

149



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA MEZCLA POLIMERICA PET-EPDM

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA ENRIQUE SOTO CASTRUITA



MEXICO, D.F.

270311

2000



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).

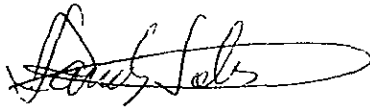
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO :

Presidente	Prof. Dr. Eduardo Marambio Dennett
Vocal	Prof. M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretario	Prof. Ing. Antonio Sánchez Solís
1er Suplente	Prof. Dr. Enrique Guerra Saldivar
2do Suplente	Prof. Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez

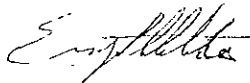
Sitio donde se desarrolló el tema : Instituto de Investigaciones en
Materiales, UNAM

Asesor :



I.Q. Antonio Sánchez Solís

Sustentante :



Enrique Soto Castruita

DEDICATORIAS

A DIOS.

Gracias por todo.

A mis padres Enrique y Yazmine.

Gracias por darme la vida y apoyarme siempre en forma incondicional.

A mis hermanos Alejandro, Yazmin, Mariana, Benjamin, Humberto y Daniel.

A mis abuelos Humberto[†] y Celia.

A mis abuelos Enrique y Esperanza[†].

A todos mis tíos y primos.

A mis compañeros del CCH : Toño, Juan Carlos, Katia, Juan, Gustavo, Norma, Sandra, Erika y a todos aquellos que por ahora no llegan a mi memoria.

A mis compañeros de la FQ : Celestino, Edmundo, Carlos Baltazar, Carlitos, Fabián, Norma, Vanessa, Hilda, Araceli, Viviana, Erika, Miguel Angel, Luis, Alberto, Victor, Araceli Torres, Dimas y todos aquellos que por ahora no recuerdo.

A mis profesores de la FQ : Claudio Aguilar, Marcos Herrera[†], Reynaldo Sandoval, Ernesto Zeller, García Mata, Zetina, Betancourt, Anaya, Enrique Saldivar, Octavio Manero, Sergio Trejo y todos aquellos que me proporcionaron parte de sus conocimientos.

A mis compañeros del IIM : Pedro, Fernando, Bernardo, Katya, Carolina, Adriana, Omar, Fausto, Araceli, Luz, Verónica, Celso, Manuel y todos aquellos que por ahora no recuerdo.

A la familia García Vázquez.

A tí mi Paty, gracias por hacer que mi vida adquiriera un maravilloso encanto.

Te amo preciosa.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que en ella adquirí.

A la Facultad de Química por haberme dado mi formación profesional.

Al Colegio de Ciencias y Humanidades Oriente por ser el lugar donde comencé mis estudios de nivel medio superior.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por abrirme sus puertas y proporcionarme los medios necesarios para desarrollar este tema.

Al Ing. Antonio Sánchez Solís por asesorarme en este trabajo, por su paciencia y confianza, por todos los conocimientos tanto de ciencias como de la vida diaria que me transmitió, por mostrarme el gusto por la investigación científica y por ser un amigo.

Al Ing. Alfredo Maciel Cerda por su ayuda en la determinación de las propiedades mecánicas de tensión utilizadas en este trabajo y además por la amistad que me ha proporcionado.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín por su asesoría en la utilización del equipo de extrusión.

A la Dra. Mirna Estrada Yañez por permitirme realizar la parte química de este trabajo en el laboratorio a su cargo y además por sus valiosos consejos y comentarios.

Al Q. Miguel Angel Canseco por la obtención de los espectros de infrarrojo presentados y por muchos otros.

Al M. en C. José Guzman por su ayuda en la obtención de las micrografías que se presentan y de muchas otras.

Al Sr. Eduardo Caballero Rodríguez por el revelado e impresión de las micrografías.

Al Ing. Juan Manuel García León por su ayuda en la obtención de los pesos moleculares presentados y de algunos otros.

Al Sr. Ismael Lopez, al Sr. Martín Serrano y a todo el personal que labora en el taller por su ayuda cuando fue necesaria. Al igual que al Sr. Sergio Serrano por la reparación del material de vidrio.

Al Sr Manuel Saldaña y al Ing. Fernando Silvar por proporcionarme hielo y nitrógeno líquido cuando fue necesario.

A la Lic. María Teresa Vázquez y a la Sra. Sara Jiménez por su ayuda en la cuestiones administrativas de la biblioteca y en la obtención de búsquedas bibliográficas.

Al Sr. Roberto Pérez por su apoyo en el servicio de fotocopiado.

A la Sra. María Rosa Valencia y a todo el personal de la biblioteca por su apoyo con todo lo referente a la investigación bibliográfica.

Al Sr. Baldomero y al Sr. Lucio por su apoyo cuando fue necesario.

A todo el personal del IIM que en estos momentos no recuerdo y que intervinieron de alguna u otra forma en la realización de esta tesis.

A los profesores Eduardo Marambio y Marco Antonio Uresti por haber aceptado formar parte de mi jurado y por los comentarios realizados a este trabajo.

Índice	i
Lista de símbolos	iv
Lista de abreviaturas	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	ix
Introducción	1
Objetivo General	3
Objetivos Particulares	3
Hipótesis	4
 Capítulo 1 Generalidades	
1.1	¿Qué es un polímero? 6
1.2	Clasificación de polímeros 7
1.2.1	Clasificación por estructura 7
1.2.2	Clasificación por comportamiento térmico 8
1.2.2.1	Termoplásticos 8
1.2.2.2	Termofijos 8
1.2.3	Clasificación por conformación del monómero 9
1.2.4	Clasificación por mecanismo de reacción 9
1.3	Peso molecular de los polímeros 10
1.4	Propiedades térmicas de los polímeros 11
1.4.1	Temperatura de transición vítrea ("T _g ") 12
1.4.2	Temperatura de fusión 13
1.4.3	Temperatura de cristalización 13
1.4.4	Temperatura de descomposición 14
1.5	Propiedades mecánicas de los polímeros 14
1.5.1	El diagrama esfuerzo-deformación 14
1.5.1.1	Esfuerzo a la cedencia 16
1.5.1.2	Resistencia a la tensión 17
1.5.1.3	Esfuerzo real - deformación real 17
1.5.1.4	Prueba de tensión (ASTM D638-91) 17
1.5.2	Resistencia al impacto 19
1.5.2.1	Prueba de impacto (ASTM D256-92) 19

1.6	Fractura	22
1.6.1	Definición de fractura	22
1.6.2	Fractura frágil y fractura dúctil	22
1.6.3	Mecánica de fractura	23
1.6.3.1	Aproximación de Balance de Energía	25
1.6.3.2	Modificación de Irwin-Orowan	27
1.6.4	Mecanismos de fractura en polímeros	27
1.6.4.1	Cedencia por agrietamiento	28
1.6.4.2	Cedencia de Corte	30
1.7	Técnicas de caracterización de polímeros	31
1.7.1	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	31
1.7.2	Espectroscopia infrarroja	32
1.7.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	33
1.7.4	Microscopio electrónico de barrido (MEB)	34
1.8	Mezclas de polímeros	35
1.8.1	Mezclado mecánico	35
1.8.2	Copolímeros en bloque	36
1.8.3	Copolímeros de injerto	36
1.8.4	Polímeros con redes interpenetradas	37
1.9	Termodinámica de macromoléculas	37
1.9.1	ΔS de Mezclado: La teoría de Flory	40
1.9.2	ΔH de mezclado	42
1.9.3	Densidad de energía cohesiva	43
1.9.4	Energía de contacto	44
1.9.5	ΔG de mezclado	46
1.10	Procesamiento de polímeros	47
1.10.1	Extrusión	48
1.10.1.1	Extrusor monohusillo	49
1.10.1.2	Extrusor de doble husillo	50
1.10.2	Extrusión reactiva	51
1.10.3	Moldeo por inyección	52
1.11	Materias primas	54
1.11.1	Etileno propileno dieno EPDM	54
1.11.1.1	EPDM usos y aplicaciones	56
1.11.2	Funcionalización de hules EPDM	56
1.11.2.1	Rutas de síntesis para EPDM-g-MAH	56
1.11.2.2	Proceso en disolución	57
1.11.2.3	Proceso en masa	57
1.11.2.4	Aplicaciones	57
1.11.3	politereftalato de etileno PET	58
1.11.3.1	Aplicaciones del PET	58

Capítulo 2 Experimentación

2.1	Materias Primas	62
2.1.1	Antioxidantes	62
2.1.3	Disolventes	63
2.2	Equipo	63
2.3	Procedimiento experimental	64
2.3.1	Funcionalización del hule	65
2.3.2	Mezclado	66
2.3.3	Moldeo por inyección	67
2.4	Pruebas mecánicas	67
2.4.1	Prueba de impacto	67
2.4.2	Prueba de tensión	68
2.5	Determinación de pesos moleculares	69
2.5.1	Preparación de muestras	69
2.5.2	Calibración del equipo	70
2.5.3	Obtención del peso molecular de las muestras	70
2.6	Obtención de infrarrojos	70
2.7	Microscopia electrónica	71

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1	Caracterización de EPDM y EPDMg por medio de IR	73
3.2	Resistencia al impacto	74
3.3	Propiedades de tensión	75
3.4	Efecto de la velocidad del husillo del extrusor y temperatura sobre las propiedades de impacto	76
3.5	Efecto de la concentración de MAH sobre las propiedades de impacto	77
3.6	Efecto del diámetro de las partículas de EPDM y la distancia entre ellas sobre la matriz de PET.	77
3.7	Estudio Morfológico	80
Conclusiones		92
Bibliografía		94

Lista de símbolos

Φ	Fracción volumen
Φ_i	Fracción volumen de la fase dispersa
ϵ	Deformación
β	Ángulo del péndulo
σ	Esfuerzo
γ_e	Tensión superficial o "energía de cohesión"
γ_p	Trabajo de deformación plástica
β_s	Ángulo del péndulo después de fracturar al espécimen
a	Constante de van der Waals
A	Energía libre de Helmholtz
A	Área en cualquier momento
A_0	Área original
b	Volumen excluido
d	Diámetro de partícula
d_c	Diámetro crítico de partícula
E	Energía interna
E	Módulo de elasticidad
E_A	Energía perdida por fricción en el equipo y fricción con el aire
E_B	Energía perdida por la fricción con el aire
E_M	Energía máxima del péndulo
E_p	Energía potencial
E_{rc}	Corrección total de la energía a la fractura de un espécimen
F	Trabajo ejercido por fuerzas externas
F	Fuerza aplicada a un material
G	Energía libre de Gibb's
g	Aceleración de la gravedad

H	Entalpía o contenido de calor
h	Altura del martillo
h_m	Altura máxima del martillo
I_s	Resistencia al impacto
J	Joule
kg	Kilogramo
L	Distancia del punto de impacto al centro de gravedad del péndulo
l	Distancia entre las marcas de calibración después de aplicar la fuerza F
l_0	Distancia original entre las marcas de calibración
m	Metro
M	Peso molecular del monómero
\overline{M}_n	Peso molecular número promedio
\overline{M}_v	Peso molecular viscosimétrico promedio
\overline{M}_w	Peso molecular peso promedio
\overline{M}_z	Peso molecular "z" promedio
min	Minuto
mm	Milímetro
n	Número de moles
n_1	Número de moléculas de disolvente
n_2	Número de moléculas de soluto
n_0	Número total de sitios en el enrejado
p	Presión de vapor
P	Presión
q	Calor
R	Constante de los gases ideales
rpm	Revoluciones por minuto
S	Entropía
T	Temperatura

l	Espesor de la probeta de impacto
T	Distancia entre partículas
T_c	Distancia crítica entre partículas
U_γ	Cambio en la energía elástica superficial causada por la formación de nuevas superficies de la grieta.
U_a	Cambio en la energía elástica causado al introducir la grieta
U_o	Energía elástica de la lámina cargada, sin grieta
V	Volumen
v	Velocidad del martillo en el momento del impacto
w	Trabajo
w	Energía de contacto
W	Peso del martillo
x	Fracción mol
y	Número de segmentos por cadena de polímero
z	Número de coordinación

Listas de abreviaturas

PET	Poli(tereftalato de etileno)
EPDM	Poli(etileno-co-propileno-co-norborneno)
EPDMg	EPDM injertado con anhídrido maleíco
BPO	Peróxido de benzoilo
% BPO	% de BPO en relación a la cantidad de MAH utilizada
MAH	Anhídrido maleíco
NR	Hule no reactivo
PR	Hule reactivo

t	Espesor de la probeta de impacto
T	Distancia entre partículas
T_c	Distancia crítica entre partículas
U_γ	Cambio en la energía elástica superficial causada por la formación de nuevas superficies de la grieta.
U_s	Cambio en la energía elástica causado al introducir la grieta
U_o	Energía elástica de la lámina cargada, sin grieta
V	Volumen
v	Velocidad del martillo en el momento del impacto
w	Trabajo
w_c	Energía de contacto
W	Peso del martillo
x	Fracción mol
y	Número de segmentos por cadena de polímero
z	Número de coordinación

Lista de abreviaturas

PET	Poli(tereftalato de etileno)
EPDM	Poli(etileno-co-propileno-co-norborneno)
EPDMg	EPDM injertado con anhídrido maleíco
BPO	Peróxido de benzoilo
% BPO	% de BPO en relación a la cantidad de MAH utilizada
MAH	Anhídrido maleíco
NR	Hule no reactivo
PR	Hule reactivo

Lista de Figuras

Figura 1.1 Estructuras de los polímeros	7
Figura 1.2 Comportamientos típicos de los materiales en un diagrama esfuerzo-deformación	15
Figura 1.3 Curva esfuerzo deformación	16
Figura 1.4 Esquema de la máquina de pruebas universales	18
Figura 1.5 Impactómetro Izod nochetd	20
Figura 1.6 Curvas esfuerzo-deformación típicas de fractura frágil y dúctil en tensión	23
Figura 1.7 Cocentración de esfuerzos en la región ecuatorial de un defecto	24
Figura 1.8 Lámina de longitud infinita, conteniendo una grieta, sometida a un esfuerzo de tensión uniforme	25
Figura 1.9 Representación esquemática de un "craze"	28
Figura 1.10 Diagrama típico de un HPGPC	32
Figura 1.11 DSC	34
Figura 1.12 Copolímero de injerto	37
Figura 1.13 Modelo de enrejado según Flory	41
Figura 1.14 Esquema de interacción polímero-disolvente	45
Figura 1.15 Esquema de interacciones de corto y largo alcance	45
Figura 1.16 Extrusor monohusillo	49
Figura 1.17 Monohusillo	50
Figura 1.18 Tornillos engranados y sin engranar	50
Figura 1.19 Husillos que sí engranan	51
Figura 1.20 Ciclo de inyección	52
Figura 1.21 Máquina de inyección	53
Figura 1.22 Reacción de polimerización para el hule etileno propileno	55
Figura 1.23 Dienos usados en la fabricación de EPDM	55
Figura 1.24 Estructura del EPDM con norborneno como dieno conjugado	56
Figura 1.25 Proceso de obtención del PET	60

Figura 2.1 Dimensiones del espécimen para prueba de impacto	68
Figura 2.2 Dimensiones del espécimen para la prueba de tensión	69
Figura 3.1 Estructura del EPDM	73
Figura 3.2 Espectros de infrarrojo para EPDM y EPDMg	74
Figura 3.3 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDM sin injertar	81
Figura 3.4 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg a diferentes concentraciones de hule	82
Figura 3.5 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg con BPO como iniciador	83
Figura 3.6 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg a diferentes velocidades del husillo en el injerto de EPDM	84
Figura 3.7 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg a diferentes temperaturas de injerto	85
Figura 3.8 Propiedades mecánicas para la mezcla PET y EPDMg con hule injertado con diferentes concentraciones de MAH a una temperatura de 220 °C	86
Figura 3.9 Gráfico de la distancia entre partículas en la mezcla PET-EPDMg	87
Figura 3.10 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EDPM a diferentes velocidades de mezclado	88
Micrografía 3.1 Fractura de PET (30x)	89
Micrografía 3.2 Fractura de PET (300x)	89
Micrografía 3.3 Fractura de la mezcla PET-EPDMg (30x)	90
Micrografía 3.4 Fractura de la mezcla PET-EPDMg (300x)	90
Micrografía 3.5 Adhesión de una partícula de EPDMg a la matriz de PET	91
Micrografía 3.6 Muestra de la interfase entre las partículas de EPDM y PET	91

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Ejemplos de polímeros	6
Tabla 2.1 Formulaciones y condiciones de procesamiento para EPDMg usando BPO como iniciador	65
Tabla 2.2 Formulaciones y condiciones de procesamiento para EPDMg	66
Tabla 3.1 Diámetros de partícula y distancias entre partículas experimentales y teóricas para la mezcla extruída a diferentes velocidades de husillo	79

INTRODUCCION

En el área de polímeros se han desarrollado diversas especialidades (o ramas) de estudio debido a la gran variedad de aplicaciones que se les pueden dar a estos materiales. Se estudian por su producción, por los diversos procesos de polimerización existentes, por su procesado para empaque y manufactura, así como para la obtención de productos de consumo final. Se utilizan en pinturas, recubrimientos, empaques, piezas automotrices y en un sin fin de productos.

Otra parte importante es el estudio de su comportamiento mecánico, que presenta una amplia variedad de propiedades y características que pueden ser mejoradas de diversas formas : por medio de tratamientos térmicos, variando las condiciones de procesamiento, obteniéndolos en diversos pesos moleculares, vulcanizándolos, adicionándoles aditivos e incluso mezclarlos. Particularmente en este último punto, al llevar a cabo una mezcla polimérica se presentan ciertas dificultades debido a que la gran mayoría de los polímeros son incompatibles entre sí, es decir, al mezclarlos por lo general sus propiedades mecánicas disminuyen.

Para lograr compatibilizar dos polímeros existen varias formas de hacerlo, por ejemplo el caso de las partículas núcleo-coraza, que no son más que esferas o partículas de polímero recubiertas con algún otro polímero que sea compatible con ambos. Otra forma para compatibilizar dos polímeros es por medio del injerto de algún grupo funcional en la cadena principal de alguno de ellos (generalmente un hule), de tal forma que éste sea capaz de reaccionar con el otro polímero. Este tipo de injerto puede lograrse tanto en disolución como en masa ; en el primer caso la reacción se lleva a cabo en un reactor y en el segundo caso el proceso se lleva a cabo con polímero en estado fundido sin necesidad de ningún medio, lo que representa una ventaja pues no se requiere purificar el material una vez procesado, disminuyendo el tiempo, equipo y espacio utilizados.

Una vez que se tiene el polímero injertado, éste puede hacerse reaccionar con algún otro polímero, si este proceso se realiza en un extrusor y en estado fundido, se denomina extrusión reactiva.

Para este trabajo, el proceso descrito anteriormente fue utilizado con el objetivo de incrementar la resistencia al impacto de poli(tereftalato de etileno) (PET), mezclandolo con poli(etileno-co-propileno-co-norborneno) (EPDM) injertado con anhídrido maleico (MAH). Es importante señalar que la resina PET grado botella se encuentra dentro de los polímeros de mayor consumo, sin embargo sus aplicaciones se ven limitadas entre otros factores por su baja resistencia al impacto, por ello al incrementar esta propiedad se abriría un campo más amplio para la utilización de este material.

Objetivo General

Mejorar la resistencia al impacto del PET mediante la adición de hule EPDM funcionalizado con MAH, por medio de extrusión reactiva.

Objetivos Particulares

Investigar si el EPDM es compatible con el PET.

Investigar si se lleva a cabo el injerto de MAH en el EPDM por medio de la extrusión reactiva y determinar las mejores condiciones de procesamiento para este estudio en particular.

Conocer el efecto que produce el uso de EPDM funcionalizado con MAH al ser mezclado con PET a diferentes concentraciones.

Determinar las condiciones de procesamiento bajo las cuales la mezcla PET-EPDM adquiera la mayor resistencia al impacto.

Analizar el cambio en el comportamiento del módulo de Young y el esfuerzo máximo de tensión al mezclar el PET con EPDM y EPDMg.

Objetivo General

Mejorar la resistencia al impacto del PET mediante la adición de hule EPDM funcionalizado con MAH, por medio de extrusión reactiva.

Objetivos Particulares

Investigar si el EPDM es compatible con el PET.

Investigar si se lleva a cabo el injerto de MAH en el EPDM por medio de la extrusión reactiva y determinar las mejores condiciones de procesamiento para este estudio en particular.

Conocer el efecto que produce el uso de EPDM funcionalizado con MAH al ser mezclado con PET a diferentes concentraciones.

Determinar las condiciones de procesamiento bajo las cuales la mezcla PET-EPDM adquiera la mayor resistencia al impacto.

Analizar el cambio en el comportamiento del módulo de Young y el esfuerzo máximo de tensión al mezclar el PET con EPDM y EPDMg.

Hipótesis

La adición de EPDMg al PET incrementará la resistencia al impacto del material dependiendo de la compatibilidad obtenida entre las fases.

La adhesión entre las fases será mejor al utilizar el EPDM funcionalizado con MAH debido a que el anhídrido servirá de agente compatibilizante entre ambos polímeros.

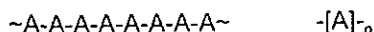
CAPITULO 1
GENERALIDADES

1.1 ¿Qué es un polímero?

Un polímero es una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple, el monómero^{1,2,3}. Bajo esta definición podrían considerarse polímeros metales, cerámicas y formas cristalinas de moléculas más pequeñas.

El término macromolécula^{1,2} describe con mayor exactitud aquellas moléculas de estructura compleja, como es el caso de los polímeros, hules, proteínas, ácidos nucleicos, enzimas, entre otros.

Si A es un monómero y -A- es una unidad básica, la molécula del polímero se representa por.



Donde n es el grado de polimerización de esta molécula, y -A- es la unidad básica repetitiva. Ejemplos de polímeros se presentan en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1 Ejemplos de polímeros.

Nombre	Fórmula estructural	Unidad repetitiva	Monómero
Poli(etileno)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$	$-\text{[CH}_2-\text{CH}_2]_n-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Poli(stireno)	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \sim$	$-\text{[CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}]_n-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
Poli(cloruro de vinilo)	$\sim \text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl} \sim$	$-\text{[CH}_2-\text{CHCl}]_n-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$

1.2 Clasificación de polímeros

Existen una gran variedad de formas para clasificar a los polímeros³: dependiendo de su estructura, comportamiento térmico, composición del monómero, mecanismo de reacción y algunas otras. En los siguientes puntos se presenta una descripción de algunas de estas formas.

1.2.1 Clasificación por estructura

Los polímeros pueden ser lineales, ramificados y reticulados o entrecruzados, dependiendo de su estructura³. A los polímeros que forman cadenas continuas se les llama polímeros lineales (Figura. 1.1a).

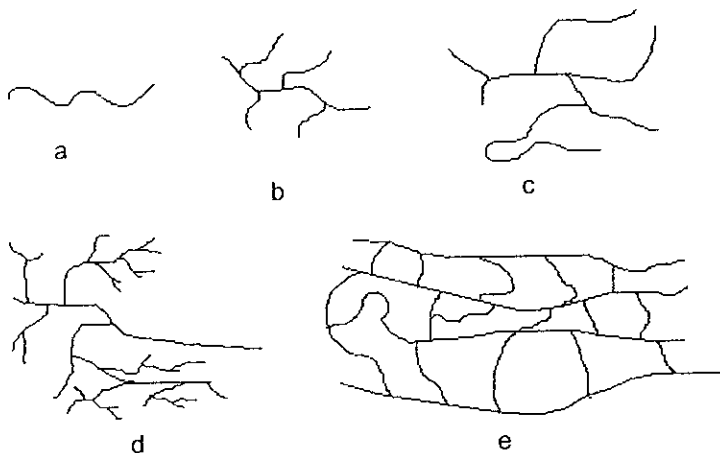


Figura 1.1 Estructuras de los polímeros: a, lineal; b, ramificado; c, ramificado con cadenas largas; d, dendrítico; e, entrecruzado o reticulado.

Los polímeros ramificados son obtenidos tanto en polimerizaciones en cadena como polimerización por pasos. Las ramificaciones pueden presentarse de diversas formas, ya sea sobre la cadena principal del polímero (Figura 1.1 b), por combinación de cadenas largas (Figura 1.1 c) o formando una estructura dendrítica con ramificaciones sobre la cadena principal, que a su vez presenta ramificaciones (Figura 1.1 d). Es importante recordar que los grupos funcionales

laterales de una cadena, como en el caso del poliestireno, no se consideran ramificaciones.

Cuando un polímero ramificado forma una estructura más compleja similar a una malla, en la que cada cadena se ha unido a otra u otras, en los extremos e incluso en su parte interna se dice que se encuentra entrecruzado (Figura 1.1 e).

1.2.2 Clasificación por comportamiento térmico

Por su comportamiento térmico, los polímeros pueden ser divididos en termoplásticos y termofijos o termoestables³.

1.2.2.1 Termoplásticos

Estos polímeros se caracterizan por su capacidad de volver a ser fundidos y reformados. Este ciclo puede repetirse cierto número de veces, ya que, al ser procesados una y otra vez se degradan, perdiendo sus propiedades tanto físicas como químicas. Este comportamiento se debe a la ausencia de entrecruzamientos en estos materiales. Algunos ejemplos de termoplásticos son: polietileno, poliestireno, policarbonato, ABS, poli(tereftalato de etileno) y muchos mas.

1.2.2.2 Termofijos

Estos polímeros no pueden ser fundidos o disueltos debido a que se encuentran entrecruzados, por esto solo pueden ser procesados solo una vez. Se obtienen a partir de una mezcla reactiva, donde los reactivos utilizados reaccionan entre si por la acción del calentamiento o el uso de catalizadores, así el fluido se transforma en un material sólido con la forma del molde o recipiente en que se sometió a este proceso (curado).

Los polímeros entrecruzados más comunes son los hules vulcanizados que son utilizados para llantas y todo tipo de partes automotrices como sellos, empaques, mangueras, etc...

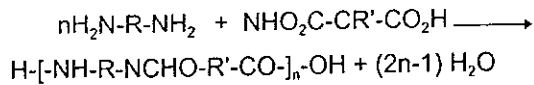
1 2.3 Clasificación por conformación del monómero

En este tipo de clasificación es importante mencionar que existen polímeros que solo contienen un tipo de monómero, a éstos se les denomina homopolímeros y a los polímeros que están formados por dos a más tipos de monómeros diferentes se les llama copolímeros².

Homopolímeros	~AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA~
Copolímeros al azar	~ABAABBBAAAABAABBBBBA~
Copolímeros alternados	~ABABABABABABABABABAB~
Copolímeros en bloque	~BBBBAAAABBBBAAAABBBB~
Copolímeros de injerto	~AAAAAAAA*AAAAAAAAAAAA~ BBBBBBBB~
Terpolímeros al azar	~ACBBBAABCCCBABCAAAAABC~

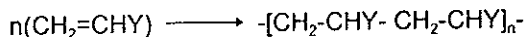
1 2.4 Clasificación por mecanismo de reacción

En 1929 Carothers propuso una diferencia general entre dos clases de polímeros⁴: Polímeros de condensación y adición. Los polímeros de condensación, en los que la formula molecular de la unidad estructural pierde átomos o moléculas en relación al monómero del que provienen, como es el caso de la formación de poliamidas a partir de diamidas y diácidos, eliminado moléculas de agua.



Donde "R" y "R'" son cadenas diferentes de hidrocarburos.

En los polímeros de adición la unidad repetitiva tiene exactamente el mismo número de átomos que el monómero del que provienen, aunque no forzosamente con la misma estructura, típicamente los monómeros vinílicos forman polímeros de adición, reaccionando de la forma:



Donde "Y" es un grupo funcional (por ejemplo halogenuros y anillos aromáticos).

1.3 Peso molecular de los polímeros

Las reacciones de polimerización, tanto sintéticas como naturales, producen una distribución de cadenas con diversas longitudes. Entonces como el peso molecular dependerá de la longitud de cadena, en un polímero el peso molecular podrá describirse de más de una forma^{5,6}.

El peso molecular puede ser descrito en varios momentos matemáticos mediante la curva de distribución de frecuencias o diferencial. El primer momento da como resultado el peso molecular número promedio " \overline{M}_n ", que se calcula dividiendo la suma de los pesos moleculares individuales entre el número de moléculas, con la expresión:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad 1.1$$

Donde w es el peso, n es el número de moles y M es el peso molecular del monómero.

El peso molecular peso promedio " \overline{M}_w ", es el momento de segundo orden o media cuadrática, expresado de la forma:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad 1.2$$

el tamaño de las moléculas y sus propiedades mecánicas dependen en gran medida de este valor.

El tercer momento es la media "z" del peso molecular \overline{M}_z , del cual depende la elasticidad en estado fundido, su definición matemática esta dada por:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad 1.3$$

Pueden ser calculados más ordenes de peso molecular, pero para términos prácticos los más usuales se mencionaron con anterioridad, sin embargo, es de especial interés el peso molecular medio viscoso " \overline{M}_v ", el cual a diferencia de los otros depende del disolvente y la temperatura a la que se determine, de esta manera se define como :

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad 1.4$$

En donde "a" es la constante de Mark-Houwink, que depende de la viscosidad intrínseca y el peso molecular.

1.4 Propiedades térmicas de los polímeros

En el caso de los polímeros es de particular interés conocer su comportamiento en función de la temperatura, ya que son especialmente sensibles a los cambios en esta propiedad. Hay un gran número de temperaturas que pueden ser definidas para un polímero, pero en general las más importantes son: " T_g "(temperatura de transición vítrea), " T_c "(temperatura de cristalización), " T_s " (temperatura de ablandamiento), " T_m " (temperatura de fusión) y " T_d "(temperatura de descomposición).

1.4.1 Temperatura de transición vítrea ("T_g")

En los materiales poliméricos la "T_g" se entiende como la temperatura abajo de la cual un determinado polímero se comporta como un vidrio⁷. La "T_g" solo puede ser aplicada a materiales amorfos y semicristalinos, ya que para los polímeros totalmente cristalinos o con un alto grado de cristalinidad no se presentaría.

Para efectuar la interpretación molecular de "T_g", se considera que a temperaturas muy bajas (cercasas al cero absoluto) los átomos que constituyen una cadena polimérica solamente pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas, así el material se considera un sólido (vidrio), por encima de esta temperatura es posible que las secciones de cadena se muevan y el material presente un comportamiento de sólido elástico y al fundirse se comporte como un líquido viscoso.

La "T_g" depende de la velocidad de calentamiento y de la historia térmica del material, debido a que no presenta un cambio brusco en la curva volumen vs temperatura, como el de la temperatura de fusión, sino que solo cambia la pendiente de la curva, y por analogía con las transiciones termodinámicas de primer y segundo orden, se considera a esta temperatura como una transición de segundo orden o de segundo orden aparente.

Existen varias teorías que tratan de explicar la "T_g". La "Teoría de relajación"⁷ explica la "T_g" como un proceso en el cual existen unidades cinéticas (segmentos de cadena), que se mueven de un estado energético a otro; estos segmentos requieren de la existencia de "huecos" o espacios vacantes que a su vez necesitan de una cierta energía para ser creados. Y por otro lado la "Teoría del volumen libre"⁷ se aplica precisamente el concepto de volumen libre de una macromolécula, el cual se genera por las diferentes conformaciones que puede tomar esta. Aquí se entiende la "T_g" como la temperatura abajo de la cual el parámetro de volumen libre se mantiene constante.

1.4.2 Temperatura de fusión

La temperatura de fusión de un polímero se presenta cuando durante el calentamiento desaparecen las regiones cristalinas del polímero⁸, además de un cambio en las propiedades físicas del material, por ejemplo: el material se vuelve un líquido viscoso y presenta cambios discontinuos en la densidad, el índice de refracción, la capacidad calorífica y otras propiedades. La medida de cualquiera de estas propiedades puede utilizarse para detectar el punto de fusión cristalino⁹.

1.4.3 Temperatura de cristalización

Entre la " T_g " y la " T_m " ocurre un proceso de cristalización, en este rango el movimiento térmico de las cadenas lleva a la formación de regiones estables y ordenadas. Cerca de la " T_m " el movimiento de los segmentos es grande y permite la formación de algunos núcleos que llevan a la formación de cristales, mientras que cerca de " T_g " el fundido es extremadamente viscoso y el movimiento molecular es muy lento⁸.

Un poco abajo de la temperatura de fusión, la difusión en el fundido, que es función de la masa molar, se incrementa y la viscosidad disminuye, con lo cual les permite a las cadenas reagruparse formando regiones cristalinas. Esto significa que habrá una temperatura de cristalización óptima (" T_c "), la cual depende fuertemente del intervalo entre " T_g " y " T_m ", pero también de la masa molar.

El fundido subenfriado de unos 5 a 20°C por debajo de su temperatura de fusión, presenta la aparición de un número significativo de núcleos, los cuales poseen las dimensiones críticas requeridas para la estabilidad y crecimiento (cristalización). Si un agente de nucleación es adicionado al sistema, la cristalización puede ser inducida incluso a altas temperaturas⁸.

1.4.4 Temperatura de descomposición

La temperatura de descomposición es aquella en la que se presenta una degradación del material y se observa como la consecuente pérdida de peso de la muestra, generalmente es detectada por análisis termogravimétrico (TGA), en el cual se obtiene una curva del tipo % peso vs temperatura.

1.5 Propiedades mecánicas de los polímeros

Los materiales se seleccionan para diversas aplicaciones y componentes, adecuando las propiedades del material a las condiciones funcionales requeridas. El primer paso en el proceso de selección requiere que se analice la aplicación para determinar las características más importantes que debe poseer el material. ¿Debe ser el material resistente, rígido o dúctil?, ¿Estará sometido a la aplicación de una gran fuerza, o a una fuerza súbita intensa?, ¿A un gran esfuerzo, a elevada temperatura o a condiciones de abrasión?. Una vez determinadas las propiedades requeridas se selecciona el material apropiado usando datos que se encuentran en la literatura. Sin embargo, se debe saber cómo se obtuvieron las propiedades listadas en los manuales, saber que significan y darse cuenta que en algunos casos resultan de pruebas ideales que no pueden aplicarse con exactitud a casos reales de ingeniería. Los resultados de estas pruebas constituyen las propiedades mecánicas del material.

1.5.1 El diagrama esfuerzo-deformación

En un ensayo de tensión se pueden presentar básicamente dos tipos de comportamiento dependiendo del material que se someta a la prueba. Cuando a una probeta se le aplica una fuerza, las conformaciones cambian, los enlaces entre los átomos se deforman y el material se alarga, cuando la fuerza se retira, los enlaces regresan a su longitud original y la probeta vuelve a su tamaño inicial, en este caso se dice que la deformación es elástica¹⁰ (ver Figura 1.2).

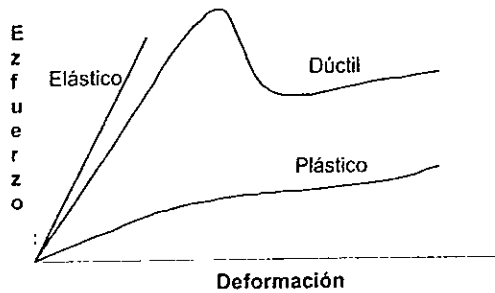


Figura 1.2 Comportamientos típicos de los materiales en un diagrama esfuerzo-deformación.

Si después de la zona de comportamiento elástico se aplica mayor fuerza ocurre el deslizamiento y el material se deforma permanentemente, a este fenómeno se le denomina comportamiento plástico (ver Figura 1.2).

Puede presentarse la curva esfuerzo-deformación en su forma original fuerza vs. longitud de desplazamiento, sin embargo para que los resultados sean comparables y no dependan de las dimensiones de los especímenes utilizados, en ingeniería se utilizan los valores de esfuerzo-deformación¹¹, definidos como:

$$\text{Esfuerzo} = \sigma = \frac{F}{A_0} \quad 1.5$$

$$\text{Deformación} = \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad 1.6$$

Donde F es la fuerza aplicada al material, A_0 es el área original de la sección transversal de la muestra antes de iniciar la prueba, l_0 es la distancia original entre las marcas de calibración y l es la distancia entre las marcas de calibración después de aplicar la fuerza F .

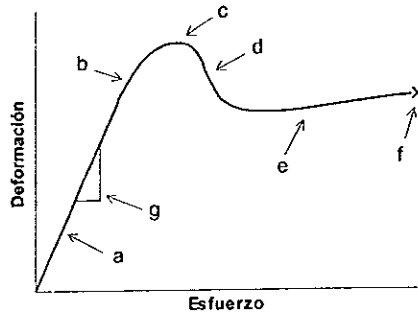


Figura 1.3 Curva esfuerzo deformación. a, zona elástica; b, punto de cedencia; c, esfuerzo máximo; d, región de ablandamiento; e, región de endurecimiento; f, punto de rotura; g, módulo de elasticidad.

En la Figura 1.3 se muestra el comportamiento típico de un polímero semicristalino, con los diversos puntos que le caracterizan, de acuerdo a ella, el módulo de elasticidad (o módulo de Young), es la pendiente de la zona elástica y se rige por la ley de Hooke:

$$\text{Módulo de elasticidad} = E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad 1.7$$

El módulo está estrechamente relacionado con las fuerzas que unen los átomos en el material.

1 5.1.1 Esfuerzo a la cedencia

En el punto de cedencia, el deslizamiento de las moléculas se hace notorio e importante ya que el material comienza a comportarse de forma plástica y con ello su deformación se vuelve irreversible, por esto es importante conocer el esfuerzo (esfuerzo a la cedencia) al que se presenta esta condición.

En algunos materiales, el esfuerzo al cual cambian de comportamiento elástico a comportamiento plástico no se detecta con facilidad. En este caso se

determina un esfuerzo de cedencia convencional, el cual se determina cuando se establece una deformación permanente del 0.2%¹¹.

1.5.1.2 Resistencia a la tensión

La resistencia a la tensión es el esfuerzo resultante de la fuerza máxima aplicada, y por ello es el esfuerzo máximo que ocurre en la curva esfuerzo-deformación¹¹.

1.5.1.3 Esfuerzo real - deformación real

Matemáticamente la disminución en el esfuerzo más allá del punto de resistencia a la tensión ocurre debido a la definición de esfuerzo de uso en ingeniería¹¹. Se utiliza el área original A_0 en los cálculos, condición que no es exacta porque el área cambia continuamente con la deformación. Se define al esfuerzo real y a la deformación real por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Esfuerzo real} = \sigma_r = \frac{F}{A} \quad 1.8$$

$$\text{Deformación real} = \varepsilon_r = \int \frac{dl}{l_0} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad 1.9$$

Donde A es el área instantánea sobre la que se aplica la fuerza F . La expresión $\ln(A_0/A)$ debe utilizarse después de iniciada la estricción o encuellamiento de la muestra. En ingeniería rara vez se utiliza la curva esfuerzo-deformación real, debido a que en la práctica es difícil determinar el cambio en el área sobre la que se aplica la fuerza.

1.5.1.4 Prueba de tensión (ASTM D638-91)

El comportamiento mecánico de un polímero puede ser determinado por medio de una prueba esfuerzo-deformación⁸, en la cual se somete a la muestra a una deformación constante, midiendo el esfuerzo requerido para lograrlo por

medio de una celda de carga. En la Figura 1.4 se presenta un esquema del equipo necesario para realizar este procedimiento.

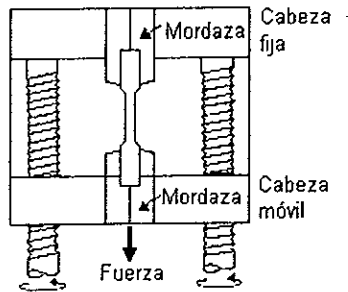


Figura 1.4 Esquema de la máquina de pruebas universales.

En esta prueba se pueden presentar distintos tipos de comportamiento, según el material probado. Los diferentes tipos de curvas son descritas en la parte de propiedades mecánicas (ver Figura 1.2).

La velocidad a la que se lleve a cabo esta prueba es importante ya que de ella depende el comportamiento plástico o elástico de los polímeros. Cuando la velocidad de prueba es baja se permite a las cadenas de polímero desenredarse y fluir unas sobre otras, favoreciendo una deformación plástica. Por el contrario cuando la velocidad de prueba es alta las cadenas que conforman al polímero no pueden desenredarse ni fluir y por ello se fracturan súbitamente, esto conduce a una deformación elástica del material. La velocidad de prueba varía entre 5 mm/min y 508 mm/min¹².

La temperatura también afecta una prueba de este tipo, cuando la temperatura está por debajo de la " T_g " del polímero su estructura es rígida y normalmente se deforma elásticamente, mientras que si la prueba se realiza a temperaturas por encima de la " T_g " del polímero la deformación será plástica, permitiendo a las cadenas se desenreden y fluyan.

1.5.2 Resistencia al impacto

Esta propiedad es una medida de la resistencia de los materiales a la ruptura cuando una fuerza es aplicada de manera puntual. Esta propiedad involucra la energía necesaria para iniciar una fractura y propagarla¹³. Se utiliza para caracterizar materiales usados en cajas de refrescos, contenedores industriales, cascos, lentes, teléfonos, etc. La resistencia al impacto es muy sensible a los cambios relativos en la composición del material, morfología y orientación, por lo tanto es muy utilizada para medir estándares de calidad, detectar alguna contaminación en los materiales, así como material degradado o incompatible y algunas otras aplicaciones.

Hay que aclarar que la resistencia al impacto es una energía, sin embargo para poder comparar los resultados que se obtienen es necesario estandarizarla, lo que se logra dividiendo la energía total absorbida por una muestra entre su espesor o el área de la misma, así se obtienen en unidades de energía por unidad de distancia (en este caso J/m como se indica en la norma ASTM D256-92) o unidades de energía por unidad de área (por ejemplo J/m²). Así a la energía de impacto obtenida de la forma anterior también se le conoce como resistencia al impacto a pesar de tener unidades de J/m¹⁴.

1.5.2.1 Prueba de impacto (ASTM D256-92)

Existen dos ensayos normalizados, los ensayos Charpy e Izod, que fueron diseñados para medir la resistencia al impacto o energía de impacto¹³. La diferencia básica entre los ensayos de Charpy e Izod es la posición en que se coloca al espécimen, en la Figura 1.5 se muestra la posición utilizada en una prueba del tipo Izod.

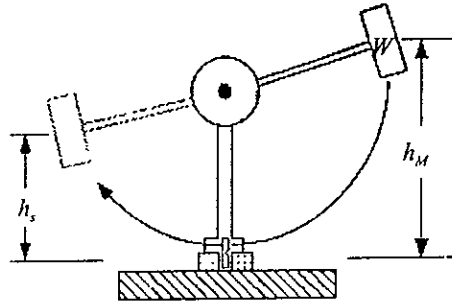


Figura 1.5 Impactómetro Izod ranurado

Para esta prueba se requiere de un espécimen con ciertas dimensiones normalizadas (ver. Figura 2.1) y con una ranura que tiene como función concentrar los esfuerzos en un punto, propiciando el inicio de la fractura de forma homogénea¹⁴. El espécimen se coloca como se muestra en la Figura 1.5. El equipo no es más que un péndulo en forma de martillo que tiene una masa y longitud específicas (ver Figura 1.5). Para realizar un ensayo se deja caer el martillo desde una altura dada, al golpear el martillo al espécimen pierde parte de su energía potencial " E_p " (ecuación 1.10) alcanzando una altura menor, así la cantidad de energía absorbida por el espécimen puede ser determinada al conocer la diferencia entre la altura inicial y final del martillo.

$$E_p = hWg \quad 1.10$$

donde h es la altura del martillo en metros, W el peso del martillo en kg y g es la aceleración de la gravedad (9.8 m/s^2). La altura del péndulo en cualquier momento está dado por :

$$h = L(1 - \cos \beta) \quad 1.11$$

donde L es la distancia del punto de impacto al centro de gravedad del péndulo en metros y β es el ángulo del péndulo. De la ecuación 1.12 se puede calcular a partir del ángulo máximo del péndulo " β_{mas} " la energía perdida por fricción en el equipo y por la fricción con el aire " E_A " (Joules).

$$\beta_{max} = \arccos \left\{ 1 - \left[\left(\frac{h_M}{L} \right) \left(1 - \frac{E_A}{E_M} \right) \right] \right\} \quad 1.12$$

Donde h_M es la altura máxima del martillo dada en metros y E_M es la energía máxima del péndulo en Joules. La energía total utilizada para fracturar al espécimen probado " E_S " (Joules) se puede obtener de :

$$\beta_s = \arccos \left\{ 1 - \left[\left(\frac{h_M}{L} \right) \left(1 - \frac{E_S}{E_M} \right) \right] \right\} \quad 1.13$$

Así β_s es el ángulo del péndulo después de fracturar al espécimen y se puede obtener una ecuación que involucra las energías perdidas en por efectos diferentes a la fractura del espécimen :

$$E_{TC} = \left(E_A - \frac{E_B}{2} \right) \left(\frac{\beta_s}{\beta_{max}} \right) + \frac{E_B}{2} \quad 1.14$$

En esta ecuación " E_{TC} " es la corrección total de la energía a la rotura de un espécimen dada en Joules y " E_B " es la energía perdida por la fricción con el aire dada en Joules y que se obtiene por medio de la ecuación 1.10, utilizando la altura que alcanza el péndulo al ser soltado libremente, es decir sin utilizar el indicador del ángulo final del péndulo. Finalmente la resistencia al impacto " I_S " del espécimen dada en Joules por metro se calcula de la forma :

$$I_S = \frac{(E_S - E_{TC})}{l} \quad 1.15$$

Aquí " l " es el espesor de la muestra dado en metros.

Esta prueba se realiza a una velocidad cercana a los 3.46 m/s¹⁴ (2x10⁵ mm/min), velocidad muy alta en comparación con las utilizadas en un ensayo a tensión, esto permite que bajo estas condiciones la deformación plástica del material se reduzca, considerando la energía necesaria para iniciar la fractura y su propagación, así en la mayor parte de los casos la fractura es frágil. La velocidad a la que se impacta el material, se calcula por medio de la ecuación :

$$V = \sqrt{2gh_M} \quad 1.16$$

Donde V es la velocidad del martillo en el momento del impacto, h_M la altura inicial del martillo (ver Figura 1.5).

1.6 Fractura

1.6.1 Definición de fractura

La fractura es la ruptura de un material causado por un esfuerzo externo originando la formación de nuevas superficies en un cuerpo. Fractura es sinónimo de rotura más no de falla. Este último término es mucho más general y además comprende falla no mecánica ya sea por calentamiento (falla térmica) o por degradación ambiental (ataque químico, irradiación).

Para que ocurra la fractura es necesario que el espécimen este sujeto a cargas mecánicas, que sufra deformación permanente, y que algún daño (molecular) se desarrolle para conducir a ruptura del material¹⁵.

1.6.2 Fractura frágil y fractura dúctil

En los materiales de ingeniería, existen dos tipos de fractura : dúctil y frágil. La clasificación está basada en la capacidad del material para experimentar la deformación plástica⁸. Cuando a un polímero se le aplica un esfuerzo hasta un punto crítico en el que el material se fractura súbitamente, con muy poca deformación, se dice que sufre "fractura frágil". Pero si al aumentar el esfuerzo el material se agrieta lentamente, esto es presenta cedencia o fluencia, con deformaciones relativamente grandes hasta el punto de ruptura, entonces se dice que sufre "fractura dúctil" (ver Figura 1.6). Es decir, si el crecimiento de una grieta se realiza en forma rápida y espontánea (inestable) se genera "fractura frágil" (ver Figura 1.6); mientras que si dicho crecimiento es en forma estable, se presenta

“fractura dúctil”. Sin embargo, como regla general, el esfuerzo necesario para conducir a fractura dúctil es mayor al necesario para una fractura frágil⁸.

En el diseño y construcción de estructuras se prefiere las condiciones que favorezcan un comportamiento dúctil del material debido a que, como ya se mencionó, la “fractura frágil” ocurre de forma súbita y catastrófica sin ningún síntoma previo. En el caso de “fractura dúctil”, la presencia de deformación plástica es un síntoma de que la fractura o ruptura es evidente, siendo así posible tomar medidas preventivas.

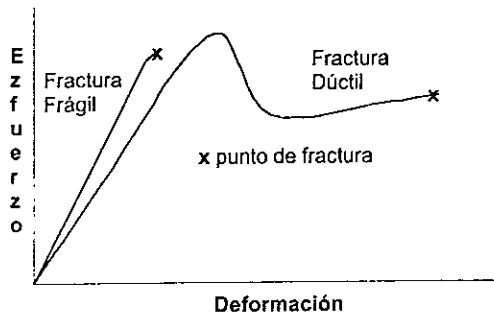


Figura 1.6 Curvas esfuerzo-deformación típicas de fractura frágil y dúctil en tensión.

1.6.3 Mecánica de fractura

La mecánica de fractura describe el comportamiento de grietas y otros defectos microscópicos (partículas de polvo, microgrietas unidas por filamentos, microhuecos, etc.) al sufrir el cuerpo una carga externa. Tanto grietas como defectos son discontinuidades en el interior de cuerpos, en los cuales se da la concentración de esfuerzos generalmente en la región ecuatorial (ver Figura 1.7). Este incremento local de esfuerzos origina una disminución global de la resistencia de un material¹⁶.

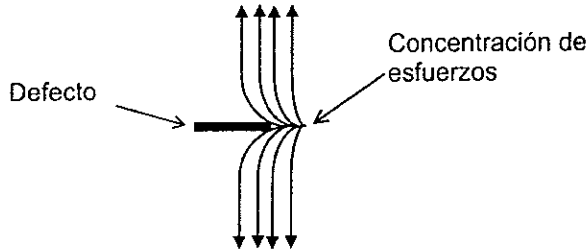


Figura 1.7 Concentración de esfuerzos en la región ecuatorial de un defecto.

La mecánica de fractura describe las condiciones bajo las cuales crecen y se propagan las concentraciones de esfuerzos, creando nuevas áreas superficiales.

La fractura suele presentar de 2 a 4 etapas. En la primera, se presenta la iniciación o activación del defecto y no hay crecimiento visible de grieta. En la segunda, una zona de deformación o grieta comienza a crecer y dependiendo de la longitud de la grieta, el esfuerzo y las características del material, el crecimiento de grieta inicialmente estable puede volverse una propagación inestable de grieta (equivalente a una falla instantánea del espécimen) dando como resultado la fractura del material.

Por lo tanto el estudio de fractura se basa en el entendimiento y control de la naturaleza de los defectos de los materiales ; el comportamiento de una grieta u otros defectos en un cuerpo cargado, y la influencia de variables externas (estados de esfuerzo y deformación, temperatura y ambiente) tanto en la iniciación como en la propagación de la grieta.

En la Mecánica de Fractura se tienen modelos matemáticos que explican el fenómeno de fractura, como es el caso de la "Aproximación de Balance de Energía", propuesto por Griffith y su modificación para materiales dúctiles propuesta por Irwin y Orowan.

1.6.3.1 Aproximación de Balance de Energía

En 1920, Griffith establece esta aproximación para explicar la fractura en materiales^{17,18}, y cuyo principal objetivo es determinar la energía necesaria para crear nuevas superficies. En su análisis considera una grieta contenida en una lámina de longitud infinita y espesor unitario, a la cual se le aplica un esfuerzo de tensión uniforme a una distancia infinita, como lo muestra la Figura 1.6.

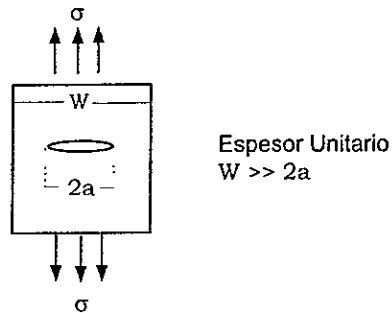


Figura 1.8 Lámina de longitud infinita, conteniendo una grieta, sometida a un esfuerzo de tensión uniforme.

La energía total U para la lámina conteniendo una grieta se puede escribir de la siguiente forma:

$$U = U_0 + U_a + U_\gamma - F \quad 1.17$$

En donde:

U_0 = energía elástica de la lámina cargada, sin grieta (valor constante)

U_a = cambio en la energía elástica causada al introducir la grieta.

U_γ = cambio en la energía elástica superficial causada por la formación de nuevas superficies de la grieta.

F = Trabajo ejercido por fuerzas externas. Equivale al producto de fuerza por desplazamiento.

Griffith utilizó un análisis de esfuerzos desarrollado por Inglis para mostrar que considerando espesor unitario, las energías U_a y U_γ tienen la forma siguiente:

$$|U_a| = \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} \quad 1.18$$

$$U_\gamma = 2(2a\gamma_e) \quad 1.19$$

El parámetro γ_e representa la tensión superficial o “energía de cohesión” del material que hay que vencer para crear 2 nuevas superficies, mientras que el parámetro E , es el módulo de Young o módulo elástico.

Considerando el caso en el que no hay trabajo originado por fuerzas externas ($F = 0$) y que el cambio en la energía elástica presente signo negativo, debido a que al introducir la grieta el material pierde dureza y la carga aplicada disminuye; la energía total U de la lámina toma la forma

$$U = U_0 - \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} + 4a\gamma_e \quad 1.20$$

La condición de equilibrio para la extensión de la grieta se obtiene cuando dU/da se iguala a cero:

$$\frac{d}{da} \left(-\frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} + 4a\gamma_e \right) = 0 \quad 1.21$$

Resolviendo la derivada y separando términos, se obtiene:

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = 2\gamma_e \quad 1.22$$

La cual puede ser rearmada para tomar la forma:

$$\sigma\sqrt{a} = \sqrt{\frac{2E\gamma_e}{\pi}} \quad 1.23$$

Ecuación de Griffith, para materiales frágiles

Se observa que el término de la derecha depende de las características propias del material, mientras que el término de la izquierda se relaciona con el esfuerzo aplicado y la longitud de la grieta.

1.6.3.2 Modificación de Irwin-Orowan

Posteriormente, en el año de 1948, Irwin y Orowan modifican la ecuación de Griffith para hacerla extensiva a materiales que presenten deformación plástica¹⁸, es decir, materiales dúctiles.

Dicha contribución consiste en agregar el parámetro denominado trabajo de deformación plástica, γ_p , que representa la energía necesaria para vencer las fuerzas que se oponen al flujo plástico.

De esta forma, la ecuación de Griffith modificada presenta la siguiente forma:

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = 2(\gamma_e + \gamma_p) \quad 1.24$$

Ecuación de Griffith modificada, para materiales dúctiles

1.6.4 Mecanismos de fractura en polímeros

A partir del punto de cedencia (ver Figura 1.3) se presenta un crecimiento en la extensión de la grieta que conlleva, a la postre, a la fractura del material. Los mecanismos principales que originan dicho crecimiento son: "Cedencia de corte" y "Cedencia por agrietamiento".

Es necesario hacer distinciones entre ambos mecanismos, ya que son fenómenos diferentes desde el punto de vista microestructural. Los aspectos macroscópicos también difieren entre uno y otro mecanismo.

Cedencia de corte¹⁹ involucra básicamente flujo de corte del material con un cambio mínimo o nulo en la densidad hasta el punto de cedencia, mientras que la Cedencia por agrietamiento o "Cedencia dilatacional" es ampliamente localizada

en la forma de delgadas microfibras que consisten en regiones fibrilares intercaladas con microhuecos.

“Agrietamiento” y “Cedencia de corte” son mecanismos en competencia, ambos se encuentran presentes durante la fractura; pero el comportamiento de cedencia dominante depende de diversos factores como la velocidad de deformación, la temperatura, entre otros.

Las características de ambos mecanismos determinan el comportamiento de agrietamiento en polímeros (homopolímeros, copolímeros, etc.). Sin embargo, como regla general, el mecanismo que prevalece - bajo ciertas condiciones - en un homopolímero se aplica a una mezcla donde ese polímero participe como matriz y así la extensión de estas características hacia mezclas pueden tener validez.

1.6.4.1 Cedencia por Agrietamiento

La región localizada que ha “cedido”, esto es, ha sufrido cedencia o deformación plástica, consiste en un sistema compuesto de huecos y fibrillas poliméricas conocido como “microgrieta”(ver Figura 1.9).

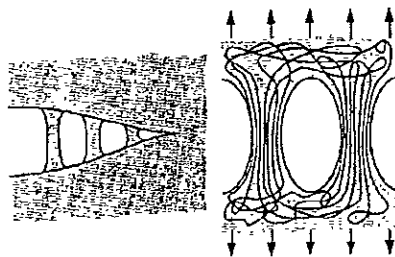


Figura 1.9 Representación esquemática de una microgrieta.

Una microgrieta es iniciada cuando un esfuerzo de tensión aplicado a un polímero causa la formación de microhuecos en puntos de grandes concentraciones de esfuerzos locales, como son rasguños, defectos, microfibras,

partículas de polvo, etc. Se observa, como característica general, que la concentración de esfuerzos se da en la región ecuatorial del defecto, microgrieta, etc. Es a partir de la región de ablandamiento (Figura 1.3) que se favorece la aparición de las microgrietas en dichos puntos de concentración de esfuerzos locales, también denominados puntos de deformación plástica no homogénea (o simplemente puntos de inhomogeneidad).

A diferencia de las grietas, la microgrieta es capaz de transmitir la carga a través de su cara. Además, debido a su estructura hueco-fibrilla, el índice de refracción de la microgrieta es diferente al del resto del material, lo que origina el emblanquecimiento del material al presentarse el agrietamiento. Esto último se observa más fácilmente en polímeros vítreos como el poliestireno.

El proceso que origina la formación de grietas a partir de microgrietas sigue esta secuencia: formación de microhuecos, nucleación en los mismos, crecimiento de huecos, coalescencia e iniciación de grieta.

Una vez que se forman los microhuecos en puntos de alta concentración de esfuerzos, si la porosidad local alcanza un nivel crítico, entonces aparece el fenómeno de nucleación. Los núcleos que se forman en los microhuecos son los causantes de reflejar la luz, por lo que se observa el blanquecimiento de la zona. Conforme se incrementa el esfuerzo de tensión, la parte fibrilar de la microgrieta se extiende hasta un esfuerzo crítico en el cual se da la ruptura de alguna de las fibrillas y se origina una redistribución de esfuerzos. Si esta redistribución no es adecuada, entonces las fibrillas rompen una tras otra originando una expansión o crecimiento de los huecos. Estos últimos, llegan a un cierto tamaño en donde ya casi no hay material fibrilar, pueden entonces coalescer (unirse) generando una ruptura mayor, dándose así la terminación de la microgrieta y presentándose la iniciación de una grieta.

Las bajas temperaturas, las altas velocidades de prueba, los ambientes agresivos y otros factores favorecen la cedencia por agrietamiento. Así, la presencia de defectos o grietas delgadas en especímenes gruesos favorecerá la iniciación por agrietamiento conduciendo a una fractura frágil, al contrario de la "cedencia de corte" que conduce a una fractura dúctil²⁰.

La importancia del agrietamiento radica en que generalmente es precursor de fractura frágil, debido a que es un mecanismo altamente localizado y confinado a un volumen de material muy pequeño. Esto origina que la cantidad total de energía plástica absorbida sea relativamente baja. De cualquier forma si las microgrietas son iniciadas en un volumen comparativamente grande del polímero (como en materiales reforzados con partículas), se presenta un mecanismo de deformación múltiple denominado "agrietamiento múltiple", este mecanismo favorece frecuentemente la fractura dúctil.

1.6.4.2 Cedencia de Corte

Este mecanismo se caracteriza por presentar "bandas de corte" en puntos donde existen altas concentraciones de esfuerzos locales (defectos, grietas, etc.) esto es zonas de deformación plástica no homogénea; e igualmente se presentan en la región ecuatorial del defecto, microgrieta, etc. Dicha concentración de esfuerzos locales origina que algunas cadenas del polímero sufran deformación y sean orientadas o inclinadas a un cierto ángulo (entre 30-70°, dependiendo del material) respecto a la cadena "principal" en el espécimen. Estas cadenas "inclinadas" forman bandas localizadas que reciben el nombre de bandas de corte y que están constituidas por cadenas deformadas (en polímeros amorfos), por cadenas deformadas y regiones cristalinas que se deslizan unas sobre otras (en polímeros semicristalinos). Sin embargo, para polímeros semicristalinos isotrópicos que son deformados, la formación de bandas de corte generalmente no ocurre; mientras que si la parte cristalina está orientada, dichas bandas si son apreciables.

La formación de estas bandas aparece a partir del punto de cedencia y durante el fenómeno de ablandamiento (Figura 1.3). Se han observado dos posibles apariencias de las bandas de corte : una en la cual las bandas están perfectamente definidas y son muy delgadas denominadas microbandas de corte ; y otra que aparece como una zona de corte difusa.

La apariencia de las bandas de corte para un polímero dado dependen de factores como la temperatura de experimentación o la velocidad de prueba. A mayor temperatura se favorece la aparición de zonas difusas. Bowden²⁰ sugiere que la diferencia entre el carácter de las bandas proviene de las diferentes velocidades a las cuales se propagan, lo que a su vez depende de la velocidad de prueba en la zona de ablandamiento (ver Figura 1.3).

Es importante mencionar que cuando un conjunto de microbandas de corte se propagan a lo largo de un espécimen la deformación plástica total es pequeña y la fractura es esencialmente frágil. En cambio, cuando la zona de corte difusa es la que se propaga, la deformación plástica es amplia y la fractura es esencialmente dúctil.

1.7 Técnicas de caracterización de polímeros

1.7.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel es el método de determinación de pesos moleculares más utilizado⁵ para polímeros, ya que a pesar de ser un método secundario (por no proporcionar valores absolutos) y requerir de una calibración, tiene la ventaja de ser relativamente rápido en relación a los métodos primarios (como la osmometría y la viscosimetría entre otros) y permite obtener la distribución entera de pesos moleculares, de donde es posible calcular los diferentes ordenes de peso molecular e incluso el peso molecular viscosimétrico promedio.

Esta técnica también se conoce como cromatografía de exclusión molecular, ya que se basa en dicho principio^{5,6,21}. El principio de exclusión molecular consiste en eluir un disolvente sobre una fase estacionaria, que se forma con un material poroso e inerte, en algunos casos poliestireno altamente reticulado y en otros vidrio. Al hacer pasar una muestra de polímero por este sistema, debido a la diferencia de tamaños de las cadenas existentes, las moléculas más grandes pasarán por fuera de la fase estacionaria, mientras las de menor tamaño entrarán por los poros recorriendo así un camino más largo a través de la columna. Se puede deducir que las moléculas de alto peso molecular saldrán mucho más rápido de la columna que las de bajo peso molecular.

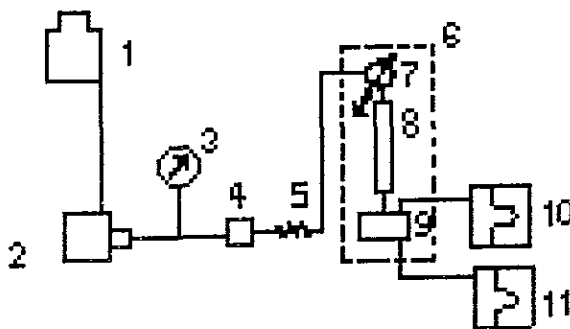


Figura 1.10 Diagrama típico de un HPGPC: 1, contenedor del disolvente; 2, bomba; 3, medidor de presión; 4, filtro en línea; 5, pulso amortiguador; 6, horno con termostato; 7, inyector de la muestra; 8, columna(s) empacada(s); 9, detector(es); 10, procesador de datos en línea; 11, trazador de datos.

1.7.2 Espectroscopia Infrarroja

Cuando a una muestra se le hace pasar en forma continua un haz de luz infrarroja algunas de las frecuencias se absorben, mientras otras se transmiten²². Los efectos provocados por la absorción de luz infrarroja, se asocian con cambios moleculares en el movimiento vibracional de la molécula. Así diferentes enlaces presentan diferentes frecuencias de vibración (C-C, C=C, C=O, O-H, N-H, etc.),

de esta forma pueden detectarse las frecuencias características de una muestra para su análisis e identificación.

La espectroscopia de infrarrojo es usualmente dividida en tres regiones:

Infrarrojo cercano 14000 a 4000 cm^{-1}

Infrarrojo medio 4000 a 200 cm^{-1}

Infrarrojo lejano 200 a 10 cm^{-1}

Para la caracterización de polímeros se utiliza mucho más la región del infrarrojo medio, ya que en esta zona se obtienen las señales de mayor magnitud y además existen una gran cantidad de bancos de datos disponibles. En cuanto al infrarrojo lejano no tiene gran importancia en polímeros y su uso principal es en materiales cerámicos.

La región del infrarrojo cercano esta en desarrollo y al parecer tiene mucha más capacidad y aplicaciones en el campo de los polímeros que el medio infrarrojo, sin embargo aún no se cuenta con literatura disponible para esta región.

1.7.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), se coloca una muestra de entre 10 y 20 miligramos en una charola de aluminio con calentamiento eléctrico. Un sensor de temperatura es usado para controlar la fuente de calor, de tal manera que la razón de calentamiento sea estrictamente constante. La corriente eléctrica utilizada es medida en forma precisa, así puede obtenerse la capacidad calorífica de la muestra en función del tiempo o temperatura²³.

Si se traza el gráfico de C_p vs T se pueden observar distintas zonas como las que se ejemplifican en la Figura 1.11.

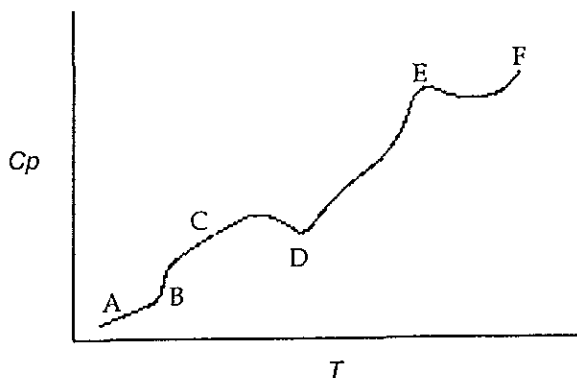


Figura 1.11 DSC: A, región vítrea; B, transición vítrea; C, región hulsosa; D, cristalización exotérmica; E, fusión endotérmica; F, descomposición.

Para la " T_g " pueden observarse tres secciones más o menos lineales, la sección "A" que tiene una pequeña pendiente como corresponde a los vidrios, la sección "B", donde la pendiente es muy grande y refleja el comienzo del movimiento molecular durante la transición vítrea. En este caso en la sección "C" se tiene un comportamiento como un hule con una pendiente intermedia. La parte exotérmica en la sección "D" se debe a la cristalización, mientras la parte endotérmica en la sección "E" corresponde a la fusión del polímero. Por último en la sección "F" se llega a la temperatura de descomposición de la muestra.

1.7.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Esta técnica es muy útil para examinar y analizar las características microestructurales de objetos sólidos²⁴. La primer razón para que el MEB sea ampliamente utilizado es que puede obtenerse una alta resolución en los objetos examinados, valores del orden de 2 a 5 nm son normalmente utilizados en microscopios comerciales mientras que los más avanzados tienen resoluciones mejores que 1 nm²⁴. Otra característica importante del MEB es que proporciona

una apariencia tridimensional del espécimen, resultado directo de su amplia profundidad de campo.

El principio de funcionamiento de un MEB es el efecto que se produce al irradiar a vacío una muestra con un haz de electrones que barre toda la superficie del objeto, cuando los electrones chocan con la superficie del objeto se emite una señal que se envía a un detector el cual por medio de un procesador genera una imagen del objeto. Esta imagen puede ser digitalizada o fotografiada para su análisis.

1.8 Mezclas de polímeros

Las mezclas poliméricas pueden definirse como la mezcla íntima de dos tipos de polímeros, con enlaces no covalentes entre ellos. Estas mezclas pueden darse de diferentes formas, según el método de mezclado de ambos polímeros, así pueden distinguirse mezclados mecánicos, copolimerización por injerto, copolimerización en bloques y polímeros con redes interpenetradas²⁵.

1.8.1 Mezclado mecánico

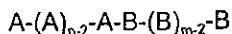
Históricamente el método de mezclado más antiguo y simple es el mezclado en un extrusor continuo.

En las mezclas mecánicas simples, por lo general predomina el componente polimérico, teniendo la fase dispersa de elastómero dimensiones de varias micras. El esfuerzo cortante aplicado a la mezcla en forma mecánica, puede generar radicales libres por la acción de degradación del polímero. Así, los radicales libres inducidos por la acción mecanotérmica, reaccionan para formar un pequeño número de verdaderos injertos químicos entre los componentes de la mezcla. La cantidad e importancia de este tipo de injerto depende de las condiciones de

procesamiento. En estas mezclas se obtienen significativas mejoras en resistencia al impacto y tenacidad en relación a los materiales puros.

1.8.2 Copolímeros en bloque

En los copolímeros en bloque los componentes individuales se unen con los otros en sus partes terminales. Estos copolímeros pueden ser sintetizados por varios métodos pero el proceso más común es el de "polímero vivo" o polimerización aniónica. Lo más distintivo de esta reacción incluye la nucleación simultánea y grado de crecimiento de todas las cadenas, así como la necesidad de una reacción de terminación. Esta última característica es de peculiar importancia ya que las cadenas se mantienen vivas al agotarse el monómero, posteriormente se agrega un segundo monómero y se obtiene un copolímero de la forma:



Donde "n" y "m" son los grados de polimerización de los monómeros "A" y "B" respectivamente. Otros bloques de polímeros pueden ser agregados de la misma manera. La copolimerización en bloque da como resultado fases finas llamadas dominios, en forma esférica, cilíndrica o en lamelas, dependiendo de la composición.

1.8.3 Copolímeros de injerto

Los polímeros de injerto pueden ser considerados como un tipo de copolímeros en bloque. Aquí las cadenas de un tipo de unidad (A), son injertadas sobre la cadena principal de un tipo de unidad diferente (B) (ver Figura 1.12)

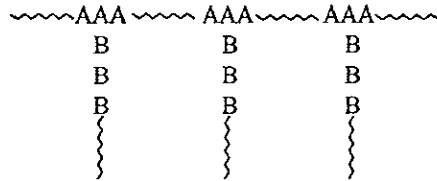


Figura 1.12 Copolímero de injerto

1.8.4 Polímeros con redes interpenetradas

La clase más novedosa de copolímeros son los de redes interpenetradas, redes interpenetradas en forma simultánea y los de redes elastoméricas interpenetradas. Los polímeros de redes interpenetradas pueden ser preparados hinchando un polímero entrecruzado en un monómero junto con el iniciador y agente entrecruzante de tal forma que se polimerize y entrecruze dentro del primer polímero formando una red.

Los polímeros con redes interpenetradas en forma simultánea tienen la característica de que ambos polímeros se entrecruzan simultáneamente, formando cada uno una red y ambas redes se entrelazan físicamente.

Las redes de elastómeros interpenetrados se preparan por mezcla y coagulación de dos latex (emulsión de polímero en agua) poliméricos diferentes, seguidos por una única reacción de entrecruzamiento. Estas redes dan como resultado un mosaico con una estructura tridimensional.

1.9 Termodinámica de macromoléculas

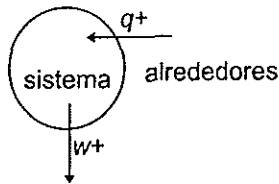
Para caracterizar un sistema²⁶, se seleccionan tres parámetros: " P " (presión), " V " (volumen) y " T " (temperatura). También se selecciona un cuarto parámetro " C " (capacidad calorífica), que está íntimamente relacionado con la temperatura. Con " P ", " V " y " T " como variables independientes y " C " como una variable auxiliar,

se pueden definir dos cantidades termodinámicas, " w "(trabajo) y " q "(calor), expresadas como ecuaciones diferenciales:

$$dw = P dV \quad 1.25$$

$$dq = C dT \quad 1.26$$

la letra " w " se refiere al trabajo hecho sobre o por el sistema, y la " q " se refiere al calor que entra o sale del sistema. Sea "hecho sobre o por" o "entre o salga de", " w " o " q " siempre se refieren a los alrededores. La convención de signos utilizada se muestra en el siguiente esquema :



Decimos que conocemos un sistema si se especifican sus tres variables independientes (P , V y T), por tanto el cambio en un sistema ocurre cuando P_i , V_i y T_i , en el estado inicial pasan al estado final P_f , V_f y T_f .

Es importante conocer la trayectoria que se utilizó para llegar del estado " i " al estado " f ", ya que de esta dependen los valores de dq y dw .

Un hecho importante es que mientras dq y dw son función de la trayectoria, la combinación de las dos cantidades, de la forma $dq-dw$ es independiente de la trayectoria. Si el cambio ocurre de un estado " i " al estado " f ", dq y dw pueden no ser cero, pero $dq-dw$ será cero, porque esta cantidad solo varía con el cambio de estado. Ahora podemos introducir un término especial, dE , que representa $dq-dw$:

$$dE = dq - dw \quad 1.27$$

Esta es la primera ley de la termodinámica. El término " E " representa energía interna.

Todos los procesos por los cuales ocurre un cambio en un sistema de un estado a otro, pueden ser clasificados en dos tipos: reversibles e irreversibles. Un

proceso reversible del estado "i" al estado "f" ocurre en un número infinito de etapas y un proceso irreversible no. En un proceso reversible, un sistema puede regresar a un estado de equilibrio previo, si el cambio de energía se realiza en el sentido opuesto, pero en un proceso irreversible no ocurre esto. Ahora, mientras que dq_{rev} depende de la trayectoria, la cantidad dq_{rev}/T es independiente de ella. La cantidad dq_{rev}/T es el cambio de entropía, dS :

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad 1.28$$

Esta es la segunda ley de la termodinámica, donde "S" representa a la entropía.

Estas dos leyes son las bases de los equilibrios termodinámicos. En este caso solo consideraremos sistemas en equilibrio termodinámico. Las cantidades dE y dS son funciones de estado, ya que solo dependen del cambio de estado y no de la trayectoria para llevarlo a cabo.

Es muy difícil medir la energía interna, por ello se introducen tres relaciones termodinámicas que pueden ser medidas, todas ellas basadas en las dos leyes:

$$H = E + P V \quad 1.29$$

$$G = H - T S \quad 1.30$$

$$A = E - T S \quad 1.31$$

donde, "H" es la entalpía o contenido de calor, "G" es la energía libre de Gibbs y "A" la energía libre de Helmholtz. Cuando estas tres relaciones son escritas en forma diferencial tenemos que especificar condiciones (por simplicidad):

a presión constante

$$dH = dE + P dV \quad 1.32$$

a temperatura constante

$$dG = dH - T dS \quad 1.33$$

$$dA = dE - T dS \quad 1.34$$

todas estas relaciones (dE , dS , dH , dG y dA o en su forma integrada ΔE , ΔS , ΔH , ΔG y ΔA) son funciones de estado. Entre las cinco ecuaciones anteriores, la más importante para el caso de macromoléculas es la ecuación de Gibb's en su forma integrada:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 1.35$$

Para empezar a estudiar la termodinámica de macromoléculas hay que discutir las tres cantidades ΔS , ΔH y ΔG . Nuestra interpretación del cambio en un sistema polimérico esta basado en el cambio de ΔS , ΔH y ΔG . El cambio en las propiedades de un polímero ocurre siempre cuando cambian las condiciones de los alrededores.

1.9.1 ΔS de Mezclado: La teoría de Flory

El modelo de Flory⁴ para ΔS de mezclado, proveniente del modelo de una cadena polimérica con disolventes, ha tenido una gran influencia en la química de polimeros por varias décadas. El modelo asume la teoría de enrejado para describir el cambio en la configuración molecular del polímero en presencia del disolvente. El punto central es el llenado del enrejado en un espacio tridimensional por segmentos de polímero y moléculas de disolvente.

El modelo considera una disolución binaria constituida por dos tipos de moléculas, la cadena del polímero y el disolvente, y asume falta de interacciones potenciales entre los segmentos de polímero. Un segmento no es una unidad estructural o monomérica, un segmento esta definido como la porción de una molécula de polímero que ocupa el mismo espacio que una molécula de disolvente.

Asumiendo que el segmento de polímero en la cadena y la molécula de disolvente son de igual volumen, podemos llenar los sitios (espacios) del enrejado con un segmento o con una molécula de disolvente. Mientras que las moléculas de disolvente pueden ser colocadas en cualquier sitio no ocupado disponible, las

posibilidades para colocar un segmento son limitadas, no solo por la disponibilidad de sitios, sino también por el encadenamiento con los segmentos adyacentes.

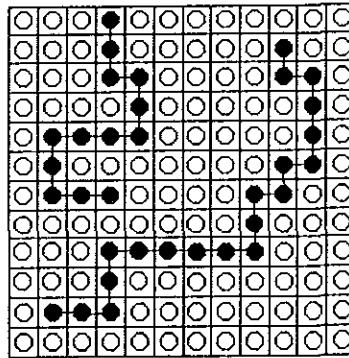


Figura 1.13 Modelo de enrejado según Flory

Si “y” es el número de segmentos en una cadena, es decir, la razón molar en volumen de soluto-disolvente, “ n_1 ” el número de moléculas de disolvente, “ n_2 ” el número de cadenas de soluto y “ n_0 ” el número total de sitios en el enrejado, entonces:

$$n_0 = n_1 + yn_2 \tag{1.36}$$

De acuerdo a la ley de Boltzmann-Planck, la entropía de configuración de las moléculas de polímero puede ser expresada como:

$$S_{conf} = k \ln \Omega \tag{1.37}$$

Desarrollando el término “ Ω ” con la ayuda de $\ln n! = n \ln n - n$ y sustituyendo $n_0 = n_1 + yn_2$ podemos obtener:

$$S_{conf} = - \left[kn_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + yn_2} \right) + kn_2 \ln \left(\frac{yn_2}{n_1 + yn_2} \right) \right] + \left[kn_2 \ln y - kn_2 (y-1) \ln \left(\frac{z-1}{e} \right) - kn_2 \ln y \right] \tag{1.38}$$

ΔS_m ΔS_{deso}

Donde ΔS_m es la entropía de mezclado (polímero-disolvente) y ΔS_{deso} es la entropía de desorientación de las moléculas del polímero. Para este caso es importante la expresión de entropía de mezclado:

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) \quad 1.39$$

Así " Φ_1 " y " Φ_2 " son fracciones volumen:

$$\Phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + yn_2} \quad 1.40$$

$$\Phi_2 = \frac{yn_2}{n_1 + yn_2} \quad 1.41$$

La ecuación 1.39 es el resultado final del modelo de Flory para ΔS de mezclado. Este modelo explica la gran desviación de las soluciones de polímeros observada en forma experimental, con respecto a una solución ideal. Una solución ideal es aquella que obedece la Ley de Raoult's:

$$p_i = x_i p_i^o \quad 1.42$$

donde " p " es la presión de vapor, " x " la fracción mol y el superíndice "0" se refiere a la sustancia en la fase pura. Van't Hoff's describe la ΔS de mezclado para una solución ideal como:

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad 1.43$$

cuando comparamos la ecuación 1.39 y la de Van't Hoff's, nos damos cuenta que para soluciones poliméricas no podemos usar fracción mol (x) como variable independiente para describir la ΔS_m , en lugar de ello tenemos que usar la fracción volumen (Φ) como variable independiente. La fracción mol no toma en cuenta las interacciones moleculares, mientras que la fracción volumen depende mucho de ellas.

1.9.2 ΔH de mezclado

Para una solución ideal $\Delta H_m = 0$ a diferencia de una solución polimérica donde $\Delta H_m \neq 0$. Lo anterior se debe a que en una solución polimérica no solo es importante la interacción entre la macromoléculas y el disolvente sino también entre los mismos segmentos de la cadena, la primer interacción es llamada interacción intermolecular y la segunda interacción intramolecular.

Todas las interacciones ya sean intermoleculares o intramoleculares son de origen electrostático. Si las moléculas están cargadas, la interacción es coulombica. Si la molécula es neutra los electrones se mueven todo el tiempo alrededor de los centros de los átomos y de sus enlaces. Bajo ciertas condiciones las moléculas se vuelven dipolos.



De aquí que las interacciones entre moléculas siempre sean dipolo-dipolo, estas fuerzas que son siempre débiles son llamadas fuerzas de van der Waals y están relacionadas con el ΔH de mezclado.

Para macromoléculas se manejan dos aproximaciones de ΔH_m : densidad de energía cohesiva y energía de contacto, ambas relacionadas con las fuerzas de van der Waals.

1.9.3 Densidad de energía cohesiva

La ecuación para gases reales de van der Waals es:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad 1.44$$

Donde "R" es la constante de los gases ideales, "a" es la constante de van der Waals, "n" es el número de moles, "b" es el volumen excluido y " a/V^2 " representa la fuerza atractiva entre dos moléculas. En 1906 van Laar derivó una ecuación paralela que describe el calor involucrando la presión de vapor de la mezcla binaria:

$$\Delta H_m = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left(\frac{a_1^{1/2}}{V_1} - \frac{a_2^{1/2}}{V_2} \right) \quad 1.45$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren al disolvente y soluto respectivamente.

Scatchard (1931) y Hildebrand (1933) sugirieron en forma independiente esta ecuación con algunas modificaciones, la cual puede ser igualmente válida para describir la energía ΔE involucrada en el mezclado de un soluto y disolvente:

$$\Delta E = (n_1 V_1 + n_2 V_2) \left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^v}{V_2} \right)^{1/2} \right] \quad 1.46$$

Donde " ΔE " es la energía de vaporización. Hildebrand llamo a la cantidad " $\Delta E^v/V$ " (energía de vaporización por ml) una medida de la "presión interna" y usó el símbolo " $\delta = (\Delta E^v/V)^{1/2}$ ", el cual se conoce como parámetro de solubilidad, que es una cantidad medible. Así tenemos:

$$\left(\frac{\Delta E^v}{V} \right)^{1/2} = \delta = \frac{a^{1/2}}{V} \quad 1.47$$

El término " E_m/V " (de " $\Delta E^v/V$ ") es también llamado densidad de energía cohesiva (E es la energía cohesiva). Hildebrand derivó esta ecuación de la ΔH_m y el parámetro de solubilidad δ , la cual es llamada la ecuación de Hildebrand :

$$\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad 1.48$$

donde " V_m " es el volumen de la solución, además " δ_1 " y " δ_2 " son cantidades medibles. Las ecuaciones anteriores pueden ser usadas para saber si un compuesto puede ser disuelto en un disolvente. Como regla , se dice que un polímero es miscible con el disolvente si se satisface la condición:

$$(\delta_2 - 1.1) < \delta_1 < (\delta_2 + 1.1) \quad 1.49$$

1.9.4 Energía de contacto (debida al contacto con el primer vecino)

Flory desarrolla la idea de energía de contacto, como la causa del calor de mezclado para las soluciones poliméricas. Considerando la estructura unitaria en una cadena y etiquetándola con el número dos:

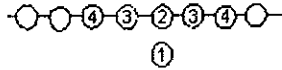


Figura 1.14 Esquema de interacción polímero-disolvente.

El número 1 se refiere a la molécula de disolvente y el número 2 se refiere a cualquier unidad, con 3 como su vecino siguiente, 4 el siguiente a 3, y así sucesivamente. Enfocándonos en la unidad estructural 2, dentro de la misma cadena 2 y 3 son vecinos contiguos, pero 2 y 4, 2 y 5, no lo son. La unidad estructural 2 de una cadena puede tener como vecinos contiguos en contacto a otra unidad estructural 2, de otras cadenas, al igual que una molécula de disolvente n_1 .

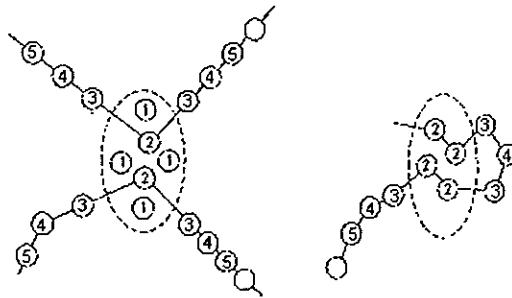


Figura 1.15 Esquema de interacciones de corto y largo alcance

Al contacto con el primer vecino se le llama interacción de corto alcance y al contacto con los vecinos no contiguos se le llama interacción de largo alcance. Para la interacción de corto alcance hay tres tipos de contactos; 1-1, 1-2 y 2-2. A estos tres tipos de contacto les corresponden las energías; w_{11} , w_{12} y w_{22} . La energía que se asocia con el soluto mezclado (segmentos de polímero) y el disolvente es Δw_{12} , definido como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - 1/2(w_{11} + w_{22}) \quad 1.50$$

El total de pares en contacto 1-2 esta dado por:

$$z n_1 \Phi_2 \approx z n_1 \Phi_1 \quad 1.51$$

Donde "n₁" es el número de moléculas de disolvente , "z" el número de coordinación, "y" es el número de segmentos por cadena de polímero ($y=V_2/V_1$), V₂ y V₁ son los volúmenes molares de polímero y disolvente respectivamente. El producto del número total de pares en contacto y Δw_{12} es el resultado que llamamos calor de mezclado. La ecuación es:

$$\Delta H_m = z\Delta w_{12}y_1n_1\Phi_2 \quad 1.52$$

Donde y₁ es el número de segmentos que tienen contacto con moléculas de disolvente. Esta es la expresión de van Laar. Ahora podemos agrupar los términos en la forma:

$$\Delta H_m = kT\chi_1n_1\Phi_2 \quad 1.53$$

De las ecuaciones 1.52 y 1.53 se obtiene :

$$\chi_1 = \frac{z\Delta w_{12}y_1}{kT} \quad 1.54$$

La ecuación para ΔH_m en términos de Δw_{12} no es de gran importancia, porque Δw_{12} no es fácil de calcular. La ecuación en términos de χ_1 es importante en la química de polímeros, aquí ΔH_m (ec 1.44) es llamada energía de contacto, χ_1 es una adimensional, que tiene características de energía de interacción por molécula de disolvente dividida entre kT (k es la constante de Boltzmann). ΔH_m es también llamada energía de interacción de Flory. El significado físico de χ_1 es:

$$kT\chi_1 = (\text{Energía del disolvente en la solución}) - (\text{Energía del disolvente en estado puro}) \quad 1.55$$

En la literatura de química de polímeros, los dos parámetros δ_2 y χ_1 son frecuentemente investigados, ya que cada una de estas cantidades es medible.

1.9.5 ΔG de mezclado

Una vez que ΔS_m y ΔH_m son conocidas, ΔG_m puede ser calculada fácilmente²⁶. Así de acuerdo a Hildebrand (caso ideal) y a partir de las ecuaciones 1.43 y 1.48 se obtiene :

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad 1.56$$

y de acuerdo a Flory, partiendo de las ecuaciones 1.39 y 1.53 se obtiene :

$$\Delta G_m = kT \left[(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) + \chi_1 n_1 \Phi_2 \right] \quad 1.57$$

(término combinatorio) (término de contacto)

Con estas ecuaciones se pueden dar los siguientes criterios. Si ΔG es negativa, el cambio de estado es favorable y ocurre espontáneamente; si ΔG es positiva, el cambio de estado no es favorable y sería necesaria una gran cantidad de energía para provocarlo; cuando $\Delta G=0$, el sistema se encuentra en equilibrio. Si ΔH es negativa, será liberada energía cuando ocurra el cambio, por ejemplo cuando un enlace es roto o formado. Si ΔH es positiva, puede ser tomada energía de los alrededores para que el cambio ocurra. Si $\Delta S=0$ no hay cambio en la configuración. Si ΔS es positiva, ocurre un cambio espontáneo en la configuración molecular.

1.10 Procesamiento de polímeros

Debido a la forma en que se obtienen los polímeros no pueden ser utilizados directamente, por ello, es necesario manufacturarlos a fin de llegar a los productos de consumo final.

Existen varias técnicas para obtener productos plásticos finales ; como es extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, termoformado, rotomoldeo y algunas otras. La extrusión y la inyección son las técnicas más comúnmente utilizadas.

1.10.1 Extrusión

La mayor parte de las resinas plásticas procesadas en forma continua se obtienen por extrusión, más que por ningún otro proceso. Se pueden obtener una gran cantidad de productos por este proceso como películas plásticas, hojas, láminas y perfiles, aunque también se procesan plásticos que se obtienen en forma de pellets (gránulos) para su uso posterior en otros procesos de manufactura.

La extrusión junto con el moldeo por compresión son de los procesos más antiguos de manufactura, estos datan de tiempos antes de Cristo. Se utilizaron para manufacturar productos como tuberías de arcilla, comidas como el espagueti y el macarrón.

Hoy en día los extrusores son equipos sofisticados que utilizan microprocesadores para su control y existen en diversos tamaños, desde muy pequeños hasta de 5 metros de longitud.

Un extrusor^{27,28} se compone básicamente de un tornillo o husillo con características específicas de acuerdo a cada aplicación. El husillo gira dentro de un barril o cilindro equipado con un sistema de calentamiento y puede estar dividido en distintas zonas por ejemplo : alimentación, compresión y dosificación, cada una a distintas condiciones. Al final de la zona de dosificación se encuentra un cabezal que da la forma deseada al material.

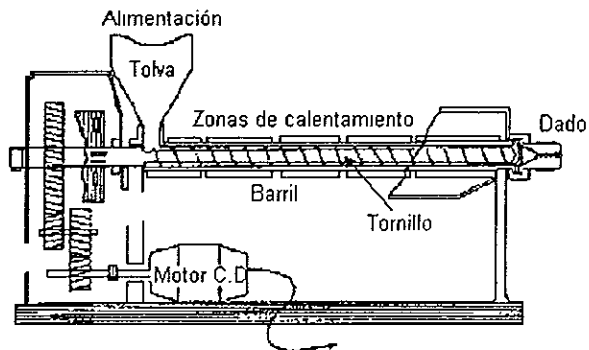


Figura 1.16 Extrusor monohusillo

Las variables que pueden ser controladas en un extrusor son fundamentalmente: temperatura, velocidad de rotación, geometría del tornillo y en algunos casos velocidad de alimentación.

Es importante señalar que el tornillo de un extrusor puede tener características especiales para realizar una u otra función como mezclado, espumado, disminuir o aumentar la presión, etc. Además éste puede ser único o presentarse en pares e inclusive pueden ser usados varios tornillos en forma simultánea²⁹.

1.10.1.1 Extrusor monohusillo

La rotación en un extrusor monohusillo no es capaz de transportar al material por sí misma, si el material se adhiere al husillo, solo dará vueltas junto con él sin moverse hacia adelante. La única fuerza capaz de hacer que el material avance es la fricción entre el material y la superficie interna del barril, por tanto a mayor fricción menor rotación del material con el husillo y más movimiento hacia adelante²⁷.

Considerando extrusores con husillos que si engranan, se pueden dividir de acuerdo a la forma, tamaño de las hélices y canales de los husillos:

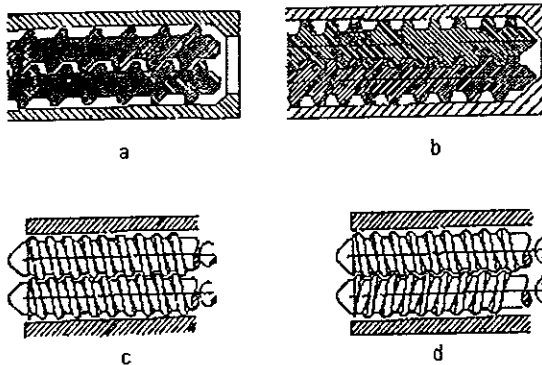


Figura 1.19 Husillos que sí engranan

- Husillos no conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan flojamente en los canales del otro y dejan un amplio claro (Figura 1.19 a)
- Husillos conjugados, donde las hélices ajustan perfectamente en los canales (Figura 1.19 b).

En estos mismos extrusores existe otra división en función de la forma en que giran uno respecto al otro (para el caso de los extrusores no engranados este arreglo no provoca grandes cambios, contrariamente a los husillos engranados).

- Husillos corrotatorios, donde los husillos giran en la misma dirección (Figura 1.19 c).
- Husillos contrarrotatorios, donde los husillos giran en direcciones opuestas (Figura 1.19 d).

1.10.2 Extrusión reactiva

La extrusión reactiva es la técnica que utiliza un extrusor como reactor y en el cual se realizan transformaciones fisicoquímicas de los reactivos que ingresan en él³⁰.

Al comparar una reacción hecha en un extrusor, con una llevada a cabo en un disolvente se presentan las siguientes ventajas:

- No es necesaria energía para recobrar el eluyente.
- Al no usar disolvente, no hay vapores ni contaminantes generados por éste.
- Se pueden tener diferentes condiciones en un solo extrusor, así como extracción de vapores y adición de otros reactivos después de la alimentación.
- La cantidad de equipo y espacio requeridos se reducen considerablemente.

1.10.3 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es una de los procesos más comunes en la industria del plástico. Es usado para producir artículos de consumo final, desde clips para papel hasta partes automotrices.

Este proceso se lleva a cabo en diferentes etapas³¹ como se muestra en el diagrama:

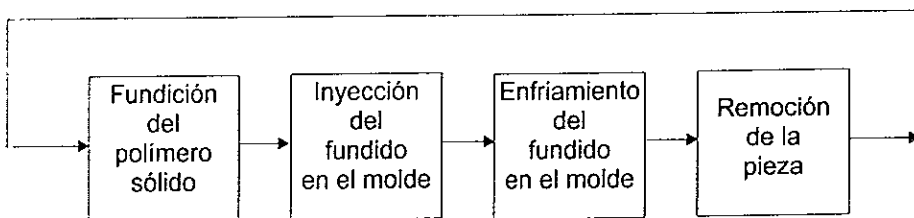


Figura 1.20 Ciclo de inyección

En la primera etapa se funde el polímero sólido, llenando una cámara, en la segunda etapa un émbolo inyecta el material fundido a un molde, manteniendo una contrapresión a fin de lograr un llenado adecuado, en la tercera etapa se enfría el material dentro del molde a una temperatura dada, ya que de ésta

dependen algunas de las propiedades finales del producto, por último la pieza es desmoldada, terminado con el ciclo de inyección.

Las principales variables que intervienen en este proceso y de ahí las características que se deben conocer de este equipo son: capacidad de inyección (cantidad de material que admite el cilindro), presión y velocidad de inyección, contrapresión, duración del ciclo (incluyendo tiempo de enfriamiento), temperatura del molde, temperatura y rendimiento térmico del cilindro de inyección y fundido.

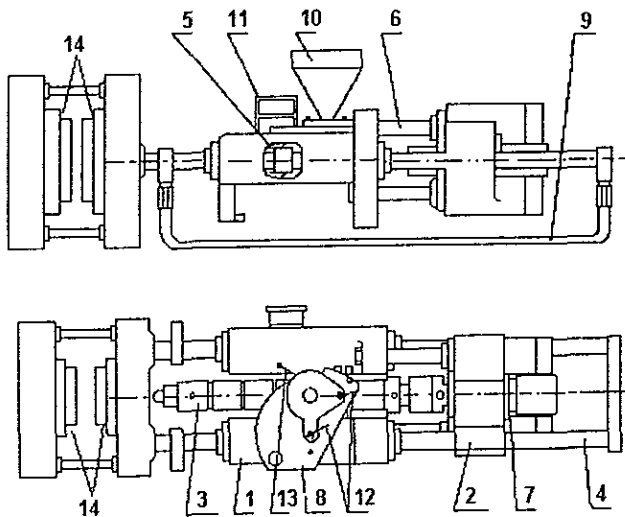


Figura 1.21 Máquina de inyección ; 1 Cilindro de desplazamiento ; 2 Carcaza del engrane ; 3 Unidad de plastificación ; 4 Columna ; 5 Vástago ; 6 Cilindro de inyección ; 7 Accionamiento y alojamiento ; 8 Alimentación de material ; 9 Soporte ; 10 Tolva ; 11 Interfase, termopar y resistencias ; 12 Palanca de bloque ; 13 Palanca de giro ; 14 Molde.

1.11 Materias primas

1.11.1 Etileno propileno dieno EPDM

Los elastómeros de etileno-propileno son de la familia de los llamados hules sintéticos, estos son preparados por la polimerización del etileno, propileno y un dieno no conjugado. A diferencia de la mayoría de los elastómeros sintéticos, estos polímeros contienen una cadena principal saturada, por lo que de acuerdo a la "American Society for Testing and Materials" (ASTM), se clasifican como del tipo "M"³².

La degradación de elastómeros sintéticos frecuentemente ocurre por reacciones que involucran dobles ligaduras (atacadas por ozono, oxígeno, radiación ultravioleta, etc...), que resultan en ligaduras rotas y pérdida de propiedades físicas. La cadena saturada en el EPM (copolímero de etileno-propileno) y EPDM es bastante resistente al ataque químico, este hecho hace que este elastómero tenga excelente resistencia a la intemperie y calor. En la práctica tanto el EPM como el EPDM no desarrollan grietas debidas a reacciones con ozono, oxígeno y luz tan rápidamente como otros elastómeros. Debido a la naturaleza no polar de estos polímeros presentan una gran resistencia al agua, pero poca a los aceites y disolventes orgánicos.

Hay dos clases de polímeros de etileno-propileno³³ : copolímeros de etileno-propileno (EPM) y terpolímeros etileno-propileno-dieno (EPDM). Las estructuras generales se presentan a continuación.

1) EPM.- Copolímeros completamente saturados de etileno y propileno, que se obtienen de acuerdo a la reacción:

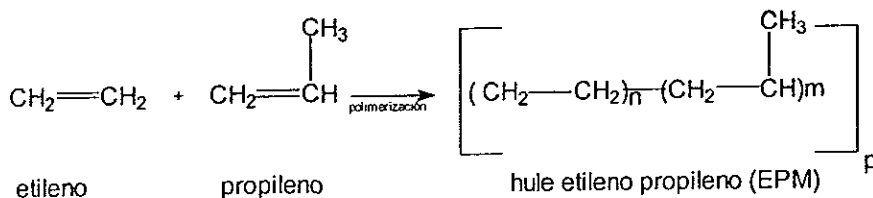


Figura 1.22 Reacción de polimerización para el hule etileno propileno

2) EPDM.- Los terpolímeros compuestos por etileno, propileno y una pequeña parte de un dieno no conjugado, que proporciona una insaturación a la estructura del polímero. La insaturación en todos esta de manera lateral en una cadena principal completamente saturada. Comercialmente se usan tres tipos básicos de dienos (Figura 1.23) para la obtención de estos copolímeros.

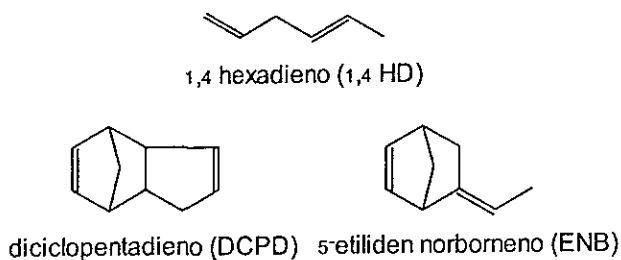


Figura 1.23 Dienos usados en la fabricación de EPDM

Los hules EPM, por ser completamente saturados, requieren de peróxidos orgánicos o radiación para su vulcanización. Los terpolímeros EPDM pueden ser vulcanizados con peróxido, radiación o azufre. En particular aquellos que contienen ENB (ver Figura 1.24) incrementan en mucho su reactividad por la vulcanización con azufre, además el nivel de reactividad aumenta con la concentración de ENB.

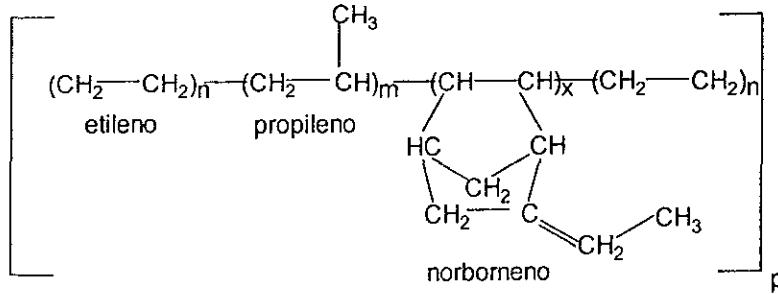


Figura 1.24 Estructura del EPDM con norborneno como dieno conjugado

1.11.1.1 EPDM usos y aplicaciones

Los hules de etileno-propileno, son usados en una gran cantidad de productos incluyendo llantas, juntas, sellos de ventanas y puertas, recubrimientos de cable y alambre, cubiertas enrollables, cinturones para transportes, mangueras y películas resistentes al agua.

1 11.2 Funcionalización de hules EPDM

Injertar MAH en un hule del tipo EPDM, es un método utilizado para mejorar sus propiedades de adhesión y obtener nuevos materiales para diversas aplicaciones³².

1.11.2 1 Rutas de síntesis para EPDMg

La funcionalización del hule EPDM puede ser realizada ya sea en solución o en masa, aquí se describen en forma muy general cada una de ellas.

Por sus propiedades de barrera a gases y resistencia química, se utiliza en la fabricación de botellas, tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos, entre los que sobresalen; aguas, refrescos, jugos, vinos, licores, aceites comestibles, aderezos para ensalada, vinagre, salsas, mermeladas, productos lácteos, champú, lociones, artículos de tocador y medicamentos.

b) Electrodomésticos

Se emplea en bases para carcazas de aparatos de tamaño mediano y pequeño, tostadores, hornos de convección, freidoras, tenazas eléctricas, sartenes eléctricas, planchas, secadoras de cabellos y asas.

c) Eléctricos y electrónicos

Se fabrican carcazas para motores eléctricos, engranes, partes de relevadores, transformadores, copiadoras, capacitores, circuitos impresos y contactores.

d) PET grado película

Cuando el polímero se destina al empaque de alimentos se emplea como base para películas laminadas termosellables o metalizadas. Nuevos desarrollos ofrecen una película de PET metalizada, recubierta con aluminio por un lado y recubierta por ambos lados con policloruro de vinilideno (PCDV), que es sellable térmicamente.

Se utiliza también para el empaque de productos muy sensibles a la humedad que requieren de larga vida de anaquel como los dulces, galletas, fármacos, reactivos y polvo para preparar bebidas.

Otro desarrollo interesante es el de películas químicamente tratadas para asegurar la adhesión de tintas y recubrimientos. Algunas cintas magnéticas para computación, audio y video, también son de PET.

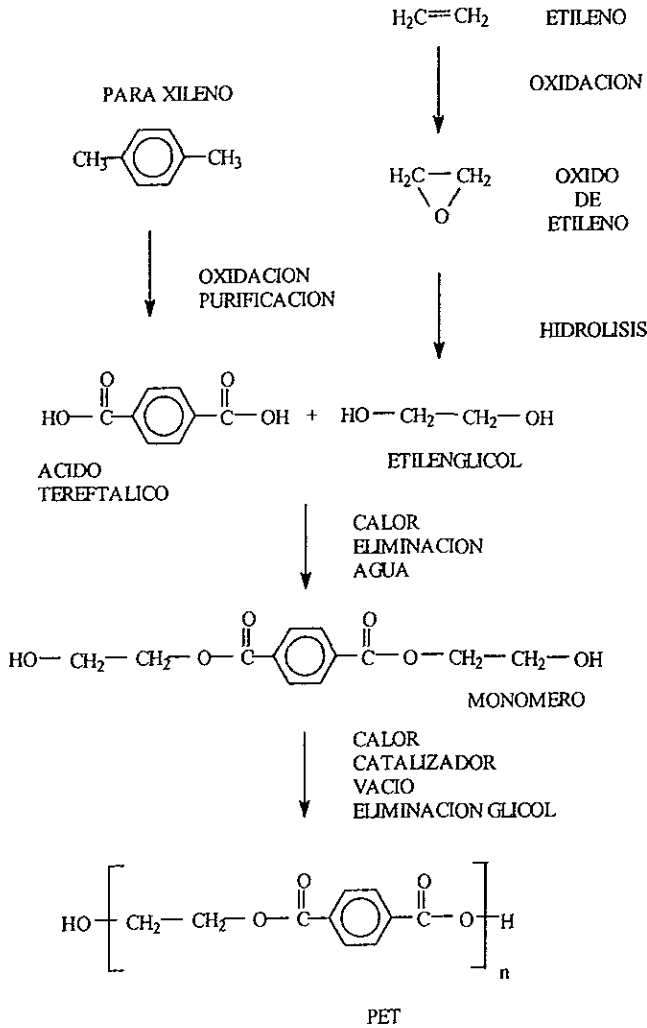


Figura 1.25 Proceso de obtención del PET

CAPITULO 2

Experimentación

2.1 Materias Primas

Resina Tercel, poli(tereftalato de etileno) (PET) en forma de pellets, de Compañía Celanese Mexicana, densidad 1.425 g/cm^3 , viscosidad intrínseca de 0.85 dl/gr , punto de fusión $240 \text{ }^\circ\text{C}$, cristalinidad 37% determinada por DSC.³⁵ Con peso molecular medio de 26,000.

ROYALENE 539 (EPDM) de Uniroyal Chemical Company, Inc. gravedad específica 0.87, razón etileno/ propileno 74/26, Norborneno 4.5 % en peso, Uniroyal Chemical, Inc.³⁶ Con peso molecular medio de 191, 196.

Anhídrido maleico (MAH) de BAKER, peso molecular de 98.06 gramos/mol y punto de fusión de $51\text{-}54^\circ\text{C}$

Peróxido de benzoilo (BPO) de la Compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular 242.23 gramos/mol y punto de fusión $104\text{-}106^\circ\text{C}$.

Estándares de poliestireno de Waters Chromatography Division con pesos moleculares . 1800, 9,000, 50,000, 95,000, 110,000, 200,000, 390,000, 600,000 y 2,000,000 g/mol.

2.1.1 Antioxidantes

Irganox 1010 de la compañía CIBA-GEIGY con peso molecular de 242 gramos/mol y punto de fusión $110\text{-}125 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizado para evitar la oxidación del PET.

Irganox 1076 de la compañía CIBA-GEIGY con peso molecular de 531 gramos/mol y punto de fusión $49\text{-}54^\circ\text{C}$. Utilizado para evitar la oxidación del EPDM.

2.1.2 Disolventes

1,2,4 triclorobenzeno (TCB) ($C_6H_3Cl_3$) de Baker Analyzed HPLC, con peso molecular de 181.45 gramos/mol, densidad de 1.454 gramos/cm³ y temperatura de ebullición de 213.5°C.

m-cresol (C_7H_8O) al 99% de Merck, con peso molecular de 108.14 gramos /mol, densidad de 1.033 gramos/cm³ y temperatura de ebullición de 203 °C.

Cloroformo ($CHCl_3$) al 99.9% de Baker Analyzed, con peso molecular de 119.39 gramos/mol, densidad de 1.471 gramos/cm³ y temperatura de ebullición de 63°C.

2.2 Equipo

Se utilizó un equipo Haake Rheocord 90 con extrusor de doble husillo cónico contrarrotatorio longitud de 331mm, modelo TW 100, para llevar a cabo la reacción de injerto y mezclado.

La máquina de inyección Demag Ergotech 50-200 Compact fue utilizada para la obtención de los especímenes para las prueba de tensión e impacto.

El secado de muestras fue en un deshumidificador Pagani Mod. DHF-25, Lessona de México.

Las pruebas de tensión se llevaron a cabo en una máquina de pruebas universales Instron modelo 1125.

La prueba de impacto se realizó según la norma ASTM D256 tipo Izod con ranura; peso del martillo=1.038kg, longitud de la barra=0.365m, espesor de la muestra=0.0105m y un ángulo inicial de 120°.

Para el recubrimiento de las muestras con película de oro se utilizó el equipo "Fine coat ion sputter" JFC-1100, marca Jeol.

Las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-70.

La determinación de diámetros de partícula y distancias entre partículas se llevaron a cabo en un procesador de imagen y sistema de análisis Leica modelo Quantimet 500.

La determinación de pesos moleculares se llevo a cabo en un cromatógrafo de líquidos ALC/GPC, modelo Waters 150-C.

Para la obtención de espectros de infrarrojo por medio de transmitancia directa se utilizó un equipo Nicolet 510P FT-RI Spectrometer.

2.3 Procedimiento experimental

En todos los casos se requiere de un tratamiento previo para el PET y el EPDM que consiste en un secado dentro de un equipo de dehumidificación por espacio de 16 horas a 110 °C, esto debido a que la presencia de agua en el sistema resulta contraproducente en este sistema.

La obtención de las muestras consta de dos pasos: primero la funcionalización del hule y segundo el mezclado de este con la resina (PET).

2.3.1 Funcionalización del hule

Para realizar el injerto de MAH en el EPDM se siguieron dos rutas, la primera fue utilizando BPO como iniciador de reacción a las condiciones indicadas en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Formulaciones y condiciones de procesamiento para EPDMg usando BPO como iniciador.

Muestra	phr MAH	%BPO	Temperatura °C	Velocidad del tornillo rpm
1B	1.0	0	160	100
2B	1.0	3	160	100
3B	1.0	7	160	100
4B	1.0	10	160	100

Nota : En todas las muestras se utilizo 1 gramo de Inorganox 1076.

La segunda ruta fue la funcionalización del EPDM sin uso de iniciador. Se variaron tres condiciones : concentración de MAH (phr MAH), velocidad del tornillo y temperatura de procesamiento. Se manejaron las formulaciones indicadas en la Tabla 2.2.

Para todas las formulaciones se prepararon entre 100 y 200 gramos de hule, y se utilizó 1 gramo de Inorganox 1076 por cada 200 gramos de hule. El hule se mezcló con MAH, Inorganox 1076 y en su caso BPO a las concentraciones indicadas en las Tablas 2.1 y 2.2, con el fin de obtener mezclas homogéneas y asegurar que el MAH se encuentre en contacto con el hule. Las mezclas se calentaron por un espacio de 30 minutos en un dehumidificador a una temperatura de 25 °C por arriba del punto de fusión del MAH (52-54 °C). Posteriormente se procesaron las mezclas en un extrusor de doble husillo a la temperatura y velocidad que se muestra en las Tablas 2.1 y 2.2. Finalmente el hule fue molido para ser mezclado con el PET.

Tabla 2.2 Formulaciones y condiciones de procesamiento para EPDMg.

Muestra	phr MAH	Temperatura °C	velocidad del tornillo rpm
1	0.5	160	30
2	0.5	160	50
3	0.5	160	70
4	0.5	160	100
5	0.5	160	150
6	0.5	220	50
7	1.0	160	100
8	1.0	220	50
9	1.5	220	50
10	2.0	160	50
11	2.0	190	50
12	2.0	220	50
13	2.0	250	50
14	2.0	280	50
15	2.5	220	50
16	3.0	220	50
17	3.5	220	50

Nota : En todas las muestras se utilizo 1 gramo de Inorganox 1076.

2.3.2 Mezclado

Para la preparación de cada muestra PET-EPDM se pesaron 300 gramos de PET y se mezcló con las siguientes concentraciones de hule de : 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 phr de EPDM. En todos los casos se utilizó 1 gramo de Inorganox 1010 por cada 200 gramos de PET. Una vez hechas las mezclas se procesaron en un extrusor de doble husillo a 270 °C y velocidades del tornillo de : 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150, 175 y 200 rpm. Finalmente estas mezclas se molieron y se secaron nuevamente en el dehumidificador por 16 horas a 110 °C con el fin de eliminar el agua presente en las mezclas, ya que el PET absorbe muy fácilmente

la humedad del medio ambiente. Una vez en estas condiciones las mezclas son moldeadas por el proceso de inyección.

2.3.3 Moldeo por inyección

Una vez que se han secado las muestras, se inyectan en el equipo descrito anteriormente, bajo las siguientes condiciones:

Temperatura del cañón:

zona de alimentación = 100 °C, zonas 1, 2 y 3 = 270 °C y zona 4 = 260 °C

Temperatura del molde : 6 °C

Velocidad de inyección: 60 mm/s

Revoluciones: 200 rpm

Tiempo de postpresión: 15 s

Contrapresión: 900 psi

Tiempo de enfriamiento: 60 s

Estas condiciones fueron las más apropiadas en un estudio realizado con anterioridad para la inyección de PET grado botella³⁷, por ello se tomaron como base para este estudio.

2.4 Pruebas mecánicas

2.4.1 Prueba de impacto

Por medio del proceso de inyección se obtuvieron los especímenes para esta prueba, con las dimensiones que se presentan en la Figura 2.22. El ensaye se realizó en un equipo con las características indicadas en la norma ASTM D-256 (ver sección 2.2), utilizando el método de prueba A (tipo Izod). En la Figura 1.5 se muestra esquemáticamente el equipo y la posición de la probeta. El ángulo inicial

del martillo es de 120° con respecto a la vertical y se registra el ángulo del martillo después de haber impactado a la muestra.

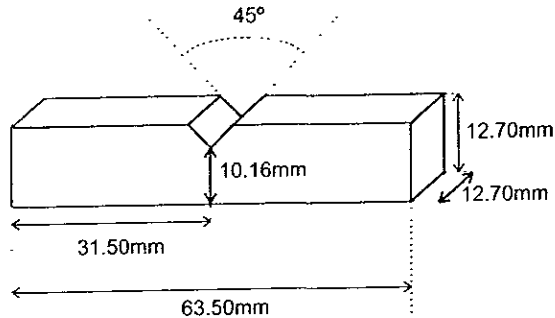


Figura 2.1 Dimensiones del espécimen para la prueba de impacto.

La velocidad a la que fue impactada la muestra se puede calcular de la ecuación 1.16 y reorganizando con la ecuación 1.11 para la altura inicial del martillo se obtiene la expresión :

$$V = \sqrt{2gL(1 - \cos\beta)} \quad 2.1$$

donde g es 9.8 m/s^2 , L es de 0.365 m y β es de 120° , por lo tanto V es de 3.28 m/s . Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y al menos se probaron cinco especímenes para cada muestra.

2.4.2 Prueba de tensión

Este ensayo se realizó de acuerdo a la norma ASTM D638. Las probetas obtenidas por inyección tienen las dimensiones especificadas en la Figura 2.2. El ensayo de tensión se realizó en la máquina de pruebas universales Instron con las siguientes condiciones :

Velocidad de deformación : 50 mm/min

Celda de carga : 500 Kg

Temperatura : ambiente

Procedimiento : Se sujeta la probeta a las mordazas como en la Figura 1.4, teniendo cuidado de que la probeta se mantenga en una posición vertical. Una vez

realizada la prueba se remueve el espécimen y se prueban otros más del mismo material, de todas las muestras se probaron al menos cinco especímenes.

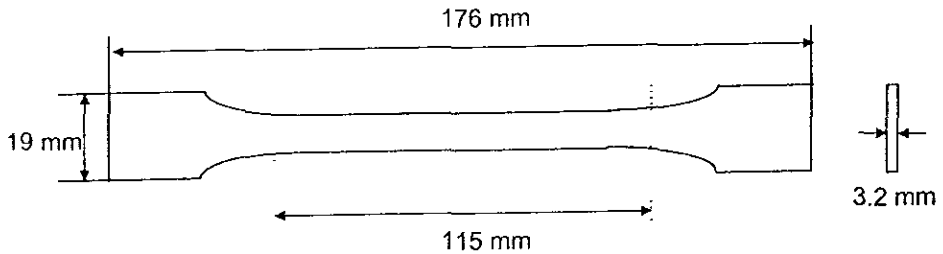


Figura 2.2 Dimensiones del espécimen para la prueba de tensión

2.5 Determinación de pesos moleculares

Se determinaron el peso molecular del PET y EPDM. Los disolventes utilizados para cada caso fueron :

Polimero	Disolvente	Temperatura
PET	m-Cresol	110°C
EPDM	TCB	80°C

Ambos disolventes deben ser filtrados a través de una membrana con orificios de 5 micrómetros de diámetro y reposar al menos por 24 horas dentro del envase en el que se guardan, debido a que cualquier partícula insoluble puede tapar la columna de separación.

2.5.1 Preparación de muestras

Se deben preparar soluciones entre un 0.25 y un 0.30% en peso de las muestras, ya que a estas concentraciones la cantidad de polímero disuelto es suficiente para ser detectado y no satura el equipo. La solución se prepara en un recipiente de acero inoxidable el cual tiene integrado un filtro del mismo material.

Las muestras preparadas se deben introducir en el equipo por un lapso no menor a 16 horas para su acondicionamiento térmico, así como para ser disueltas por agitación y filtradas dentro del equipo.

2.5.2 Calibración del equipo

El equipo se calibra con polímeros "casi monodispersos" los cuales se denominan estándares, en este caso se usó poliestireno. Una vez obtenidos los tiempos de retención de cada uno de los estándares inyectados se hace una curva patrón con la cual se calcula el peso molecular de las muestras problema.

2.5.3 Obtención del peso molecular de las muestras

Todas las muestras se inyectaron por lo menos 3 veces para corroborar los valores obtenidos y poder sacar un promedio, sin embargo en todos los casos las corridas fueron muy semejantes, por lo que se tuvo un error de menos del 1%.

2.6 Obtención de infrarrojos

Las películas se obtuvieron por medio de evaporación utilizando cloroformo como disolvente. Se disolvió el hule (sin y con MAH) a una temperatura entre 35 y 40°C con agitación. Una vez hecha la disolución con hule funcionalizado se le hicieron cuatro extracciones con agua a fin de remover el MAH no injertado. Las soluciones se vaciaron sobre un portaobjetos, donde se removió el disolvente que debe evaporarse lentamente. Una vez formada la película de hule se despegó y coloca en un soporte adecuado para su análisis.

Las muestras se corrieron en el equipo mencionado en la sección 3.2 por medio de transmitancia directa con un total de 32 barridos.

2.7 Microscopia electrónica

Para realizar este estudio es necesario recubrir las muestras con un material conductor, para evitar que se carguen eléctricamente, ya que los polímeros son dieléctricos es decir prácticamente no conducen la electricidad. El recubrimiento se realiza en una cámara al vacío en que se coloca un blanco (en este caso de oro) y simultáneamente las muestras a recubrir. Una vez a vacío se pasa una corriente a través del blanco (laminilla de oro), provocando su ionización y posterior deposición sobre la superficie de las muestras. Cuando se han acondicionado las muestras se observan en el microscopio.

CAPITULO 3

Resultados y Discusión

Los resultados que se presentan a continuación fueron obtenidos por los procedimientos descritos en el capítulo anterior. Para poder seleccionar las mejores condiciones de procesamiento para esta mezcla se variaron sistemáticamente los siguientes parámetros: concentración de hule, MAH, %BPO, temperatura de injerto y velocidad del tornillo del extrusor en la reacción de injerto y en el mezclado.

3.1 Caracterización de EPDM y EPDMg por medio de IR

Para comprobar que se llevo a cabo el injerto del MAH en el EPDM se realizó un estudio por espectroscopía infrarroja.

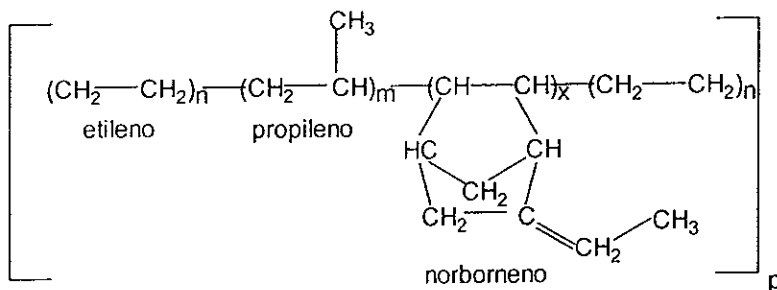


Figura 3.1 Estructura del EPDM

En la estructura química que se presenta para el EPDM en la Figura 3.1 se observan tres probables sitios donde puede injertarse el MAH, el primer lugar es la doble ligadura del norborneno en donde es más probable el injerto de MAH, el segundo lugar es la estructura de carbonos secundarios formada por el etileno la cual se encuentra en mayor concentración y por último se tiene al carbono terciario del propileno. Por medio de la técnica de infrarrojo es posible asegurar que el MAH se injerta como se muestra en la Figura 3.2 donde se comparan los espectros del hule EPDM tal como se recibe y el de la muestra de hule funcionalizado a 220 °C con 1.5 phr MAH y velocidad de 50 rpm del husillo del extrusor durante el injerto. En estos dos espectros es posible notar la diferencia en

los picos que aparecen en la longitud de onda de 1740 cm^{-1} donde la señal corresponde al MAH injertado⁴⁰⁻⁴³.

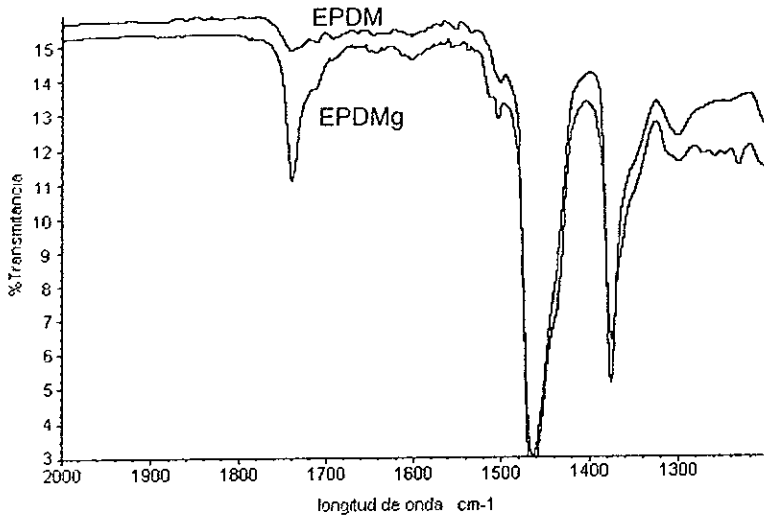


Figura 3.2 Espectros de Infrarrojo para EPDM y EPDM funcionalizado con 1.5 phr de MAH.

3.2 Resistencia al impacto

En el presente estudio se modificaron algunas de las condiciones que afectan la resistencia al impacto de una mezcla como : la compatibilidad de los polímeros que la forman, la adhesión entre ellos, las características fisicoquímicas y morfológicas de la fase dispersa. Para determinar el efecto de cada una de ellas en la resistencia al impacto se realizaron experimentos en función de cada una de las variables anteriores.

Primeramente se realizó la mezcla de PET(fase continua) y EPDM (fase dispersa) a diferentes concentraciones de EPDM para determinar su compatibilidad. Como se observa en la Figura 3.3 existe cierta compatibilidad entre ambos materiales a bajas concentraciones de hule. Al realizar este mismo

experimento utilizando EPDMg con una concentración arbitraria de MAH (1 phr) se obtuvo una mayor resistencia al impacto tanto a bajas concentraciones de hule como a las más altas (ver Figura 3.4), esto se atribuye a la presencia de MAH en el EPDMg que hace que aumente su carácter polar y así incrementa su compatibilidad con el PET, que es un polímero parcialmente polar. De esta manera podemos suponer que algunas cadenas de EPDMg son capaces de difundirse en la matriz formando una interfase entre ambos polímeros (ver sección 3.5), ser más compatibles y por lo tanto incrementar la resistencia al impacto.

Para producir un mayor injerto de MAH en EPDM se utilizó un iniciador de reacción, el BPO. El efecto sobre la resistencia al impacto fue negativo ya que se observó que a mayor concentración de BPO se tuvo menor resistencia al impacto del material (ver Figura 3.5). Esto se puede deber a que el peso molecular del hule funcionalizado aumenta, como ejemplo el \overline{M}_n para EPDM puro es de 191,200 mientras que para EPDMg a una concentración de BPO del 3% con respecto al MAH el \overline{M}_n es de 444,800. Aunque no se cuantificó la cantidad de gel presente en las muestras para GPC, cualitativamente se puede decir que las muestras que tuvieron mayores pesos moleculares tuvieron también una mayor cantidad de gel. Con una mayor cantidad de gel presente en el EPDMg éste solo se comporta como una carga, es decir no interactúa con la matriz. Otra razón y quizá la más factible de la disminución de la resistencia al impacto al usar BPO puede ser la presencia de reacciones secundarias como la oxidación del EPDM³⁹. En conclusión el uso de BPO en este caso, en particular, no es útil.

3.3 Propiedades de tensión

Cuando se habla de una prueba de impacto y una tensión se debe entender que son dos casos muy diferentes, por ejemplo en una prueba de impacto la deformación es elástica mientras que en una prueba de tensión la deformación puede ser elástica o plástica dependiendo de la naturaleza del polímero y de las condiciones de prueba con que se trabaje.

En este caso se discute el comportamiento del esfuerzo máximo a la tensión y el módulo elástico para la mezcla PET-EPDM. En la Figura 3.3 se observa como ambas propiedades decaen en forma constante conforme aumenta la concentración de hule, esto mismo ocurre en la Figura 3.4 donde el comportamiento es casi idéntico al observado en la Figura 3.3, esto indica que estas propiedades no se ven afectadas por el aumento en la compatibilidad o adhesión entre las fases como es el caso de la resistencia al impacto. Lo anterior puede explicarse debido a que la velocidad de una prueba de tensión es muy baja (50 mm/min) y permite a las cadenas de polímero, correspondientes a la fase continua, desenredarse, alinearse y fluir. Siendo estos los principales mecanismos de absorción de energía en una prueba a tensión entonces la presencia de EPDM o EPDMg no tiene un efecto directo sobre ellas.

Tomando en consideración las observaciones indicadas en el párrafo anterior es posible deducir que la presencia de hule en la matriz solo afecta al módulo y al esfuerzo máximo como el efecto que produciría una disminución en el área transversal de la matriz. Como ambas relaciones están divididas por el área inicial, según su definición en ingeniería, entonces se ven afectados igualmente de esta forma.

3.4 Efecto de la velocidad del husillo del extrusor y temperatura sobre las propiedades de impacto

El efecto que produce la velocidad del husillo de extrusión en el injerto de MAH sobre el EPDM y sobre la resistencia al impacto es de suma importancia ya que de esta velocidad depende el tiempo de residencia de los componentes dentro del extrusor, factor determinante que controla el tiempo de contacto entre los componentes a reaccionar y la degradación del hule por la acción del calor. En la Figura 3.6 se presentan los resultados de la influencia de la velocidad del husillo en el injerto, determinada indirectamente por la medición de propiedades mecánicas de la mezcla con PET. Como se observa, hay una velocidad a la cual

se obtiene un máximo en la propiedad de impacto. A esta velocidad de 50 rpm se tienen entonces las condiciones necesarias para que el MAH injertado le confiera a la mezcla mayor resistencia. Además del tiempo de residencia, también es importante la temperatura de procesamiento que puede variar entre 160 y 300 °C⁴⁴ dependiendo del EPDM utilizado. En la Figura 3.7 se nota como a 220 °C se obtiene un máximo. A temperaturas superiores a 220 °C se presentó un color gris en el hule que indica degradación por efecto de la temperatura.

3.5 Efecto de la concentración de MAH sobre las propiedades de impacto

El efecto de la concentración de MAH en las mezclas se muestra en la Figura 3.8. Se observa claramente como el uso de MAH mejora la resistencia al impacto de la mezcla, debido a que funciona como agente compatibilizante. Esta propiedad considerando las barras de error podría tener una conducta prácticamente lineal lo que indica que el % de MAH injertado sobre EPDM es muy parecido para todas las concentraciones.

3.6 Efecto del diámetro de las partículas de EPDM y la distancia entre ellas sobre la matriz de PET.

De acuerdo a Souheng Wu³⁸, cuando se trabaja con una mezcla de polímeros en la cual el objetivo es aumentar la resistencia al impacto de uno de ellos, intervienen varios factores como: la adhesión entre las fases, la concentración de la fase dispersa y la distancia entre las partículas. En la evaluación realizada por Wu se utilizó la mezcla Nylon-hule. El hule se usó en forma virgen (NR) y en forma reactiva (PR). Se obtuvo como resultado un incremento en la resistencia al impacto del orden de 10 veces al utilizar tanto NR como PR. Además se incrementó la adhesión entre ambos polímeros con el uso de hule reactivo. Sin embargo, se logró un aumento en la resistencia al impacto del orden de 60 veces cuando el PR que se utilizó se dispersó en partículas con diámetros menores a una micra. Se observó, en esta última mezcla, que cuando

las partículas están suficientemente cerca unas de otras (con un $L/d < 1.45$, donde L es la distancia de centro a centro entre dos partículas y d es el diámetro de partícula) el campo de esfuerzos no es simplemente aditivo, los campos alrededor de la partículas interactúan considerablemente. Lo anterior provoca un aumento en la cedencia de corte en la matriz y con ello una fractura dúctil. Por el contrario cuando las partículas están demasiado lejos unas de otras, los esfuerzos generados alrededor de las partículas son afectados ligeramente por la presencia de las demás partículas, provocando que el campo de esfuerzos sea solo una superposición de éstos en la matriz, produciendo una fractura frágil.

Wu propuso tres modelos para evaluar el comportamiento de sus mezclas con respecto a la resistencia al impacto: Los dos primeros, el modelo de "Área Interfacial" y el de "Concentración de Partículas" no se ajustaron a los valores experimentales, por lo cual se consideraron inadecuados. El tercer modelo fue referente a la "Distancia entre Partículas". Este último se ajustó de manera adecuada a sus resultados. Este modelo se basa en la ecuación:

$$dc = Tc \left[\left(\frac{\pi}{6\Phi_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \quad 3.1$$

donde; dc es el diámetro de partícula, Tc la distancia entre partículas y Φ_p la fracción volumen de la fase dispersa.

La similitud de este trabajo en donde se utiliza una matriz termoplástica y EPDM funcionalizado (reactivo) fue el factor principal para tomar este modelo como base para la posible explicación de nuestros resultados.

Para obtener los diámetros y distancias experimentales se utilizó microscopía electrónica de barrido. Las mediciones que se realizaron se presentan en la Tabla 3.1 y corresponden a la mezcla PET-EPDMg procesada con diferentes velocidades de mezclado. Para calcular los diámetros y distancias teóricos se aplicó la Ecuación 3.1 con un Φ_p de 0.076. Como puede notarse en la Tabla 3.1 y

en la Figura 3.9 este modelo no se ajusta al comportamiento de los valores obtenidos experimentalmente. Esto se ve muy claramente ya que la distancia teórica es menor a la distancia experimental. De aquí se determinó que para utilizar este modelo sería necesario disminuir la distancia entre partículas, cuestión que no es posible por las características del equipo de extrusión con que se llevaron a cabo estas mezclas.

Tabla 3.1 Diámetros de partícula y distancias entre partículas experimentales y teóricas para la mezcla extruida a diferentes velocidades de husillo.

rpm	10	20	30	40	50	75	100	125	150	175	200
energía de impacto J/m	39	72	91	81	90	86	87	80	84	77	67
Diámetro exp. de partículas μm	8	7	5	5	4	5	4	5	5	5	5
Distancia exp. entre partículas μm	21	20	12	12	11	12	11	11	10	13	11
Distancia teórica μm	6	6	5	5	4	5	4	4	5	5	5

Como se vió en la sección anterior el diámetro y la distancia entre partículas son determinantes en el mejoramiento de la resistencia al impacto. Estos parámetros están en función de la velocidad de mezclado como se observa en la Figura 3.10, donde puede notarse que a velocidades menores a 20 rpm no se obtiene un incremento notorio en la resistencia al impacto de la mezcla debido a que no se logra una buena dispersión del material, además de tener tiempos de residencia muy altos lo que puede producir una degradación del EPDM. Un aumento en la resistencia al impacto de alrededor de 1.4 veces se presenta desde la velocidad de 30 rpm, en la cual se presenta ya una mejor dispersión del material. A velocidades mayores se observa una disminución en esta propiedad que puede deberse a un mal procesamiento, ya que por las características del

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

equipo algunos "pellets" de PET no logran fundirse completamente a estas velocidades.

3.7 Estudio Morfológico

Por medio de microscopia electrónica se obtuvieron micrografías de la cara fracturada de algunas muestras, encontrando que el PET y las mezclas se rompen de una forma distinta.

La forma en que se desarrolla una fractura es de suma importancia, ya que como puede apreciarse en las Micrografías 3.1 y 3.2 el PET se rompe formando bandas paralelas las cuales prácticamente son rectas y uniformes, además, la presencia de superficies lisas es claro indicio de una fractura frágil. Con la adición del hule a la matriz del PET, la forma en que se fractura el material cambia radicalmente, esto se observa en las Micrografías 3.3 y 3.4, correspondientes a la mezcla de PET y EPDM injertado (0.5 phr MAH, 160 °C y 50 rpm para el injerto ; 5 phr de hule injertado, 270 °C y 50 rpm para el mezclado). Comparando los dos casos, con y sin EPDMg, en la Micrografía 3.3 se observa el inicio de la fractura en un punto definido a partir del cual las grietas formadas se propagan a lo largo del material en una forma radial. Con más detalle en la Micrografía 3.4 se observan las partículas de hule en la matriz del PET, los huecos que el hule deja al fracturarse el material, la formación de grietas alrededor de las partículas de hule y la superficie rugosa de la matriz, características que no se encuentran en las micrografías del PET testigo y que están relacionadas con la absorción de energía durante la fractura, debido a cierta deformación plástica. Las partículas de hule en la matriz del PET actúan como una barrera al inicio de la fractura y además dificultan la formación de grietas, así se incrementa la resistencia al impacto del material por la adición de hule. Este incremento se produce solo si las partículas de hule tienen la suficiente adhesión con la matriz.

En la Micrografía 3.5 se muestra como el hule está adherido a la matriz del PET. En la Micrografía 3.6 se observa una interfase entre el hule y el PET, las partículas adheridas al PET provocan que sea necesaria una mayor cantidad de energía para poder fracturar el material ya que se oponen a la formación de grietas. Con la adición de MAH al EPDM se aumenta la compatibilidad de ambos polímeros lo que permite una mayor adhesión entre las fases dando como resultado una mayor absorción de energía durante la fractura.

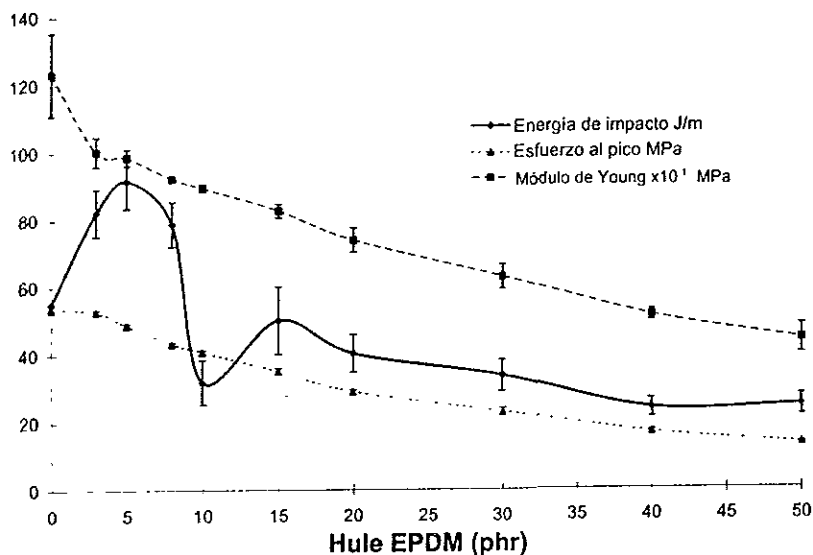


Figura 3.3 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDM sin injertar.

Condiciones de mezclado

Concentraciones de EPDM = 0, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 phr

Temperatura = 270 °C

Velocidad de mezclado = 100 rpm

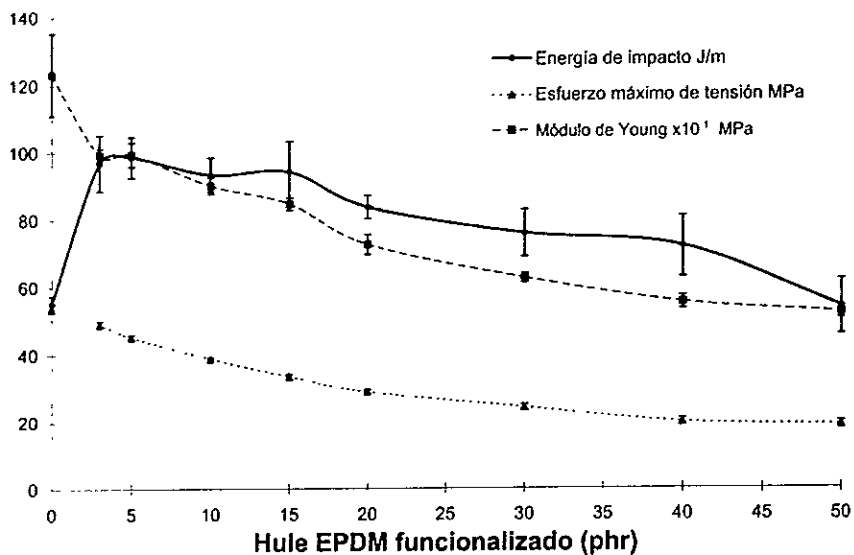


Figura 3.4 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg a diferentes concentraciones de hule.

Condiciones de injerto

Concentración de MAH = 1 phr

Temperatura = 160 °C

Velocidad de injerto = 100 rpm

Condiciones de mezclado

Concentración de EPDMg = 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 phr

Temperatura = 270 °C

Velocidad de mezclado = 100 rpm

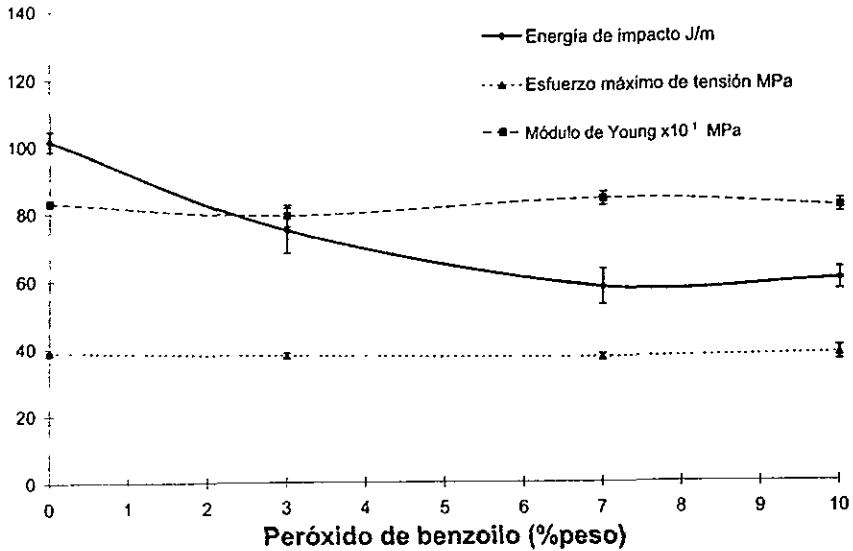


Figura 3.5 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg con BPO como iniciador.

Condiciones de injerto

Concentración de MAH = 1 phr

% BPO = 0, 3, 7 y 10 % con respecto a la concentración de MAH

Temperatura = 160 °C

Velocidad de injerto = 100 rpm

Condiciones de mezclado

Concentración de EPDMg = 5 phr

Temperatura = 270 °C

Velocidad de mezclado = 100 rpm

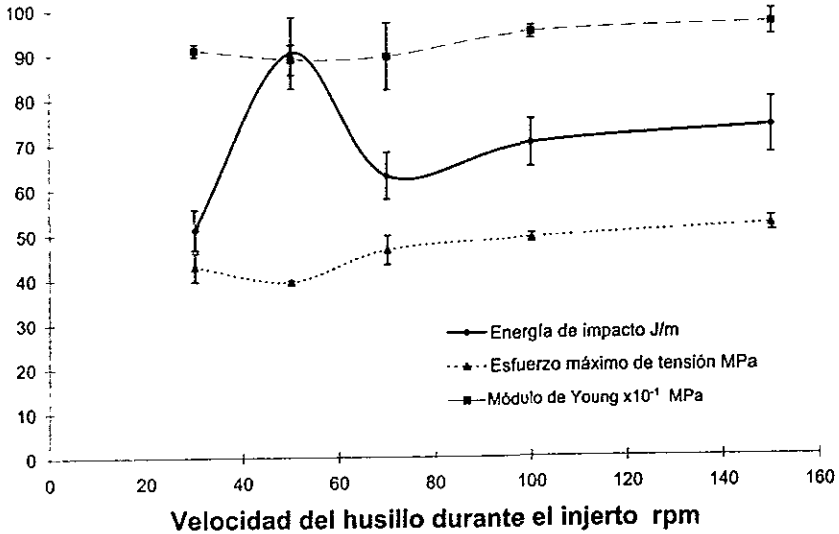


Figura 3.6 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg a diferentes velocidades del husillo en el injerto de EPDM.

Condiciones de injerto

Concentración de MAH = 0.5 phr

Temperatura = 160 °C

Velocidad de injerto = 30, 50, 70, 100 y 150 rpm

Condiciones de mezclado

Concentración de EPDMg = 5 phr

Temperatura = 270 °C

Velocidad de mezclado = 50 rpm

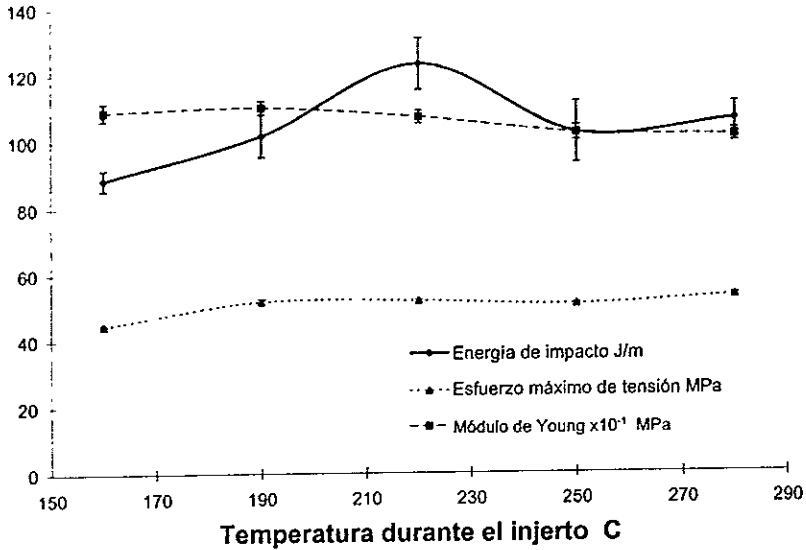


Figura 3.7 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDMg a diferentes temperaturas de inyecto.

Condiciones de inyecto

Concentración de MAH = 2 phr

Temperatura = 160, 190, 220, 250 y 280 °C

Velocidad de inyecto = 50 rpm

Condiciones de mezclado

Concentración de EPDMg = 5 phr

Temperatura = 270 °C

Velocidad de mezclado = 50 rpm

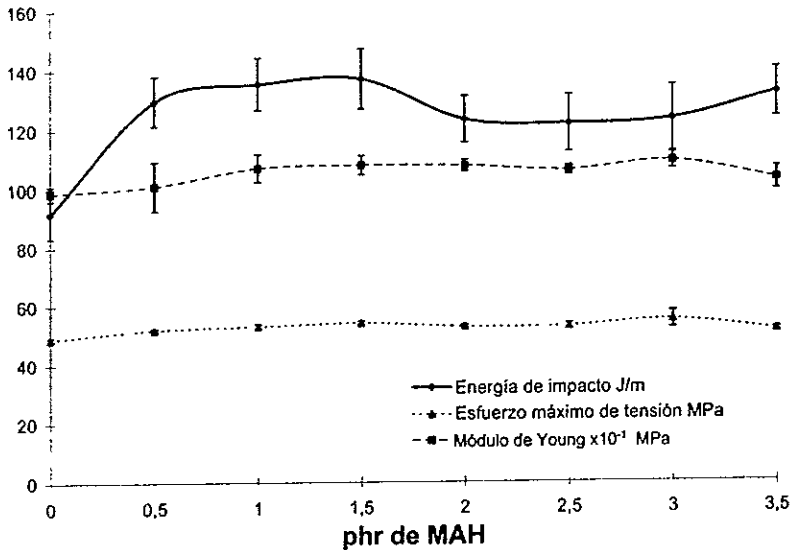


Figura 3.8 Propiedades mecánicas para la mezcla PET y EPDMg con hule injertado con diferentes concentraciones de MAH a una temperatura de 220 °C.

Condiciones de injerto

Concentración de MAH = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5 phr

Temperatura = 220 °C

Velocidad de injerto = 50 rpm

Condiciones de mezclado

Concentración de EPDMg = 5 phr

Temperatura = 270 °C

Velocidad de mezclado = 50 rpm

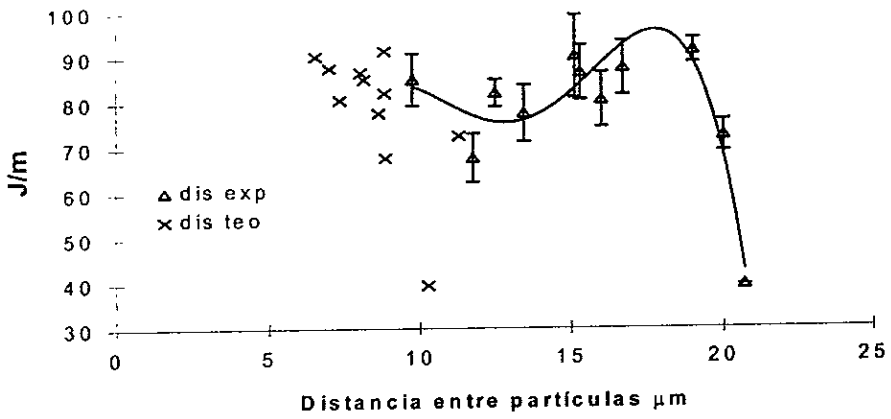


Figura 3.9 Gráfico de la distancia entre partículas en la mezcla PET-EPDMg

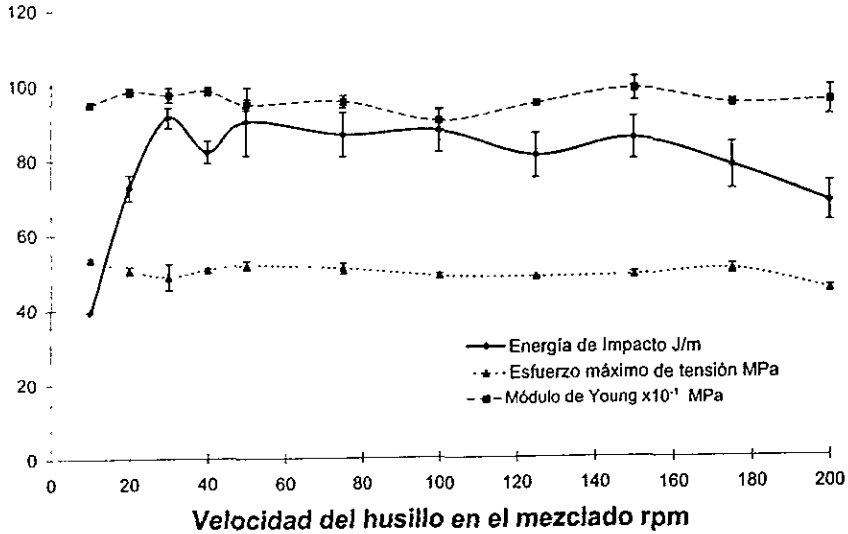


Figura 3.10 Propiedades mecánicas de la mezcla PET-EPDM a diferentes velocidades de mezclado.

Condiciones de injerto

Concentración de MAH = 0.5 phr

Temperatura = 160 °C

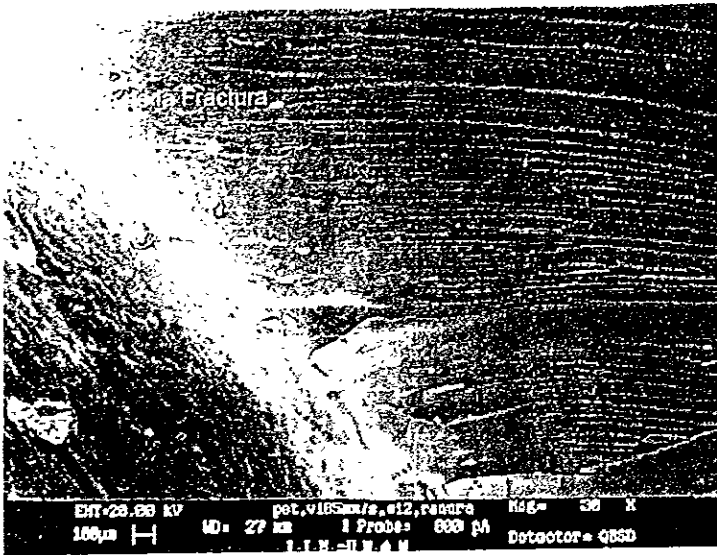
Velocidad de injerto = 50 rpm

Condiciones de mezclado

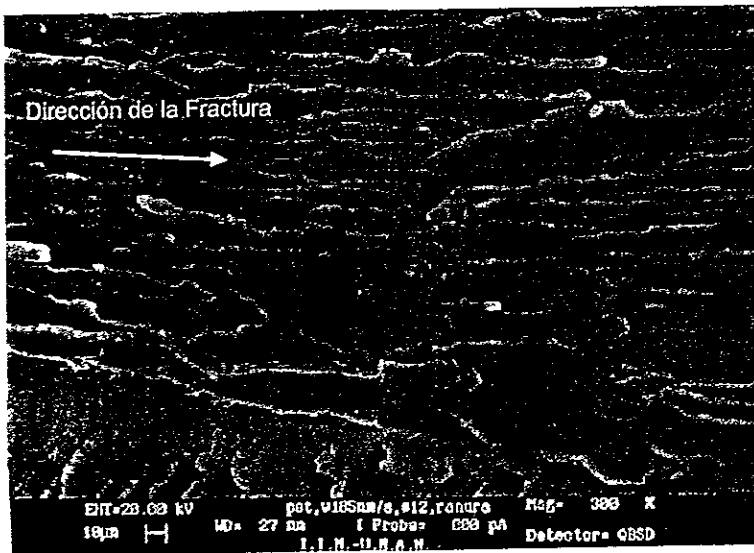
Concentración de EPDMg = 5 phr

Temperatura = 270 °C

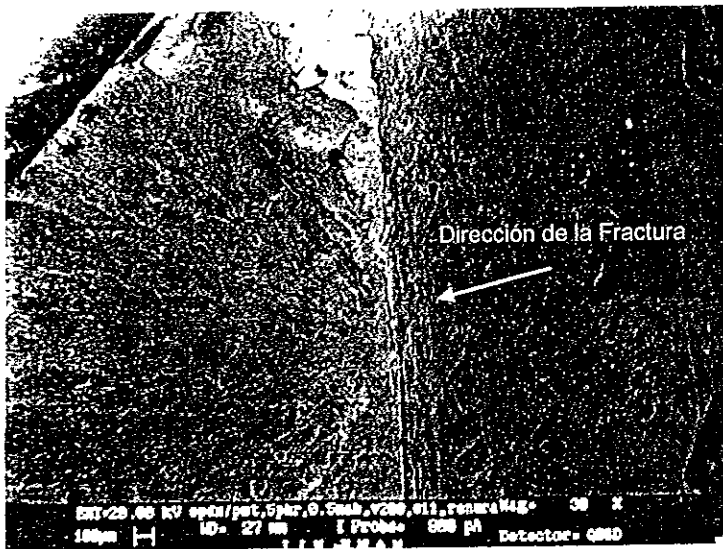
Velocidad de mezclado = 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150, 175 y 200 rpm



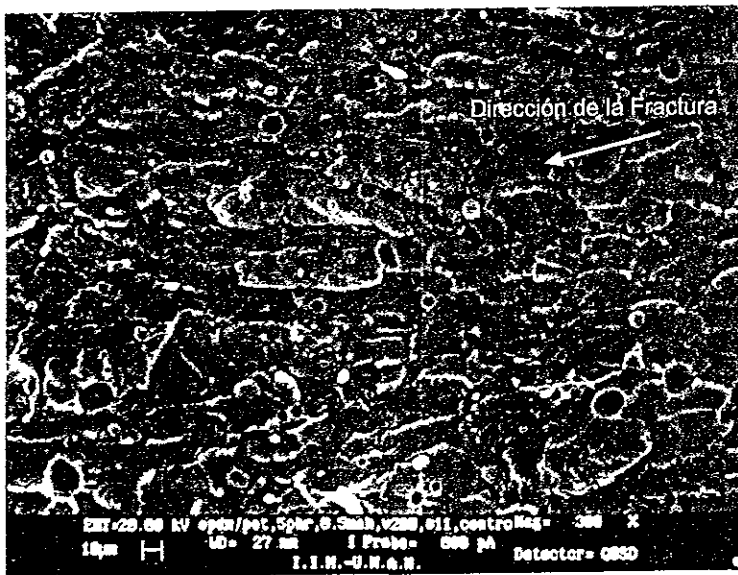
Micrografía 3.1 Fractura de PET (30x).



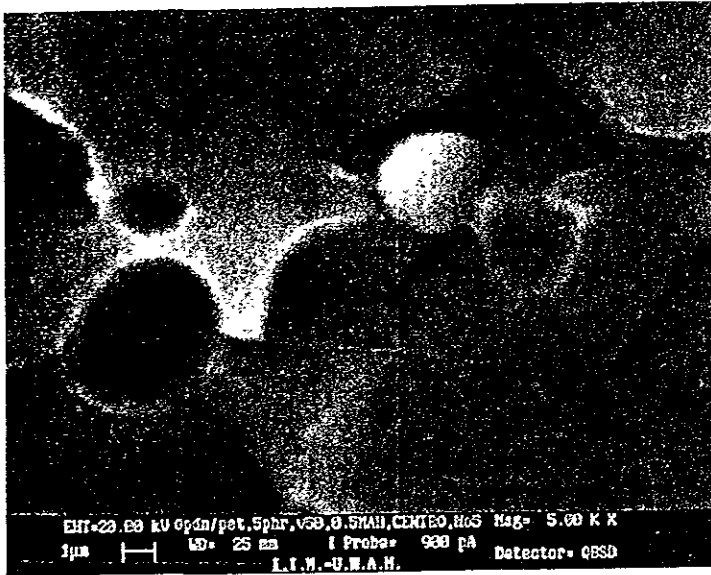
Micrografía 3.2 Fractura de PET (300x)



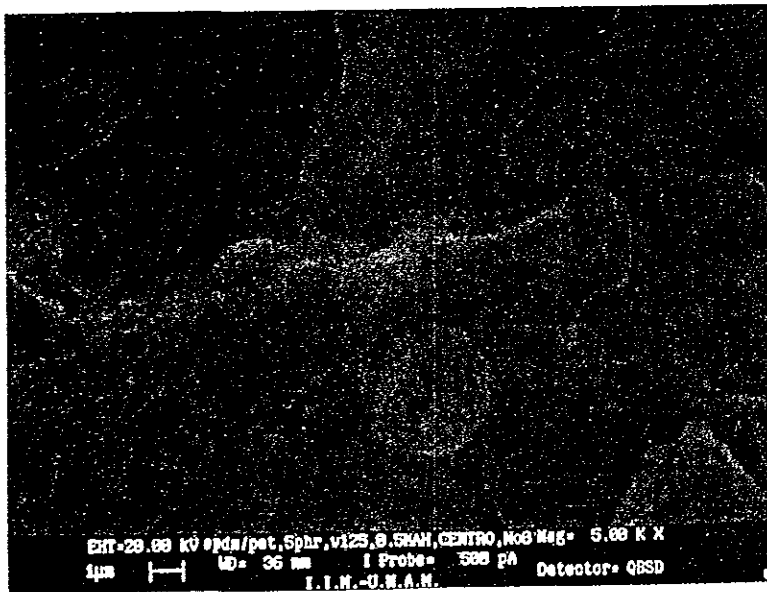
Micrografía 3.3 Fractura de la mezcla PET-EPDMg (30x).



Micrografía 3.4 Fractura de la mezcla PET-EPDMg (300x).



Micrografía 3.5 Adhesión de una partícula de EPDMg a la matriz de PET.



Micrografía 3.6 Muestra de la interfase entre las partículas de EPDM y el PET.

Conclusiones

El hule EPDM es compatible en forma parcial con el PET. Al ser mezclados ambos materiales con el hule a una concentración de 5 phr, 270 °C y a una velocidad del husillo del extrusor de 50 rpm, se obtiene un incremento de la resistencia al impacto de 1.6 veces mayor (91.6 J/m para la mezcla).

El injerto del MAH se determinó por IR y los resultados obtenidos indican que el método utilizado para llevar a cabo este proceso es adecuado.

Las mejores condiciones de procesamiento para el injerto de MAH sobre EPDM y la mezcla PET-EPDMg fueron :

Para el injerto del hule EPDM : 220 °C, 50 rpm y una concentración de MAH entre 1.0 y 1.5 phr.

Para la mezcla : 5 partes de hule obtenido bajo las condiciones anteriores por cada 100 partes de PET, mezclados a 270 °C y una velocidad de 50 rpm.

Bajo las condiciones anteriores se obtuvo una resistencia al impacto de 136 J/m lo que representa un incremento del orden de 2.47 veces la resistencia al impacto del PET puro (resistencia al impacto 55 J/m).

El uso de BPO para iniciar la reacción de injerto de MAH en el hule EPDM no es útil para este caso, ya que no mejoro la resistencia al impacto de las mezclas realizadas, debido a la presencia de reacciones secundarias y al entrecruzamiento del hule procesado por este medio.

Las propiedades de tensión solo son afectadas por la concentración de hule en la mezcla, esto debido a que provocan una disminución del área efectiva sobre la cual se aplica el esfuerzo. Por lo anterior, la variación en la velocidad del husillo durante el injerto y mezclado, la temperatura a la que se realiza el injerto y la concentración de MAH no presentaron repercusiones significativas en estas propiedades. Además, tanto el esfuerzo máximo a la tensión como el módulo de Young no se sacrifican demasiado (menos del 30%), en relación al beneficio obtenido por el incremento en la resistencia al impacto que es 2.47 veces mayor a la resistencia del PET.

Por último, el MAH injertado en el EPDM hace que sea más compatible con la matriz del PET en las mezclas, lo que es la razón principal del aumento en la resistencia al impacto obtenido en este estudio.

BIBLIOGRAFIA

1. Rodríguez, Ferdinand. *Principios de Sistemas de Polímeros*. Ed. Manual Moderno., 1-2 y Cap.1, U.S.A. (1984).
2. Challa, G. *Polymer Chemistry an Introduction*. Ed. Ellis Horwood, Cap. 1, New York, U.S.A. (1995).
3. Odian, George. *Principles of Polimerization*. Ed. John Wiley & Sons. Cap. 1 y 2, N.Y., U.S.A (1995).
4. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ed. Cornell University Press. Capítulos 2, 3, 12 y 13, New York, U.S.A. (1953).
5. Cooper, Anthony R. *Determination of Molecular Weight*. Ed. John Wiley & Sons. Capítulos 1 y 10, New York, U.S.A. (1989).
6. Seymour, Raidmand B. y Charaher, Charles E. Jr. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Revérte S.A. Cap. 4, Barcelona, España (1995).
7. Angulo, J. L. *Caracterización Físicoquímica de Polímeros*. 1a Edición, Ed. Limusa & Grupo Noriega Editores. Páginas 59-65, México (1994).
8. Callister, William D. Jr. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Reverte S.A. Capítulos 8 y 16, Barcelona, España (1995).
9. Billmeyer, Fred W. Jr. *Textbook of Polymer Science*. 3a edición, Ed. John Wiley & Sons. Cap. 1,5,8 y 9, New York, U.S.A. (1984).
10. Nielsen, Lawrence E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2a Edición, Editorial Marcel Dekker, Inc. Capítulos 1 y 2, New York, U.S.A. (1994).
11. Askeland, Donald R. *The Science and Engineering of Materials*. Ed. Chapman & Hall. Cap. 6, London, England (1990).
12. ASTM D638-91. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. *Anual Book of ASTM Standards.*, vol. 8.01, Philadelphia, U.S.A. (1993).
13. Anderson, T. L. *Fracture Mechanics : Fundamentals and Applications*. Ed. CRC Press., pag. 471-472, Florida, .U.S.A (1991).
14. ASTM D256-92. Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic and Electrical Insulating Materials. *Anual Book of ASTM Standards.*, vol. 8.01, Philadelphia, U.S.A. (1993).

15. Kroschwitz, J. I. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Ed. John Wiley and Sons, Páginas 420-424, U.S.A (1990)
16. Huertas Cortés, Pedro Antonio. Estudio de Fractura de PET-SBRg. Termodinámica de la mezcla. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, Cap. 2, México (1999)
17. Griffith, A.A. *Phil. Trans. Series A*, v.22, 163-198 (1920).
18. H.L. Ewalds. R. J. H. Wanhill. *Fracture Mechanics*. Ed. Edward Arnold. Capítulos 1-5, London, England (1989).
19. W. Brostow, R. Corneliusen. *Failure of Plastics*. Ed. Hanser Publishers. Capítulos 2, 6 y 7, Germany (1989).
20. Kinloch, A. J. and Young, R. J. *Fracture Behaviour of Polymers*. Ed. Applied Science Publishers. Capítulos 4, 5, 6 y 11, London, England (1983).
21. Joel R. Fried. *Polymer Science and Technology*. Ed. Prentice Hall. Capítulos 1 y 4, New Jersey, U.S.A. (1995).
22. Chang, Raymond. *Basic Principles of Spectroscopy*. Ed. Mc-GrawHill. Páginas 151-159, New York, U.S.A. (1971).
23. Munk, Petr. *Introduction to Macromolecular Science*. Ed. John Wiley & Sons. Páginas 472 y 473, U.S.A. (1989).
24. Goldstein, I. J., Romig Jr., A.D., Newbury, D.H., Echlin, P., Lyman, C.E., Fiori, C., and Eric, L. *Scannig Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Ed. Plenum Press. Cap. 1, New York and London (1992).
25. Sperling, M. *Polymer Blends and Composites*. Ed. Plenum Press. Páginas 51-54, New York, U.S.A. (1976).
26. Sun, S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*. Ed. John Wiley & Sons Inc. Cap. 4, New York, U.S.A. (1994).
27. Ramos de Valle, Luis Francisco. *Extrusión de Plásticos: Principios Básicos*. Ed. Limusa. Páginas 69-76 y 137-143, Saltillo, Coahuila, México (1993).
28. Muccio, Edward A. *Plastics Processing Technology*. Ed. Materials Park. Páginas 69-76 y 147, Ohio, U.S.A. (1994).
29. Rauwendoal, Chris I. *Polymer Extrusion*. Ed. Hanser. Páginas 23-32, Germany (1994).

30. Xanthos, M. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Ed. Hanser. Capítulos 1, 2 y 3, U.S.A (1992).
31. Savgorodny, V.K. *Transformación de Plásticos*. Ed. Gustavogili S.A. Páginas 135-168, Germany (1978).
32. *Polimeric Materials Encyclopedia*. Editor Joseph Salomone. Ed. CRC Press. Páginas 2264-2279 y 6078-6081, Florida, .U.S.A (1996).
33. Khairi, Nagdi. *Rubber as an Engineering Material: Guideline for users*. Ed. Hanser. Páginas 110 y 111, Munich, Germany (1993).
34. Cimmino, S., D'Orazio, L., Greco, C., Malinconico, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Palumbo, R. and Ragosta, G. Morphology- Relations in Binary Polyamide 6/Rubber Blends: Influence of the Addition of a Funcionalized Rubber. *Polymer Eng. and Sci.* pp 24-56, vol. 24, No. 1, Italy january (1984).
35. Resina Tercel T-97M, *Folleto Técnico*, Celanese Mexicana. Agosto, México (1994).
36. Royalene 539, "A High Ethylene, High Mooney Polymer for TPO Products and Extruder Mechanical Goods", Uniroyal Chemical Company, Inc., *Hoja de datos del fabricante*, U.S.A. (1997).
37. Galicia Padilla, Bernardo. Parámetros Fundamentales del Proceso de Inyección en las Propiedades Físico-mecánicas del Polietilen Tereftalato. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, México (1997).
38. Wu, Souheng. Phase Structure and Adhesion in Polymer Blens: A Criterion for Rubber Toughening. *Polymer*, v.26, pp 1855-1861, Wilmington, USA (1985).
39. Coutinho, F.M.B. and Ferreira, M.P.I. Characterization of EPDM Rubber Modified with Maleic Anhydride (MAH) by Diffuse Reflectance FTIR (DRIFT). *Polymer Testing*, 23-34, vol. 13 Rio de Janeiro, Brasil (1994).
40. Saier, E. L., Petrakis, L. Infrared and Nuclear Magnetic Resonance of Maleic Anhydride Copolymers and Their Half Esters. *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 2191, Pittsburgh, USA (1968).
41. Gabara, W and Porejko, S. Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene. *J Polym. Sci. Part A-1* (5), 1547, Polonia (1967).

42. Wu, C.H and Su, A.C. Funcionalization of Ethylene-Propylene Rubber. *Polym Eng. Sci.* 31, 1629 Taiwan (1991).
43. Minoura, Y., Ueda, M., Mizunuma, S. and Oba, M. The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1625, Osaka (1969).
44. Caywood, Jr., S.w., patente US 3,884,882, Du Pont, USA (1975).