como el DBM (maleato de dibutilo), fumarato de dietilo y ácido itacónico⁵⁸.

REÓMETROS PARA CARACTERIZACIÓN DE FUNDIDOS DE POLÍMERO

La reacción del MAH, con un polímero previamente formado, en estado fundido, resulta en el injerto del MAH como unidades individuales de anhídrido succínico o unidades de MAH en la cadena principal del polímero. El MAH se injerta en el polímero para producir funcionalidad del anhídrido colgante.

El uso de ácido acrílico (AA) en lugar del MAH, como proveedor de grupos carboxilo, resulta en el injerto de oligómeros en la cadena principal del polímero y no de unidades individuales como en el caso del MAH⁵⁹.

La presencia de la funcionalidad de un ácido carboxílico colgando de la cadena polimérica principal tiene un efecto sobre el mejoramiento de adhesión a sustratos y la interacción con otros polímeros al generar uniones covalentes o de hidrógeno, lo cual conduce a la compatibilización, que es necesaria para la preparación de mezclas de polímeros normalmente incompatibles.

CAPÍTULO 6. PARTE EXPERIMENTAL.

Las mezclas se realizaron en un extrusor de doble husillo en donde se controla la temperatura y las revoluciones por minuto (rpm). Para realizar las mediciones reológicas se utiliza una máquina de moldeo por inyección a la que se le diseñó y acopló un cabezal reológico (fig. 6.1).

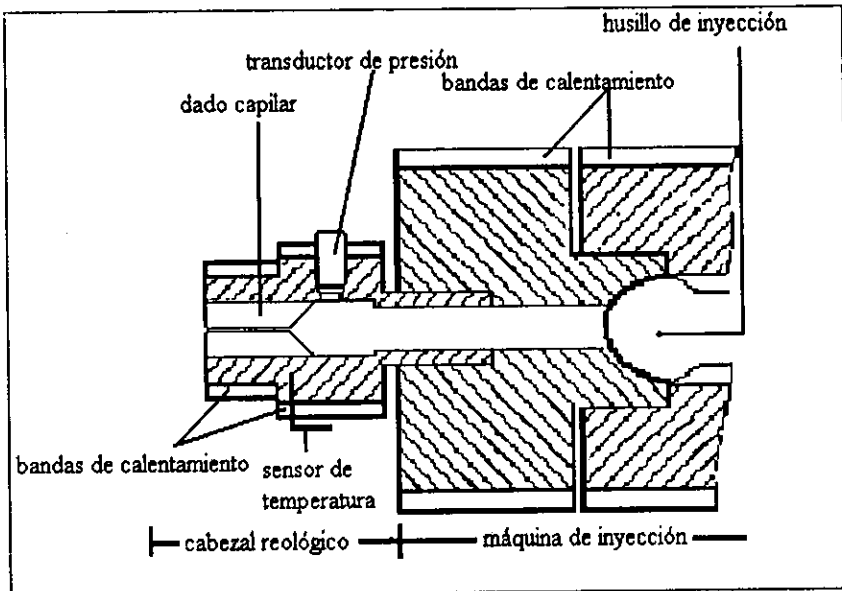


Fig. 6.1. Esquema del equipo usado para medir la viscosidad de la mezcla.

6.1. Material usado

- Resina de PET en forma de pellets, de la compañía Celanese Mexicana, con una densidad específica de 1.425 g/cm^3 , viscosidad intrínseca de 0.85 dl/g , punto de fusión de 240°C , cristalinidad de 37% determinada por DSC (calorimetría diferencial de barrido), peso molecular promedio en pesos $\bar{M}_w = 26000$.
- Hule SBR (Solprene 416) de la compañía Negromex, con un \bar{M}_w de 105400 determinado por GPC (cromatografía de permeación en gel) de

alta temperatura, densidad específica de 0.919 g/cm^3 y bloque estirénico del 30%.

- Anhídrido maleico (MAH) de la compañía Baker, el cual fue recristalizado dos veces en cloroformo, M (peso molecular) de 98.06, punto de fusión de 60°C y punto de ebullición de $197 - 199^\circ\text{C}$.
- Peróxido de benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con un M de 242.23 y punto de fusión de $104-106^\circ\text{C}$.
- Irganox 1010 con un M de 1178 y punto de fusión de $110-125^\circ\text{C}$ y el Irganox 1076 con un M de 531 y punto de fusión de $49-54^\circ\text{C}$, ambos antioxidantes de la compañía CIBA-GEIGY.

6.2. Equipo.

- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación $L/D = 20$, a la cual se le ajustó un cabezal reológico con el propósito de realizar mediciones reológicas.
- Equipo para extrusión TW-100 Haake Rheocord 90 con extrusor de doble husillo cónico contrarrotatorio modelo TW 100 con las siguientes dimensiones:

Husillo de longitud = 331 mm, diámetro inicial = 31.1 mm y diámetro final = 19.7 mm.

Barril con diámetro inicial = 31.7 mm, diámetro final = 20 mm y diámetro exterior = 34.9 mm.

- Deshumidificador Pagani.
- Molino de cuchillas.
- Balanza analítica.
- Cromatógrafo de líquidos ALC/GPC, modelo Waters 150-C, utilizado para la determinación de pesos moleculares.
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para temperaturas de fusión y determinación de cristalinidad, modelo Du Pont Thermal Analysis 210, Hi-Res TGA, con velocidad de calentamiento de 10°C/min .

6.3. Métodos.

6.3.1. Preparación de la mezcla.

6.3.1.1. Funcionalización de hule SBR.

El hule SBR se seca a una temperatura de 80 °C durante cuatro horas en un equipo deshumidificador adaptado a la tolva de la máquina inyectora. Una vez seco, al hule se le adiciona una cantidad de 2 phr* (partes por cien de resina) de anhídrido maleico con respecto al peso del hule, 3% de BPO (como iniciador de la reacción) con respecto al peso del MAH adicionado y 0.5% de antioxidante (Irganox 1076) con respecto al peso del hule; se procesa todo en el extrusor de doble husillo con un perfil de temperaturas de 150-160°C y una velocidad de husillo de 70 rpm obteniéndose SBR injertado con MAH (SBRg) (estas condiciones de procesamiento fueron determinadas en un estudio anterior⁴).

6.3.1.2. Mezcla de PET-SBR.

La resina PET se seca a 110 °C por 12 horas en el equipo deshumidificador. Una vez seca, la resina de PET se mezcla con el hule SBR a diferentes concentraciones de hule funcionalizado y sin funcionalizar usando distintas velocidades de husillo del equipo de extrusión a una temperatura constante de 260°C en todas las zonas.

6.3.2. Medición de las propiedades reológicas.

La mezcla obtenida por el procedimiento anterior se deshumidifica durante 12 horas a 110 °C, después se coloca en la tolva de alimentación de la máquina de inyección y se inicia el proceso de inyección. Se varían las velocidades de inyección obteniéndose datos de presiones.

Las muestras inyectadas se pesan y este peso se divide entre el tiempo de inyección con lo que se obtiene el flujo, el cual es proporcional a la rapidez de corte, como se observa en la ecuación (6.2). En cuanto a las presiones, estas son proporcionales al esfuerzo de corte ec. (6.1).

* La mezcla con la que se experimentó tiene una concentración de 2 phr de Anhídrido Maleico y 3% de Peróxido de Benzoilo a menos que se especifique otra cosa.

$$\tau = Pr/2L \quad (6.1)$$

$$\dot{\gamma} = 4Q/\pi r^3 \quad (6.2)$$

donde:

τ = esfuerzo de corte [Psi].

P = presión [Psi].

r = radio del capilar [m].

L = longitud del capilar [m].

$\dot{\gamma}$ = rapidez de corte [s^{-1}].

Q = flujo volumétrico (equivalente al flujo másico entre la densidad del fluido) [m^3/s].

Para cada mezcla se ensayan 6 velocidades. Se seleccionaron estas 6 velocidades realizando diferentes pruebas y tomando en consideración que las presiones no fueran excesivas (no mayores de 20 000 Pa) de modo de no sobrepasar la capacidad de la máquina inyectora. Los flujos volumétricos fueron desde 5 hasta 30 ccm/s (centímetros cúbicos por segundo) aumentando de 5 en 5, las cuales corresponden a velocidades en mm/s de 18, 24, 30, 36, 42, 48. La rapidez de corte para estas velocidades de inyección es aproximadamente de 11800, 15200, 18500, 21900, 25300 y 28600 s^{-1} respectivamente. Hay que mencionar que las velocidades que marca la inyectora no son las reales pues el tiempo de inyección no corresponde a la velocidad, por lo que se tiene que pesar la muestra inyectada y dividirla entre el tiempo de inyección para obtener el caudal real de la inyección.

En la figura 6.2 se observa la comparación entre los datos obtenidos por extrusión capilar⁶⁰ y los que se obtuvieron con la máquina de inyección. Se puede ver que los datos de inyección están de acuerdo con lo esperado por la tendencia de los datos de extrusión. Con esta gráfica se valida el método de mediciones reológicas usando la máquina de inyección.

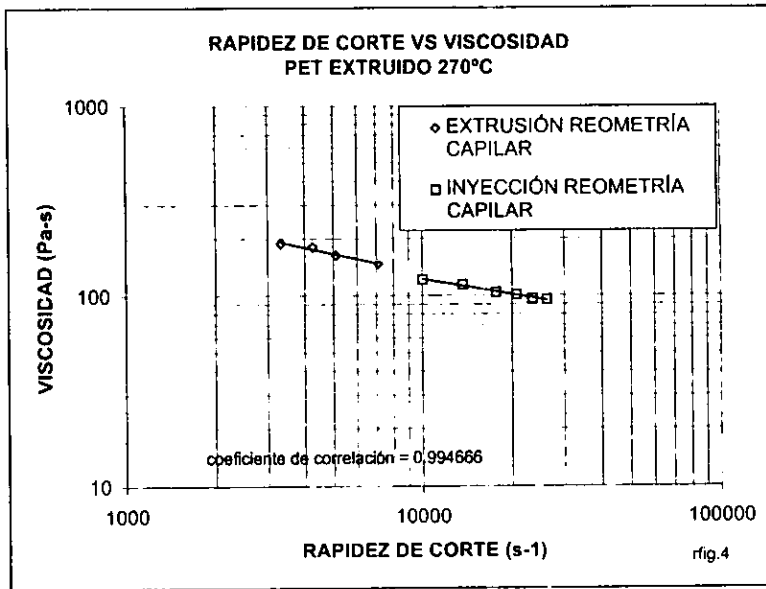


Fig.6.2. Comparación de los datos obtenidos por extrusión e inyección para el politereftalato de etileno a 270 °C.

6.4. Tratamiento de los datos experimentales.

Se preparó una hoja de cálculo a la cual se le alimentan los datos obtenidos experimentalmente, esto es, 6 presiones y 6 flujos para cada mezcla y se obtienen las viscosidades de la mezcla (ver apéndice d). No se toma en cuenta la corrección de Bagley debido a que el dado tiene una entrada de 90° y el L/D es mayor a 15 con lo cual la corrección es mínima y se puede omitir⁶¹.

Debido a que la presión que se midió corresponde a la presión en el pistón, se hacen corridas sin capilar a las mismas velocidades de inyección que con capilar y se restan las presiones resultantes para tomar en cuenta las pérdidas por fricción.

La mezcla presenta comportamiento no-newtoniano lo cual se puede observar en la fig.6.3, por lo que se utiliza la corrección de Rabinowitsch, esto es, se representa la rapidez de corte aparente contra el esfuerzo de corte en una gráfica logarítmica con lo que se observa una tendencia lineal (fig. 6.4), se linearizan los datos y se obtiene la pendiente de esta gráfica. Se recalcula la rapidez de corte con la corrección de Rabinowitsch, obteniéndose

la rapidez de corte real ec. (6.3) y la viscosidad se calcula con la ec. (6.4). Se obtiene una viscosidad para cada rapidez de corte (fig. 6.5).

$$\dot{\gamma}_{\text{REAL}} = \dot{\gamma}_{\text{APARENTE}} * ((3+S)/4) \quad (6.3)$$

$$\mu = \tau / \dot{\gamma}_{\text{REAL}} \quad (6.4)$$

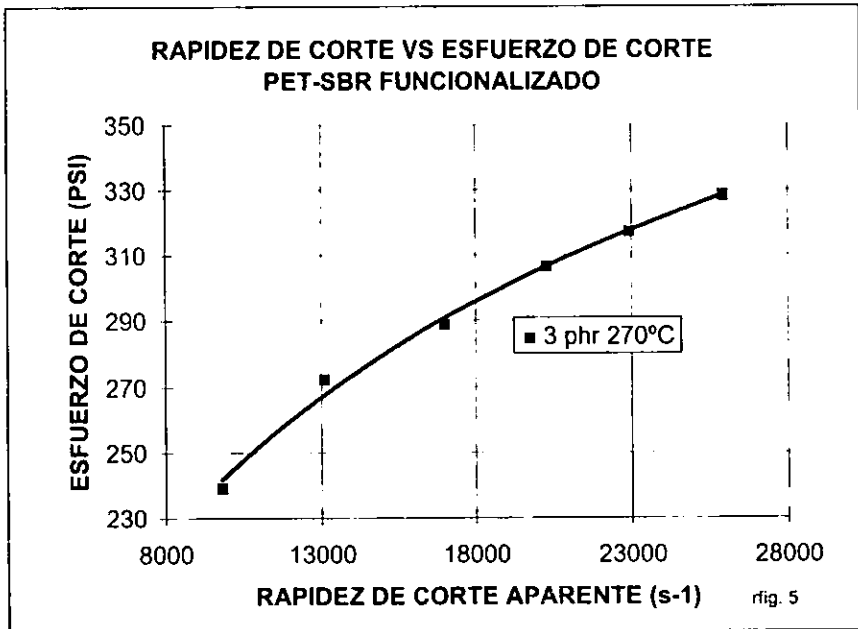


Fig. 6.3. Gráfica del comportamiento reológico de la mezcla para una concentración de 5 phr de hule funcionalizado. La gráfica presenta una tendencia típica de los materiales pseudoplásticos.

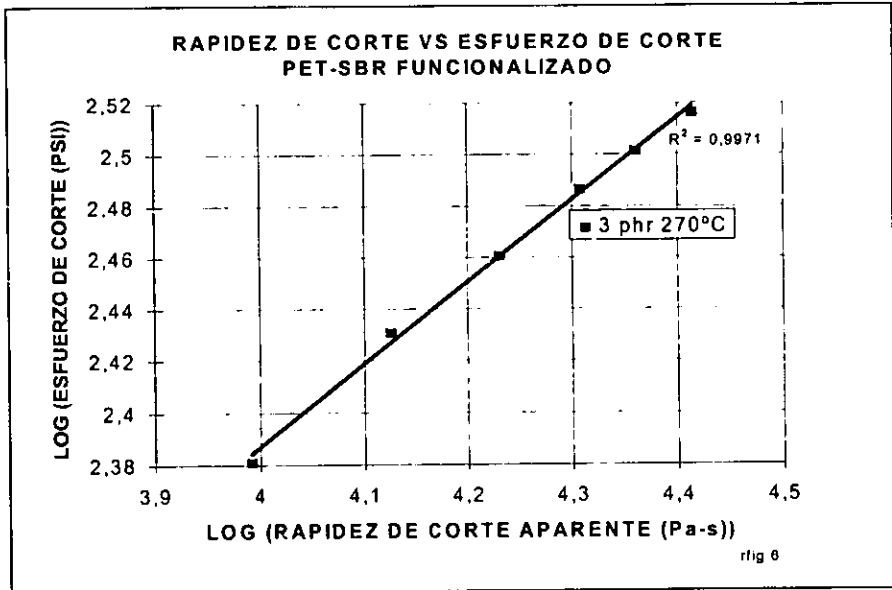


Fig.6.4. Curva de flujo log-log para la mezcla con una concentración de 6 phr de hule funcionalizado. Se puede observar una tendencia lineal en los datos, la corrección de Rabinowitsch se obtiene con la pendiente de esta tendencia lineal.

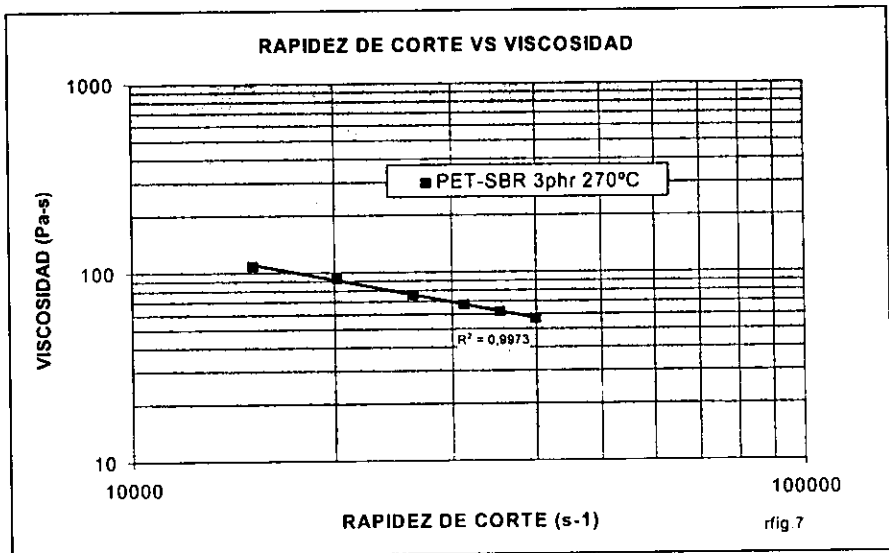


Fig.6.5. Gráfica de la variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte para la mezcla con una concentración de 3 phr (partes por cien de resina) de hule SBR funcionalizado.

Como se observa en la figura 6.5, la viscosidad disminuye con la rapidez de corte lo cual se presenta en todos los materiales pseudoplásticos. Para el procesamiento de polímeros es deseable tener la menor viscosidad para llenar el molde lo más rápido posible y con esto minimizar el tiempo de ciclo, pero para lograrlo se tiene que utilizar mayor presión de inyección lo que aumenta el consumo de potencia, es necesario por lo tanto hacer un balance de lo anterior para establecer las condiciones óptimas de procesamiento.

CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El polímero PET posee una de las más bajas capacidades de absorción de energía de impacto, junto con las poliamidas, polipropileno y PMMA (Polimetacrilato de metilo).

Para reforzar esta deficiente propiedad se ha adicionado un material elastomérico injertado químicamente con un anhídrido.

El mejoramiento en la resistencia al impacto del PET al ser mezclado con hule SBR injertado con MAH se presenta en la fig. 7.1. Como se nota, el comportamiento al impacto de las dos curvas es totalmente diferente y por lo tanto se espera que el comportamiento reológico de proceso presente la misma tendencia⁶².

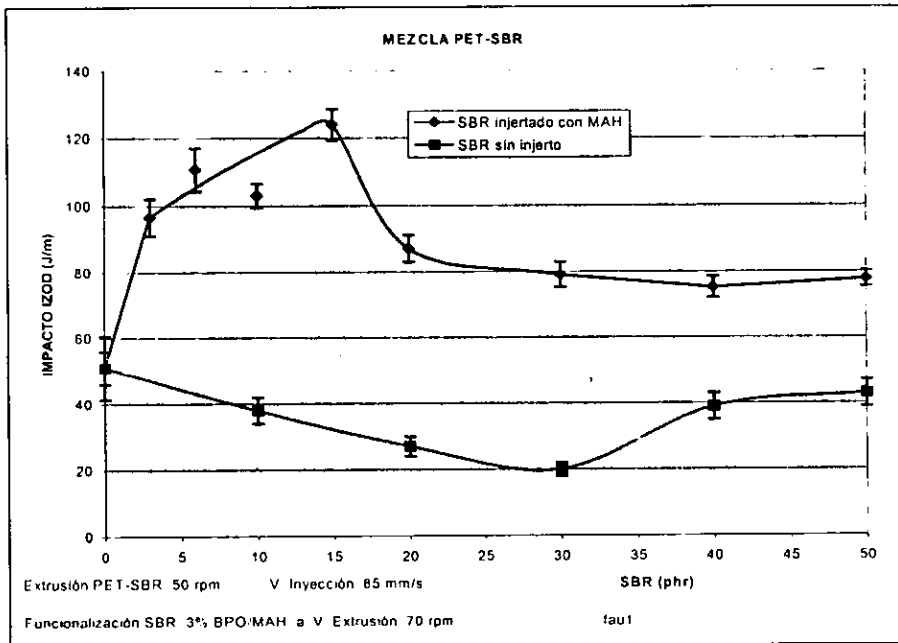


Fig. 7.1. Comportamiento de la propiedad de impacto de la mezcla PET-SBR (funcionalizado y sin funcionalizar) a diferentes concentraciones de hule SBR⁶².

La viscosidad en función de la rapidez de corte para el sistema PET-SBRg se presenta en la figura 7.2, en donde se observa que la viscosidad de la mezcla es menor que la del PET solo, se observa un cambio drástico de pendiente para la mezcla con respecto al PET puro.

Todas las curvas quedan juntas en una misma región esto se puede explicar con respecto al tamaño de partícula del hule SBR, el cual no cambia substancialmente con respecto a su concentración (phr) en la mezcla (fig. 7.3)⁴.

El PET extruido y después inyectado a través del cabezal reológico presenta una disminución en la viscosidad con respecto a la del PET sin extruir y se atribuye a la degradación que sufre durante el proceso de extrusión que se llevó a cabo para simular el proceso que sufre el PET durante el mezclado.

La menor viscosidad de las mezclas con respecto a la resina pura se atribuye a la compatibilidad que se presenta con el injerto de MAH dando como resultado un efecto lubricante para alta rapidez de corte. Las mezclas presentan también un cambio notable en la pendiente de la curva de viscosidad, es decir, que se vuelven más no-newtonianas con respecto al PET puro, esto también se puede observar en la fig. 7.13 donde se ve que el índice de flujo de la mezcla disminuye con respecto al PET puro.

También se puede observar que la disminución de la viscosidad no es lineal con respecto al porcentaje de hule, la menor viscosidad la presenta la concentración de 20 phr y la mayor viscosidad dentro de las mezclas es para 6 phr (a alta rapidez de corte). En la fig. 7.9 se extrapolaron los datos a mayor rapidez de corte y se observa que la mayor viscosidad es en general la de 6 phr seguida de 15 phr, la cual ha probado ser la concentración óptima para resistencia al impacto⁴ y la menor viscosidad se presenta a la concentración de 20 phr.

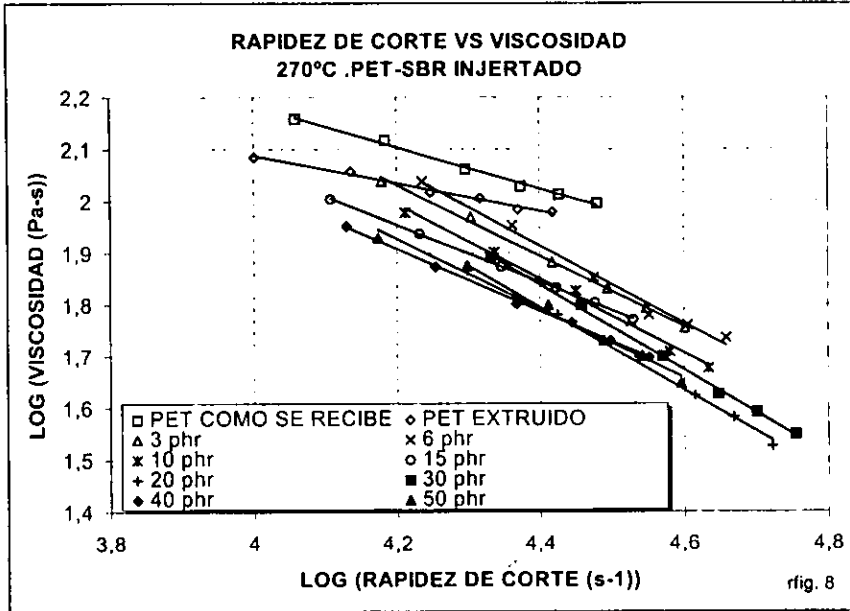


Fig. 7.2 Rapidez de corte vs viscosidad (log-log) para la mezcla con hule funcionalizado.

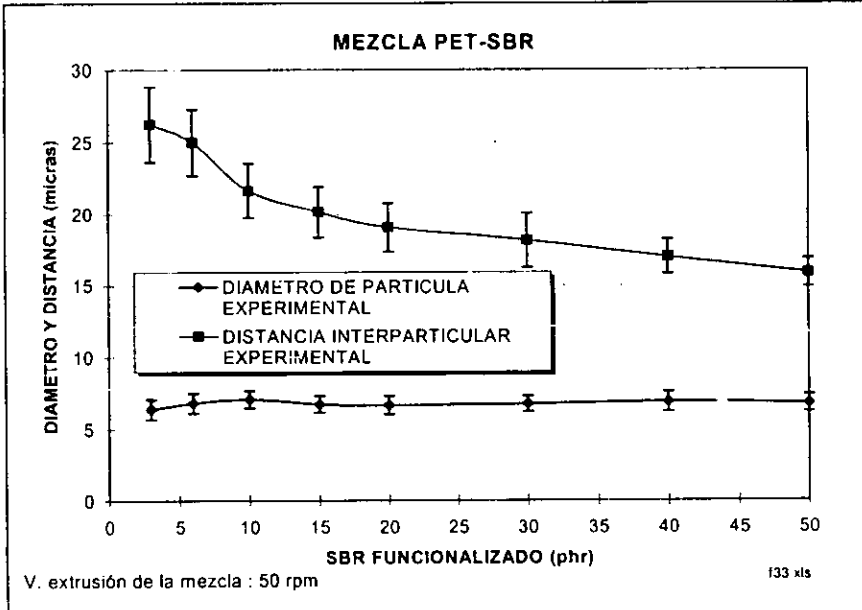


Fig. 7.3. Variación del diámetro de partícula y distancia interparticular del SBRg con respecto a su concentración (phr) en la mezcla⁴.

Resultados similares se observan en la gráfica viscosidad vs rapidez de corte (fig. 7.4) para diferentes r.p.m. del extrusor, la variación de velocidades de mezclado influye en la dispersión y tamaño de partícula del hule (fig. 7.5). Todas las mezclas de esa gráfica se hicieron con una concentración de hule SBR de 15 phr (concentración óptima para el aumento de la propiedad de impacto⁴), con resultados similares de viscosidades por debajo de las del PET y con variaciones que tienen que ver con el tamaño de partícula y distancia interparticular.

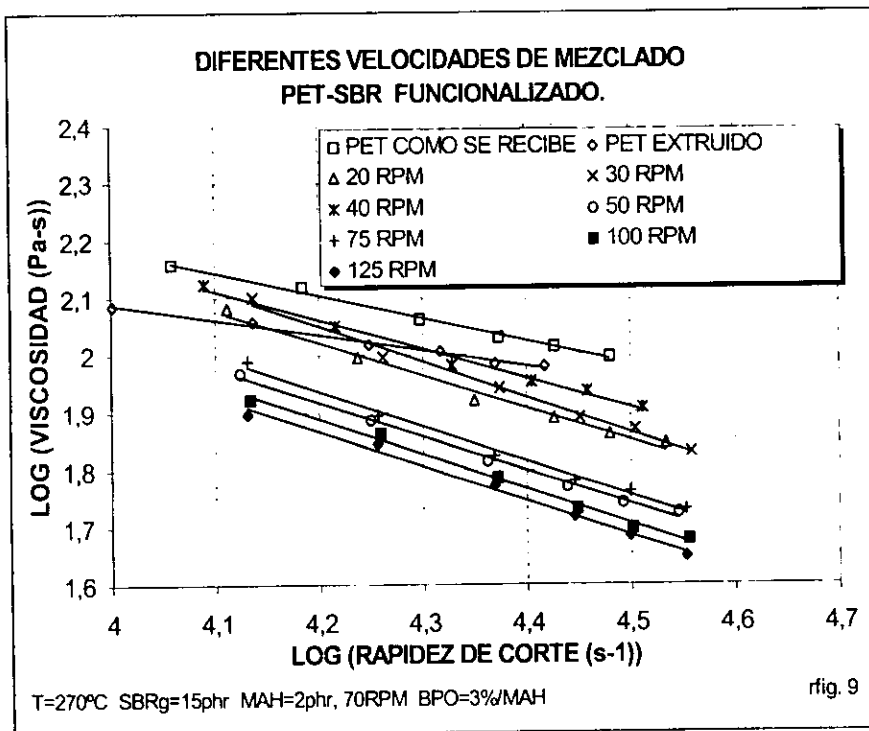


Fig. 7.4. Gráfica de viscosidad vs rapidez de corte (log-log) variando la velocidad de extrusión durante el mezclado para una sola concentración de hule funcionalizado(15 phr).

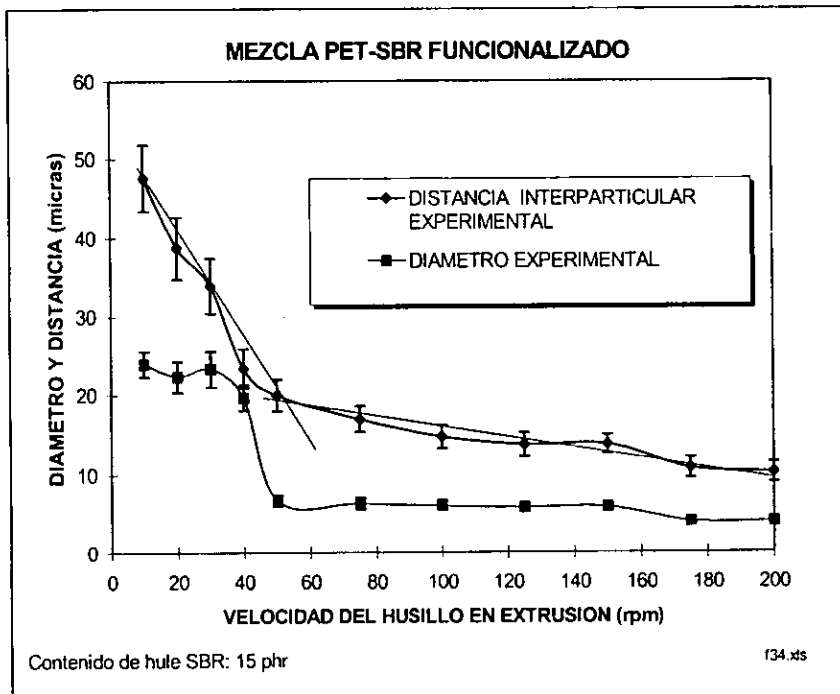


Fig. 7.5. Variación de la distancia interparticular y el diámetro de partícula del hule SBRg en la mezcla con respecto a la velocidad del husillo de extrusión durante el mezclado en el extrusor⁴.

Otra característica notable de las curvas en la fig. 7.4 es que se presentan en dos grupos, en el primero se encuentran las curvas pertenecientes a las velocidades de 20, 30 y 40 rpm, con altas viscosidades; y en el segundo grupo se encuentran las velocidades de 50, 75 100 y 125 r.p.m., con viscosidades más bajas. Esto coincide con la variación del tamaño de partícula del hule SBR que muestra un cambio notable a 50 r.p.m. (fig. 7.5)⁴, además de que los tamaños de partícula también se presentan en dos grupos que coinciden con los grupos de las curvas de viscosidad, lo cual muestra la influencia del tamaño de partícula del hule SBR sobre la viscosidad de la mezcla.

La gráfica que muestra la variación del índice de flujo con respecto a la velocidad de mezclado es la fig. 7.15 en donde se observa un máximo en 40 rpm y un mínimo en 30 rpm.

La extrapolación de los datos a mayores rapidez de corte se presenta en la fig. 7.6 en donde se siguen notando dos grupos por el cambio drástico de 40 a 50 rpm.

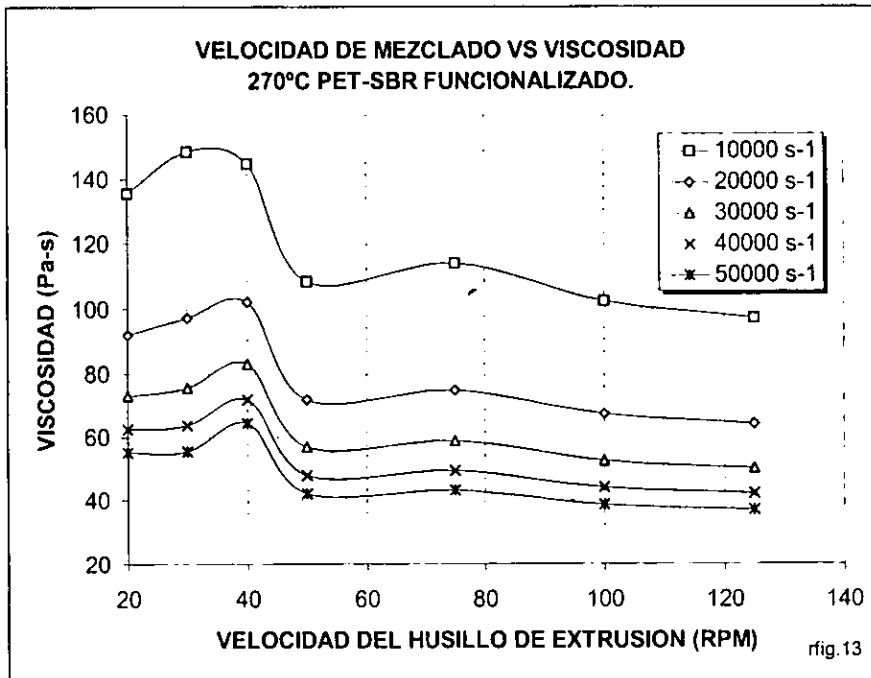


Fig. 7.6. Variación de la viscosidad con respecto a la velocidad del extrusor durante el mezclado para una concentración de hule de 15 phr.

En cuanto al hule sin funcionalizar, las viscosidades de la mezcla no disminuyen como las del hule funcionalizado y son mayores que las del PET extruido (fig. 7.7). lo que significa que no se presenta ninguna compatibilidad y el hule solo sirve como elemento de carga o relleno. El injerto de MAH altera considerablemente la procesabilidad de la mezcla. El cambio de viscosidad tiene que atribuírsele a la modificación del hule por el anhídrido maleico, ya que, este es el único cambio que tiene la mezcla de hule funcionalizado.

En las curvas de las mezclas con hule SBR sin funcionalizar se presenta un solo grupo de curvas, esto se asocia también con el tamaño de partícula que, como se puede observar en la fig. 7.8⁶² se puede considerar como constante con respecto a la concentración (phr) del hule SBR en la mezcla.

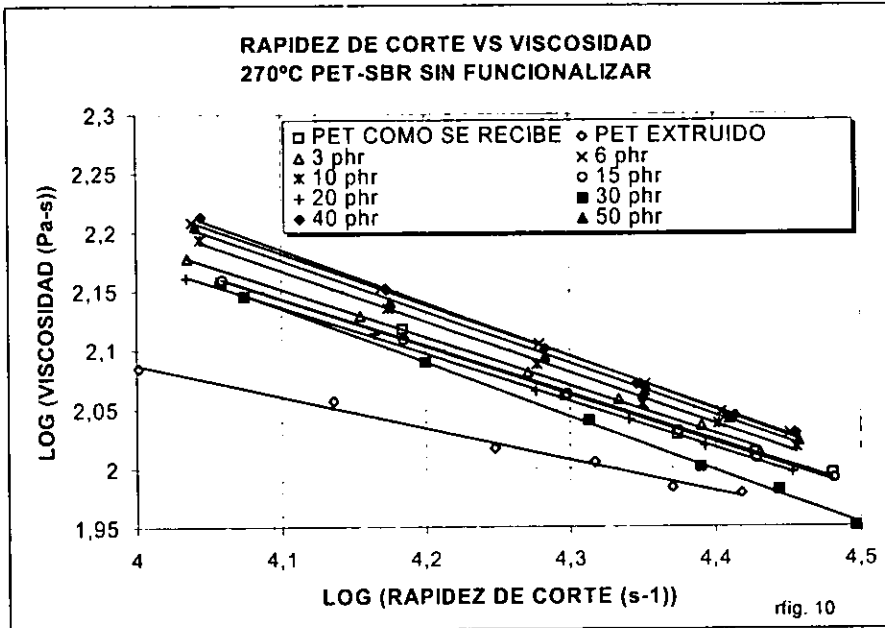


Fig. 7.7. Gráfica de viscosidad vs rapidez de corte para diferentes concentraciones de hule sin funcionalizar.

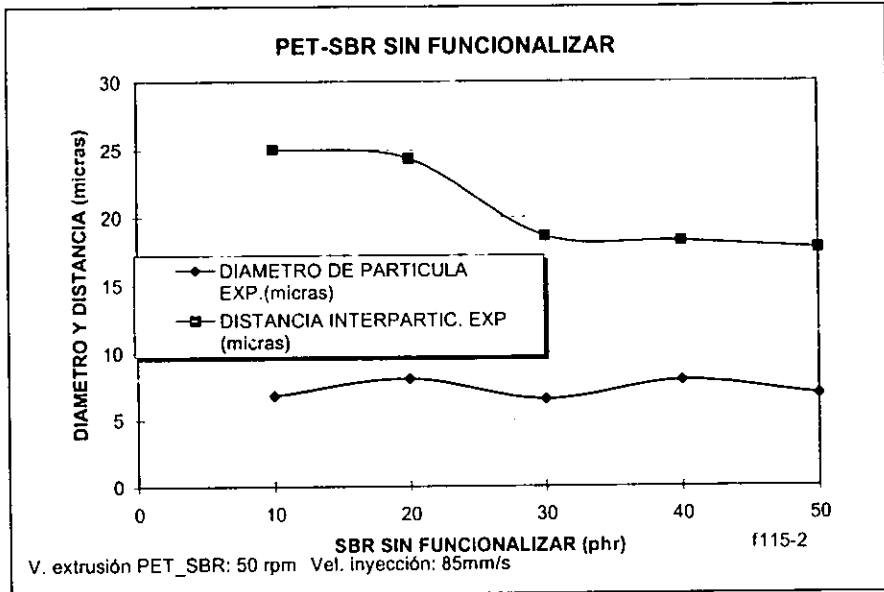


Fig. 7.8. Diámetro de partícula y distancia interparticular del hule SBR sin funcionalizar en la mezcla con respecto a su concentración (phr)⁶².

Para poder apreciar mejor el cambio de la viscosidad con respecto a la concentración de hule, se presentan también gráficos a diferente rapidez de corte (en el intervalo de $1 \cdot 10^4$ a $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), en donde se observan variaciones con una tendencia de disminución de la viscosidad con el aumento de la concentración de hule SBR funcionalizado y mayor rapidez de corte y, una tendencia al aumento en la viscosidad con el aumento de la concentración de SBR sin funcionalizar (fig.7.9 y 7.10 respectivamente). En la literatura se presentan gráficas de este tipo para otra mezcla de polímeros⁶³.

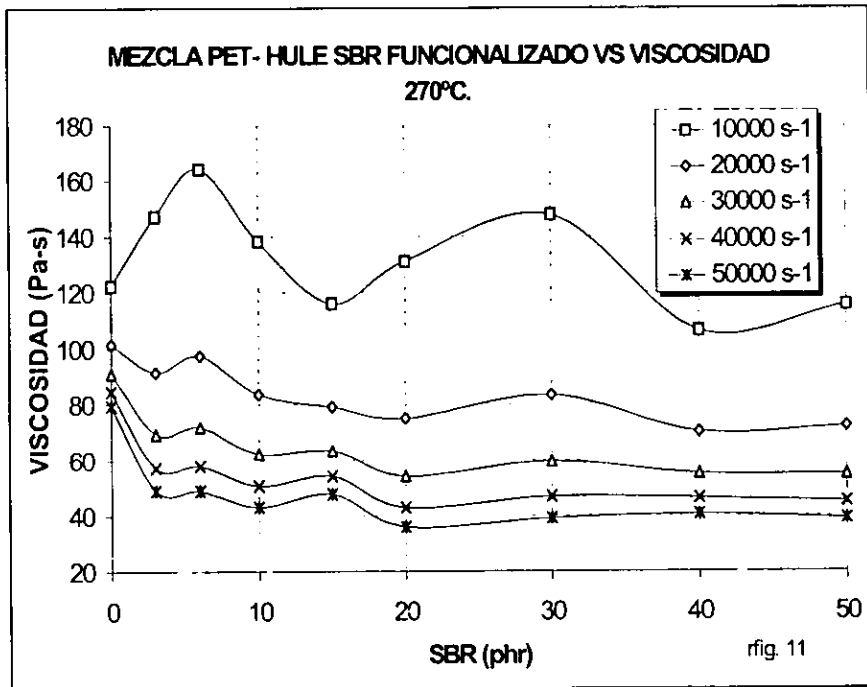


Fig. 7.9. Variación de la viscosidad con el porcentaje de hule SBR funcionalizado.

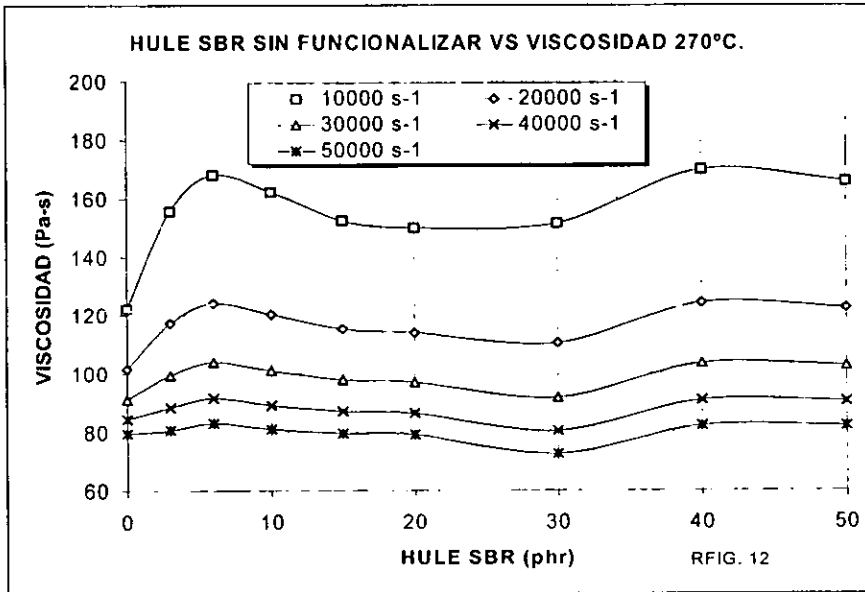


Fig. 7.10. Gráfica de la variación de la viscosidad con el porcentaje de hule SBR sin funcionalizar para diferente rapidez de corte.

Se realizaron mezclas con diferentes concentraciones de anhídrido maleico (MAH) con respecto del hule SBR para poder observar la variación que produce este componente en la viscosidad. El efecto de la concentración de anhídrido maleico se presenta en la fig. 7.11 en donde se observan dos grupos de curvas, las del primer grupo son las de concentraciones de 0.5, 1.0 y 1.5 phr de MAH (10 phr de SBRg en la mezcla). Este grupo presenta las mayores viscosidades y en general estas disminuyen con respecto a la concentración de anhídrido, excepto para la concentración de 0.5 phr MAH que queda por debajo de la de 1.0 phr y se cruza con la de 1.5 phr MAH. El segundo grupo es el de las curvas de las concentraciones de 2.0, 2.5, 3.0, y 3.5 phr MAH en donde es clara la disminución de la viscosidad de la mezcla con respecto al porcentaje de MAH y es en este segundo grupo en donde las viscosidades caen por debajo de las del PET, lo cual es una clara muestra de la contribución del injerto de MAH sobre el hule SBR en la disminución de la viscosidad de la mezcla.

La variación del peso molecular para el hule SBR con respecto a la cantidad de MAH agregada durante su funcionalización se presenta en la tabla 7.1⁶², en donde se aprecia que el peso molecular no presenta una relación visible en la disminución de la viscosidad de la mezcla.

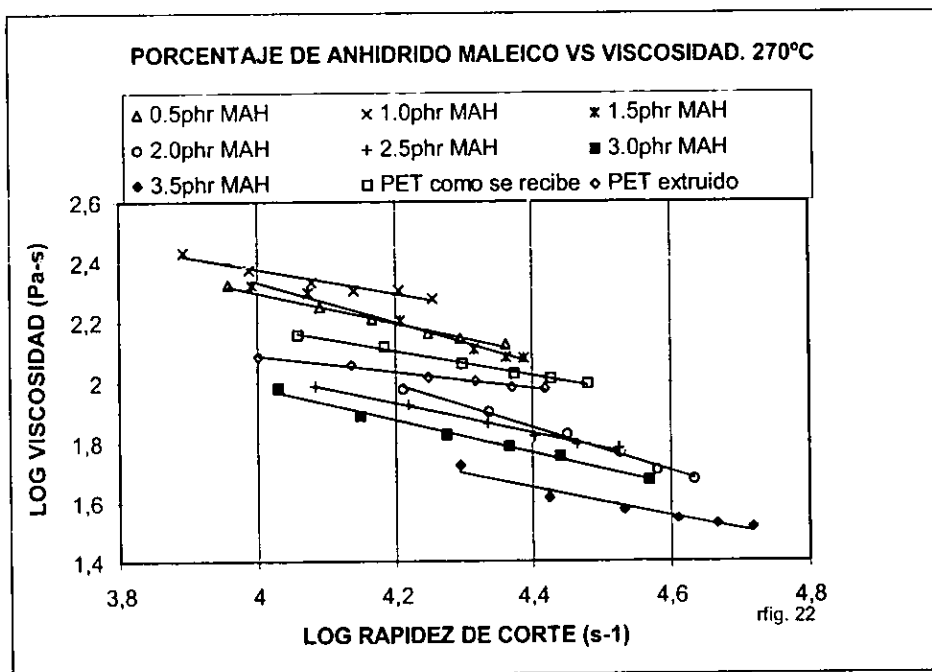


Fig. 7.11. Variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte para mezclas con diferente concentración (phr) de Anhídrido Maleico con respecto a la cantidad de hule SBR.

Tabla 7.1⁶². Variación del peso molecular del hule SBRg con respecto a la cantidad agregada de MAH durante su funcionalización.

MAH (phr)	\bar{M}_w SBRg
0.0	105400
0.5	133900
1.0	107100
1.5	127900
2.0	109300
2.5	186100
3.0	180100
3.5	155100

La extrapolación de los datos a diferente rapidez de corte se presenta en la fig. 7.12 en donde se ve una tendencia a la disminución de la viscosidad con respecto al porcentaje de anhídrido maleico.

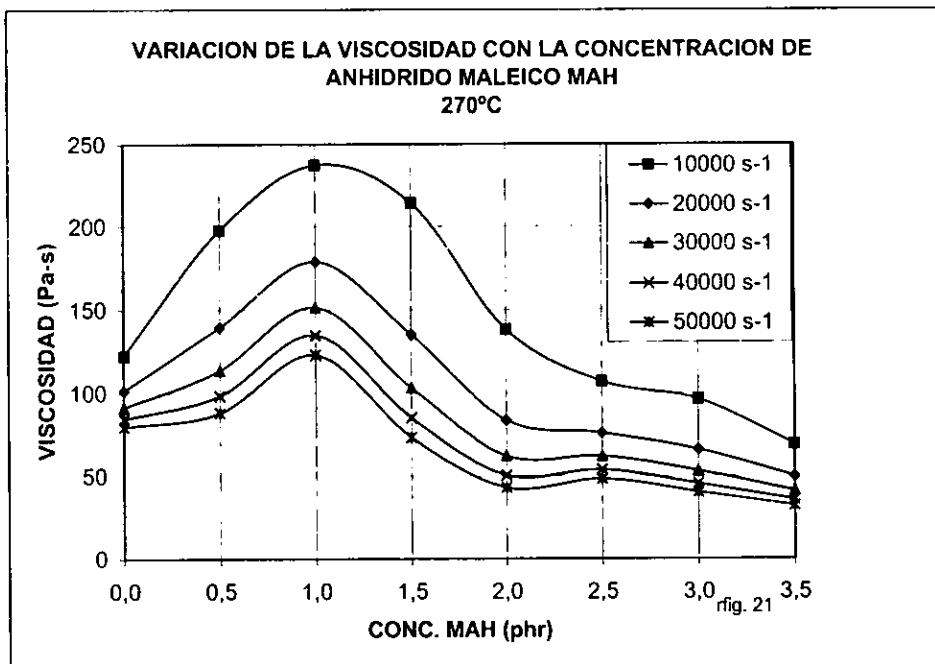


Fig. 7.12 Variación de la viscosidad con respecto al porcentaje de Anhídrido Maleico en el hule SBR.

El índice de flujo es una medida del comportamiento reológico del flujo del material, esto es, cuando el índice es igual a 1 se tiene un flujo newtoniano y cuanto más se aleja de la unidad es menos newtoniano. La figura 7.13 muestra la variación del índice de flujo para las mezclas con SBR funcionalizado y sin funcionalizar. La fig. 7.14 muestra la variación del índice de flujo por la variación de velocidad del husillo del extrusor durante el mezclado en rpm y la fig. 7.15 muestra la variación del índice de flujo para los diferentes porcentajes de MAH con respecto al hule cuando este se encuentra en una concentración de 10 phr con respecto al PET*.

En la fig. 7.13 se observa que para el hule sin funcionalizar el índice de flujo prácticamente permanece igual, pero para el hule funcionalizado hay una disminución, lo que significa que las mezclas tienen un comportamiento

* Para el estudio de la variación del MAH se usó la mezcla de 10 phr debido a que era el material que se tenía a la mano.

menos newtoniano. Para el procesamiento de la mezcla lo ideal sería que tuviera un comportamiento como el del hule sin funcionalizar en donde no cambia demasiado el índice de flujo con la concentración de hule, lo cual permitiría cambiar la concentración de la mezcla sin que la curva de viscosidad cambiara mucho y no se tendrían que variar las condiciones de proceso, sin embargo, la mezcla con hule funcionalizado sí presenta una marcada variación del índice de flujo lo cual obligaría al ingeniero de proceso a ajustar las condiciones de proceso para cada concentración.

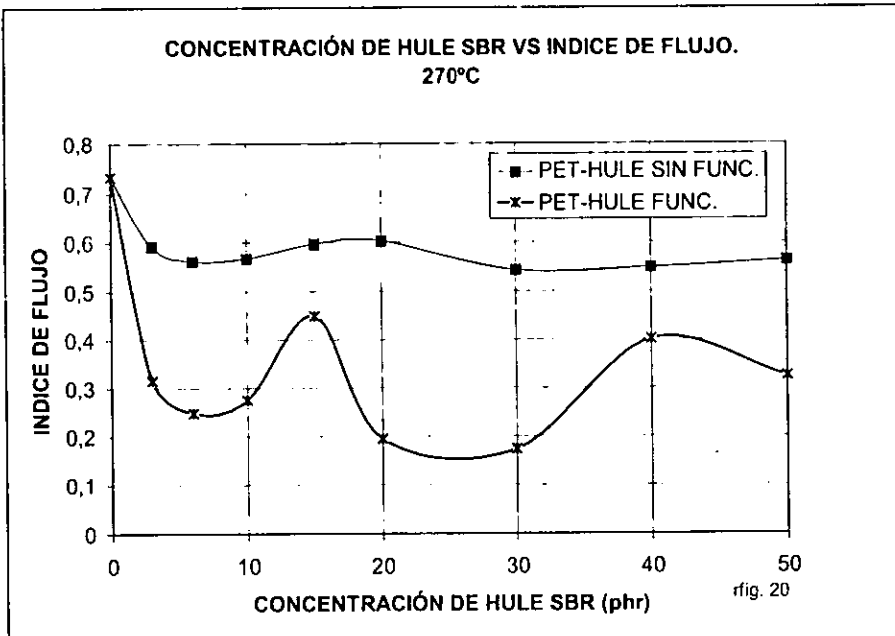


Fig. 7.13. Comparación de la variación del índice de flujo con respecto a la concentración de hule SBR funcionalizado y sin funcionalizar.

En cuanto al índice de flujo a diferentes tamaños de partícula (velocidades de mezclado), los resultados se presentan en la fig. 7.14. A 40 rpm. se presenta el mayor valor del índice, este punto coincide con los valores más cercanos entre sí de diámetro y distancia interparticular (ver fig. 7.5). Para estas condiciones de mezclado, la mezcla tiene un comportamiento más newtoniano que otras mezclas.

En la fig. 7.15, el índice varía aleatoriamente pero siempre menos newtoniano que el PET sin MAH, lo cual nos indica que el anhídrido ciertamente cambia las propiedades de flujo.

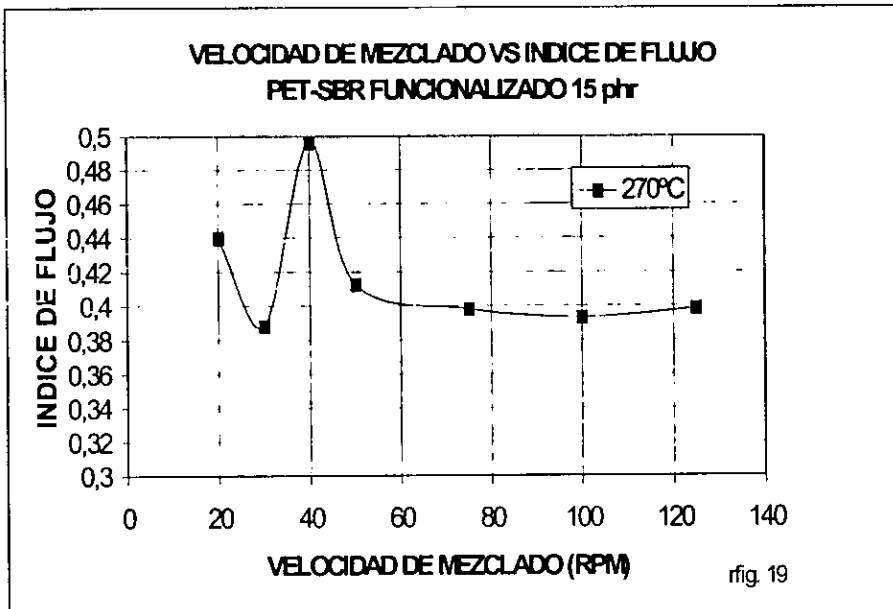


Fig. 7.14 Variación del índice de flujo con respecto a la velocidad de mezclado en el extrusor.

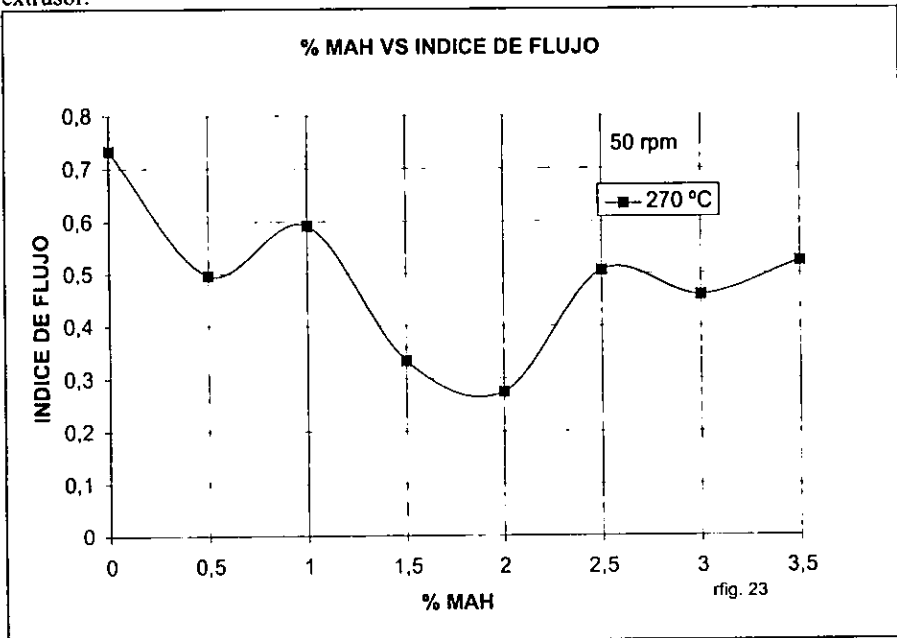


Fig. 7.15. Variación del índice de flujo con respecto al porcentaje de MAH utilizado para funcionalizar el hule SBR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto a la variación de la viscosidad con la temperatura se presenta la fig. 7.16 en donde se muestra solo dos casos: el del PET extruido y el de la mezcla con un porcentaje de hule funcionalizado de 15 phr ; ambos a dos diferentes temperaturas : 270 y 300° C. La viscosidad disminuye en ambos casos como era de esperarse pues a mayor temperatura hay mayor movilidad de las moléculas, además de que a mayor temperatura la degradación de los materiales también tiende a aumentar.

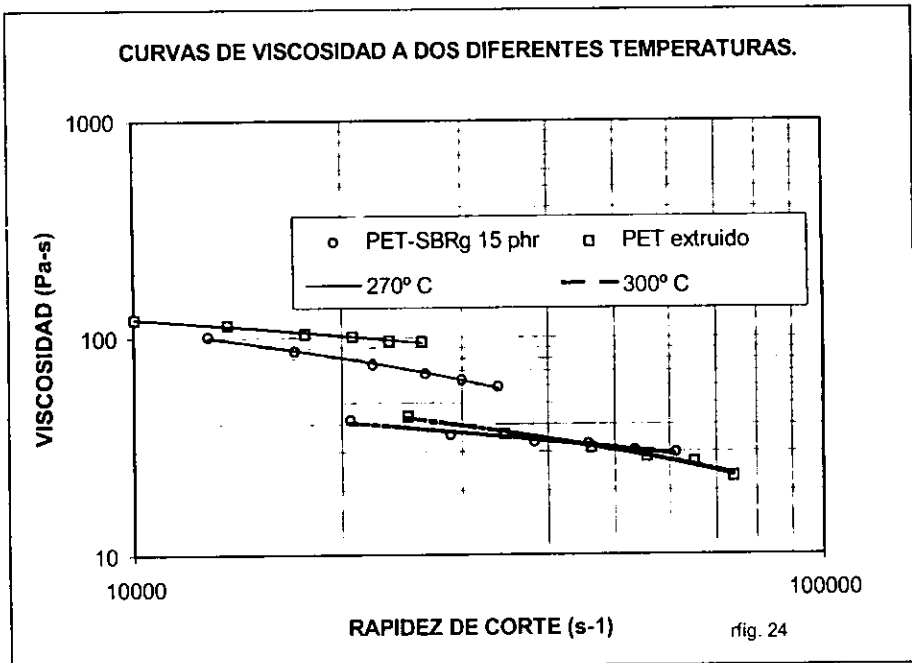


Fig. 7.16. Variación de la viscosidad con respecto a la temperatura para el PET solo y para la mezcla con 15 phr de SBRg a dos diferentes temperaturas.

CONCLUSIONES.

La medición de las propiedades reológicas con una máquina de inyección presentó ventajas comparada con otros métodos como el del extrusor con un cabezal reológico o el de reometría capilar por émbolo, ya que el tiempo de las corridas es menor, generalmente en el rango de minutos, mientras que con los otros métodos están en el rango de horas; además de que se han logrado obtener datos de viscosidad en el intervalo de 10^4 - 10^5 segundos recíprocos los cuales están dentro de los empleados en el procesamiento industrial de plásticos, la desventaja está en la cantidad de material usado (de 1 a 2 kg. de material por corrida).

Se observó una disminución de las viscosidades de las mezclas de PET-SBR injertado con una cantidad fija de MAH (con respecto a las del PET solo), lo que indica que el hule injertado presenta una compatibilidad con el PET y causa un efecto lubricante; las mezclas con hule sin funcionalizar no presentan esta disminución de viscosidades por lo que el efecto se le atribuye al MAH. Las viscosidades de las mezclas con SBR sin funcionalizar son mayores que las del PET testigo, por lo que el hule utilizado solo sirve como carga y no presenta alguna compatibilidad.

Con bajas concentraciones de MAH (hasta 1.5 phr) la viscosidad de la mezcla está por arriba de la del PET solo, por lo tanto existe una cantidad mínima de MAH para que la viscosidad disminuya.

El tamaño de partícula es también un factor importante en la viscosidad de la mezcla, ya que se observó que para la mezcla con SBRg al disminuir el tamaño de partícula disminuye también la viscosidad.

Todas las mezclas presentaron una disminución en el índice de flujo, lo que significa que todas presentan un comportamiento más alejado del comportamiento newtoniano. Los índices están por debajo del de PET puro.

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad es el que se observa en la mayoría de los termoplásticos y líquidos newtonianos de reducir la viscosidad a medida que aumenta la temperatura.

APÉNDICE A.

Glosario.

- Adhesión interfacial: Es el estado en el cual dos superficies están unidas por fuerzas interfaciales que pueden ser químicas (enlaces covalentes o secundarios) o físicas (anclaje)⁶⁴.
- Agregado: Material duro, grueso (grava, arena), generalmente de origen mineral empleado con un elemento de cohesión epóxico (u otra resina) en plásticos⁶⁵.
- Compatibilidad: Es la habilidad de dos o más sustancias combinadas entre ellas para formar una composición homogénea con propiedades útiles, con una reactividad negligible entre los materiales en contacto⁶⁴.
- Compatibilización: 1) Es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla polimérica inmisible, lo cual resulta en la creación de una aleación polimérica. 2) Proceso de modificación de una mezcla para obtener una dispersión estable y reproducible que conduce a las propiedades y morfología deseadas²¹.
- Composito: Se le llama así a los refuerzos (fibras, filamentos, hojuelas, partículas) combinados permanentemente con un material (llamado matriz, que actúa como un elemento cohesivo) a escala macroscópica⁶⁶.
- Creep: 1) Es el cambio de dimensiones de un plástico bajo una carga y temperaturas específicas durante un periodo de tiempo, sin incluir la deformación elástica instantánea inicial (el creep a temperatura ambiente se llama flujo frío). 2) La parte dependiente del tiempo en la deformación resultante de un esfuerzo aplicado⁶⁵.
- Cristal líquido polimérico (LCP por sus siglas en inglés): Es un polímero termoplástico que contiene anillos de benceno en su cadena principal, es procesable en estado fundido y desarrolla una alta orientación durante el moldeo con un mejoramiento resultante en la fuerza de tensión. El primer polímero comercial de este tipo fue una poliamida aromática⁶⁵.
- Difusividad térmica: Se refiere a la conducción térmica, esto es, transferencia de calor por medio de la conducción.
- Disipación viscosa: Cuando se aplica un esfuerzo a los polímeros, el desenmarañamiento molecular es la principal causa de la gran resistencia a la deformación, esto es, la viscosidad. Esto conduce a un sustancial trabajo

de deformación no reversible y calentamiento, lo que se conoce como disipación viscosa⁶⁷.

- Esferulita: Es un agregado de forma redonda de cristales radiantes laminares. Las esferulitas contienen material amorfo entre los cristales y generalmente se juntan unas con otras formando poliedros. Las esferulitas están presentes en la mayoría de los plásticos cristalinos y pueden variar de diámetro desde unas cuantas décimas de micrón hasta varios milímetros⁶⁵.
- Esfuerzo de cedencia: Es el esfuerzo de corte después del cual un material comienza a fluir, típico del comportamiento de los llamados plásticos de Bingham (ver fig. 4.7).
- Fase: Un volumen de material que no tiene discontinuidad en composición o estructura cristalina⁶⁴.
- Interfase: El punto o superficie de unión entre dos medios diferentes⁶⁴.
- Mezcla polimérica líquida: Mezcla de dos o mas polímeros en estado fundido.
- Mezcla polimérica compatible: Es un término de uso común que designa a una mezcla polimérica comercialmente atractiva, normalmente homogénea a simple vista, frecuentemente con propiedades físicas mejoradas sobre los constituyentes puros²¹.
- Mezcla polimérica homóloga: Se refiere a la mezcla de dos o más muestras de un mismo polímero que difieren en el peso y/o la distribución de pesos moleculares²¹.
- Mezcla polimérica miscible: Es una mezcla polimerica homogénea hasta nivel molecular, asociada con el valor negativo de la energía libre de mezcla²¹.

$$\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0 \quad (A.1)$$

- Partícula anisométrica: Cualquier partícula no simétrica (no esférica).
- Particulado: Es un composito que consta de partículas o polvos de uno o más materiales suspendidos en una matriz de otro material⁶⁶.
- Plastificar (Plastify): Reblandecer una resina termoplástica o compuesto por medio del calor solamente⁶⁸.
- Plastificar (Plasticize): Reblandecer un material, hacerlo mas flexible ó mas maleable por la adición de un plastificador⁶⁸.
- Plastificar (Plasticate): Reblandecer ó hacer mas flexible a un material termoplástico por medio del calor y el trabajo mecánico⁶⁸.
- Polimerización en estado fundido (melt polymerization): también llamada polimerización en masa, este tipo de polimerización no emplea solventes o

líquidos de suspensión que no sean el monómero mismo. El polímero puede disolverse en el monómero o estar en estado fundido. En la producción de PET, la remoción del etilen glicol, co-producto de la condensación, es importante debido a que la rapidez de remoción controla la extensión y rapidez de polimerización. El último paso de la polimerización se realiza a vacío debido a la dificultad de remover el etilen glicol del fundido viscoso polimérico⁶⁹.

- Polimerización en estado sólido: Los grupos bi-funcionales que están presentes en las cadenas de polímeros de condensación son capaces de combinarse para formar moléculas más grandes de polímero. Esta capacidad se usa en la llamada polimerización en estado sólido, en donde se emplea un prepolímero de bajo peso molecular preparado por otros medios y que debe tener suficiente cristalinidad para que las partículas no se adhieran entre si hasta que la temperatura este cerca del punto de fusión. Este tipo de polimerización elimina el manejo del fundido viscoso polimérico, se aplica en un gran número de oleofinas y monómeros cíclicos cuyos polímeros tengan alta cristalinidad, ejemplo: estireno, ácido metacrílico y acrilamida⁶⁹.
- Reopexia: Es un aumento en la viscosidad aparente al aplicar un esfuerzo de corte seguido de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo. El efecto es dependiente del tiempo. También se conoce como tixotropía negativa⁷⁰.
- Resistencia al impacto: 1) Es la habilidad de un material para resistir una carga de un golpe. 2) El trabajo realizado al fracturar un espécimen de prueba con una forma específica bajo una carga de un golpe⁶⁵.
- Tenacidad: 1) Es una medida de la habilidad de un material para absorber energía. 2) El trabajo real por unidad de volumen o unidad de masa de material que se requiere para romperlo. La tenacidad es proporcional al área bajo la curva de carga-elongación desde el origen hasta el punto de ruptura⁶⁵.
- Tensión interfacial: Es la fuerza atractiva molecular entre moléculas diferentes en la interfase⁶⁴. Se puede expresar en dinas/cm.
- Tixotropía: Es una disminución en la viscosidad aparente bajo esfuerzo de corte, seguida de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo. El efecto es dependiente del tiempo⁷⁰.
- Transiente: Un pulso, oscilación u otro fenómeno temporal que ocurre en un sistema antes de que éste alcance una condición de estado estacionario⁷¹.
- Viscosidad: Cualitativamente, la propiedad de un material a resistir la deformación, resistencia que, aumenta proporcionalmente con la rapidez de

deformación. Cuantitativamente es una medida de esta propiedad definida como el cociente del esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte en flujo estacionario. A menudo usada como sinónimo de coeficiente de viscosidad o viscosidad aparente⁷⁰.

- Viscosidad aparente: Es el cociente del esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte cuando este cociente es dependiente de la rapidez de corte⁷⁰.
- Viscosidad cinemática (viscosidad/densidad): El cociente de la viscosidad dinámica dividido entre la densidad del material, ambos medidos a la misma temperatura⁷⁰.
- Viscosidad, coeficiente de: Es el valor constante del cociente del esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte para flujo estacionario, característico del comportamiento del modelo del fluido newtoniano (comúnmente referido como viscosidad o viscosidad dinámica)⁷⁰.
- Viscosidad compleja: La representación matemática de una viscosidad como la suma de una parte real y una imaginaria. La parte real llamada generalmente viscosidad dinámica y la imaginaria relacionada a la parte real del modulo complejo⁷⁰.
- Viscosidad de corte cero (viscosidad inicial): Se le llama viscosidad inicial al limite de la viscosidad cuando ambos, el esfuerzo de corte y la rapidez de corte tienden a cero $\eta_c = \lim_{\substack{\gamma \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \eta$ ³².

$$\eta_c = \lim_{\substack{\gamma \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \eta$$

- Viscosidad de elongación (viscosidad de Trouton): Cociente del esfuerzo tensionante dividido entre la rapidez de extensión⁷⁰.
- Viscosidad inherente (número logarítmico de viscosidad): El cociente del logaritmo natural de la viscosidad relativa dividido entre la concentración de soluto en la fase dispersa.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \tag{A.2}$$

donde c está en unidades de g/100 cm³ de solución. Se supone una concentración de 0.5 g/100 cm³ cuando la concentración no se especifica en valores de η_{inh} ⁷⁰.

- Viscosidad, índice de: Un valor en una escala arbitraria usado para mostrar la magnitud de cambios de viscosidad en aceites lubricantes con cambios

en la temperatura. Un alto valor indica una curva plana de viscosidad-temperatura y un bajo valor indica una curva decayendo⁷⁰.

- Viscosidad intrínseca (número límite viscoso): El valor límite de la viscosidad reducida cuando la concentración se aproxima a cero⁷⁰.
- Viscosidad newtoniana mayor: Es el límite de la viscosidad cuando la rapidez de corte tiende a cero $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta$ ³².
- Viscosidad newtoniana menor: Es el límite de la viscosidad cuando la rapidez de corte tiende a infinito $\eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta$ ³².
- Viscosidad relativa (relación de viscosidades): La relación de la viscosidad dinámica de una solución a la del solvente o la de una dispersión a la de su fase continua, cada una medida a la misma temperatura⁷⁰.
- Viscoelasticidad: Es la tendencia de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos. Esta propiedad característica de todos los plásticos en mayor o menor grado, dicta que mientras éstos tienen características de sólido como la elasticidad, fuerza y estabilidad dimensional, también reúnen propiedades de líquido como un flujo dependiente del tiempo, temperatura, rapidez y cantidad de caudal⁶⁴.

APÉNDICE B.

Medición de la viscosidad intrínseca.

La manipulación de las viscosidades de soluciones diluidas conduce a un parámetro importante de un polímero en un solvente dado, la viscosidad intrínseca $[\eta]$. Se Puede definir a $[\eta]$ como el cociente de la viscosidad específica entre la concentración (c) a dilución infinita.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c \eta_s} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (\text{B.1})$$

donde η y η_s son las viscosidades de la solución y el solvente respectivamente. Debe hacerse notar que solo η y η_s tiene dimensiones de viscosidad. La viscosidad específica η_{sp} y la viscosidad relativa $\eta_r = \eta/\eta_s$ son adimensionales. La viscosidad intrínseca, la viscosidad reducida η_{sp}/c y la viscosidad inherente $(\ln \eta_r)/c$ todas tienen dimensiones de concentración inversa. Por convención, se expresa como gramos de polímero por decilitro (100 ml) de solución. La nomenclatura se presenta en la tabla B.1 en forma resumida.

Tabla B.1. Términos de viscosidad⁷².

Símbolo	Nombre	Unidades
η	Viscosidad de la solución	Poise o Pa-s
η_s	Viscosidad del solvente	Poise o Pa-s
$\eta_r = \eta/\eta_s$	Viscosidad relativa	Adimensional
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	Viscosidad específica	Adimensional
$(\ln \eta_r)/c$	Viscosidad inherente	dl/g
η_{sp}/c	Viscosidad reducida	dl/g

Si se representa en una gráfica η_{sp} o $\ln \eta_r/c$ contra c , se obtiene una línea recta (fig.B.1) que corresponde a las siguientes ecuaciones:

Huggins (1942):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (\text{B.2})$$

Kraemer (1938):

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c \quad (\text{B.3})$$

Para varios polímeros en buenos solventes:

$$k' = 0.4 \pm 1 \quad \text{y} \quad k'' = 0.05 \pm 0.05$$

Las ecuaciones anteriores son aplicables solo en soluciones diluidas donde η_r es menor de 2.

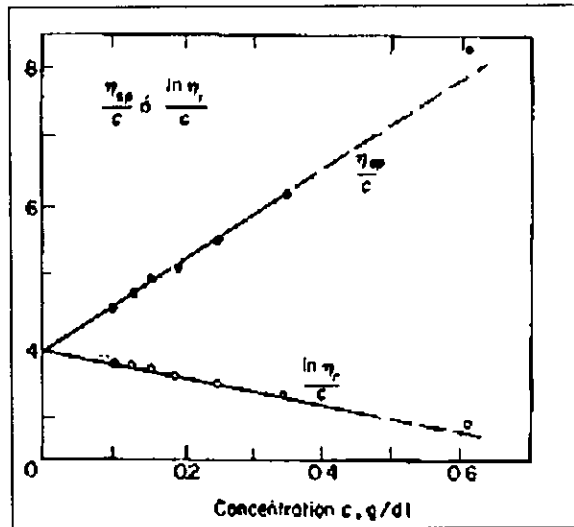


Fig. B.1. Gráfica de la viscosidad de soluciones diluidas⁷².

Staudinger (1932) propuso de forma empírica que $[\eta]$ era proporcional al peso molecular para una combinación dada de polímero-solvente. La relación de Mark-Houwink (1938) con dos constantes es más general:

$$[\eta] = K'M^a \quad (\text{B.4})$$

Se presentan valores típicos de K' y a en la tabla B.2.

Tabla B.2. Parámetros para la ecuación Mark-Houwink⁷².

Polímero	Solvente	Temperatura °C	$K' \times 10^5$	a
Hule SBR	Benceno	25	54	0.66
Hule natural	Benceno	30	18.5	0.74
Poliacrilonitrilo	Dimetil formamida	25	23.3	0.75
Polietileno	Decalina	135	62	0.70
Polimetacrilato de metilo	Tolueno	25	7.1	0.73
Poliestireno				
Atáctico	Tolueno	30	11.0	0.725
Isotáctico	Tolueno	30	10.6	0.725
PVC	Tetrahidrofurano	20	3.63	0.92

La importancia práctica de la viscosidad intrínseca no debe exagerarse. Es la medida más común de peso molecular para polímeros grandes. El valor numérico del peso molecular de pesos promedio medido por la viscosidad M_v está entre M_n y M_w , los cuales son medidos por presión osmótica y dispersión de luz, respectivamente. Los resultados experimentales dan:

$$[\eta] = \sum_i w(x) [\eta](x) \quad (\text{B.5})$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de todo el polímero, el cual está constituido de fracciones que pesan cada una $w(x)$ y que poseen una viscosidad intrínseca $[\eta](x)$ cada una, la combinación de las ecuaciones (B.4) y (B.5) da:

$$M_v = \left[\sum w(x) M(x)^a \right]^{1/a} \quad (\text{B.6})$$

$$\text{o } x_v = \left[\sum w(x) x^a \right]^{1/a} \quad (\text{B.7})$$

En comparación con la dispersión de luz, las medidas de viscosidad involucran mucho menos tiempo y equipo. En comparación con la presión osmótica, la viscosidad tiene la ventaja de que la cantidad observable aumenta al aumentar el peso molecular (fig. B.1). Por supuesto, debe usarse un método absoluto como la dispersión de luz o la presión osmótica en fracciones donde x_w/x_n sea pequeña (por ejemplo, $x_w/x_n < 1.2$) para "calibrar" la ecuación (B.4) para un polímero y solvente dados⁷².

APÉNDICE C.

Tipos de enlaces químicos en sistemas poliméricos.

Varios tipos de uniones mantienen juntos a los átomos en materiales poliméricos; diferenciándolos de los metales, en donde solo existe un tipo de unión (enlace metálico). Estos tipos son: (1) covalente primario, (2) unión de hidrógeno, (3) interacción dipolo (4) van der Waals e (5) iónico. Los enlaces (2), (3), (4) y (5) se conocen como enlaces secundarios, ver fig. C1.

En polímeros lineales y ramificados, solo los enlaces secundarios mantienen a las cadenas poliméricas individuales juntas. Por lo tanto, al aumentar la temperatura, se alcanzará un punto donde las fuerzas que mantienen a las cadenas unidas se vuelven insignificantes, entonces las cadenas están libres para deslizarse unas sobre otras. Por lo que, los polímeros lineales y ramificados son termoplásticos.

Los entrecruzamientos (en un polímero entrecruzado), por otro lado, se mantienen unidos por los mismos enlaces covalentes primarios que en las cadenas principales. Cuando la energía térmica sobrepasa la energía de disociación de los enlaces covalentes, los enlaces de las cadenas principales y de los entrecruzamientos se rompen al azar, y el polímero se degrada. Por lo tanto, los polímeros entrecruzados son termoestables⁷³.

En el enlace covalente la energía de enlace está en el intervalo de 200 a 420 kJ/mol, en la unión de hidrógeno el intervalo es de 8 a 42 kJ/mol y en el de Van der Waals la energía es no mayor de 4 kJ/mol⁷⁴. En cuanto al enlace metálico, su valor en promedio es de 50 kJ/mol.

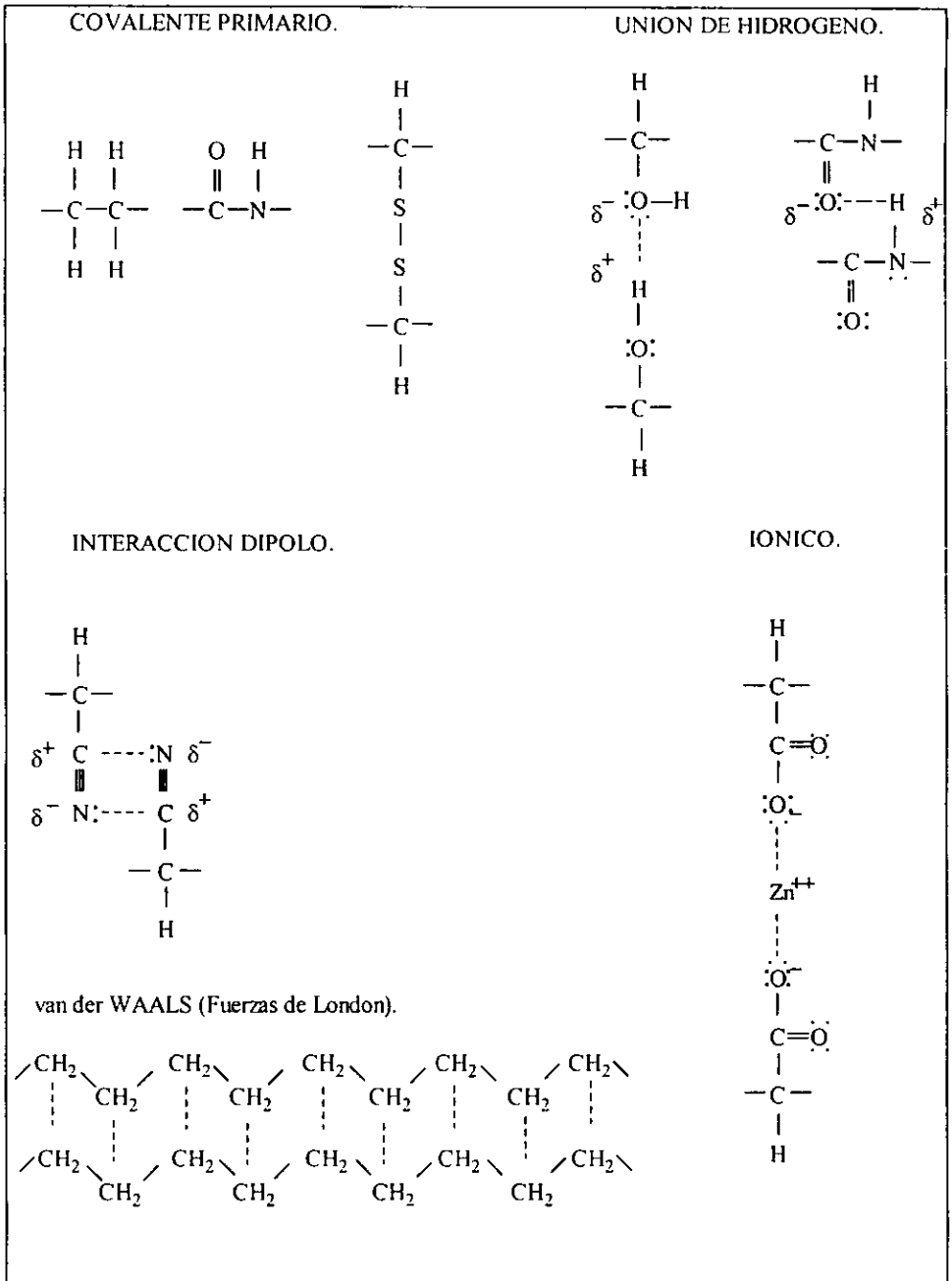


Fig. C.1. Tipos de enlaces químicos en sistemas poliméricos⁷³.

APÉNDICE D.

Hoja de Excel para los datos reológicos.

Hoja de datos.

HOJA DE DATOS

MATERIAL: PET EXTRUIDO A 50 RPM Y 270 °C

CAPILAR			VELOCIDAD	PRESION	GASTO	TEMP.	GASTO TOTAL
LONGITUD	DIAMETRO	L/D	DE INY.	PSI	GR/MIN	°C	ccm/s
PULGADAS	PULGADAS		ccm/s				
1,9997	0,08	24,99625	5	4417,0	500,00	270	414,51545
			10	5653,5	681,82	270	619,83471
			15	6671,0	882,35	270	802,13914
			20	7617,5	1.034,48	270	940,41087
			25	8185,5	1.168,83	270	1062,57379
			30	9033,5	1.304,35	270	1185,77075

SIN CAPILAR	
VELOCIDAD	PRESION
DE INY.	PSI
ccm/s	
5	1456,00
10	2771,00
15	2812,00
20	2944,00
25	3248,00
30	3437,00

CON CAPILAR	
VELOCIDAD	PRESION
DE INY.	PSI
ccm/s	
5	5873,0
10	8424,5
15	9483,9
20	10556,5
25	11433,5
30	12470,5

RADIO CAPILAR EN cm = 0,1016

TEMPERATURA DEL DATO EN °C = 270

PI 3,1415927

DENSIDAD FUNDIDO GR/CM³ = 1,1

Hoja de calculos.

$\tau = Pr/2L$ $\dot{\gamma}_A = 4Q/m^3$

$\eta_A = \tau/\dot{\gamma}_A$ $b = \frac{d(\log \dot{\gamma}_A)}{d(\log \tau)}$

$\dot{\gamma}_c = \left(\frac{3+b}{4}\right) \dot{\gamma}_A$ $\eta = \frac{\dot{\gamma}_c}{\tau_c}$

CALCULO DEL ESFUERZO DE CORTE		RAPIDEZ DE CORTE APARENTE CON GASTO		VISC. APARENTE		LOG τ_c		LOG GAMA APARENTE		CORRECCIÓN		VISCOSIDAD DEL FUNDIDO.	
VELOCIDAD	PSI	VELOCIDAD	s ⁻¹	lb-s/in ²	lb-s/in ²	LOG τ_c	LOG τ_c	APARENTE	APARENTE	RAVINOWITSCH RAPIDEZ CORTE REAL (s ⁻¹)	Pa-s	Pa-s	
5	176,70651	5	9197,2	0,019213	0,019213	2,247253	2,247253	3,96366	3,96366	10033,72	121,4254	121,4254	
10	226,17393	10	12541,6	0,018034	0,018034	2,354443	2,354443	4,09835	4,09835	13682,34	113,9728	113,9728	
15	266,88003	15	16230,3	0,016443	0,016443	2,426316	2,426316	4,21033	4,21033	17706,56	103,9204	103,9204	
20	304,54568	20	19028,7	0,016005	0,016005	2,483652	2,483652	4,27941	4,27941	20759,41	101,1478	101,1478	
25	327,46912	25	21499,9	0,015231	0,015231	2,515170	2,515170	4,33244	4,33244	23455,44	96,2600	96,2600	
30	361,39421	30	23992,7	0,015063	0,015063	2,557981	2,557981	4,38008	4,38008	26174,91	95,1952	95,1952	

LOG τ_w VS LOG GAMA
 PENDIENTE 0,7332352

Hoja de resultados.

HOJA DE RESULTADOS

VELOCIDAD cm/seg.	ESFUERZO DE CORTE PSI	RAPIDEZ DE CORTE REAL seg-1	VISCOSIDAD DEL FUNDIDO Pa-s
5	176,707	10033,7	121,4254
10	226,174	13682,3	113,9728
15	266,880	17706,6	103,9204
20	304,546	20759,4	101,1478
25	327,469	23455,4	96,2600
30	361,394	26174,9	95,1952

CORRECCION DE RABINOWWITSCH · 0,73323521
 LEY DE POTENCIA
 ORDENADA ORIGEN 3,15415947
 PENDIENTE -0,26676479

BIBLIOGRAFÍA.

1. Paul, D. R., and Newman, S. D. Polymer Blends. Academic Press, New York, 1978.
2. Xanthos, M. Reactive Extrusion. Principles and Practice: a monograph. Hanser, New York, 1992.
3. Dealy, J. M., and Wissburn Kurt f. Melt Rheology and its Role in Plastic Processing. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
4. Martínez Hernández, F. Mezcla de la resina polietileno tereftalato (PET) con hule Estireno-Butadieno (SBR) funcionalizado con anhídrido maleico. (Tesis de licenciatura), Facultad de Química UNAM, 1998.
5. Tadmor, Z. G., and Costas G. Principles of Polymer Processing. John Wiley & Sons, New York, USA, 1979.
6. Throne, J. L. Plastics Process Engineering. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1978.
7. Saechtling, H. International Plastic Handbook: for the technologist, engineer and user. 2nd ed. München ; Wien ; German, Hanser, 1987.
8. MARK, H. F. and Kroschwitz, J. I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & sons. 1985. Vol 12, pp 19-21.
9. MARK, H. F. and Kroschwitz, J. I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & sons. 1985. Ref. 8. Vol 6, pp 111-116.
10. Palys, L.H., and Phillips, P.J. Journal of polymer Science., **18**, 829(1980).
11. MORTON, M. Rubber Technology. Capítulo 7, SALTMAN, W. Styrene-butadiene rubbers. 2^a ed. Van Nostrand Reinhold Co. New York, 1973.
12. Nagdi, K. Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users. Hanser Publishers, New York, USA, 1993.
13. Haward, R. N. The Physics of Glassy Polimers. Applied Science Publishers LTD, Norfolk, England, 1973.
14. Collyer, A. A. Rubber Toughened Engineering Plastics. Chapman & Hall, New York, USA, 1994.
15. Borggreve, R. J. M., and Gaymans R. J. Polymer, **30**, 63(1989).
16. Oshinski, A.J., Keskkula, H., and Paul, R.D. Polymer, **33**,284,(1992).
17. Serpe, G.; Jarrin, J., and Dawans, F. Polymer Engineering Science, **30**, 553(1990).
18. Fried, J. R. Polymer Science and Technology. Prentice Hall PTR, New Jersey, USA. 1995.
19. Astarita, G. and Nicolas, L. Polymer Processing and Properties. PLENUM PRESS, New York, USA, 1984.

20. Agassant, J. F., Avenas, P., Sergent, J. Ph., and Carreau, P.J. Polymer Processing. Hanser, New York, USA, 1991.
21. Utracki, L.A. Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology. Hanser, New York, USA, 1989.
22. Ottenbrite, R. M. Current Topics in Polymer Science. Volume II. Rheology and Polymer Processing / Multiphase Systems., Hanser, New York, USA, 1987.
23. Utracki, L.A. Two Phase Polymer Systems. (Progress in polymer series ; v.2), Hanser Publishers, New York, 1991.
24. Utracki, L.A. Processing Two-Phase Polymer Systems. Chapter 1, ref. 23.
25. Middleman, S. Fundamentals of Polymer Processing. McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1977.
26. Matthews, G. Polymer Mixing Technology. Applied Science Publishers, New York, USA, 1992.
27. Cranknell, P. S., and Dyson, R. W. Handbook of Thermoplastics Injection Moulding. Blackie Academic & Professional (Chapman & Hall), 1993.
28. Severs, Edward T. Rheology of Polymers. Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1962.
29. Wilkes, G. L. Journal of Chemical Education.
30. Birley, Arthur W. Physics of Plastics. Hanser, New York, USA, 1991.
31. Collyer, A. A., and Clegg, D.W. Rheological Measurement. Elsevier Applied Science, Great Britain, 1988.
32. Vinogradov, G. U., and Malkin, A. Ya. Rheology of Polymers. Mir Publishers, Moscow, 1980.
33. Brydson, J.A. Flow Properties of Polymer Melts. 2^a ed. George Godwin Limited. London, Great Britain, 1981.
34. Han, C. D. Journal of Applied Polymer Science. 15, 2591(1971).
35. Basu, S. and Kale, D. K. Macromolecular Symposium. 118, 329(1997).
36. Hong, S. M., Hwang, S.S., Seo, Y., Chung, I.J., and Kim, K.U. Polymer Engineering and Science, 37, 646(1997).
37. Kim, W. N. Journal of Rheology. 36, 1477(1992).
38. Yanovsky, Y. G. Polymer Rheology : Theory and Practice. Chapman & Hall. New York, USA, 1993.
39. Horio, F.M., and Onogi, S.J. Journal of Physical Chemistry. 68, 778(1964).
40. Shenoy, A.V., and Saini, D.R. Thermoplastic Melt Rheology and Processing. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1996.
41. Han, C.D. Rheology in Polymer Processing, Academic Press, New York, 1976.

42. Crowson, R. J., Scott, A.J., and Saunders, D.W. Polymer Engineering and Science, **21**, 748(1981).
43. Gibson, A. J. And Williamson, G. A. Polymer Engineering and Science, **25**, 968(1985).
44. Kiang, C. T. and Cuculo, J.A. Journal of Applied Polymer Science, **46**, 55(1992).
45. Hatzikiriakos, S. G., Heffner, G.; Vlassopoulos, D., and Christodoulou, K. Rheological Acta, **36**, 568(1997).
46. Rosu, R. F., Shanks, R.A.; and Bhattacharya, S.N. Polymer International, **42**, 267(1997).
47. Munari, A., Pezzin, G., and Manaresi, P. Rheological Acta, **28**, 25(1989).
48. Xanthos, M., Baltzis, B.C., and Hsu, P.P. Journal of Applied Polymer Science, **64**, 1423(1997).
49. Tanrattanakul, V., Hiltner, A., and Baer, E. Polymer, **38**, 4117(1997).
50. Guenther, G. K. and Baird, D. G. Journal of Rheology, **40**, 1(1996).
51. Cheung, M. K. and Chan, D. Polymer International, **43**, 281(1997).
52. Kumaravel, G., and Jarabarin, S. Advances in Polymer Technology, **15**, 191(1996).
53. Basu, S., and Kale, D. Macromolecular Symposium, **118**, 329(1997).
54. Mukhopadhyay, P., and Das, C. K. Journal of Applied Polymer Science, **39**, 49(1990).
55. Saroop, M., and Mathur, G. Journal of Applied Polymer Science, **65**, 2703(1997).
56. Itoyama, K., and Soda. Journal of Applied Polymer Science, **23**, 1723(1979).
57. Oromehie, A., Hashemi, S.A., Meldrum, I.G., and Waters, D.N. Polymer International, **42**, 117(1997)
58. Salomone, J.C. Polimeric Materials Enciclopedia. CRC Press, New York, 1996. Vol.3, p. 2271, 2272.
59. Salomone, J.C. Polimeric Materials Enciclopedia. CRC Press, New York, 1996., Vol.6, p. 3980.
60. Galicia, P. B. Parámetros fundamentales del proceso de inyección en las propiedades físico-mecánicas del polietilentereftalato. Tesis de licenciatura, Facultad de química, UNAM, 1997.
61. Dealy, J. M. Rheometers for Molten Plastics. Van Nostrand Reinhold Company. 1983.
62. Sánchez, A. Estudio de las mezclas del sistema poli(tereftalato de etileno)-hules funcionalizados. Tesis doctoral. Fac. Química. UNAM. 1999 (En prensa).

63. Gupta, A. K., Jain, A.K., and Maiti, S.N. Journal of Applied Polymer Science, **38**, 1699(1989).
64. Lee, M.S. Dictionary of Composite Materials Technology. Technomic publishing, co. Pennsylvania, USA, 1989.
65. Engineered Materials Handbook. Vol. 2. Engineering Plastics. Prepared under the direction of the ASM International Handbook Comitee. ASM International, USA, 1987.
66. MARK, H. F. and Kroschwitz, J. I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & sons. 1985. Vol. 14, pp.391-394.
67. Progelhof, R.C. and Throne, J.L. Polymer Engineering Principles. Properties, Processes, Test for Design. Hanser, New York, USA, 1993.
68. Lee, S. M. Dictionary of composite materials Technology. Technomic Publishing Co. New York, USA, 1989.
69. MARK, H. F. and Kroschwitz, J. I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & sons. 1985. Vol. 12, pp. 513, 542, 543.
70. Harris, J. Rheology and non-Newtonian Flow. Longman, New York, USA, 1977.
71. Parker, S. P. Mc-Graw Hill Dictionary of scientific and technical terms. 4th ed. Mc-Graw Hill, New York, USA, 1989.
72. Rodriguez, F. Principles of Polimer Systems. 3rd ed. Taylor & Francis. USA, 1989.
73. Rosen, S. L. Fundamental Principles of Polimeric Materials. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2nd ed. 1993.
74. March, J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. John Wiley & Sons, New York, 1985.