



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE FIBRAS DE
POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) RECICLADO COMO AGENTES
DE REFUERZO EN UNA MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

LIZBETH NERI DEL CASTILLO

ASESOR: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS



MÉXICO, DF

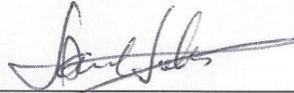
AÑO 2013

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
VOCAL: Dr. Antonio Sánchez Solís
SECRETARIO: I.Q. Francisco Javier Mandujano Ortiz
1^{er}. SUPLENTE: Dr. Fausto Calderas García
2^{do}. SUPLENTE: Q. F. B. Erick Abel De Los Santos Mata

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



Asesor de tesis
Dr. Antonio Sánchez Solís



Sustentante
Lizbeth Neri Del Castillo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de adquirir mi formación académica y de pertenecer orgullosamente a esta máxima casa de estudios.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza y a sus profesores por los conocimientos que adquirí durante mi formación académica.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo dentro de sus instalaciones.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por aceptar ser mi asesor para la realización de éste trabajo, por brindarme su tiempo, paciencia y orientación en la adquisición de conocimientos.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín por su apoyo y disposición en la realización de pruebas mecánicas.

Al Dr. Omar Novelo Peralta por su apoyo en la determinación morfológica a través de microscopia electrónica de barrido.

A la Q. Damaris Cabrero Palomino por la caracterización térmica.

A la Lic. María Teresa Vázquez Mejía y Lic. Oralia Jiménez Alvarez por su ayuda en la biblioteca.

A todo el personal del taller, especialmente al Sr. Jesús Rivera Martínez, jefe de mantenimiento.

A mis compañeros del laboratorio Oscar Reyes, Oscar Jiménez, Citlallii, Ranulfo, Vanessa y Ricardo por ayudarme siempre cuando los necesité.

A mi familia por creer en mí, por confiar que podía culminar este sueño, por su apoyo incondicional en todo momento y por brindarme siempre su cariño. A mis abuelitos, tíos, primos, todos fueron y son muy importantes en mi vida.

A todas las personas que directa o indirectamente colaboraron en el desarrollo y culminación de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mis padres Manuel Neri Hernández y Araceli Del Castillo Martínez por su amor y su esfuerzo para brindarme educación durante todo mi desarrollo.

A ti papá por enseñarme a soñar y por mostrarme que siempre puedo proponerme metas más altas con la seguridad de que esforzándome lo suficiente las puedo lograr. Gracias también por hacerme ver mis errores y aprender de ellos. Te amo papá.

A ti mamá por creer en mí y ayudarme a tener siempre los pies en la tierra, por enseñarme a buscar todas las consecuencias posibles antes de tomar cualquier decisión. Gracias por cuidarme y preocuparte por mí durante toda mi vida, incluso a veces más de lo que lo hacía yo misma. Te amo mamá.

A ti Janet, por ser mi hermana, mi amiga, mi cómplice y en ocasiones mi dolor de cabeza. Te amo mucho más de lo que te imaginas.

A ti abuelito Carlos por creer siempre en mí, por brindarme tu cariño, tus conocimientos, por compartirme tu alegría y sobre todo por enseñarme el valor de la familia. Te amo y te extraño Papá Bí.

ÍNDICE

LISTADO DE TABLAS.....	1
LISTADO DE FIGURAS.....	2
LISTADO DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.....	4
RESUMEN.....	5
OBJETIVO.....	6
HIPÓTESIS.....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
1. GENERALIDADES.....	9
1.1 Polímeros.....	9
1.1.1 Definición.....	9
1.1.2 Estructura de los polímeros.....	9
1.1.2.1 Tacticidad en los polímeros.....	10
1.1.2.2 Estado Amorfo.....	11
1.1.2.3 Estado cristalino.....	12
1.1.3 Clasificación de los polímeros.....	14
1.2 Termoplásticos.....	16
1.2.1 Propiedades mecánicas.....	16
1.2.1.1 Comportamiento elástico.....	17
1.2.1.2 Comportamiento plástico de los termoplásticos amorfos.....	17
1.2.1.3 Viscoelasticidad.....	18
1.2.1.4 Termofluencia.....	19
1.2.1.5 Relajación de esfuerzo.....	20
1.2.1.6 Impacto.....	20
1.2.1.7 Deformación de los polímeros cristalinos.....	20
1.2.1.8 Microcavidades.....	21
1.2.2 Propiedades térmicas.....	23
1.2.2.1 Temperatura de transición vítrea (T_g).....	24
1.2.2.2 Temperatura de fusión (T_m).....	25

1.2.2.3	Temperatura de degradación (T_d).....	26
1.3	Poliolefinas	26
1.4	Polietileno de alta densidad (HDPE).....	27
1.4.1	Historia.....	28
1.4.2	Propiedades.....	28
1.5	Politereftalato de etileno (PET).....	29
1.5.1	Historia.....	30
1.5.2	Propiedades.....	30
1.5.3	Reciclado de PET	31
1.5.3.1	Fibras de PET.....	32
1.6	Mezclas poliméricas	33
1.6.1	Compatibilización de mezclas poliméricas.....	34
1.7	Funcionalización de polímeros	34
1.8	Materiales compuestos.....	35
1.8.1	Matrices poliméricas reforzadas con fibras	36
1.8.1.1	Tratamiento químico en fibras de PET.....	37
1.9	Procesamiento de polímeros	37
1.9.1	Extrusión.....	38
1.9.1.1	Extrusión reactiva	38
1.9.2	Moldeo por inyección	39
1.10	Caracterización de polímeros	40
1.10.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	41
1.10.2	Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	41
1.10.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
1.11	Pruebas mecánicas	42
1.11.1	Ensayo de tensión.....	42
1.11.2	Resistencia al impacto (Izod).....	43
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
2.1	Metodología.....	45

2.2	Materias primas y reactivos químicos	46
2.3	Equipo	46
2.4	Procedimiento experimental	47
2.4.1	Injerto de anhídrido maléico (MAH) sobre HDPE	47
2.4.2	Pruebas térmicas	48
2.4.2.1	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	48
2.4.2.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
2.4.3	Tratamiento químico por hidrólisis a fibras de PET reciclado.....	48
2.4.4	Mezclas concentradas “HDPE – Fibra de PET”	49
2.4.5	Mezcla concentrada “HDPE-g-MAH – Fibra de PET”	49
2.4.6	Mezclas “HDPE – Mezcla 2.1 (HDPE-Fibra de PET)”	49
2.4.7	Mezclas “HDPE – HDPE-g-MAH – Mezcla concentrada HDPE-Fibra de PET” ...	50
2.4.8	Mezclas “HDPE – Mezcla “2.3” (HDPE-g-MAH/Fibra de PET)”	50
2.4.9	Proceso de inyección	50
2.4.10	Pruebas mecánicas	51
2.4.10.1	Prueba de tensión.....	51
2.4.10.2	Prueba de resistencia al impacto (Izod).....	51
2.4.11	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	52
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1	Propiedades térmicas	53
3.2	Propiedades mecánicas.....	55
3.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
	CONCLUSIONES.....	70
	RECOMENDACIONES	70
	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	71

LISTADO DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación de polímeros en función de su comportamiento mecánico y térmico.

Tabla 2. Propiedades físicas, térmicas, eléctricas y mecánicas del polietileno.

Tabla 3. Perfil de temperaturas del cañón.

Tabla 4. Pruebas mecánicas de HDPE (puro)

Tabla 5. Propiedades mecánicas de las mezclas "2.4", HDPE+20 a 50phr de mezcla "2.1"

Tabla 6. Propiedades mecánicas de las mezclas "2.6", HDPE+20 phr de mezcla "2.1"+2 a 10 phr HDPE-g-MAH

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las mezclas 2.5', HDPE+10 a 50 phr de mezcla 2.1'+2 phr HDPE-g-MAH

Tabla 8. Resistencia al impacto de la mezcla "2.3", HDPE-g-MAH + Fibra de PET (33.7% en peso)

Tabla 9. Propiedades mecánicas de la mezclas "2.8", HDPE+20 phr de mezcla "2.3"

Tabla 10. Propiedades mecánicas de las mezclas "2.7", HDPE+20 a 50 phr de "2.2"+2 phr HDPE-g-MAH

LISTADO DE FIGURAS.

Figura 1. Polímero isotáctico.

Figura 2. Polímero sindiotáctico

Figura 3. Polímero atáctico.

Figura 4. Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico.

Figura 5. En los polímeros amorfos el encuellamiento no es estable debido a que la alineación local endurece la región encuellada, lo que reduce su velocidad de deformación.

Figura 6. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo ruptura, de un polietileno de alta densidad.

Figura 7. Deformación de un polímero semicristalino

Figura 7. Efecto de microcavidades en polímeros.

Figura 8. Formación de grietas a partir de la formación de microcavidades.

Figura 9. Efecto de la temperatura en la estructura y el comportamiento de los polímeros termoplásticos

Figura 10. Relación entre densidad y la temperatura del polímero. Se muestra las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

Figura 11. Efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad para un polímero termoplástico amorfo.

Figura 12. Representación del polietileno.

Figura 13. Representación de la molécula de PET

Figura 14. Sección de una máquina de moldeo por inyección de tornillo rotativo para materiales plásticos.

Figura 15. Prueba de tensión. Mediante un cabezal móvil, en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta.

Figura 17. Dispositivo utilizado para la realización de la prueba de impacto Izod.

Figura 18. Diagrama que muestra la metodología aplicada.

Figura 19. DSC correspondiente a la fibra de PET reciclado.

Figura 20. TGA correspondiente a la fibra de PET reciclado.

Figura 21. Fibra de PET reciclado

Figura 22. Mediciones de la fibra de PET reciclado

Figura 23. Mediciones de la fibra de PET reciclado

Figura 24 (a). Morfología de la mezcla "2.4": HDPE+20 phr de mezcla "2.1"

Figura 24 (b). Morfología de la mezcla "2.4": HDPE+20 phr de mezcla "2.1"

Figura 25. Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+10 phr de mezcla "2.1"

Figura 26 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+20 phr de mezcla "2.1"

Figura 26 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+20 phr de mezcla "2.1"

Figura 27 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+30 phr de mezcla "2.1"

Figura 27 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+30 phr de mezcla "2.1"

Figura 28 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+40 phr de mezcla "2.1"

Figura 28 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+40 phr de mezcla "2.1"

Figura 29 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+50 phr de mezcla "2.1"

Figura 29 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+50 phr de mezcla "2.1"

Figura 30 (a). Morfología de la mezcla concentrada "2.3"

Figura 30 (b). Morfología de la mezcla concentrada "2.3"

Figura 31. Morfología de la mezcla repetida "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+20 phr de mezcla "2.1"

Figura 32. Fibra de PET reciclado sin tratamiento químico.

Figura 33. Fibra de PET con 1 día de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

Figura 34. Fibra de PET con 2 días de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

Figura 35 (a). Fibra de PET con 3 días de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

Figura 35 (b). Fibra de PET con 3 días de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

LISTADO DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.

PE – Polietileno

HDPE – Polietileno de alta densidad

LDPE – Polietileno de baja densidad

MAH – Anhídrido maleico

BPO – Peróxido de Benzoilo

NaOH – Hidróxido de Sodio

HDPE-g-MAH – Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico

T_g – Temperatura de transición vítrea

T_m – Temperatura de fusión

T_d – Temperatura de degradación

SEM – Microscopía electrónica de barrido

DSC – Calorimetría por escaneo diferencial

TGA – Análisis termogravimétrico

g – Gramo

nm – Nanómetro

°C – Grados Celsius

MPa – Megapascales

J – Joule

% – Porcentaje

phr – Partes por cien de resina

RPM – Revoluciones por minuto

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de fibras de politereftalato de etileno (PET) reciclado en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE) virgen, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de dicha mezcla y a su vez, proponer un uso rentable del PET reciclado.

La primera parte de la experimentación se basó en la caracterización de las materias primas a través de ensayos mecánicos de tensión, pruebas de impacto Izod, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Una vez obtenidos los resultados se establecieron los parámetros de procesamiento para el proceso de extrusión y de moldeo por inyección.

Se realizó una mezcla concentrada de HDPE y fibras de PET reciclado con la finalidad de facilitar su utilización en el proceso de extrusión, el porcentaje en peso de las fibras en la dicha mezcla fue del 21 %. El siguiente paso fue el procesamiento de mezclas de HDPE y fibra para determinar el efecto de éstas en el material. Posteriormente se procedió a realizar el injerto de MAH sobre HDPE para después llevar a cabo la extrusión e inyección de una serie de mezclas del injerto con la mezcla concentrada. Cabe mencionar que inicialmente se mantuvo constante la cantidad de injerto en 2 phr y se varió la cantidad de concentrado desde 10 phr hasta 50 phr. Después se realizaron mezclas variando la cantidad de injerto desde 2 phr hasta 10 phr.

Por medio de pruebas de resistencia a la tensión, resistencia al impacto y el estudio de la morfología de la fractura por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), se determinó la formulación óptima de la mezcla, la cual fue de 2 phr de HDPE-g-MAH y 20 phr de “concentrado”.

Por último se trató químicamente por medio de una reacción de hidrólisis la superficie de la fibra de PET con NaOH, lo anterior se realizó con la finalidad de lograr un acabado rugoso en la fibra, mejorando el anclaje mecánico fibra-matriz y sus propiedades.

OBJETIVO

Objetivo principal.

El objetivo del presente trabajo es determinar el uso de la fibra de PET reciclado como una alternativa para utilizarla como refuerzo en mezclas con HDPE, mediante la realización de pruebas fisicoquímicas al producto obtenido.

Objetivos particulares

Determinar los parámetros de procesamiento para la producción de mezclas de fibras de PET reciclado y HDPE.

Determinar el efecto del MAH y la fibra de PET reciclado en las propiedades mecánicas de una matriz de HDPE

Obtener una mezcla de HDPE y fibras de PET reciclado con mejores propiedades fisicoquímicas que el HDPE puro.

HIPÓTESIS

La adición de fibras de PET reciclado y el agente compatibilizante de PEAD-g- anhídrido maleico mejorará las propiedades mecánicas que presenta el HDPE virgen, ya que las fibras actuarán como un refuerzo en la matriz polimérica.

INTRODUCCIÓN

En los residuos sólidos municipales de todo el mundo los plásticos representan una fracción cada vez mayor. También los residuos sólidos de los hogares se componen, cada vez más, de una mezcla de plásticos como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), y poli (tereftalato de etileno) (PET). El reciclado de plásticos puede reducir los recursos de fabricación, la conservación de energía en la producción y el transporte, así como reducir al mínimo el impacto global en el medio ambiente. PET y HDPE se utilizan ampliamente en los materiales de envasado, y sus tasas anuales de consumo aumentan de forma constante [1].

El politereftalato de etileno (PET) fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickson en 1941. La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en 1955; desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el espectacular crecimiento en la demanda del producto a escala mundial y a la diversificación de sus posibilidades de uso.

Actualmente el PET es uno de los materiales comúnmente utilizados en la industria embotelladora de bebidas y del embalaje por sus características muy particulares que favorecen la distribución, el almacenaje y la presentación de algunos productos. Derivado de los altos niveles de consumo de estos productos, se tiene también grandes cantidades de residuos plásticos, por ello la importancia del reciclado; una de las maneras de lograrlo es su utilización en la producción de fibras [2].

Las fibras se forman por extrusión; inicialmente, el polímero sólido se funde para llevarlos a un estado fluido, este líquido viscoso es forzado a través de un dado con pequeños agujeros para formar filamentos, a medida que los filamentos salen por los agujeros el polímero líquido se convierte primero en una especie de goma y luego solidifica. Este proceso de extrusión y solidificación se denomina hilado (spinning). Sin embargo, es importante darle un uso rentable a la fibra de PET reciclado, por ello la propuesta de usarlas como refuerzo de HDPE [3].

Las poliolefinas tales como el polipropileno (PP) y polietileno (PE), son los materiales poliméricos de mayor consumo debido a sus propiedades y bajo costo; además poseen la ventaja de un fácil y económico procesado y posibilidad de reciclado; ya que de hecho, constituyen el mayor porcentaje de los residuos urbanos de plásticos.

El polietileno pertenece al grupo de las poliolefinas, que provienen de alquenos (hidrocarburos con dobles enlaces). Son polímeros de altos pesos moleculares y poco

reactivos debido a que están formados por hidrocarburos saturados. Generalmente se clasifican en base a su densidad, si la densidad del polietileno aumenta, aumentan también las propiedades como la rigidez, dureza, resistencia a la tensión, resistencia a la abrasión, resistencia química, punto de reblandecimiento e impacto a bajas temperaturas; sin embargo, este aumento significa una disminución en otras propiedades como el brillo, resistencia al rasgado y la elongación.

Debido a sus propiedades el HDPE se utiliza en el sector de envase y empaque, en la industria eléctrica (aislante para cable), sector automotriz (recipientes para aceite y gasolina, tubos y mangueras), tapicerías, juguetes, etc. [4].

Los polímeros tienen múltiples aplicaciones, sin embargo, en ocasiones es necesario agregarles cargas y refuerzos, las cuales se utilizan para modificar las propiedades mecánicas y físicas. El añadir cualquier material al polímero originará un incremento en el volumen, puesto que la materia prima se compra en base a peso y el terminado en base a volumen, además de reforzar éstos agregados se usan también como relleno.

La incorporación de fibras cortas a polímeros como refuerzo permite aumentar la rigidez y resistencia de estos materiales, manteniendo la posibilidad de su transformación mediante las técnicas convencionales empleadas para procesar termoplásticos.

Se ha propuesto el uso de fibras de PET reciclado como un agente de refuerzo, sin embargo, debido a las características químicas del PET y de las poliolefinas es necesario usar un agente compatibilizante. El injerto de un grupo funcional sobre poliolefinas, vía radicales libres, es un método común en la funcionalización de polímeros. Actualmente el injerto de anhídrido maleico (MAH) en polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno (PP) es ampliamente estudiado. Una manera de injertar MAH en polímeros, buscando una mejora en las propiedades de éstos es la extrusión reactiva.

El término “extrusión reactiva” se refiere al proceso en el cual se utiliza un extrusor como un reactor polimérico; los reactivos deben ser alimentados de manera que puedan ser procesados por dicho extrusor. Existen varios tipos de extrusores, entre ellos están los extrusores de husillo, que tienen uno o varios husillos, o tornillos, que giran para mezclar y bombear el material; los extrusores rotatorios, que no tienen husillo, sino que el barril rota para proporcionar el mezclado; y los extrusores de embutido, en los que se utiliza un émbolo para hacer pasar la mezcla reactiva a través del dado [5].

1. GENERALIDADES

1.1 Polímeros

1.1.1 Definición

Químicamente, los polímeros son moléculas de cadenas largas con peso molecular muy alto, por esta razón, el término “macromoléculas” se utiliza con frecuencia para referirse a materiales poliméricos [5]. Sin embargo, los polímeros son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad o molécula que se repite; esas pequeñas moléculas se denominan monómeros, y se combinan entre sí mediante un proceso químico llamado reacción de polimerización para formar el polímero. Cabe mencionar que en un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero [6].

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas, ya que tienen excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

Existen polímeros naturales y sintéticos, dentro de los naturales o biopolímeros podemos encontrar al algodón, la celulosa, la seda y las proteínas; sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas.

1.1.2 Estructura de los polímeros

En la ciencia de los polímeros es de suma importancia el estudio de la estructura de cadenas poliméricas por medio de la morfología, ya que ésta tiene gran impacto en el comportamiento físico y mecánico de los mismos.

Las cadenas de polímeros tienen tres propiedades básicas; el peso molecular, la distribución del peso molecular de las moléculas y la configuración de las cadenas; el término “configuración” se refiere a la organización de los átomos a lo largo de la cadena, el isomerismo configuracional involucra las diferentes disposiciones de los átomos, así como los sustituyentes en la cadena [7].

1.1.2.1 Tacticidad en los polímeros

Cuando se forma un polímero a partir de unidades de repetición no simétricas, la estructura y las propiedades quedan determinadas por la posición de los átomos o grupos de átomos no simétricos [8]. A las diferentes disposiciones espaciales posibles se les denomina tacticidad del polímero.

En una cadena polimérica, si todos los grupos R sucesivos a los carbonos pseudoquirales tienen la misma configuración, el polímero se denomina isotáctico. En las siguientes figuras las líneas de puntos y triangulares representan enlaces a sustituyentes debajo y por encima del plano de la cadena principal de carbono-carbono, respectivamente [5].

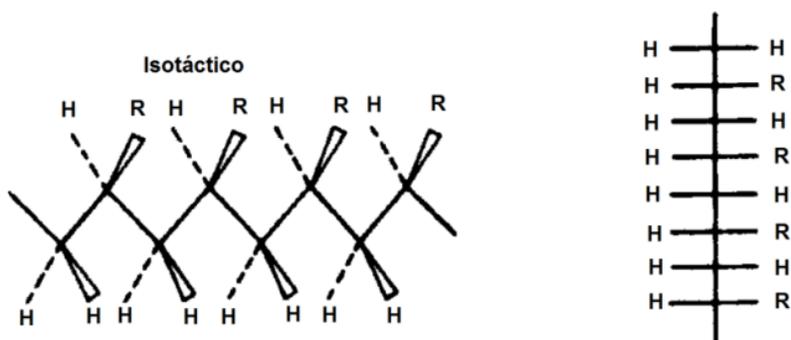


Figura 1. Polímero isotáctico.

Cuando los grupos laterales están en lados alternantes del esqueleto del polímero se denominan sindiotácticos.

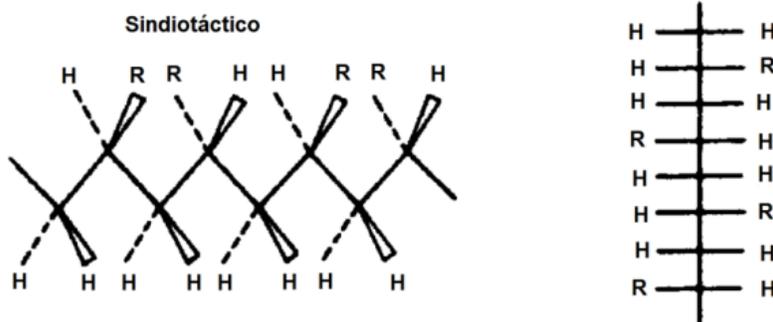


Figura 2. Polímero sindiotáctico

Si los centros pseudoquirales no tienen ningún orden particular, el polímero se dice que es atáctico.

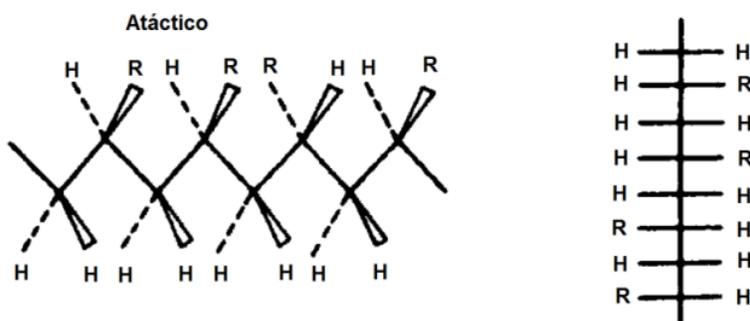


Figura 3. Polímero atáctico.

Como se ha mencionado anteriormente la configuración espacial de los polímeros tiene repercusión directa en sus propiedades; así, muchas propiedades físicas de los polímeros dependen fundamentalmente de la conformación (disposiciones relacionadas con la rotación en torno a enlaces sencillos) y la configuración (disposiciones relacionadas con el enlace químico de un átomo dado), ya que ambas afectan la proximidad que una cadena puede tener con respecto a otra.

Las estructuras isotácticas y sindiotácticas son ambas cristalizables a causa de su regularidad a lo largo de la cadena; sin embargo, sus celdas unitarias y temperaturas de fusión no son las mismas. Por otro lado, la estructura de los polímeros atácticos, es por lo general completamente amorfa, a menos que el grupo lateral sea tan pequeño o polar que permita alguna cristalinidad [5]. El término eutáctico se usa para describir polímeros tanto isotácticos, como sindiotácticos, así como a las mezclas de ambos [7].

1.1.2.2 Estado Amorfo

La palabra amorfo viene del griego «morfe» que quiere decir «forma» y con el prefijo «a» significa «sin forma»; el estado amorfo en un polímero se refiere a la falta de regularidad en su estructura, por lo cual no puede formar cristales, ya que para ello se requiere de un orden en las cadenas del polímero.

Físicamente los polímeros amorfos poseen temperatura de transición vítrea pero no de fusión, además de no ofrecer un patrón de rayos X. Las cadenas de los polímeros

amorfos podrían compararse con una masa de espaguetis, aunque en la realidad la verdadera medida del desorden existente en los polímeros amorfos todavía no ha llegado a comprenderse totalmente [7].

Algunas definiciones dependen de la temperatura y de la estructura, los polímeros amorfos presentan ampliamente diferentes patrones de comportamiento físico y mecánico; a bajas temperaturas, los polímeros amorfos son vítreos, duros y quebradizos. A medida que la temperatura se eleva, ocurre la transición de vítreo a huloso. La temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura a la que el polímero se ablanda debido a la aparición de movimiento molecular coordinado de largo alcance [5].

Mientras que los polímeros amorfos no contienen regiones cristalinas, los polímeros cristalinos generalmente son sólo semicristalinos, es decir, contienen cantidades apreciables de material amorfo. Cuando un polímero cristalino se funde, el fundido es amorfo [7].

1.1.2.3 Estado cristalino

Antes de 1920, no sólo se afirmaba que las macromoléculas no existían, sino que también los productos llamados macromoleculares como las proteínas, los elastómeros y la celulosa no podían existir en forma cristalina. Sin embargo, a principios de los años 20's, Hawort, utilizando técnicas de difracción de rayos X demostró que la celulosa deformada era un polímero cristalino constituido por unidades repetitivas de celobiosa. En 1925, Katz, colocó una goma de caucho natural estirada en un espectrómetro de rayos X y comprobó que presentaba un patrón de interferencia típico de una sustancia cristalina.

Este fenómeno puede apreciarse cualitativamente también cuando se estira una goma de caucho, por la opacidad que se genera por la rigidización y blanqueado anormal.

La opacidad que se encuentra en el caucho estirado o frío es el resultado de la formación de cristalitas o zonas de cristalinidad. Estas fueron explicadas por primera vez mediante un modelo de micelas marginales, que se halla ya anticuado por haberse encontrado cristales simples de polímeros estereoregulares.

El estado cristalino en polímeros es, en realidad, bifásico, coexistiendo la fase cristalina junto con la amorfa, por lo que estos materiales deberían ser denominados como semicristalinos. La relación cuantitativa entre estas dos fases viene expresada por la cristalinidad. La cristalinidad se define como la fracción en peso de fase cristalina presente en la masa polimérica.

A diferencia de las películas transparentes de polímeros amorfos, películas relativamente gruesas de LDPE (polietileno de baja densidad) son traslúcidas debido a la presencia de cristales. Esta opacidad desaparece fácilmente cuando se calienta la película por encima de 100°C. Los polímeros ordenados pueden formar cristales laminares con un espesor de 10 a 20 nm en los que sus cadenas se pliegan sobre sí mismas para producir cadenas paralelas perpendiculares a las caras del cristal.

Las cristalitas de los polímeros son muy pequeñas y normalmente se organizan en estructuras piramidales más grandes y de poco espesor llamadas esferulitas que pueden ser vistas sin ayuda del microscopio, o como estructuras en cruz de Malta con luz polarizada, y prismas cruzados de Nicol si se usa un microscopio.

Como en la mayoría de los procesos de cristalización, si no hay nucleación existe un periodo de inducción durante el que se desenredan las cadenas; este proceso viene seguido de un crecimiento cristalino lento. Sin embargo, la velocidad de cristalización aumenta y luego disminuye cuando se acerca al final del proceso de cristalización.

Las zonas cristalinas pueden alterarse mediante métodos de procesado como el termoformado y la extrusión de los plásticos o la orientación biaxial y el hilado en frío de fibras. En el último método, el cual explica los otros, las cristalitas se ordenan en la dirección de los esfuerzos, el hilo disminuye en diámetro, y reabsorbe calor como resultado de la orientación y cristalización adicionales.

Además de la cristalización de la cadena principal de los polímeros, también se puede producir cristalización de grupos voluminosos regularmente espaciados, incluso cuando se mantiene una estructura amorfa en la cadena principal. En general el grupo pendiente debe contener por lo menos 10 átomos de carbono para que se produzca esta cristalización de cadena lateral. Puede conseguirse una rápida cristalización para producir películas con buena transparencia añadiendo un agente de nucleación cristalina, como puede ser el ácido benzoico, y enfriando con rapidez.

Todos los principios anteriores se aplican a todos los polímeros, tanto orgánicos como inorgánicos, naturales como sintéticos, a elastómeros, plásticos y fibras. Las principales diferencias entre estos últimos están relacionadas con las T_g (temperatura de transición vítrea), que es función de los grupos que se hallan presentes en la cadena, así como de los grupos pendientes y de la fuerza relativa de los enlaces intermoleculares.

Los polímeros más sencillos son los vinílicos, cuando éstos cristalizan a partir de una disolución forman cristales sencillos de forma lamelar, con las distancias entre pliegues en el

orden de 25 a 50 unidades (100 a 200 Å). En disoluciones más concentradas se forman estructuras dendríticas multicapa más complejas.

Para los polímeros que se cristalizan en masa, el resultado final es normalmente la formación de esferulitas. En el caso del polietileno, la estructura que se forma inicialmente es un cristal sencillo con láminas de cadena plegada; esto conduce rápidamente a la formación de estructuras en forma de haz que se llaman axialitas o hedritas; a medida que se desarrolla el crecimiento, las láminas se desarrollan a los dos lados de un plano central de referencia. Las láminas continúan su expansión ocupando secciones cada vez mayores mediante la formación de más láminas en puntos de ramificación apropiados. El resultado es la formación de esferulitas.

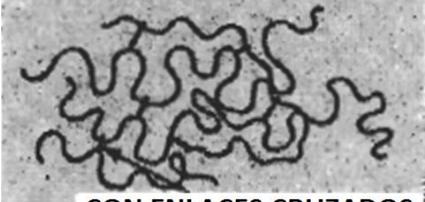
En las condiciones óptimas de cristalización, el grado de cristalinidad de un polímero viene determinado por la constitución de su cadena molecular. En general puede decirse que todo defecto que reduzca la regularidad constitucional de la cadena afecta negativamente a la cristalinidad, los factores determinantes de la cristalinidad son [7]:

- *Co-polímeros*: la cristalinidad disminuye con la co-polimerización, siendo este efecto mayor cuanto más diferentes sean las constituciones de los co-polímeros.
- *Tamaño*: la cristalinidad disminuye con el peso molecular.
- *Configuración*: la cristalinidad está estrechamente vinculada a la estereorregularidad, hasta el punto de que la ausencia de tacticidad suele ser sinónimo de carácter amorfo.
- *Ramificaciones*: la presencia de ramas disminuye la cristalinidad, siendo el efecto más pronunciado cuanto más irregulares sean éstas.

1.1.3 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas: primero, según la manera en que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico; por lo cual se dividen en termoplásticos, termoestables y elastómeros. A continuación se muestra la comparación entre las tres clases:

Tabla 1. Clasificación de polímeros en función de su comportamiento mecánico y térmico.

Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional	 <p data-bbox="1003 730 1328 760">CON ENLACES CRUZADOS</p>
Elastómero	Cadenas lineales con enlaces cruzados	 <p data-bbox="1052 982 1393 1012">CON ENLACES CRUZADOS</p>

Los polímeros termoplásticos se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o monómeros y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Los polímeros termoestables están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos; los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los elastómeros, incluyendo el caucho, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas y tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente [8].

1.2 Termoplásticos

Una característica de los polímeros termoplásticos es que necesitan calor para hacerlos deformables y después de enfriarse mantienen la forma a la que fueron moldeados; estos materiales pueden calentarse y volver a ser moldeados un buen número de veces sin cambios significativos en sus propiedades. La mayoría de los termoplásticos consisten en cadenas principales muy largas de átomos de carbono enlazados entre sí; algunas veces también se encuentran enlazados en la cadena principal de forma covalente con átomos de hidrógeno, oxígeno o azufre.

En los termoplásticos típicos, los enlaces en las cadenas son covalentes, pero las largas cadenas retorcidas están sujetas entre sí por enlaces secundarios débiles además de estar entrelazadas. Cuando se aplica un esfuerzo al termoplástico, los enlaces débiles entre cadenas pueden superarse y las cadenas giran y se deslizan entre ellas mismas. La facilidad con que las cadenas se deslizan depende de la temperatura y de la estructura del polímero, todo ello afecta directamente en las propiedades térmicas y mecánicas de los termoplásticos [8].

1.2.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas que describen la forma en que el material responde a una fuerza aplicada, incluyen resistencia, rigidez y ductibilidad; sin embargo, a menudo nos interesa más la manera en que se comporta un material al ser expuesto a un golpe repentino e intenso (impacto), sometido a la aplicación de cargas cíclicas en el tiempo (fatiga), expuesto a altas temperaturas (termofluencia) o sujeto a condiciones abrasivas (desgaste).

Como ya se mencionó, el comportamiento mecánico está íntimamente ligado a la manera en que las cadenas del polímero se mueven entre sí bajo carga, cuando a un polímero termoplástico se le aplica una fuerza externa, ocurren a la vez deformaciones elásticas y plásticas. La deformación es más complicada en los polímeros termoplásticos que en la mayoría de los metales y de los materiales cerámicos, ya que el proceso de deformación depende del tiempo y de la rapidez de aplicación de la carga.

1.2.1.1 Comportamiento elástico

En los termoplásticos la deformación elástica es resultado de dos mecanismos. Un esfuerzo aplicado hace que se estiren y distorsionen los enlaces covalentes de las cadenas, permitiendo que éstas se alarguen elásticamente. Al eliminar el esfuerzo, se recuperan de esta distorsión prácticamente de manera instantánea. Además, se pueden distorsionar segmentos completos de cadenas de polímeros; al eliminar el esfuerzo, los segmentos volverán a su posición original sólo después de un periodo de horas o incluso meses. Este comportamiento elástico, dependiente del tiempo puede contribuir en algo al comportamiento elástico no lineal. La figura siguiente muestra una curva esfuerzo-deformación de un polímero termoplástico típico bajo condiciones de carga normal.

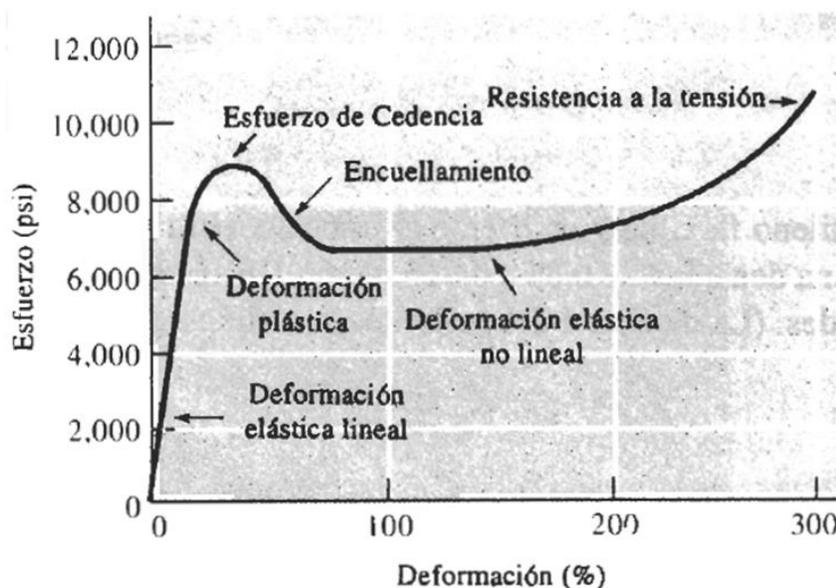


Figura 4. Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico.

1.2.1.2 Comportamiento plástico de los termoplásticos amorfos

Estos polímeros se deforman plásticamente cuando se excede al esfuerzo de cedencia; sin embargo, la deformación plástica no es una consecuencia de movimiento de dislocación. En lugar de eso, las cadenas se estiran, giran, se deslizan y se desenmarañan bajo la carga, causando una deformación permanente, debido a este fenómeno, se puede explicar la reducción de esfuerzos más allá del punto de cedencia. Cuando el esfuerzo es lo

suficientemente alto, las cadenas empiezan a desenmarañarse y a enderezarse, también ocurre el encuellamiento, permitiendo que continúe el deslizamiento de las cadenas a esfuerzos menores hasta que finalmente las cadenas quedan casi paralelas y cercanas entre sí.

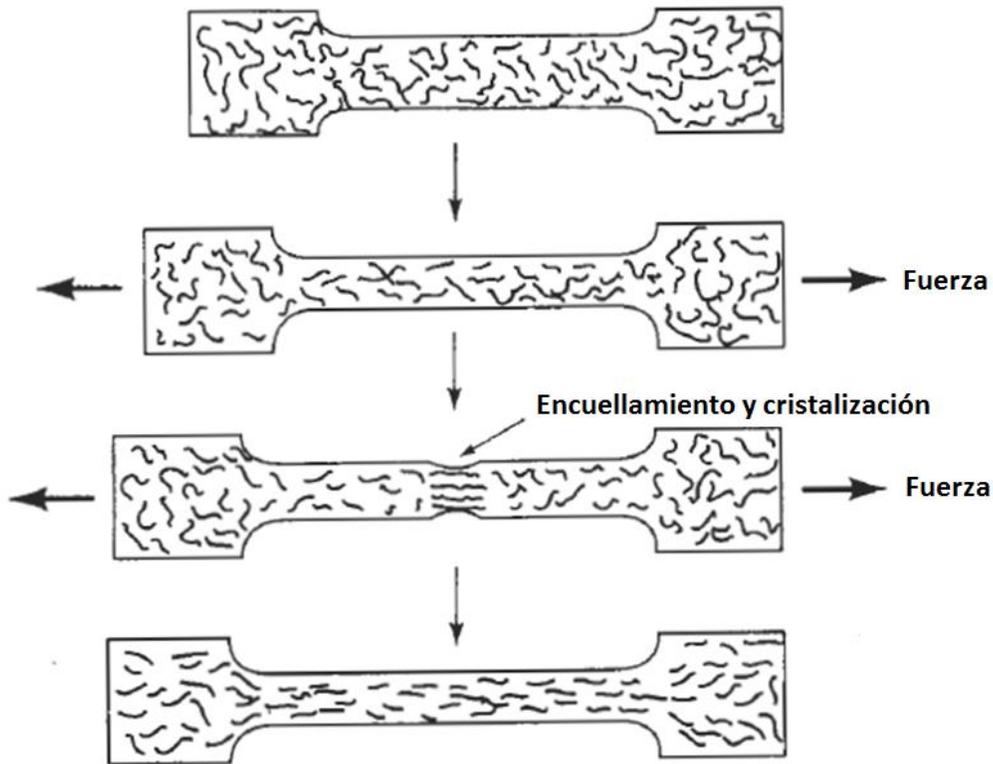


Figura 5. En los polímeros amorfos el encuellamiento no es estable debido a que la alineación local endurece la región encuellada, lo que reduce su velocidad de deformación.

1.2.1.3 Viscoelasticidad

La capacidad de un esfuerzo para provocar el deslizamiento de cadenas y la deformación plástica está relacionada con el tiempo y la rapidez de deformación. Si el esfuerzo se aplica lentamente (una rapidez de deformación lenta), las cadenas se deslizan fácilmente una al lado de la otra, si se aplica con rapidez, no ocurre deslizamiento y el polímero se comporta de manera frágil.

La dependencia de las deformaciones elástica y plástica de los termoplásticos con el tiempo se explica mediante el comportamiento viscoelástico del material. A bajas temperaturas o a altas velocidades de carga, el polímero se comporta como cualquier otro

material sólido, como los metales o los cerámicos. En la región elástica, el esfuerzo y la deformación están directamente relacionados. Sin embargo, a altas temperaturas, o a bajas velocidades, el material se comporta como líquido viscoso. Este comportamiento viscoelástico ayuda a explicar por qué el polímero se deforma bajo carga y también permite conformar el polímero convirtiéndolo en productos útiles. La viscosidad del polímero describe la facilidad con la cual las cadenas se mueven, causando deformación.

1.2.1.4 Termofluencia

En los polímeros amorfos, la energía de activación y la viscosidad son bajas, el polímero se deforma con esfuerzos reducidos; cuando se le aplica un esfuerzo constante sufre con rapidez una deformación conforme los segmentos de cadena se deforman. A diferencia de los metales o de los cerámicos, la deformación no llega a un valor constante; en vez de ello, debido a la baja viscosidad ya mencionada la deformación sigue incrementándose con el tiempo, conforme las cadenas se deslizan lentamente una al lado de otra. Esta condición describe la termofluencia del polímero y ocurre en algunos polímeros incluso a temperatura ambiente, la velocidad de termofluencia se incrementa ante esfuerzos y temperaturas superiores (reduciendo la viscosidad).

También para los polímeros se pueden observar curvas de esfuerzo-ruptura; con ayuda de este tipo de estudios es posible determinar el tiempo de servicio antes de que falle un componente para un esfuerzo aplicado y una temperatura de operación conocidos.

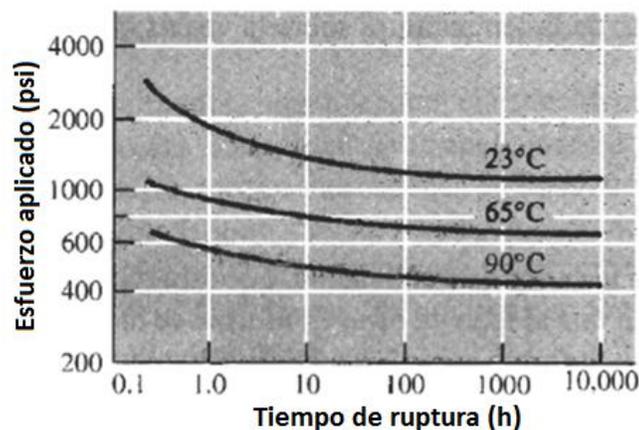


Figura 6. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo ruptura, de un polietileno de alta densidad.

Otro método para representar datos de termofluencia consiste en medir la deformación en función del tiempo y del esfuerzo aplicado. Al predeterminedar el esfuerzo máximo permisible durante la vida útil del polímero, es posible calcular el esfuerzo máximo aplicado.

1.2.1.5 Relajación de esfuerzo

Un polímero también puede quedar sujeto a deformación constante; a fin de producir una deformación fija inicialmente debe aplicarse un esfuerzo específico. En un metal o en un producto cerámico, el esfuerzo requerido para mantener esta deformación sería constante; sin embargo, las cadenas del polímero fluyen de manera viscosa reduciéndose el esfuerzo en el material, esto se conoce como relajación del esfuerzo e igual que la termofluencia, es consecuencia del comportamiento viscoelástico del polímero.

1.2.1.6 Impacto

El comportamiento viscoelástico también ayuda a comprender las propiedades al impacto de los polímeros. A muy altas velocidades de deformación, como en una prueba de impacto, no hay tiempo suficiente para que las cadenas se deslicen causando deformación plástica. En estas circunstancias, los termoplásticos se comportan de manera frágil y tienen valores pobres al impacto. A bajas temperaturas, en un ensayo al impacto se observa comportamiento frágil, en tanto que a temperaturas más elevadas, donde las cadenas se mueven con mayor facilidad, se observa un comportamiento más dúctil.

1.2.1.7 Deformación de los polímeros cristalinos

Polímeros cristalinos nunca son totalmente cristalinos, existen pequeñas regiones entre laminillas cristalinas y entre esferulitas cristalinas que son regiones amorfas de transición. Las cadenas poliméricas en la región cristalina se extienden hacia el interior de estas regiones amorfas, como cadenas de enlace.

Cuando al polímero se le aplica una carga de tensión, las laminillas cristalinas dentro de las esferulitas se deslizan entre sí y empiezan a separarse conforme se estiran las

cadena de enlace (Fig. 7). Los dobleces entre laminillas se inclinan y alinean en dirección de la carga de la tensión. Las laminillas cristalinas se subdividen en unidades más pequeñas, deslizándose una al lado de otra, hasta que finalmente el polímero queda formado por pequeños cristales alineados, unidos por cadenas de enlace y orientados paralelamente a la carga de tensión. Las esferulitas también cambian de forma y se alargan en dirección al esfuerzo aplicado. Ante un esfuerzo continuo, las cadenas de enlace se desenmarañan o se rompen, haciendo que el polímero falle.

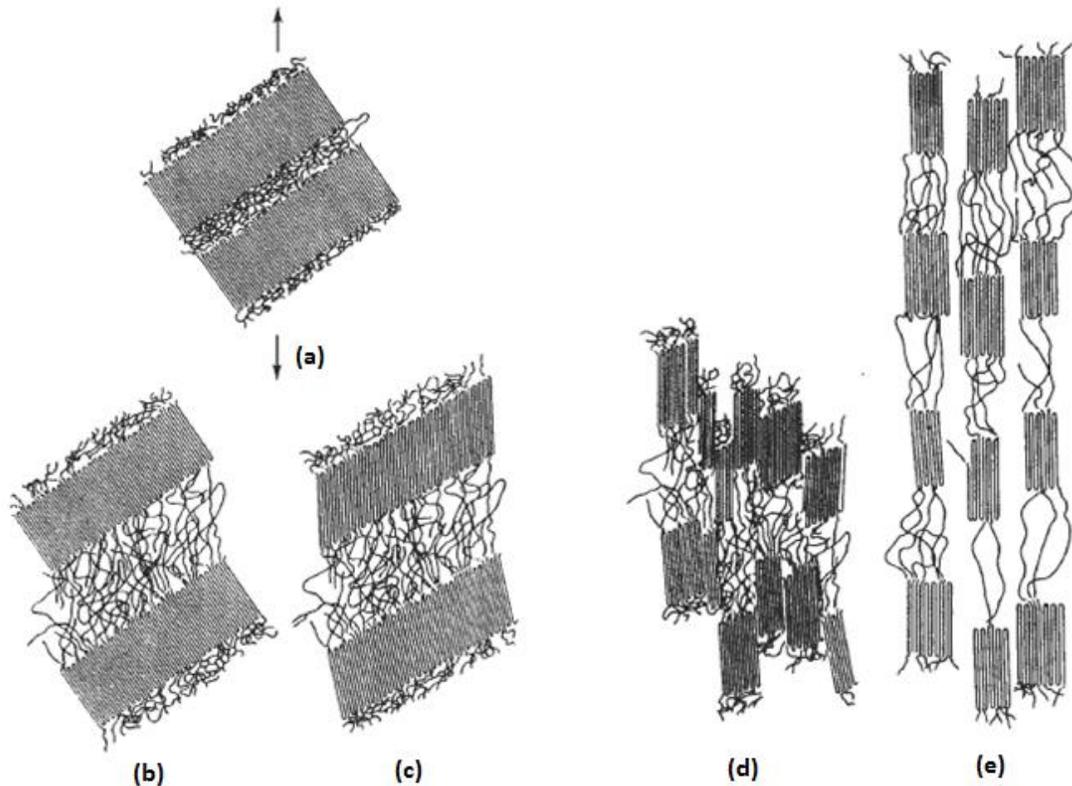


Figura 7. Deformación de un polímero semicristalino. Cuya estructura original (a) incluye laminillas cristalinas separadas por cadenas amorfas. (b) Al aplicarse un esfuerzo, las laminillas se deslizan, extendiendo las cadenas que las unen. (c) Una deformación adicional inclina las cadenas dobladas en las laminillas, extendiendo las cadenas de amarre aun más. (d) Las laminillas se rompen en bloques más pequeños. (e) Los bloques cristalinos más pequeños se alinean muy de cerca, desarrollando una orientación.

1.2.1.8 Microcavidades.

En los termoplásticos se crean microcavidades, cuando las regiones de deformación plástica aparecen en dirección perpendicular a la del esfuerzo aplicado. En los termoplásticos transparentes, como algunos de los polímeros vítreos, las microcavidades producen una región traslúcida u opaca. Las microcavidades pueden crecer hasta

extenderse a través de toda la sección transversal de la pieza de polímero; pero dichas cavidades microscópicas no son grietas y, de hecho, pueden continuar soportando un esfuerzo.

La Figura. 8 describe la forma en que se pueden crear microcavidades en un polietileno semicristalino. El proceso es semejante al de la deformación plástica del polímero, pero éste puede avanzar incluso ante un bajo esfuerzo, a lo largo de un periodo prolongado. Debido al esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas cristalinas se alargan y se desenmarañan. Los aditivos dentro del polímero o los factores del entorno que reducen la temperatura de transición vítrea de las regiones amorfas, promueven este desenmarañamiento. Conforme ocurre, los bloques de polímeros se separan, formándose huecos entre bloques o entre las fibras alineadas. Un comportamiento semejante ocurre en los polímeros vítreos, excepto que no hay bloques cristalinos presentes para alinearse.

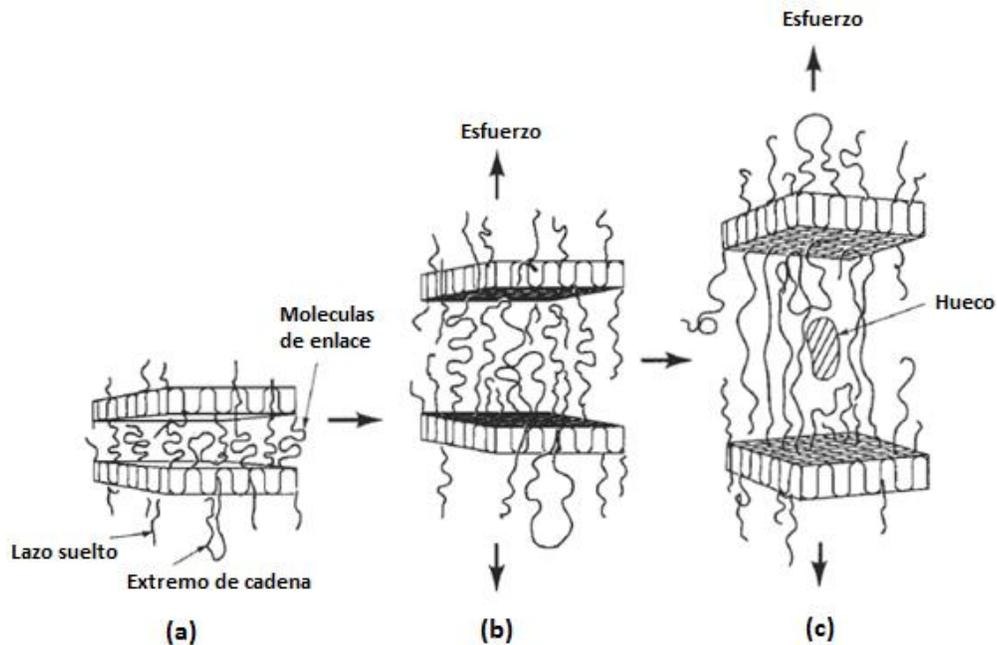


Figura 8. Efecto de microcavidades en polímeros. (a) Microcavidades en un polímero semicristalino. Al aplicarse un esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas adyacentes se alargan (b) y finalmente empiezan a desenmarañarse (c). A lo largo del plano de más alta deformación puede crearse huecos provocando grietas y la falla del polímero.

Las microcavidades pueden provocar la fractura frágil del polímero (Figura 8). Conforme estos huecos crecen quedan unidos sólo por fibrillas sesgadas de polímero altamente deformado; el crecimiento y alargamiento continuo de los huecos, causado por el

esfuerzo aplicado, finalmente alarga las fibrillas y reduce su diámetro hasta que fallan, creando una verdadera grieta.

El crecimiento de la zona de microcavidades incrementa el esfuerzo en sus extremos, creando nuevos huecos y extendiendo la región de microcavidades como la grieta; finalmente la grieta llega a un tamaño que le permite su propagación rápida, causando la fractura [8].

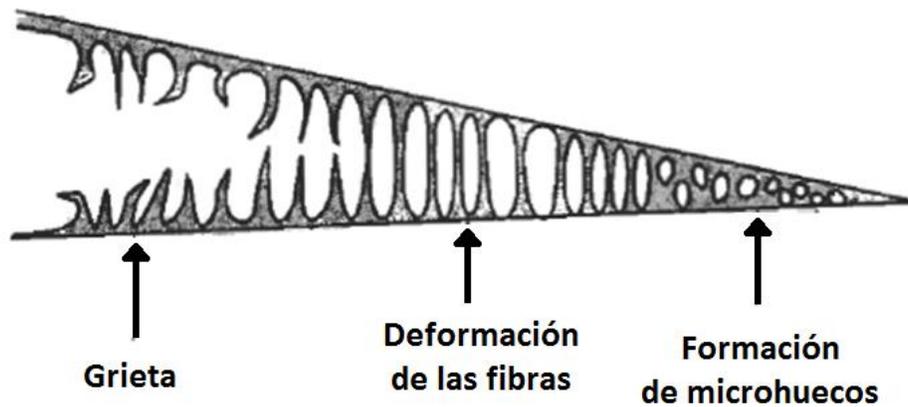


Figura 9. Formación de grietas a partir de la formación de microcavidades. Conforme los huecos se alargan, las fibrillas del polímero se estiran, se adelgazan y finalmente fallan conforme la grieta se ensancha. En el extremo de la región de microcavidades se desarrolla un esfuerzo más elevado, formando más microhuecos y continuando el crecimiento de la región defectuosa.

1.2.2 Propiedades térmicas

El efecto de la temperatura en los polímeros es de suma importancia, ya que repercute directamente en su estructura y por ende en su comportamiento. En el caso de los termoplásticos podemos identificar etapas claras de su comportamiento dependiendo de la temperatura; es así como encontramos los conceptos de “temperatura de transición vítrea (T_g)”, “temperatura de fusión (T_m)”, y “temperatura de degradación” (T_d). Dicho efecto de la temperatura en polímeros termoplásticos puede observarse en la Figura 10.

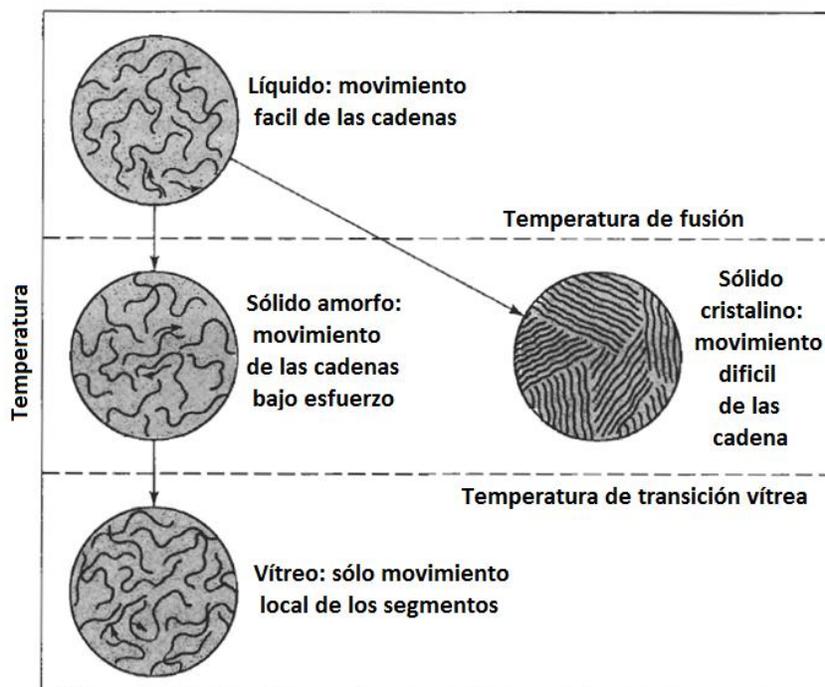


Figura 10. Efecto de la temperatura en la estructura y el comportamiento de los polímeros termoplásticos

1.2.2.1 Temperatura de transición vítrea (T_g)

Se define como la temperatura por encima de la cual los segmentos de las cadenas adquieren movimiento, pasando el polímero del estado vítreo o semicristalino al amorfo.

La Temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la que se da una pseudo-transición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material.

Si un termoplástico se halla a una temperatura inferior a T_g , se encuentra en estado vítreo, este estado se caracteriza por la rigidez y fragilidad del material. Cuando el polímero se halla a una temperatura superior a la T_g se encuentra en estado amorfo, que se caracteriza por una baja rigidez y mayor flexibilidad y ductilidad.

Por encima de la T_g los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura. Este

comportamiento es específico de polímeros termoplásticos y no ocurre en polímeros termoestables.

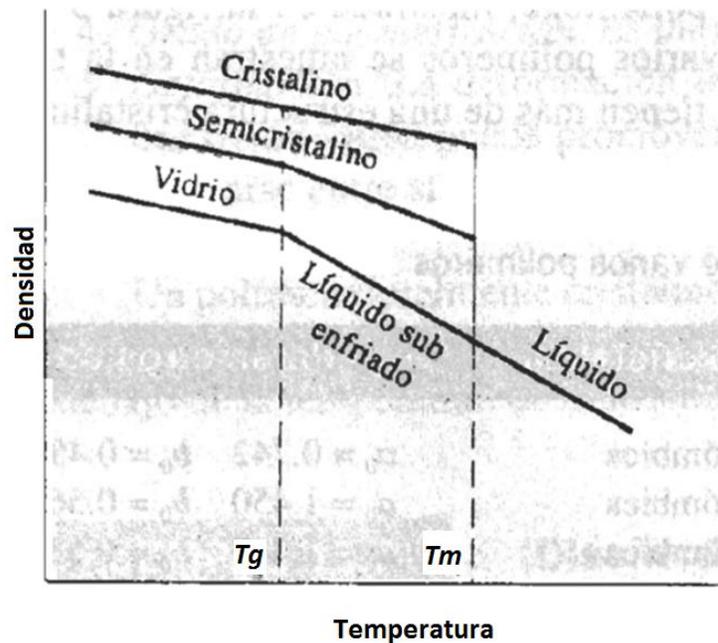


Figura 11. Relación entre densidad y la temperatura del polímero. Se muestra las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

1.2.2.2 Temperatura de fusión (T_m).

A la temperatura de fusión T_m , o por encima de ella, los enlaces entre las cadenas retorcidas y entrelazadas son débiles. Si se aplica una fuerza, las cadenas se deslizan una contra otra y el polímero fluye casi sin deformación elástica. La resistencia y el módulo de elasticidad son prácticamente cero y el polímero está listo para moldearse.

Por debajo de la temperatura de fusión, las cadenas de polímeros siguen retorcidas y entrelazadas. Estos polímeros tienen una estructura amorfa. Justo por debajo de la temperatura de fusión, el polímero se comporta de manera similar al caucho; cuando se le aplica un esfuerzo ocurre tanto la deformación elástica como plástica. Al eliminar el esfuerzo, se recupera rápidamente la deformación elástica, pero el polímero ha quedado deformado permanentemente por el movimiento de las cadenas. Se pueden obtener grandes elongaciones permanentes, permitiendo la conformación del polímero en formas útiles por moldeado y extrusión [8].

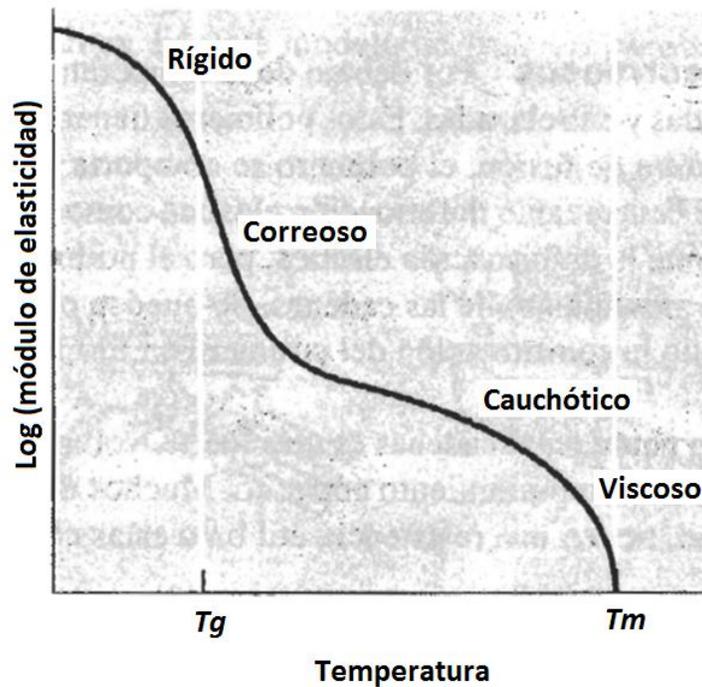


Figura 12. Efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad para un polímero termoplástico amorfo.

1.2.2.3 Temperatura de degradación (T_d).

A temperaturas muy altas, los enlaces covalentes entre los átomos de la cadena pueden destruirse y el polímero puede quemarse o carbonizarse. Esta temperatura T_d es la temperatura de degradación (o de descomposición). La exposición al oxígeno, a la radiación ultravioleta y al ataque por bacterias también hace que un polímero se degrade, incluso a bajas temperaturas.

1.3 Poliolefinas

Las poliolefinas son aquellos polímeros basados exclusivamente en carbono e hidrógeno, procedente de monómeros que contienen un doble enlace en la posición 1-, a veces llamado α -olefinas. Principalmente, estos incluyen polietileno, polipropileno, copolímeros de polietileno, tales como 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, copolímeros de

etileno-propileno monómero (EPM), y etileno-propileno-dieno-monómero (EPDM). Todos estos son plásticos excepto EPM y EPDM, que son elastómeros [8].

Esta familia de polímeros ha sido la más estudiada y producida en el mundo debido a varias razones [4]:

1. Costo-Rendimiento: Para la fabricación se tiene un costo relativamente bajo y un procesamiento mucho más factible que para muchos otros plásticos y materiales, a los cuales reemplazan por su resistencia, durabilidad y reducción en la producción de residuos.
2. Versatilidad: Estos materiales tienen muchos usos, sirven para muebles por su dureza, pueden ser rígidos para piezas de automóviles o flexibles para pañales, algunos son de alta resistencia térmica para su uso en hornos de microondas y otros para el embalaje alimentario de sellado térmico, se pueden presentar en cuerpos opacos o transparentes.

1.4 Polietileno de alta densidad (HDPE)

El polietileno se produce a partir del etileno, el etileno es un gas derivado del petróleo que se alimenta a un reactor con catalizadores y otros reactivos para la polimerización.

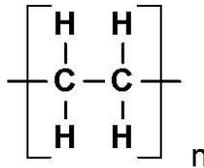


Figura 13. Representación del polietileno.

El polietileno es quizá el plástico que más se utiliza en el mundo, una cadena de polietileno es una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. A veces algunos de los átomos de carbono, en vez de tener un hidrogeno unido a él, tiene ramificaciones de cadenas de polietileno, a esto se le llama polietileno ramificado o de baja densidad (LDPE), cuando no se tiene ramificación se le llama polietileno lineal o de alta densidad (HDPE). El polietileno de alta densidad es más caro que el de baja densidad. El HDPE presenta una densidad de 0.941-0.965 g/cm³ [4].

1.4.1 Historia

Su historia comienza en 1932 en Gran Bretaña, en los años que siguieron a la profunda recesión del desplome de Wall Street, en 1929. No obstante los obstáculos que tenían que vencerse para encontrar dinero para la investigación, la Imperial Chemical Industries, ICI, trabajaba sin cesar en la búsqueda de nuevas reacciones bajo presión extrema. Después de varios intentos y resultados fortuitos, en 1935 se descubrió el polietileno (PE).

El primer uso para el PE fue para recubrir a los cables submarinos de telecomunicación, lo cual justificó una planta de producción que inició su marcha en septiembre de 1939, el mismo día que Alemania invadió Polonia. Este producto fue considerado como un secreto de guerra, ya que ofrecía una gran ventaja técnica al Reino Unido. Al poco tiempo el PE surgió como producto comercial, aunque sus aplicaciones eran aún limitadas.

Fue hasta el año de 1953 cuando Karl Ziegler, en Alemania, descubrió la forma de organizar las moléculas de etileno durante la polimerización, mediante el uso de un catalizador, logrando además utilizar menor presión y menor temperatura en la reacción. De este modo apareció el Polietileno de alta densidad, HDPE [9].

1.4.2 Propiedades

El polietileno es un sólido parcialmente cristalino, un tanto flexible, cuyas propiedades están fuertemente influenciadas por las cantidades relativas de sus fases amorfas y cristalinas. En la tabla siguiente se muestran algunas propiedades físicas, térmicas, eléctricas y mecánicas del polietileno [10]:

Tabla 2. Propiedades físicas, térmicas, eléctricas y mecánicas del polietileno.

Propiedad	Magnitud
<u>Física:</u> Densidad, g/cm ³	0.962-0.968
Índice de refracción, n_D^{25}	1.54
<u>Térmica</u> Punto de fusión, °C	128-135

Capacidad calorífica específica, kJ/(kg*K) ^b	1.67-1.88
Conductividad térmica, W/(m*K)	0.46-0.52
Coefficiente de expansión lineal	(1-1.5) x 10 ⁻⁴
Coefficiente de expansión volumétrico	(2-3) x 10 ⁻⁴
Calor de combustión, kJ/g ^b	46.0
<u>Eléctrica</u>	
Constante dieléctrica a 1 MHz	2.3-2.4
Resistividad volumétrica, Ω*m	10 ¹⁷ -10 ¹⁸
Fuerza dieléctrica. kV/mm	45-55
<u>Mecánica</u>	
Punto de cedencia, MPa	28-40

1.5 Politereftalato de etileno (PET)

El PET es una materia prima plástica derivada del petróleo, correspondiendo su fórmula a la de un poliéster aromático. Su denominación técnica es PolietilénTereftalato o Politereftalato de etileno. Empezó a ser utilizado como materia prima en fibras para la industria textil y la producción de películas [11].

El PET es obtenido a partir de dos reacciones básicas, esterificación directa de la reacción del ácido tereftálico y el etilenglicol produciendo el éster tereftálico “monómero” y agua. Posteriormente una policondensación a condiciones de alto vacío, para obtener un polímero de cadena larga, produce el crecimiento de la cadena y un aumento de viscosidad, proporcionando mayor resistencia química.

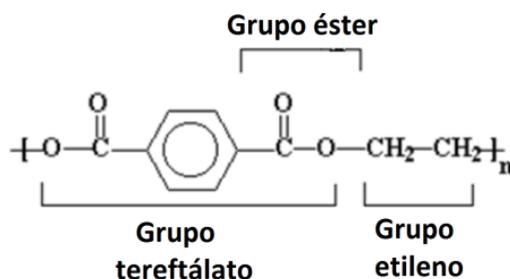


Figura 14. Representación de la molécula de PET

Cuando la longitud de cadena es lo suficientemente larga, el PET se extrude a 280°C a través de un dado de orificios, enfriando en agua desmineralizada a 25-28°C y cortado en

gránulos. Para el PET grado botella, se requiere un proceso en la fase final que es polimerización en fase sólida (calentar el granulado final en una atmósfera inerte) mejorando así las propiedades del polímero amorfo. [9]

1.5.1 Historia

El PET (Politereftalato de etileno), fue descubierto por los científicos británicos Whinfield y Dickson, en el año 1941, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. Se debe recordar que su país estaba en plena guerra y existía una apremiante necesidad de buscar sustitutos para el algodón proveniente de Egipto. Recién a partir de 1946 se lo empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha proseguido hasta el presente. En 1952 se comenzó a emplear en forma de película para el envase de alimentos. En 1966 se introdujo el PET como plástico de ingeniería desarrollando formulaciones de alto peso molecular, incorporando agentes nucleantes para evitar el nivel de cristalinidad. Pero la aplicación que le significó su principal mercado fue en envases rígidos (grado botella); a partir de 1976, pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para el embotellado de bebidas carbonatadas [2].

1.5.2 Propiedades

- Procesable por soplado, inyección, extrusión. Apto para producir frascos, botellas, películas, láminas, planchas y piezas.
- Transparencia y brillo con efecto lupa.
- Excelentes propiedades mecánicas.
- Barrera al CO₂.
- Biorientable-cristalizable.
- Esterilizable por radiación gamma y óxido de etileno.
- Costo.
- Liviano.
- Buena resistencia general en especial a: Grasas y aceites presentes en alimentos, soluciones diluidas de ácidos minerales, álcalis, cetonas, éteres, hidrocarburos alifáticos y alcoholes.
- Poca resistencia a: hidrocarburos halogenados y aromáticos. La degradación se presenta por exposición a radiación UV, particularmente en presencia de calor,

humedad, oxígeno, dando como resultado la decoloración y disminución de las propiedades físicas como lo es la resistencia al impacto.

- Posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas, baja tendencia a la deformación, baja resistencia al impacto por lo que se recomienda mezclarlo con policarbonato, polietileno ó elastómeros para incrementar su resistencia y gran resistencia a la abrasión.
- Presenta un alto nivel de cristalinidad (40-50%) por lo que es de color blanco opaco. En ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, el PET cristaliza lentamente y es mejor usado como fibras, películas orientadas biaxialmente, y botellas para bebidas.
- Punto de fusión virgen °C: 280
- Punto de fusión de PET comercial °C: 255-265
- Calor de fusión J/g: 166
- Temperatura de transición vítrea T_g °C: 67- 80.

1.5.3 Reciclado de PET

El reciclado es el proceso a través del cual materiales ya utilizados (desperdicios), en este caso PET, son acondicionados con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima.

Existen tres maneras diferentes de aprovechar los envases de PET una vez que terminó su vida útil:

- Reciclado mecánico. Es la técnica más utilizada en la actualidad; consiste en la molienda, separación y lavado de los envases. Las escamas resultantes de este proceso se pueden destinar en forma directa, sin necesidad de volver a hacer gránulos, en la fabricación de productos por inyección o extrusión. Una de las principales aplicaciones en México del PET reciclado es la fabricación de fibras, utilizadas generalmente para relleno. Actualmente el Instituto de Investigaciones en Materiales perteneciente a la UNAM realiza estudios para posibilitar otras aplicaciones de dichas fibras con el fin de darle un valor agregado al reciclado de PET.
- Reciclado químico. Actualmente se están desarrollando tecnologías para el reciclaje químico que consiste en la separación de los componentes básicos de la resina y la síntesis de ahorro de gas y petróleo, que son las materias básicas del PET. Existen

varios procesos de reciclado químico, de los cuales los más importantes son la metanólisis, glicólisis e hidrólisis.

- Aprovechamiento energético. Como ya se mencionó el PET es un polímero que está formado sólo por átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, por lo cual al ser quemado produce sólo dióxido de carbono, agua y desprendimiento de energía. Es posible aprovechar este material como combustible en los casos donde por costos de acopio y transporte sea inviable algún otro procedimiento de reciclado [2].

1.5.3.1 Fibras de PET

A escala macroscópica una fibra se define como un objeto flexible y homogéneo que presenta una relación longitud/diámetro de, como mínimo, 100. Sin embargo, lo que caracteriza la estructura de fibra es la existencia de un orden monoaxial a escala molecular con dirección paralela al eje del filamento. Aunque es posible obtener fibras en fase amorfa, la mayoría de ellas, tanto las naturales como las sintéticas, poseen un elevado grado de cristalinidad. Los parámetros estructurales que definen la estructura de fibra son la cristalinidad y el grado de orientación, la medida de este último se lleva a cabo mediante diferentes técnicas, como la difracción de rayos X o la microscopía óptica de polarización.

Las fibras son sujetas a gran número de deformaciones mecánicas: tracción, torsión, esfuerzos de corte y abrasión; por consiguiente, deben tener elevada resistencia a la tracción (a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas), un alto módulo de elasticidad y resistencia a la abrasión. Estas propiedades están regidas por la composición química de la cadena del polímero y al proceso de producción.

Se producen fibras a partir de PET reciclado, sin embargo son utilizadas principalmente como relleno de almohadas, juguetes o para producir objetos de poco valor, como por ejemplo alfombras. El reto en la actualidad es encontrar un uso de dichas fibras con mayor valor industrial, por lo cual, se investigan mezclas con otros polímeros a fin de mejorar sus propiedades mecánicas.

1.6 Mezclas poliméricas

El producto de mezclar mecánicamente dos o más polímeros se conoce como mezcla polimérica y por lo general consiste en una fase minoritaria de partículas dispersas en una matriz polimérica. Las mezclas de polímeros forman parte de una industria que produce varios billones de dólares al año. La conservación de las propiedades individuales de cada polímero en la mezcla final es una manera extremadamente atractiva y económica de obtención de nuevos materiales estructurados.

Debido a que la entropía de mezclado de polímeros por lo general es muy baja, las mezclas de éstos usualmente no son miscibles, la mayoría de las veces al tratar de mezclar dos tipos de polímeros se obtienen mezclas de fases separadas [10].

Las mezclas de polímeros se pueden obtener por diversos métodos como el mezclado mecánico, mezclado mecanoquímico (copolimerización por injerto o bloque), mezclado químico (interpenetración de cadenas en redes de polímeros estructuralmente diferentes), mezclado en solución, etc.

El mezclado mecánico se lleva a cabo generalmente en una extrusora o en cualquier equipo de mezclado intensivo por presión o esfuerzos cortantes. La temperatura del proceso debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los constituyentes, en el caso de polímeros amorfos, o de la temperatura de fusión (T_m) para mezclas de polímeros semicristalinos.

Los esfuerzos generados durante el procesado pueden dar lugar a una formación de radicales libres, mediante una reacción de degradación del polímero, si estos radicales libres reaccionan con el polímero presente se obtendrá un copolímero de injerto o en bloque, a este proceso se le denomina mezcla mecanoquímica.

La mezcla química está hecha por aleaciones “in situ” y entrecruzamientos de constituyentes poliméricos. Las tres modalidades principales de este tipo de mezcla son: redes interpenetradas (IPN's), redes semi-interpenetradas (SIN's) e interpenetrado en redes elastoméricas (IEN's).

Las mezclas que se obtienen por solución se preparan disolviendo los constituyentes en un disolvente común y la solución resultante se puede coagular y se puede usar un proceso de fundido para formar los pellets de la mezcla [12].

1.6.1 Compatibilización de mezclas poliméricas.

Se pueden producir mezclas estables de polímeros inmiscibles utilizando compuestos llamados agentes compatibilizantes. Así como un surfactante puede estabilizar mezclas de aceite y agua colocándose en la interfase y reduciendo la tensión superficial, es posible aumentar la estabilidad y las propiedades de una mezcla polimérica inmiscible agregando un agente compatibilizante [13].

El uso de agentes compatibilizantes, se plantea como una solución al problema de inmiscibilidad de mezclas poliméricas. Estos compatibilizantes permiten la dispersión de una fase en la matriz continua, mejoran la estabilidad contra la separación de fases y, en general, mejoran las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles. Los compatibilizadores modifican los componentes de tal manera que reacciona con la funcionalidad del otro componente durante el proceso, formando un copolímero de bloque o injerto.

El procesamiento reactivo actualmente se reconoce como una alternativa eficiente para llevar a cabo una amplia variedad de reacciones químicas y modificaciones de polímeros. Los parámetros previos que se deben considerar para el procesado de un material son: alta reactividad de los grupos funcionales, estabilidad a las condiciones de procesado, reacciones rápidas e irreversibles, baja exoterma de reacción y conocimiento de la cinética de la reacción de fundido para seleccionar las condiciones y geometría del procesador.

Los polímeros comerciales primero deben modificarse químicamente, funcionalizarse, para que puedan ser “reactivos” durante el procesamiento; si la técnica se lleva a cabo en una extrusora se le denominará extrusión reactiva. Algunas ventajas asociadas a este método son: el aumento en la razón superficie/volumen (ya que el husillo de la extrusora logra cambios rápidos en las capas del material, lo que permite crear capas nuevas y finas incrementando la cinética de la reacción), el grado de mezclado y la capacidad de transferencia de calor, así como la disminución de costos de producción [12].

1.7 Funcionalización de polímeros

La modificación de polímeros se logra uniendo grupos funcionales a las macromoléculas, estos grupos reactivos confieren sus propiedades al polímero funcionalizado [12]. Los polímeros funcionalizados son agentes compatibilizantes poliméricos que tienen grupos funcionales reactivos que ayudan a aumentar la miscibilidad de la mezcla polimérica. Se

pueden obtener polímeros mono y di-funcionales, dependiendo de las necesidades del sistema [13].

Los polímeros funcionalizados se pueden preparar por:

- a) Polimerización y copolimerización de monómeros reactivos
- b) Modificación química
- c) Una combinación entre a) y b)

En los métodos de polimerización y copolimerización se utilizan monómeros que contengan el grupo funcional deseado. La mayoría de éstos monómeros se sintetizan en el laboratorio.

La funcionalización química se utiliza cuando la molécula no se puede modificar por polimerización directa de los monómeros por ser inestables o no reactivos.

La metodología de la síntesis orgánica puede aplicarse a las reacciones de los polímeros, debido a que poseen una reactividad semejante a la de sus respectivos monómeros [12].

1.8 Materiales compuestos.

Un material compuesto es un sistema de materiales constituidos por una mezcla o combinación de dos o más micro o macro-constituyentes que difieren en forma y composición química y que son insolubles entre sí. La importancia de un material compuesto para la ingeniería radica en que dos o más materiales distintos se combinen para formar un material compuesto cuyas propiedades sean superiores, o en algún modo más importantes que las de sus componentes [14]. Éstos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

Los compuestos se pueden clasificar en tres categorías: con partículas, con fibras y laminares, dependiendo de la forma de los materiales. El concreto, que es una mezcla de cemento y grava, es un compuesto particulado; la fibra de vidrio, que contiene fibras de vidrio incrustadas en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera contrachapada o triplay, que tiene capas alternas de chapa de madera, es un compuesto laminar. Si las partículas de refuerzo están distribuidas uniformemente, los compuestos con

fibras pueden ser isotrópicos o anisotrópicos; los laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico [8].

1.8.1 Matrices poliméricas reforzadas con fibras

La mayoría de los compuestos reforzados con fibra consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material de la matriz transmite la fuerza a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada [33]. La resistencia de un compuesto reforzado con fibras depende de la unión entre las fibras y la matriz [8].

Actualmente se realizan muchos estudios para la obtención de polímeros reforzados con distintas fibras poliméricas, ejemplo de ello son los estudios en matrices de poliolefinas reforzadas con fibras de PET virgen y reciclado. Los materiales compuestos reforzados con fibra de polímero son muy atractivos debido a su facilidad de fabricación, la economía y propiedades mecánicas superiores. Los procesos de extrusión y moldeo por inyección se emplean con frecuencia para hacer compuestos de polímeros.

El politereftalato de etileno (PET) es una de las fibras más importantes para la producción industrial. Debido a su alto rendimiento, bajo costo, y el reciclado, es uno de los candidatos más atractivos para las fibras de alta resistencia.

El efecto del contenido de fibra en las propiedades mecánicas de los compuestos de polímeros es de particular interés e importancia ya que se ha observado que el aumento en el contenido de fibras conduce a un aumento en la resistencia y el módulo, sin embargo, para materiales compuestos moldeados por inyección, los resultados dependen de la interacción fibra-polímero, la interacción fibra-fibra, y el contacto de la fibra con la superficie del equipo de procesamiento.

Se han realizado estudios sobre polipropileno (PP) reforzado con fibras de PET reciclado, observándose un aumento considerable en la resistencia al impacto, lo cual resulta muy significativo [15]. Se han utilizado compatibilizadores como por ejemplo, anhídrido maléico, Para mejorar la interacción o unión fibra-polímero, y por consiguiente para la mejora de las propiedades mecánicas del material compuesto.

Por lo general, el compatibilizador se concentra en la interface de la mezcla, y desempeña las funciones de reducción de la tensión interfacial, y fortalece la adhesión en la interface; como resultado de ello, mejora las propiedades mecánicas [16].

1.8.1.1 Tratamiento químico en fibras de PET.

Se han realizado estudios para la mejor adhesión entre la matriz polimérica y la fibra, en los cuales se ha propuesto un tratamiento químico previo a las fibras; esto es mediante una reacción de hidrólisis con NaOH en la superficie de la fibra, lo cual tiene efectos sobre el tamaño de poro en la superficie y el diámetro de fibra [17].

En dichos estudios después de la exposición de las fibras a la solución alcalina han sido evidentes las ranuras causadas en la superficie, con ello se pretende mejorar la interacción como refuerzo del PET en matrices poliméricas ya que pretende evitarse su desplazamiento en la matriz durante los ensayos de tensión [18].

1.9 Procesamiento de polímeros

Se utilizan una gran variedad de procesos para transformar los gránulos de polímero en productos con forma definida, como láminas, varillas, tubos o piezas moldeadas finales. El proceso utilizado depende, en cierta medida, de si el polímero es un termoplástico o un termoestable.

Los termoplásticos normalmente se calientan hasta reblandecerse y se les da forma antes de enfriar. Por otra parte, los materiales termoestables no están completamente polimerizados antes de procesarlos a su forma final, en el proceso de conformado ocurre una reacción química de entrecruzamiento de las cadenas del polímero en una red de material polimérico.

La polimerización final puede tener lugar por la aplicación de calor y presión o por una acción catalítica a temperatura ambiente o a temperaturas superiores.

1.9.1 Extrusión

La extrusión es un método importante de procesado para los termoplásticos; algunos de los productos manufacturados por este proceso son tubos, varillas, láminas y todo tipo de formas. La máquina extrusora también se utiliza para realizar materiales compuestos plásticos para la producción de especies en bruto sin conformar, como gránulos, y para recuperación de residuos de materiales termoplásticos.

En el proceso de extrusión la resina de termoplástico se introduce en un cilindro caliente, mediante un tornillo rotatorio se fuerza al plástico fusionado a través de una abertura (o aberturas) en un molde adecuado para generar formas continuas. Después de salir del molde la pieza debe enfriarse por debajo de su temperatura de transición para asegurar su estabilidad dimensional. El enfriamiento se realiza generalmente por chorro de aire o mediante un sistema de refrigeración por agua [14].

1.9.1.1 Extrusión reactiva

La extrusión reactiva es donde se lleva a cabo el injerto de grupos funcionales en polímeros o monómeros, con una diversidad de reacciones químicas que se pueden presentar, con el objetivo de obtener características superiores a un polímero relativamente puro. La funcionalización de polímeros por extrusión reactiva permite hacer nuevos materiales para un mejor y mayor valor agregado.

Por lo anterior, el término “extrusión reactiva” se define como el sub-proceso continuo que utiliza un extrusor como un reactor tubular de tanque agitado, llevándose a cabo la modificación química de grupos funcionales existentes de un polímero o monómero que fluye a través de un dado y se procede a hacer un injerto de grupos funcionales, mayor valor comercial y menores costos de producción.

En la extrusión reactiva se combinan las dos operaciones siguientes:

1. Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas.
2. El procesamiento del polímero para fabricar productos terminados.

Esta combinación da como resultado un sistema eficiente de forma continua para la polimerización de monómeros o para la modificación de polímeros.

Por otra parte, la compatibilización de los polímeros funcionalizados es importante en la extrusión reactiva, debido a que la reacción de funcionalización depende principalmente de la naturaleza del polímero y del grupo funcional que se desee introducir, en el caso de las poliolefinas se tiene el problema de las reacciones laterales, es decir, el rompimiento de cadena y el entrecruzamiento, lo que afecta directamente al polímero funcionalizado en sus propiedades físicas y químicas [4].

1.9.2 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es uno de los métodos de procesado más importantes para dar forma a los materiales termoplásticos; la maquinaria moderna para este tipo de método utiliza un mecanismo de enroscado alternativo para fundir el plástico e inyectarlo en un molde.

En el proceso de moldeo por inyección, se introducen los gránulos plásticos desde una tolva a través de un orificio al cilindro de inyección sobre la superficie de un tornillo rotativo que los lleva hacia el molde. La rotación del tornillo empuja los gránulos contra las paredes calientes del cilindro, produciendo su fusión debido al calor de compresión, fricción y al calor de las paredes del cilindro. Cuando se fusiona suficiente el material plástico en el molde final del tornillo, el tornillo para y por un movimiento hacia adelante inyecta un el material fusionado a través de un orificio de colada, y entonces lo introduce dentro de las cavidades cerradas del molde. El tornillo mantiene la presión del material plástico introducido en el molde durante un corto periodo de tiempo para permitir su solidificación y entonces se retrae. El molde se enfría con agua para enfriar rápidamente la pieza plástica. Finalmente se abre el molde y la pieza es expulsada del molde con aire o mediante eyectores de puntas empujados por muelles. Entonces se cierra el molde y comienza un nuevo ciclo [14].

Las principales ventajas del moldeo por inyección son:

- Pueden producirse piezas de gran calidad a alta velocidad de producción.
- El proceso tiene relativamente bajos costes de mano de obra.
- Pueden producirse buenos acabados superficiales de las piezas moldeadas.
- El proceso puede automatizarse grandemente.
- Pueden producirse formas complicadas.

Las principales desventajas del moldeo por inyección son:

- Los altos costes de la maquinaria suponen la realización de una gran cantidad de piezas para la amortización de la máquina.
- El proceso debe ser estrechamente controlado para producir un producto de calidad.

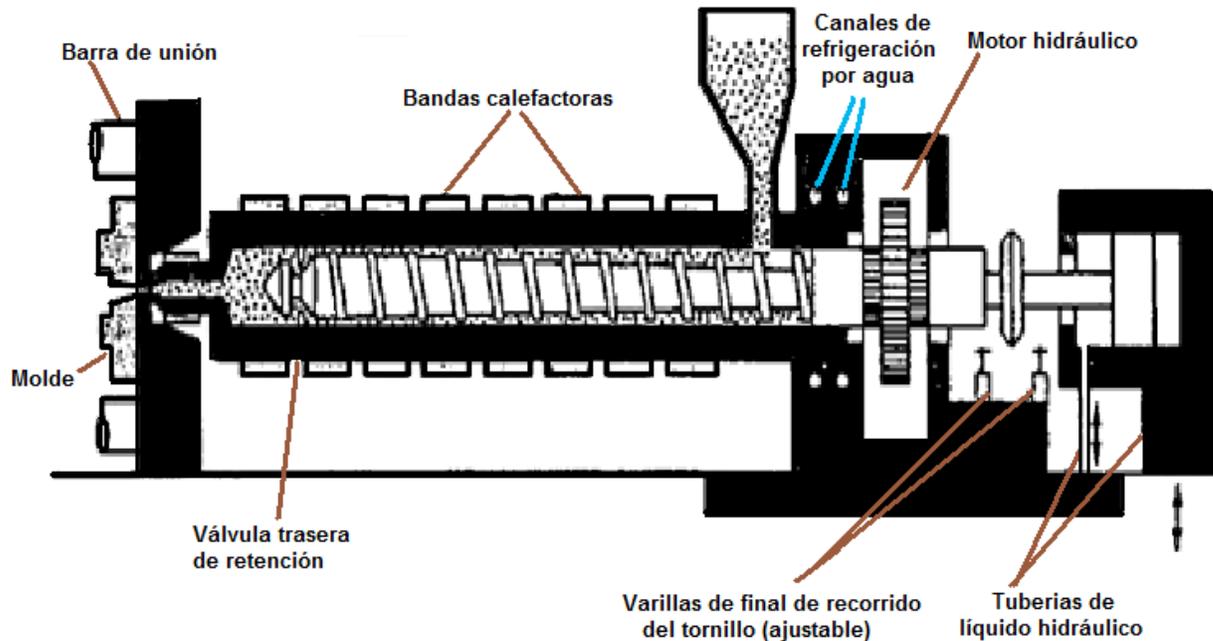


Figura 15. Sección de una máquina de moldeo por inyección de tornillo rotativo para materiales plásticos.

1.10 Caracterización de polímeros

Ésta se puede realizar mediante análisis térmico, el cual se refiere a una variedad de técnicas en las que una propiedad de una muestra es continuamente medida, así como programada, a través de un perfil de temperatura predeterminado. Entre las técnicas más comunes son el análisis gravimétrico térmico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La microscopía electrónica de barrido es útil para complementar la caracterización de materiales poliméricos [19].

1.10.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En el TGA se realiza una pesada continua de una pequeña muestra (aproximadamente 10 mg) en una atmósfera controlada (por ejemplo, aire o nitrógeno) mientras la temperatura se aumenta a una tasa lineal programada. El termograma obtenido muestra las pérdidas de peso debidas a la desorción de los gases (por ejemplo, humedad) o descomposición.

1.10.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La DSC mide la potencia (energía calorífica por unidad de tiempo) diferencial entre una pequeña muestra pesada de polímero (generalmente 10 mg) en un recipiente de aluminio sellado referenciando a un recipiente vacío, con el fin de mantener un diferencial de temperatura cero entre ellos durante el calentamiento y enfriamiento programado. La técnica se utiliza con mayor frecuencia para la caracterización de la T_g , T_m , T_c , y el calor de fusión de los polímeros. La técnica también se puede utilizar para estudiar la cinética de las reacciones químicas, por ejemplo, la oxidación y la descomposición. La conversión de un calor de fusión medido se puede convertir a un % de cristalinidad proporcionado, por supuesto, el calor de fusión para el polímero 100 % cristalino es conocido.

1.10.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para mezclas de polímeros de un tamaño de dominio mínimo de 1 μm se pueden examinar en el microscopio óptico utilizando una o más de las siguientes técnicas. Cuando el tamaño de dominio está en el rango de $<1 \mu\text{m}$ a 10 nm, son necesarios microscopía electrónica de barrido (SEM) y / o microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que genera un haz de electrones que es focalizado sobre un punto exacto de la superficie de una muestra patrón, y recoge y muestra en pantalla las señales electrónicas emitidas por la muestra patrón. Básicamente, un cañón de electrones produce un haz de electrones en una columna de vacío que es focalizado y dirigido sobre un pequeño punto blanco. Se puede explorar con exactitud una pequeña área de la superficie de la muestra. Los electrones con pequeño ángulo de dispersión interactúan con los resaltes de la superficie y generan una dispersión

de electrones secundarios que producen una señal electrónica que a su vez da una imagen con una profundidad de campo superior en unas 300 veces a la del microscopio óptico.

El SEM también se utiliza para hacer análisis elementales de rayos X. Esta técnica es cualitativa. El análisis de rayos X y la cartografía de los elementos particulares presentes es útil para la identificación de rellenos orgánicos y su dispersión en compuestos así como las impurezas inorgánicas en geles o en superficies y agentes de curado, por ejemplo, aluminio, silicio, o azufre en compuestos de goma y Cl y Br en las mezclas de halobutilo[19].

1.11 Pruebas mecánicas

1.11.1 Ensayo de tensión

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una deformación gradualmente aplicada. Un dispositivo de ensayo aparece en la Figura 16. La probeta se coloca en la máquina de pruebas, se le aplica una deformación constante y se mide la fuerza F , que se conoce como carga. Para un material dado, los resultados de un solo ensayo son aplicables a todo tamaño y formas de muestras, si se convierte la fuerza en esfuerzo y la distancia entre marcas calibradas en deformación. El esfuerzo y la deformación ingenieriles se definen mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Esfuerzo ingenieril} = \sigma = \frac{F}{A_0}$$

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

Donde " A_0 " es el área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciarse el ensayo, " l_0 " es la distancia original entre marcas calibradas y " l " es la distancia entre las mismas, después de haberse aplicado la deformación. La fuerza medida es " F ". La curva esfuerzo–deformación se utiliza para registrar los resultados del ensayo de tensión.

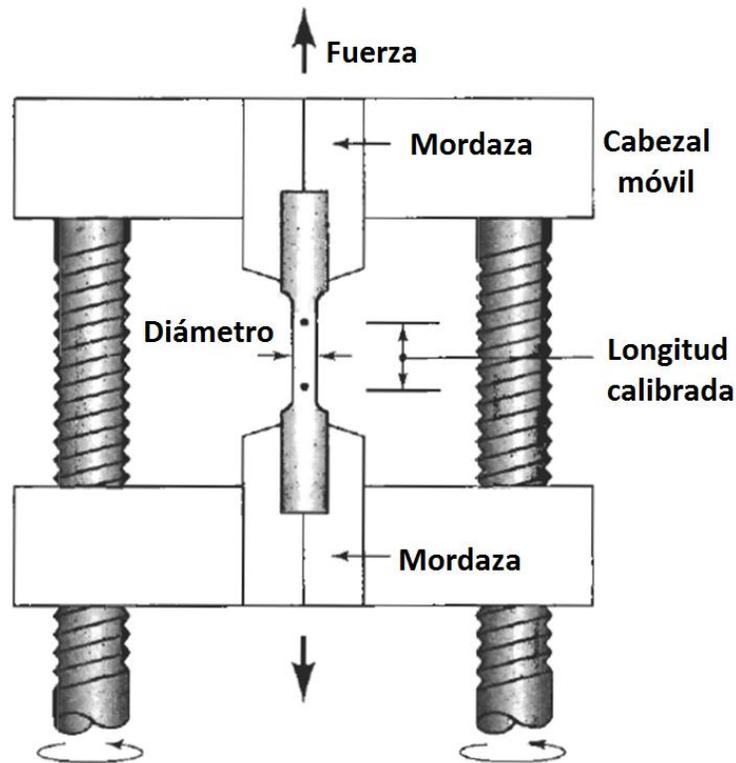


Figura 16. Prueba de tensión. Mediante un cabezal móvil, en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta

A partir de un ensayo de tensión se puede obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material.

1.11.2 Resistencia al impacto (Izod)

El ensayo de impacto Izod (ASTM D256) da una medida de la energía necesaria para romper una muestra con una ranura en condiciones normalizadas. La probeta tiene forma de barra cuadrada, en la cual se mecaniza una entalla en forma de V, de acuerdo con la norma anterior. La carga es aplicada en forma de péndulo que se deja caer desde una posición fija preestablecida. La probeta se coloca en la base de forma vertical, al dejar caer el péndulo, el borde de una cuchilla montada en el péndulo golpea y fractura a la probeta a lo largo de la entalla, la cual actúa como un punto de concentración de tensiones para esta alta velocidad de impacto, llegando el péndulo a una altura menor a la preestablecida. La pérdida de energía, se calcula a partir de la altura y del peso del péndulo [11].

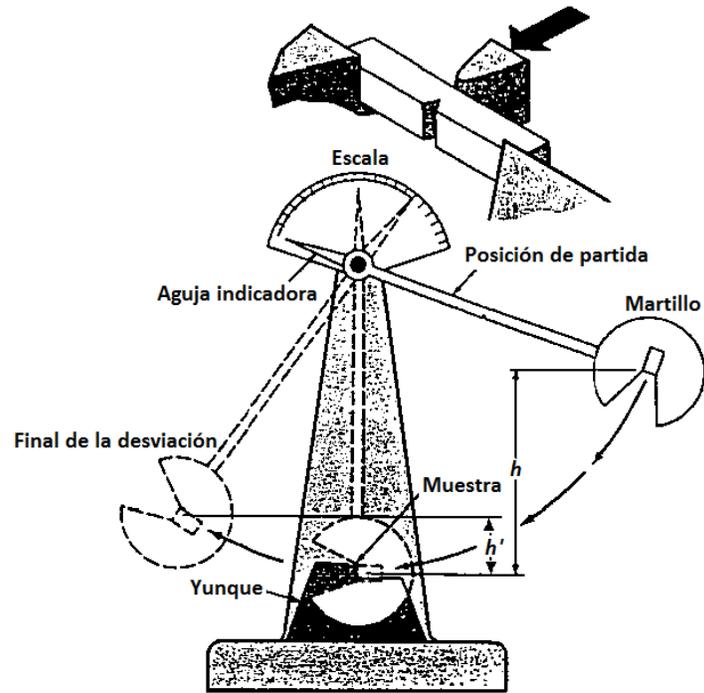


Figura 17. Dispositivo utilizado para la realización de la prueba de impacto Izod.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente apartado se describen las características de las materias primas, equipo de procesamiento y la metodología planteada para lograr el objetivo del presente trabajo.

2.1 Metodología.

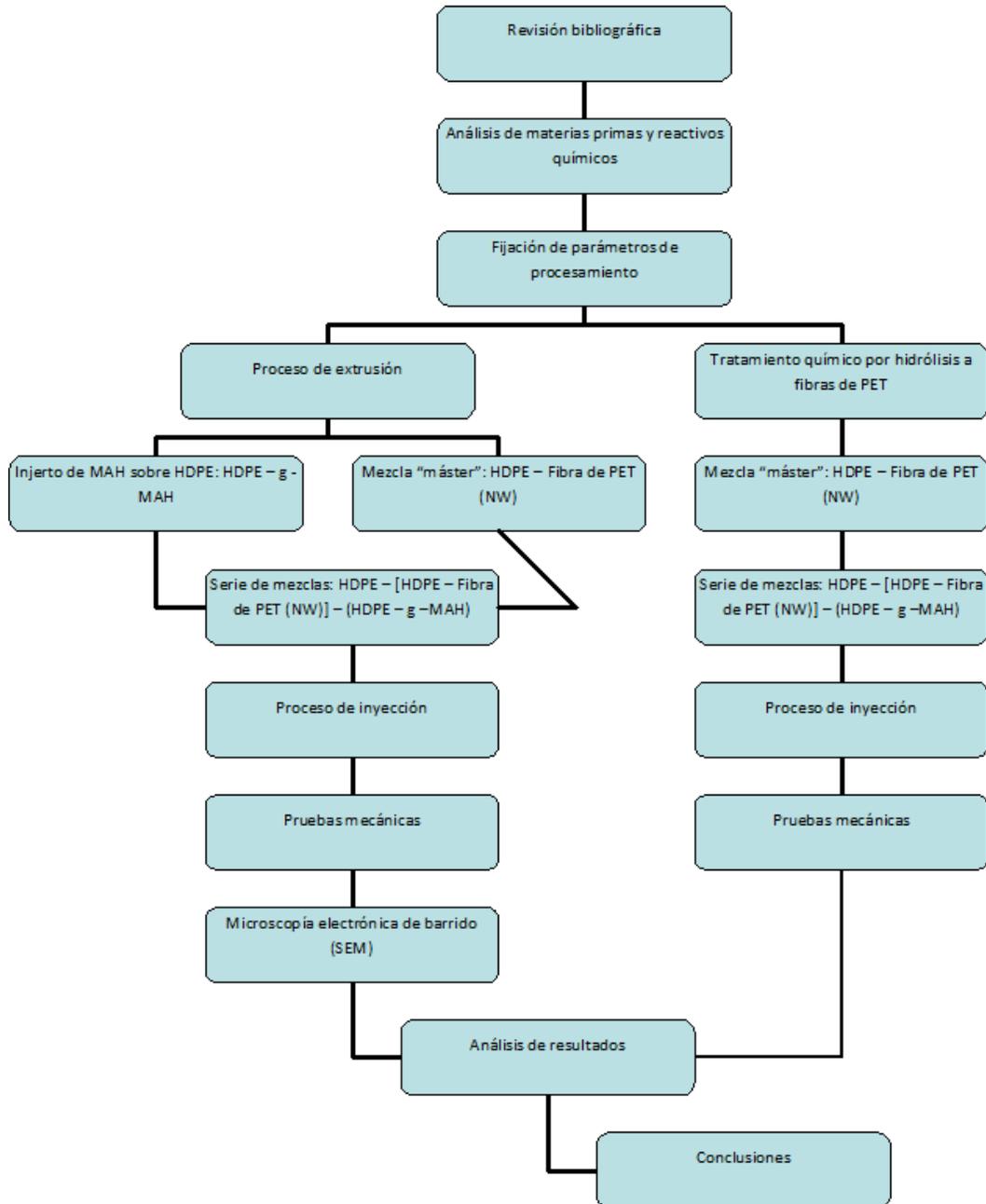


Figura 18. Diagrama que muestra la metodología aplicada.

2.2 Materias primas y reactivos químicos

- I. Polietileno de alta densidad (HDPE). Presentación en gránulos
- II. Fibras de PET reciclado. Provistas por “Tecnologías del reciclaje S.A. de C. V.”, la clave designada por la empresa para dicho producto es NW.
- III. Anhídrido Maleico (MAH). Grado analítico de 95 % de pureza, proveniente de la compañía “Aldrich”, densidad de 98.06 g/mol, temperatura de fusión de 60°C y temperatura de ebullición de 200°C.
- IV. Peróxido de benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular 242.23 g/mol y punto de fusión 104-106°C.

2.3 Equipo

- I. Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico rotatorio, con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm, barril de diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
- II. Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125.
- III. Máquina granuladora.
- IV. Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact.
- V. Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125.
- VI. Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instrument, modelo 910 (Differential Scanning Calorimeter).
- VII. Equipo de análisis termogravimétrico, dupont Instruments, modelo 915 (Thermogravimetric Analyser).
- VIII. Equipo para recubrir muestras para microscopía electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110, Jeol.

- IX. Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridge/Leica, modelo EstereoScan 440.
- X. Dosificador de gránulos marca Maguire, modelo MLG - 4 – 34.

2.4 Procedimiento experimental

2.4.1 Injerto de anhídrido maléico (MAH) sobre HDPE

Con la finalidad de mejorar la compatibilidad de la mezcla PET-HDPE, se funcionalizó el HDPE por medio de un injerto de MAH (anhídrido maleico). Para llevar a cabo dicha reacción se empleó un extrusor doble husillo y como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo.

Se mezclaron 1.5 g de MAH y 0.1 g de BPO por cada 100g de HDPE agregado una mínima cantidad de acetona anhidra, se agitó, y se dejó evaporar la acetona para que el MAH quedara adherido a los gránulos del polímero.

Posteriormente se continuó con la extrusión reactiva alimentando la mezcla al extrusor por medio de un dosificador; las temperaturas de procesamiento seleccionadas en el extrusor fueron:

1. Zona de alimentación (T1) =160°C
2. Zona de compresión (T2) =190°C
3. Zona de dosificación (T3)=200°C
4. Dado (T4) =210°C

La velocidad de giro de los husillos fue de 50 RPM y la alimentación del material fue realizada por un dosificador a una velocidad de 30 RPM.

El polímero fundido saliente se hace pasar por un baño de agua a una temperatura de 20°C ± 2° para solidificarlo y después introducir el hilo formado en la máquina granuladora.

2.4.2 Pruebas térmicas

2.4.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura dentro de una atmósfera controlada. Al término del ensayo puede resultar una pérdida en la cantidad de masa y dicha medición es útil para determinar la estabilidad térmica de un compuesto en cierto intervalo de temperatura. Esta técnica permite evaluar también la temperatura de degradación (T_d) del material. Esta prueba le fue realizada a la fibra reciclada de PET, tomando un tamaño de muestra de 4,1520 mg y operando en un intervalo de temperatura de 0°C a 600°C.

2.4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es una técnica que se utiliza para el análisis de las transiciones térmicas de un polímero, dichos cambios ocurren cuando un polímero es calentado, brindando información acerca de los cambios energéticos y el calor involucrado en el proceso. El principio básico de DSC es que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener a ambas a la misma temperatura. Esta prueba le fue realizada a la fibra reciclada de PET, tomando un tamaño de muestra de 0,2000 mg y operando en un intervalo de temperatura de 0°C a 350°C.

2.4.3 Tratamiento químico por hidrólisis a fibras de PET reciclado.

Se preparó una solución 1N de NaOH (hidróxido de sodio), en la cual se sumergió la fibra de PET a $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante un total de 72 horas, observando la superficie de la fibra cada 24 horas. Posterior a las 72 horas se procedió a lavar la fibra con abundante agua, con la finalidad de retirar todo el NaOH de la superficie para después someterla al proceso de extrusión con la matriz polimérica de HDPE.

2.4.4 Mezclas concentradas “HDPE – Fibra de PET”

Se le realizaron pruebas de DSC a las fibras y con base en los resultados obtenidos se plantearon los parámetros de procesamiento para preparar las mezclas concentradas de HDPE y fibra de PET reciclado; la especificación de dichos parámetros fue de suma importancia ya que se debía evitar la fundición de las fibras durante el proceso.

Se procesaron dos mezclas concentradas de HDPE y fibra de PET; la mezcla “2.1” fue realizada con fibra sin tratamiento químico en la superficie y la mezcla “2.2” fue realizada con presencia de éste. Las temperaturas a las que se llevó a cabo la extrusión fueron: T1=165°C, T2=170°C, T3=175°C y T4=175°C, operando a 50 RPM.

En este caso no se usó dosificador ya que por la naturaleza de las fibras fue necesario hacer la alimentación a la tolva del extrusor de forma totalmente manual. La concentración de fibra en ambas mezclas fue de 21 % en peso.

2.4.5 Mezcla concentrada “HDPE-g-MAH – Fibra de PET”

Se procesó una mezcla concentrada denominada “2.3”, la cual se formó del Injerto de anhídrido maléico sobre HDPE (HDPE-g-MAH) y de fibra de PET reciclado, la concentración de la fibra en la mezcla fue del 21 % en peso.

Las temperaturas a las que se llevó a cabo la extrusión fueron: T1=165°C, T2=170°C, T3=175°C y T4=175°C, operando a 50 RPM y con un dosificador en 30 RPM.

2.4.6 Mezclas “HDPE – Mezcla 2.1 (HDPE-Fibra de PET)”

Se procesó una serie de mezclas denominada “2.4”, la cual se formó de 600 g de HDPE y se varió la concentración de la mezcla “2.1” en 10, 20, 30, 40, y 50 phr.

Las temperaturas a las que se llevó a cabo la extrusión fueron: T1=165°C, T2=170°C, T3=175°C y T4=175°C, operando a 50 RPM y con un dosificador en 30 RPM.

2.4.7 Mezclas “HDPE – HDPE-g-MAH – Mezcla concentrada HDPE-Fibra de PET”

Se procedió a preparar y someter a proceso de extrusión tres series de mezclas:

La primera se denominó “2.5”; en ésta se utilizó la mezcla concentrado “2.1” variando su concentración en 10, 20, 30, 40, y 50 phr con 600 g de HDPE y 2 phr de HDPE-g.MAH. Posteriormente se realizaron pruebas de tensión e impacto y con base en los resultados obtenidos se realizó la segunda serie denominada “2.6”, en la cual se fijó la utilización de la mezcla concentrado “2.1” en 20 phr y se varió la concentración de HDPE-g-MAH en 2, 4, 6, 8 y 10 phr.

La tercera se denominó “2.7”, en ésta se utilizó la mezcla “2.2” variando su concentración en 10, 20, 30, 40, y 50 phr, con 600 g de HDPE virgen y 2 phr de HDPE-g-MAH.

2.4.8 Mezclas “HDPE – Mezcla “2.3” (HDPE-g-MAH/Fibra de PET)”

Se procesó una serie de mezclas denominada “2.8”, la cual se compuso de 600 g de HDPE una concentración de la mezcla concentrado “2.3” de 20 phr.

Las temperaturas a las que se llevó a cabo la extrusión fueron: T1=165°C, T2=170°C, T3=175°C y T4=175°C, operando a 50 RPM y con un dosificador en 30 RPM.

2.4.9 Proceso de inyección

Todas las muestras después de haber sido extrudidas fueron inyectadas bajo las siguientes condiciones de operación:

El perfil de temperaturas del cañón es presentado en la Tabla 3.

Tabla 3. Perfil de temperaturas del cañón de inyección.

Zona	Temperatura (°C)
1	180
2	185
3	185
4	185

Velocidad de inyección= 70 cm³/s

Tiempo de enfriamiento= 30 s

Parada de dosificador= 85 cm³

2.4.10 Pruebas mecánicas

2.4.10.1 Prueba de tensión

A través del proceso de inyección se obtuvieron especímenes (probetas) con los cuales se realizaron ensayos de tensión a una deformación constante de 50 mm/min y 73 °F, esto fue hecho en la máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125. Las dimensiones de la probeta fueron: longitud inicial 60 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm. Para cada mezcla formada fue necesario analizar 5 probetas, esto con la finalidad de obtener un valor promedio que sea representativo de la muestra estudiada.

Este ensayo se realizó para determinar la resistencia a la tensión de las muestras respectivas a las mezclas “2.4”, “2.5”, “2.6”, y “2.8”.

2.4.10.2 Prueba de resistencia al impacto (Izod)

Este ensayo se realizó para determinar la resistencia al impacto de las muestras respectivas a las mezclas “2.4”, “2.5”, “2.6”, y “2.8”.

Para la realización de esta prueba fue necesario preparar las probetas a partir de las formadas por inyección según la norma ASTM 256-97 para probetas tipo A.

Las probetas obtenidas fueron cortadas a la mitad y se les hizo una muesca en la parte central a cada una de ellas para posteriormente llevarlas a una maquina de impacto tipo péndulo (Izod) para realizar el ensayo.

Primero se calibra el equipo elevando el martillo a 60° con respecto a la vertical, se suelta, después se calibra a 120°; este último ángulo es considerado como ángulo de inercia. Posteriormente se coloca la muestra a ensayar en el equipo de tal manera que la muesca de la probeta esté de frente al martillo del péndulo; se toma el valor del ángulo resultante al impactar el péndulo con la probeta.

Al igual que en el ensayo de tensión se analizan 5 probetas por muestra.

La energía que absorbe la probeta para lograr fracturarse se calcula mediante la siguiente ecuación:

Resistencia (J/m)

$$= \frac{\text{Longitud de la barra} * \text{Peso del martillo} * \text{Gravedad} * \left(\cos\left(\frac{\theta \text{ de inercia} * \pi}{180}\right) - \cos\left(\frac{\theta \text{ resultante} * \pi}{180}\right) \right)}{\text{Espesor de la muestra}}$$

2.4.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización se utilizó para observar la morfología de las muestras respectivas a las mezclas “2.4”, “2.5”, “2.6”, y “2.8”. Para preparar las muestras para SEM se corta un pequeño pedazo de la zona fracturada de las probetas impactadas y se coloca en un porta muestras de plato de aluminio utilizando como adhesivo una cinta conductora de carbón.

Debido a que las muestras obtenidas en este estudio son materiales no conductores, fue necesario hacer un recubrimiento con oro para poder obtener una imagen. En el SEM, el haz de electrones realiza un barrido en la rejilla donde el lente objetivo enfoca este haz en el espécimen, cuando el haz toca la muestra durante algunos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización térmica, mecánica y de microscopía de las diferentes muestras procesadas durante la experimentación. Cabe mencionar que todos los resultados obtenidos fueron comparados con la muestra del polímero (sin reforzar) para determinar el cambio en las propiedades.

3.1 Propiedades térmicas

Uno de los resultados obtenidos de la prueba de calorimetría diferencial de barrido aplicada a la fibra de PET es que ésta presenta un alto grado de cristalinidad, esto se determinó debido a que durante el calentamiento de la muestra no se observa un pico de cristalización.

Otro resultado importante fue el determinar que el polímero comienza a fundir a 215°C aproximadamente, con lo cual se estableció que la fibra se debía procesar a una temperatura menor para evitar fundirla. Cabe mencionar que fue de suma importancia no fundir la fibra para que pudiera actuar como refuerzo en la matriz polimérica.

En la prueba de termogravimetría se observó que, debido a que la fibra no presenta grandes cantidades de contaminantes, ésta es estable a la temperatura de trabajo (menor a 215°C).

En las figuras 19 y 20 se muestran los termogramas correspondientes a las pruebas de DSC y TGA aplicadas a las fibras de PET reciclado.

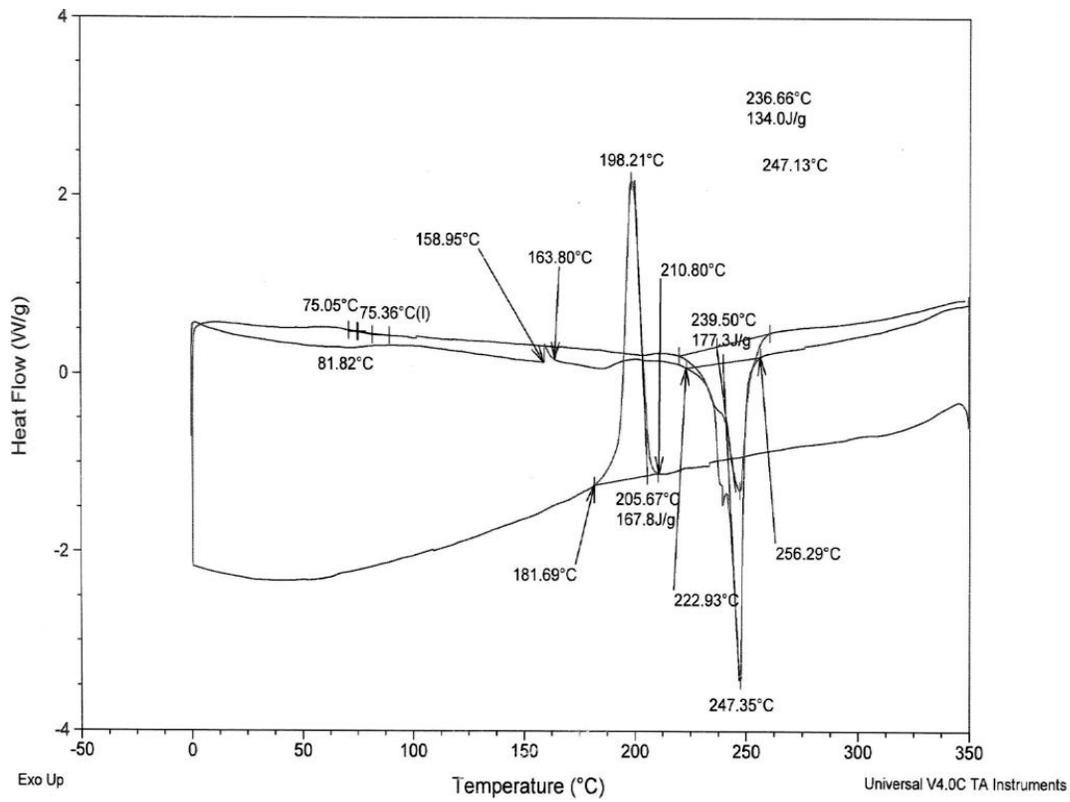


Figura 19. DSC correspondiente a la fibra de PET reciclado.

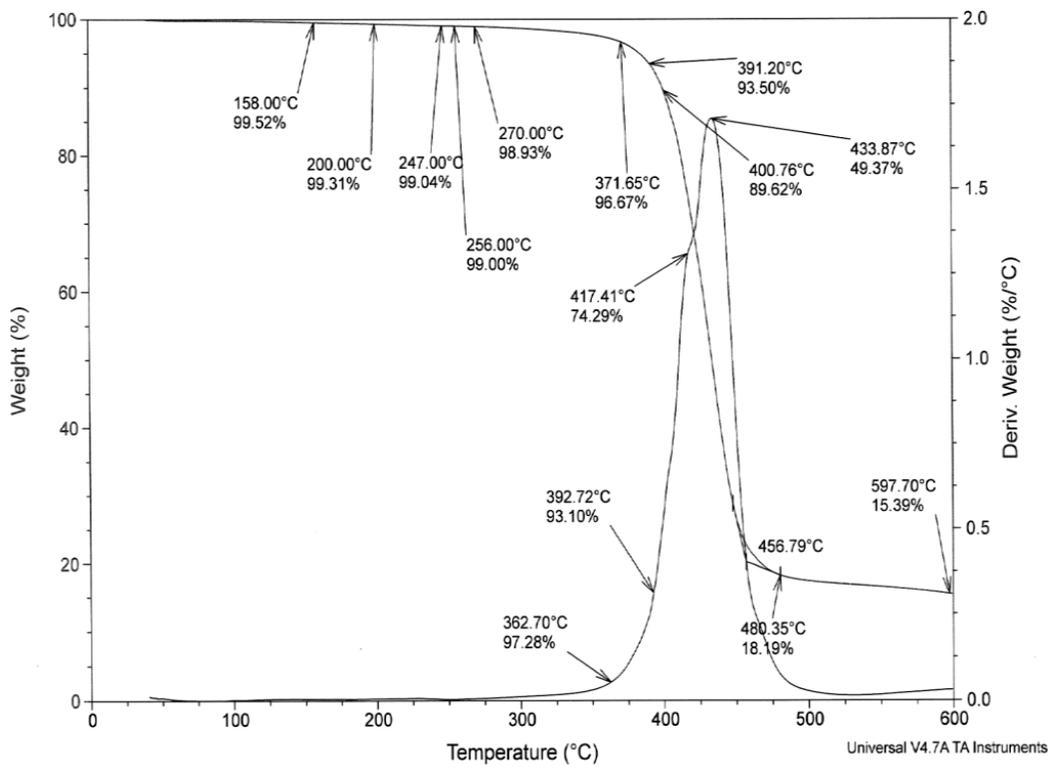


Figura 20. TGA correspondiente a la fibra de PET reciclado.

3.2 Propiedades mecánicas.

A continuación (Tabla 4), se muestran los resultados de las pruebas mecánicas del polietileno de alta densidad (HDPE), las cuales servirán de base para toda mezcla futura y poder evaluar el cambio de diferentes propiedades.

Tabla 4. Pruebas mecánicas de HDPE (puro)

	Resistencia tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a fractura (MPa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
HDPE (puro)	25.2	16.4	549	11.6	52	10.7	395

En la Tabla 5 se presentan los resultados correspondientes a la caracterización mecánica de la serie de mezclas denominada “2.4”, la cual está compuesta por HDPE y la mezcla concentrada “2.1”, misma que está formada por HDPE y Fibra de PET reciclado en una concentración de 21 % en peso de fibra. A partir de 40 phr de la mezcla “2.1” comenzó a dificultarse el proceso de extrusión e inyección. Como se puede observar el modulo de Young, la resistencia a la tensión y la resistencia a la fractura se mejoran notablemente. Sin embargo, la deformación a fractura, la tenacidad y la propiedad de impacto disminuyen.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de las mezclas “2.4”, HDPE+20 a 50phr de mezcla “2.1”

	Resistencia tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo de Young (Mpa)	Resistencia a fractura (Mpa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
HDPE+ 10 phr mezcla “2.1”	35.6	12.2	633	35.6	12.2	2.8	277
HDPE+ 20 phr mezcla “2.1”	37	13.3	650	37	13.3	3.2	236
HDPE+ 30 phr mezcla “2.1”	36.1	11.4	694	36.1	11.4	2.7	292
HDPE+ 40 phr mezcla “2.1”	37.1	11.1	736	37.1	11.1	2.7	292
HDPE+ 50 phr mezcla “2.1”	36.9	11.5	722	36.9	11.5	2.7	277

En la Tabla 6 se muestran los valores obtenidos de los ensayos de tensión e impacto realizados a la serie de mezclas “2.6”, en la cual se varió la concentración de HDPE-g-MAH. Como se puede apreciar, la concentración óptima del injerto fue de 2 phr, el módulo de Young se incrementa ligeramente y el impacto se recupera.

Tabla 6. Propiedades mecánicas de las mezclas “2.6”, HDPE+20 phr de “2.1”+2 a 10 phr HDPE-g-MAH

Mezcla 2.1' 20 phr	Resistencia tensión (MPa)	Deformación a tensión %	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a fractura (MPa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
HDPE+ 2 phr HDPE-g-MAH	35.8	10.7	687	35.8	10.7	2.4	313
HDPE+ 4 phr HDPE-g-MAH	36.8	12.1	681	36.8	12.1	2.9	262
HDPE+ 6 phr HDPE-g-MAH	34.5	12.7	615	34.5	12.7	2.8	259
HDPE+ 8 phr HDPE-g-MAH	38.4	13.8	650	38.4	13.8	3.5	221
HDPE+ 10 phr HDPE-g-MAH	37.3	13.2	659	37.3	13.2	3.1	325

En la Tabla 7, se muestran los resultados de las mezclas donde se mantiene ahora constante la cantidad de compatibilizante y se varía la concentración de la mezcla 2.1. Como se observa, todas las formulaciones mejoran en la propiedad de impacto, pero los módulos decaen ligeramente, con respecto a los resultados de la Tabla 6. Se puede observar que la muestra que presenta el módulo de Young más alto es la que contiene 20phr de concentrado de fibra, lo cual representa el 3.5 % en peso de fibra en la mezcla.

Tabla 7 Propiedades mecánicas de las mezclas 2.5', HDPE+10 a 50 phr de mezcla 2.1'+2 phr HDPE-g-MAH

HDPE-g-MAH 2 phr	Resistencia tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a fractura (MPa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
HDPE+10 phr mezcla “2.1”	34.8	12.7	650	34.8	12.7	3.2	383
HDPE +20 phr mezcla “2.1”	34.3	10.9	678	34.3	10.9	2.4	326
HDPE+30 phr mezcla “2.1”	36.5	12.2	668	36.5	12.2	2.9	341
HDPE+40phr mezcla “2.1”	35.4	13.1	626	35.4	13.1	3	337
HDPE+50 phr mezcla “2.1”	36	13.4	615	36	13.4	3.1	359

Se realizó también una mezcla concentrada denominada “2.3”, la cual se compuso de HDPE injertado con anhídrido maléico y fibra de PET reciclada en un 33.7% en peso. Sólo fue posible obtener los especímenes para las ensayos de impacto debido a lo complicado de inyectar tal concentración de fibra, los resultados de dichas pruebas se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resistencia al impacto de la mezcla “2.3”, HDPE-g-MAH + Fibra de PET (33.7% en peso)

	Impacto Izod ranurado (J/m)
Mezcla “2.3”= HDPE-g-MAH + Fibra de PET (33.7 % peso)	238

Partiendo de la mezcla “2.3” se realizó otra denominada “2.8”, en la cual la concentración de “2.3” fue de 20 phr. Se eligió esa concentración para poder hacer el comparativo con las mezclas de la Tabla 5.

De acuerdo a los resultados, la mezcla de polietileno y un concentrado alto en fibra no alcanzan una buena distribución y dispersión de ésta en la matriz, por lo cual los valores mecánicos de módulo e impacto no presentan mejoras.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de la mezclas “2.8”, HDPE+20 phr de mezcla “2.3”

	Resistencia tensión (MPa)	Deformación a tensión %	Módulo de Young (Mpa)	Resistencia a fractura (Mpa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
HDPE+20 phr mezcla “2.3”	34.1	1.3	580	34.1	14.6	3.3	150

Por último se realizaron la mezcla “2.2” y la serie de mezclas “2.7”, ambas se prepararon igual que la “2.1” y la “2.5”, la diferencia es que en estas la es fibra tratada químicamente, es decir, con una superficie rugosa debido a la reacción con el hidróxido de sodio. Los resultados se muestran en la Tabla 10, como se puede observar que las mejores propiedades fueron obtenidas entre 20 y 30 phr de “2.2”.

Tabla 10. Propiedades mecánicas de las mezclas “2.7”, HDPE+20 a 50 phr de “2.2”+2 phr HDPE-g-MAH

HDPE-g-MAH 2 phr	Resistencia tensión (MPa)	Deformación a tensión %	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a fractura (MPa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
HDPE+10 phr mezcla 2.2	34.9	14.4	577	34.9	14.4	3.0	260
HDPE+20 phr mezcla 2.2	37.3	13.8	632	37.3	13.8	3.4	320
HDPE+30 phr mezcla 2.2	34.8	12.8	645	34.8	12.8	2.9	293
HDPE+40 phr mezcla 2.2	35.2	12.9	621	35.2	12.9	2.9	310
HDPE+50 phr mezcla 2.2	35.2	13.5	600	35.2	13.5	3.1	276

3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

De la Figura 21 a la 23 se muestran las fibras de PET reciclado, las cuales, debido a que no se controlan de manera rigurosa sus características al momento de producirlas tienen diámetros y longitudes muy diferentes unas de otras. Controlar el diámetro y la longitud es de suma importancia ya que de ellos depende gran parte del comportamiento de la fibra al actuar como refuerzo, es decir, si no se controlan es posible obtener resultados muy diversos.

En las Figuras 24 (a) y 24 (b) se observa la morfología de la mezcla “2.4” con una concentración de 20 phr de mezcla “2.1”. En estas imágenes no se observa un anclaje mecánico entre las fibras y la matriz polimérica, es decir, las fibras no están fracturadas, sino que se deslizaron debido a la fuerza aplicada en las pruebas de impacto Izod.

De la Figura 25 a la 29 se muestra la morfología de la serie de mezclas “2.5”, aún después de agregar HDPE injertado con MAH se sigue observando poca afinidad entre fibra y matriz.

Las Figuras 30 (a) y (b) nos muestran la morfología de la mezcla “2.3”, como se puede observar es evidente el anclaje mecánico entre fibra y matriz, sin embargo, no fue posible realizar ensayos de tensión debido a que resultó muy complicada su inyección.

Por último se observan de la Figura 32 a la 35 las fibras sin, con un día, dos y tres de tratamiento químico en su superficie. En la figura correspondiente a los tres días se aprecia una superficie rugosa.

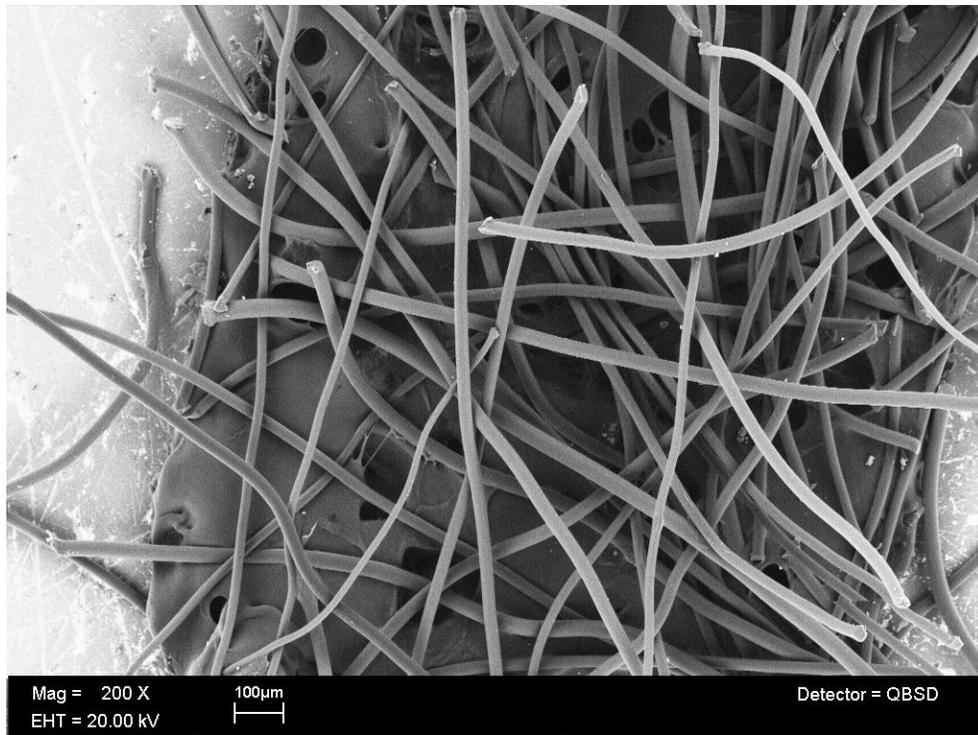


Figura 21. Fibra de PET reciclado

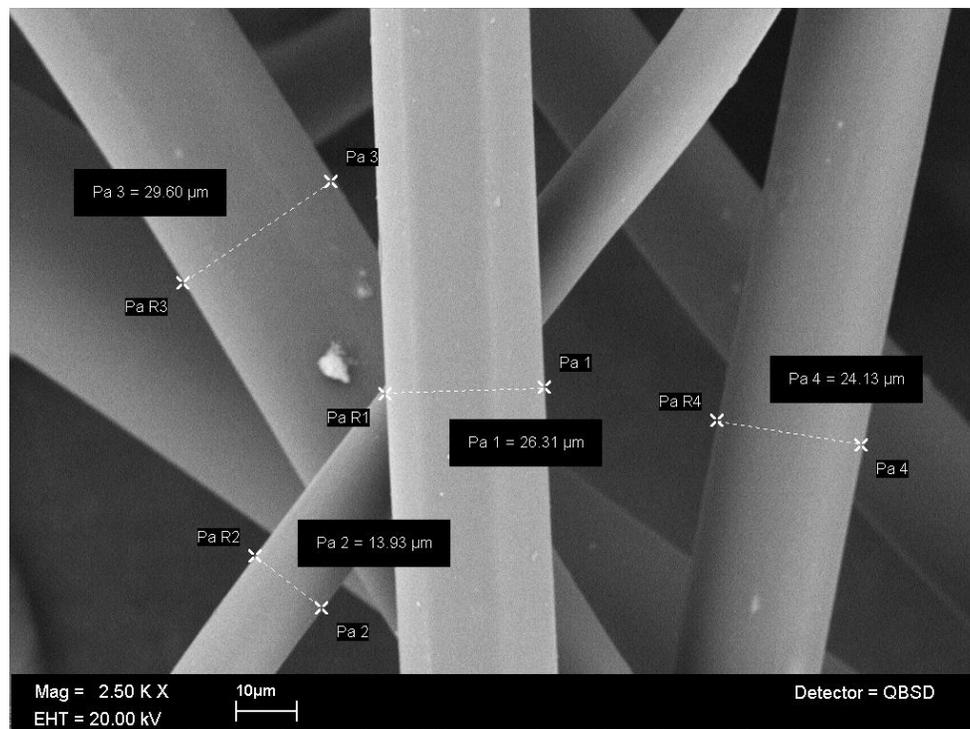


Figura 22. Mediciones de la fibra de PET reciclado

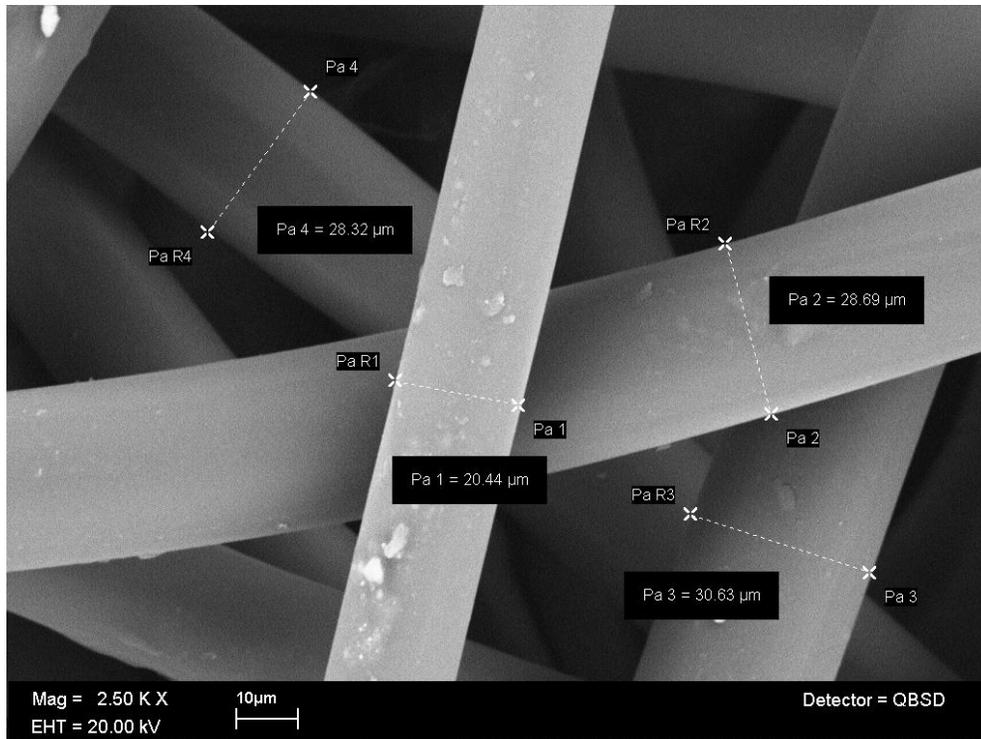


Figura 23. Mediciones de la fibra de PET reciclado



Figura 24 (a). Morfología de la mezcla "2.4": HDPE+20 phr de mezcla "2.1"

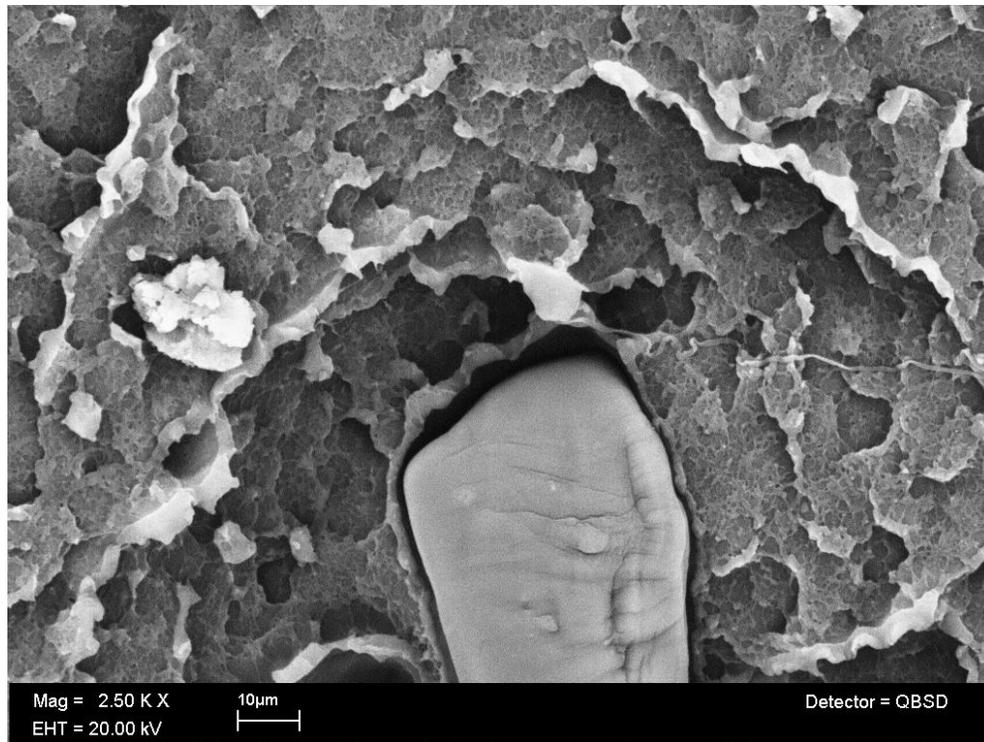


Figura 24 (b). Morfología de la mezcla "2.4": HDPE+20 phr de mezcla "2.1"

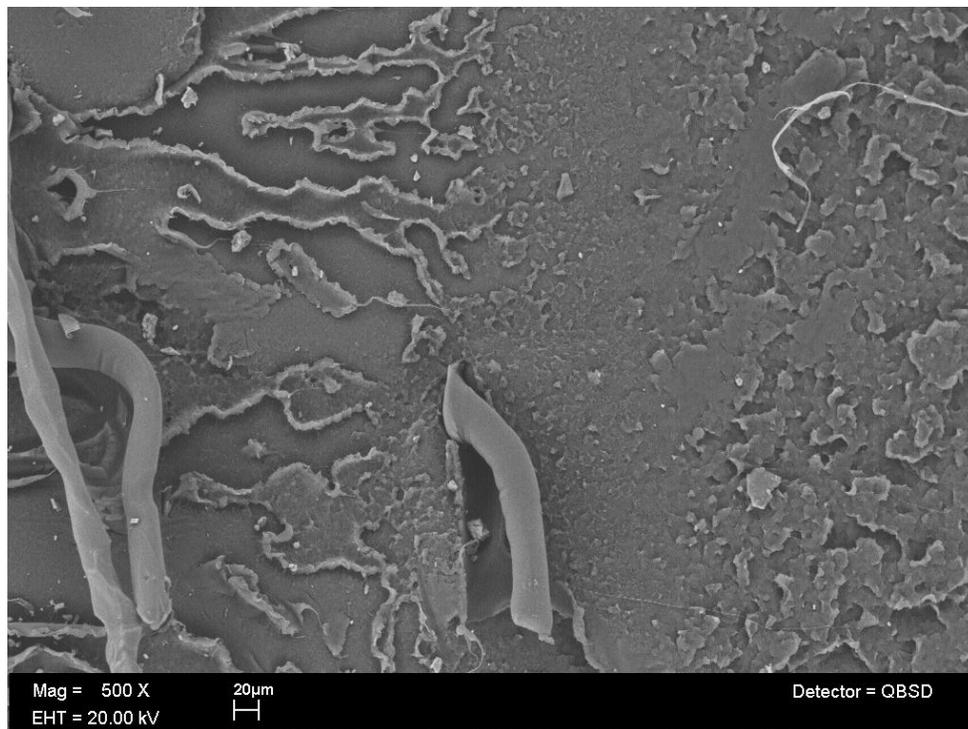


Figura 25. Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+10 phr de mezcla "2.1"



Figura 26 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phrPE-G-MAH+20 phr de mezcla "2.1"

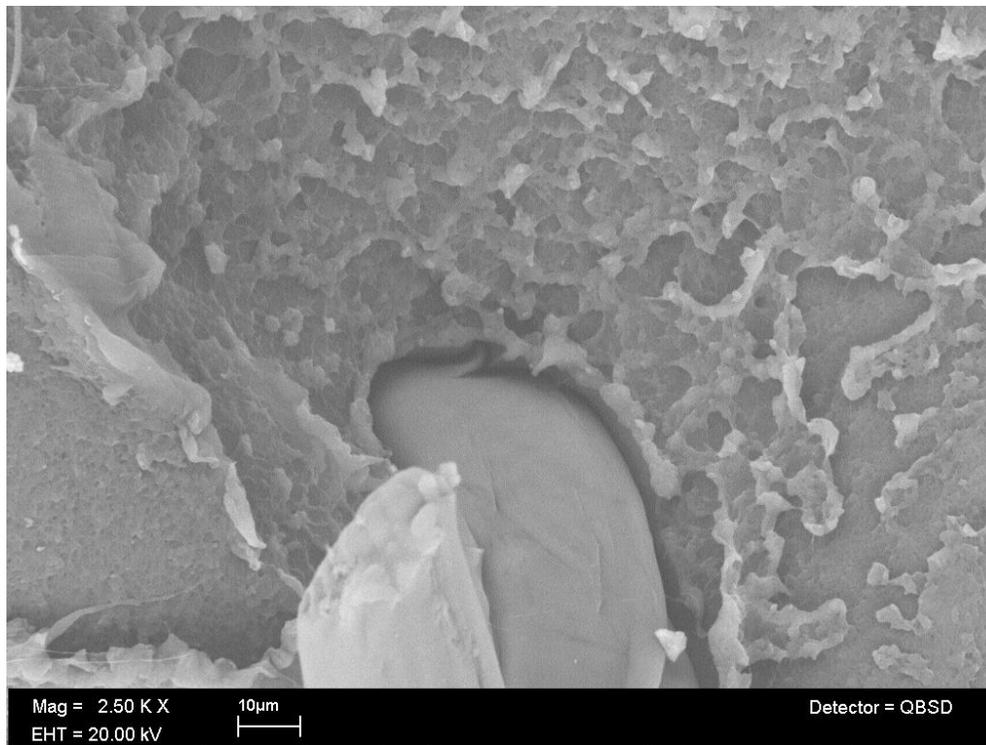


Figura 26 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+20 phr de mezcla "2.1"



Figura 27 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+30 phr de mezcla "2.1"

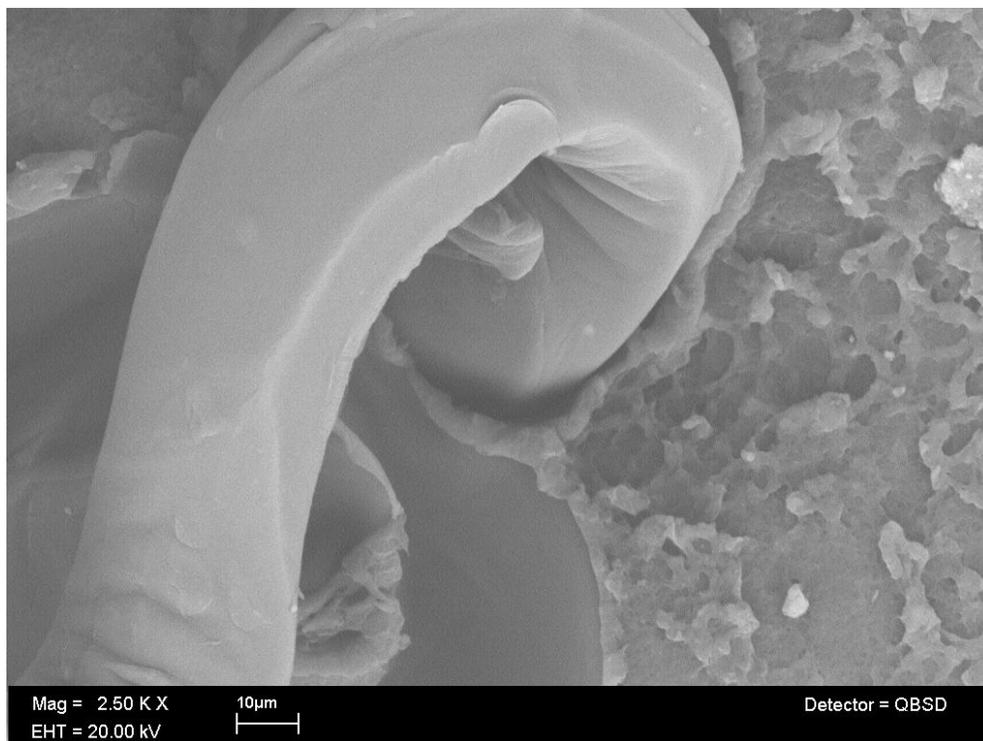


Figura 27 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+30 phr de mezcla "2.1"



Figura 28 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+40 phr de mezcla "2.1"

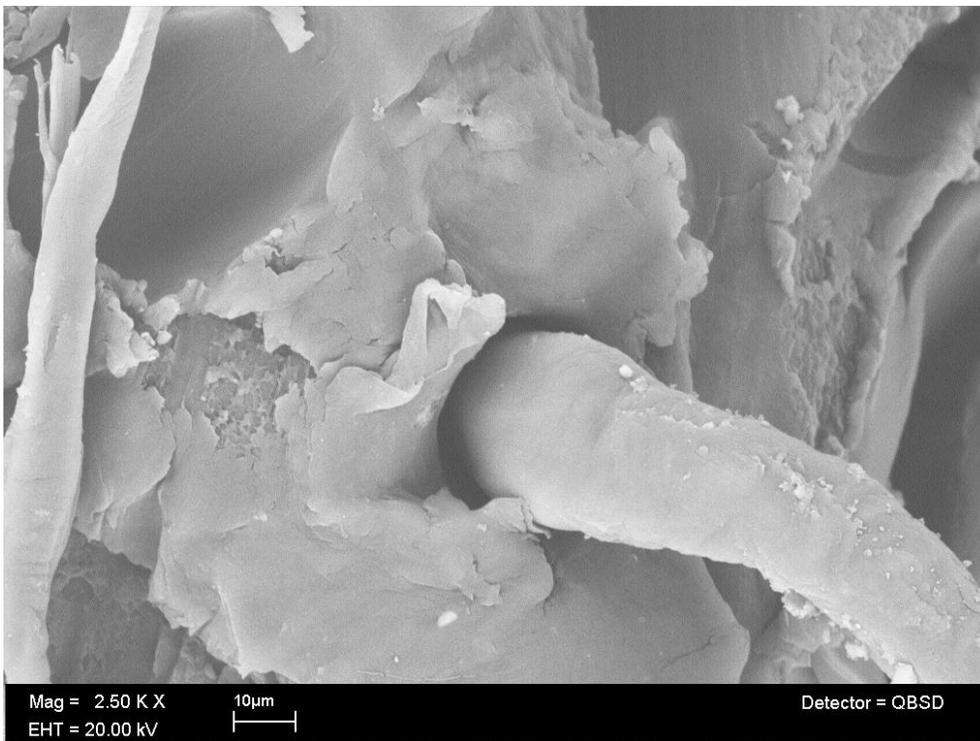


Figura 28 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+40 phr de mezcla "2.1"

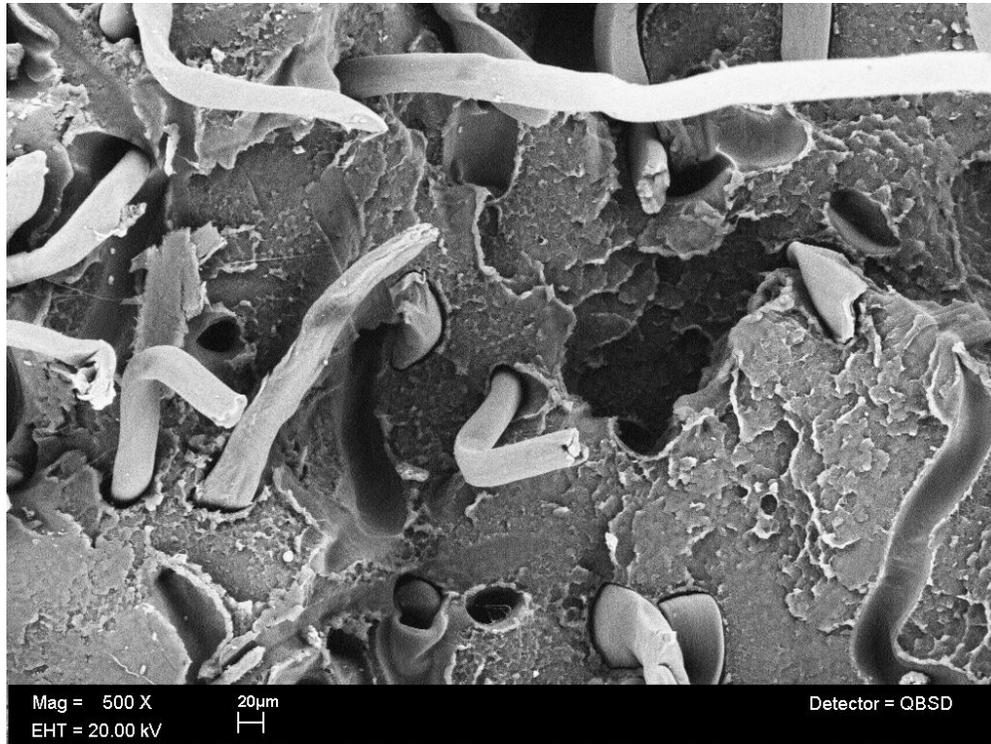


Figura 29 (a). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+50 phr de mezcla "2.1"

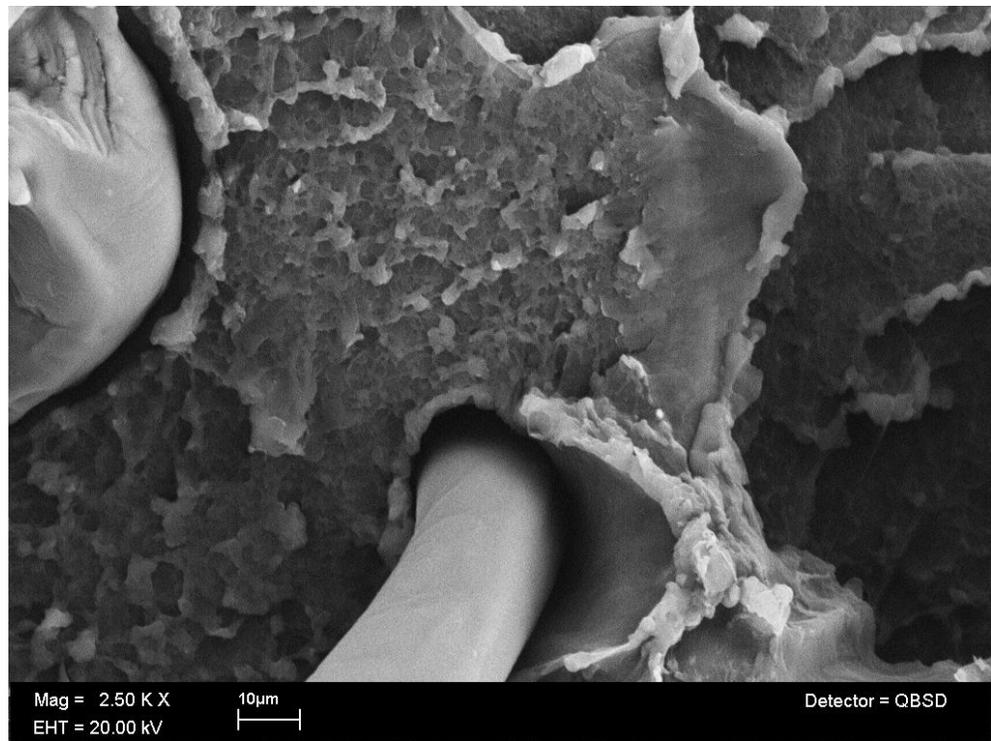


Figura 29 (b). Morfología de la mezcla "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+50 phr de mezcla "2.1"

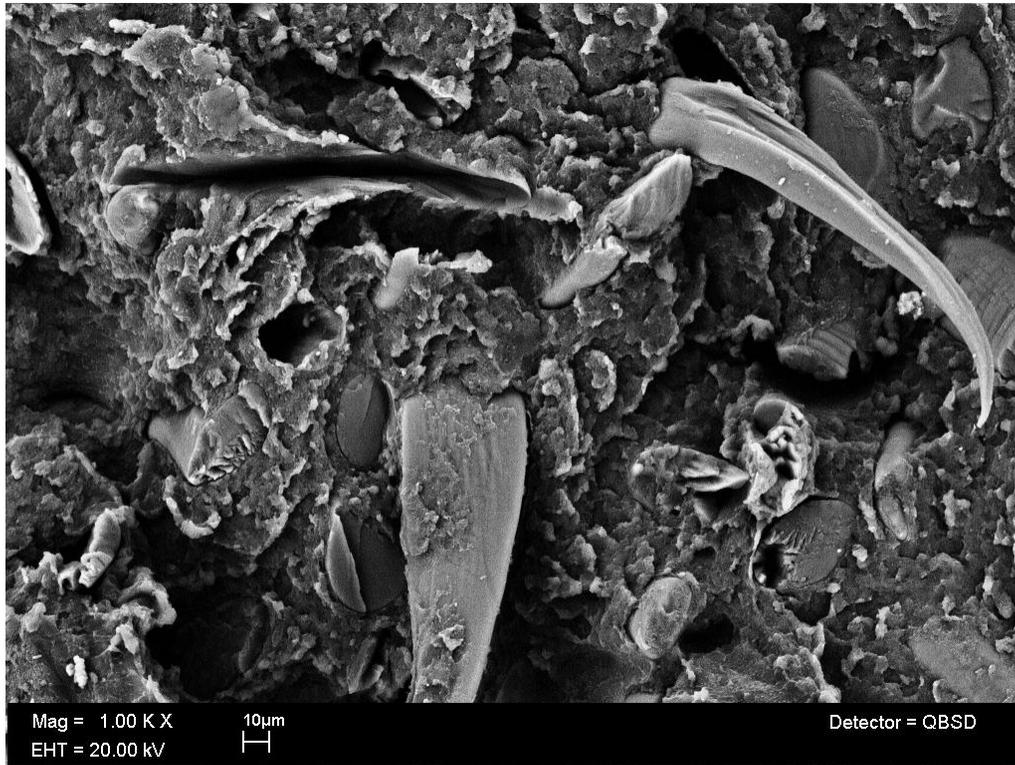


Figura 30 (a). Morfología de la mezcla concentrada "2.3"

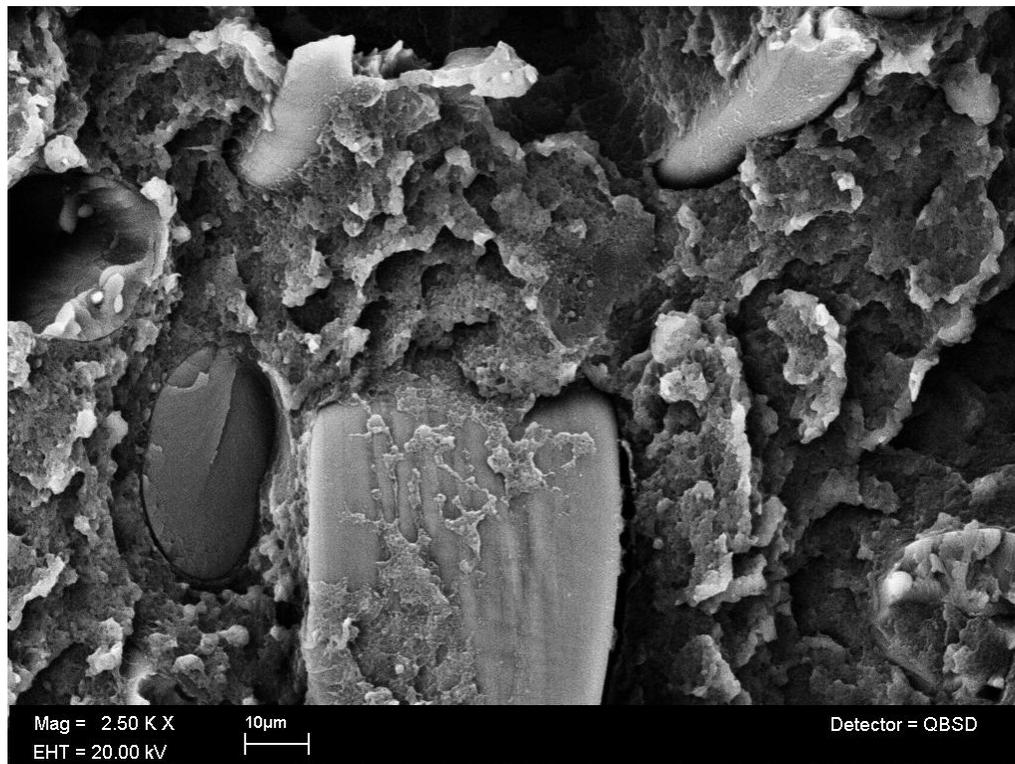


Figura 30 (b). Morfología de la mezcla concentrada "2.3"

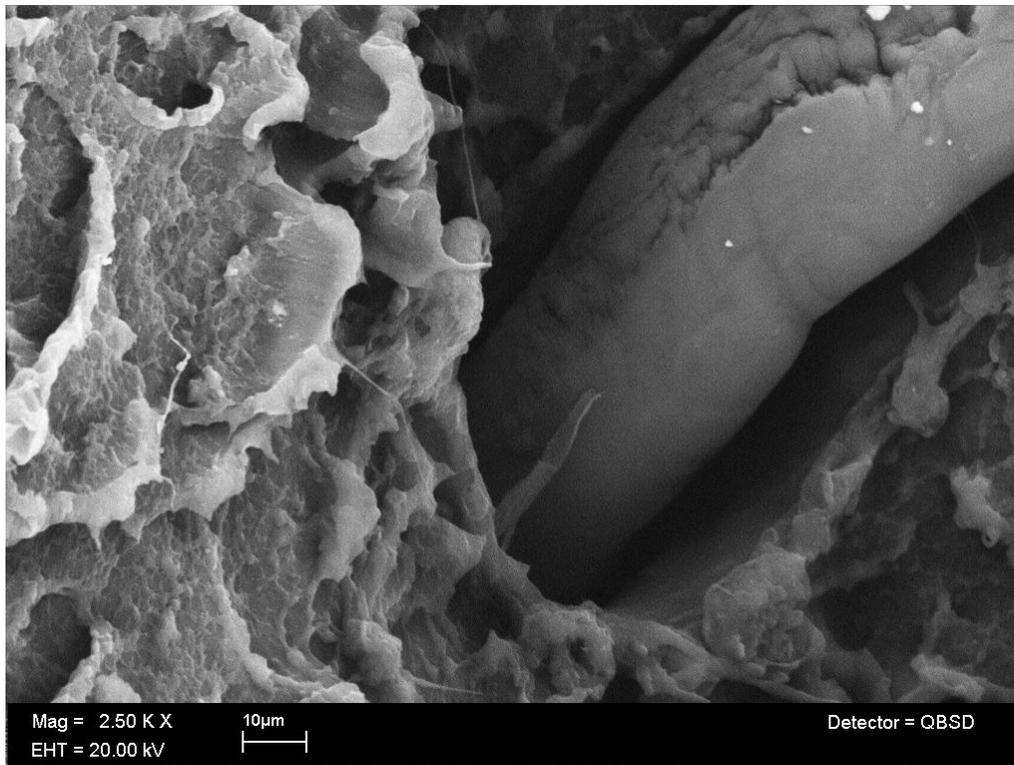


Figura 31. Morfología de la mezcla repetida "2.5": HDPE+2 phr PE-G-MAH+20 phr de mezcla "2.1"

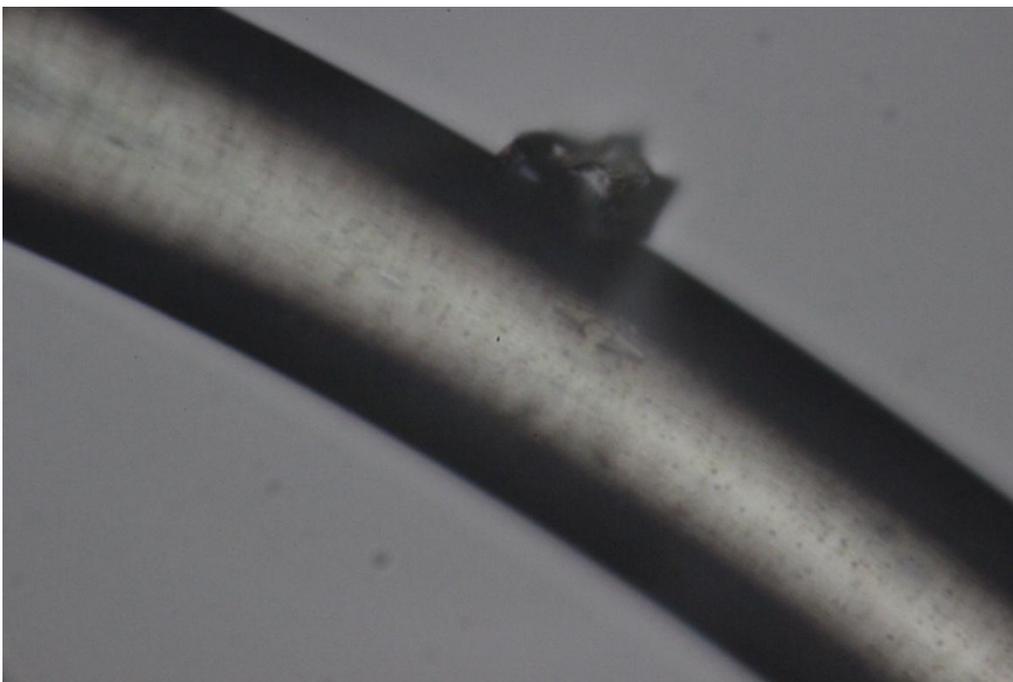


Figura 32. Fibra de PET reciclado sin tratamiento químico.

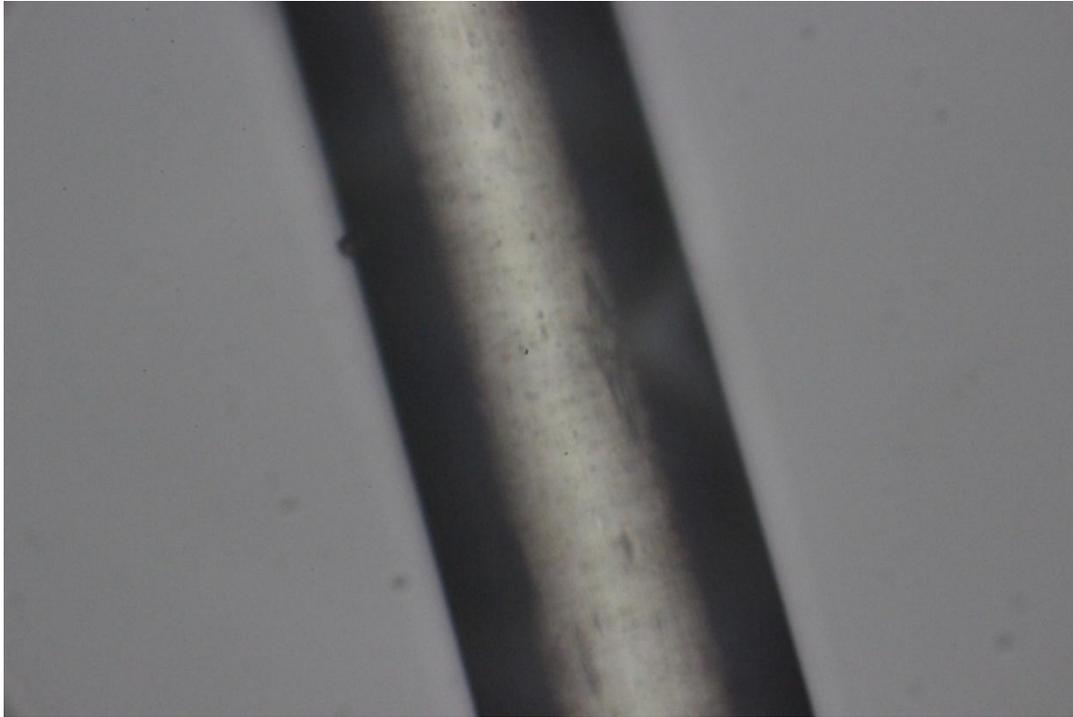


Figura 33. Fibra de PET con 1 día de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

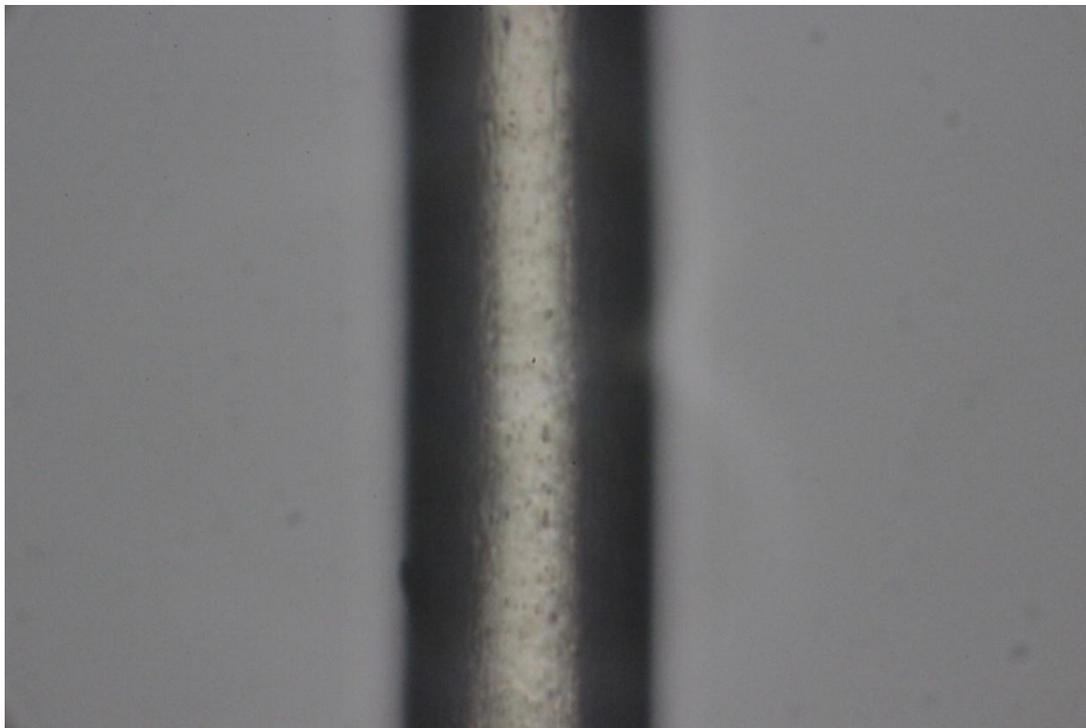


Figura 34. Fibra de PET con 2 días de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

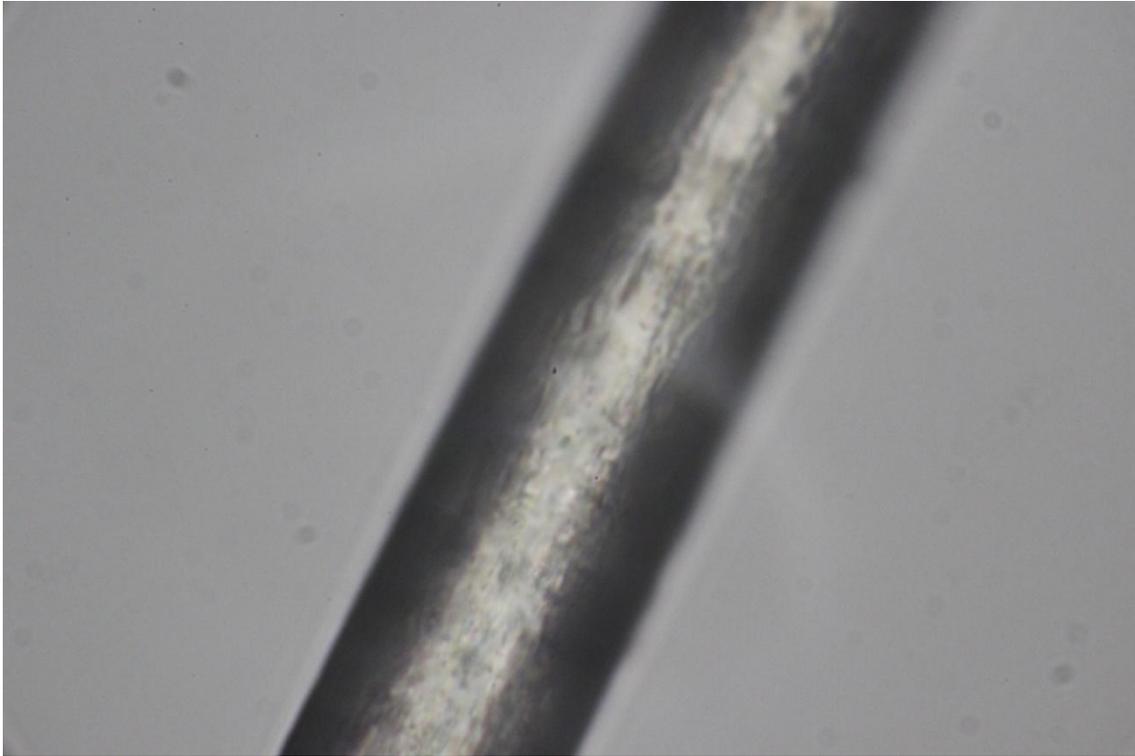


Figura 35 (a). Fibra de PET con 3 días de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

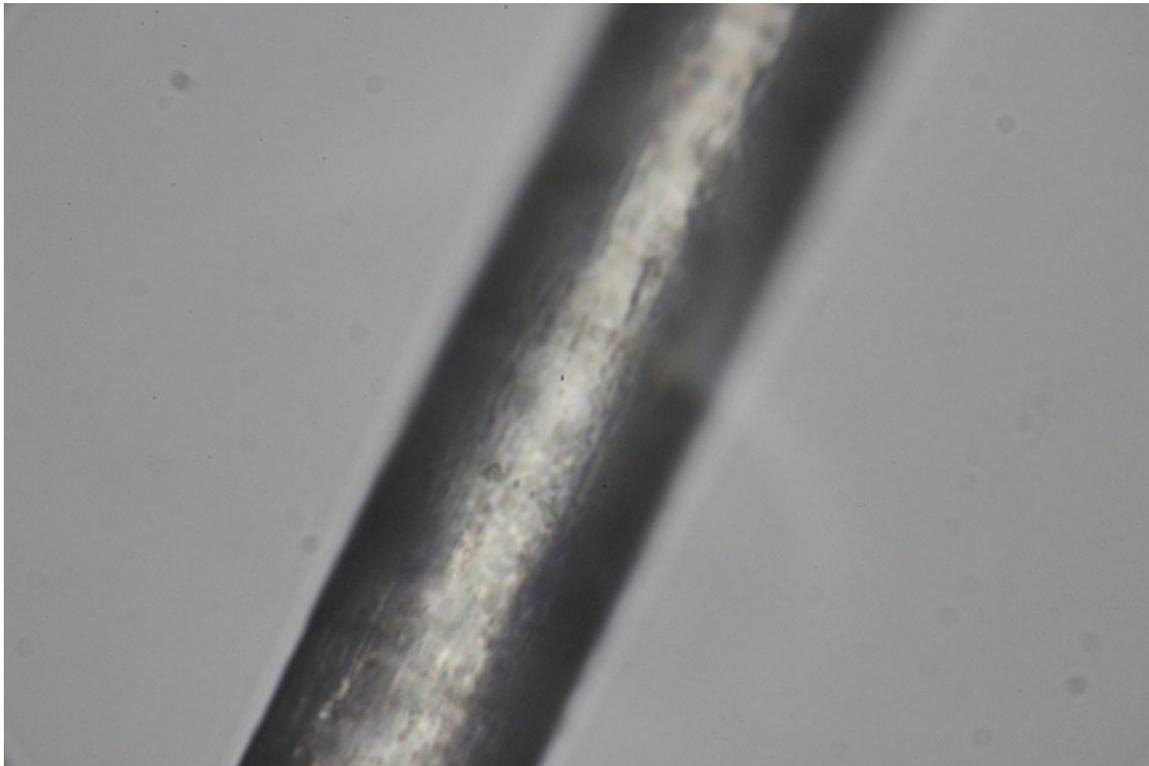


Figura 35 (b). Fibra de PET con 3 días de tratamiento químico con hidróxido de sodio.

CONCLUSIONES

- 1) Es complicado el proceso de inyección de un concentrado de polietileno y fibras debido a que debe trabajarse a temperaturas relativamente bajas para evitar fundir la fibra.
- 2) La adición de fibras de PET en la matriz de polietileno de alta densidad mejora el Módulo elástico del material.
- 3) El porcentaje óptimo de fibras que en el compuesto es de 3.5 %.
- 4) El porcentaje de compatibilizante, HDPE-g-MAH, que presentó mejores propiedades fue de 2 phr.

RECOMENDACIONES

- 1) Continuar la investigación para determinar el uso de las fibras en PET en matrices de otros polímeros, como por ejemplo polipropileno, con la finalidad de darle un uso alternativo al PET reciclado.
- 2) Analizar el uso de un extrusor con ultrasonido para obtener una distribución homogénea de las fibras en la matriz polimérica, partiendo de las concentraciones óptimas encontradas en este trabajo.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Yong Lei a,* , Qinglin Wua,* , Quanguo Zhang; Morphology and properties of microfibrillar composites based on recycled poly (ethylene terephthalate) and high density polyethylene; Composites: Part A 40 (2009) 904–912
- [2] Reyes Carcaño Josué Ricardo, Tesis de licenciatura “Estudio de factibilidad para la instalación de una planta recicladora de envases de PET”, Instituto Politécnico Nacional (2009), pág. 3-10
- [3] Montero Palacios Lucila Araceli, Tesis de maestría “Solubilidad diferencial del poliéster termofijado en mezclas fenol/agua”, Instituto Politécnico Nacional (2005), pág. 33-39
- [4] Vilchis Durán José Fernando, Tesis de Licenciatura “Funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva”, Facultad de Química UNAM (2006), pág. 6-31
- [5] L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, Editorial Wiley interscience (2006), pág. 2-200
- [6] Francisco LopezCarrasquero, Fundamentos de polímeros, Universidad de los Andes (2004), pág. 1
- [7] Dr. Ernesto Ureta, Polímeros (estructura, propiedades y aplicaciones), Editorial Limusa (1994), pág. 9-45
- [8] Donald R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, International Thomson Editores (1998), pág. 10-517
- [9] Claudia Jocelyn Manchinelly Cano, Tesis de licenciatura “Extrusión de perfiles de materiales nanocompuestos a base de politereftalato de etileno (PET)”, Facultad de Química UNAM (2010), pág. 15-20
- [10] Jair Azael Esquivel Guzman, Tesis de licenciatura “Estudio de la mezcla de Politereftalato de etileno y polietileno de alta densidad compatibilizada por medio de grupos funcionales anhídridos”, Facultad de Química UNAM (2009), pág. 40-48
- [11] Karla Karina Gómez Lizárraga, Tesis de licenciatura “Producción de nanocompuestos poliméricos de politereftalato de etileno (PET)”, Facultad de Química UNAM (2007), pág. 17-19

- [12] Octavio Israel Arreguin Chavez, Carlo Magno Mendoza Rosas, Tesis mancomunada "Estudios para la obtención de poliestirenos funcionalizados via extrusión reactiva", Facultad de Química UNAM (1998), pág. 9-15
- [13] Florencia Chavarría Sierra, Tesis de licenciatura "Extrusión reactiva", Facultad de Química UNAM (2001), pág. 67-69
- [14] William F. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, Mc Graw Hill (1998), pág. 344-641
- [15] Palova Santos, Sergio Henrique Pezzin, Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycle-pet fibres, Journal of Materials Processing Technology 143-144 (2003) 517-520
- [16] Y. X. Pang, D. M. Jia, H. J. Hu, D. J. Hourdton, M. Song, Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends, Polymer 41 (2000) 357-365
- [17] Robin Ng 1, Xudong Zhang 2, Ning Liu, Shang-Tian Yang *; William G. Lowrie, Modifications of nonwoven polyethylene terephthalate fibrous matrices via NaOH hydrolysis: Effects on pore size, fiber diameter, cell seeding and proliferation, Process Biochemistry 44(2009) 992-998
- [18] Xiaojuan Si a,*; Linfeng Guo a, Yimin Wang a, Kin-tak Lau b, Preparation and study of polypropylene/polyethylene terephthalate composite fibres, Composites Science and Technology 68(2008) 2943-2947
- [19] Nicholas P. Cheremisinoff, "Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis, Noyes Publications-Westwood (1994), pág. 3-42
- [20] Rodney D. Averett, Mary L. Realff, Karl I. Jacob, The effects of fatigue and residual strain on the mechanical behavior of poly (ethylene terephthalate) unreinforced and nanocomposite fibers, Composites: Part A (2009) 709-723
- [21] Hervé Cartier, Guo-Hua Hu, A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends, Polymer 42 (2001) 8807-8816
- [22] Zhong-Ming Li, Ming-Bo Yang, Jian-Min Feng, Wei Yang, Rui Huang, Morphology of in situ poly(ethylene terephthalate)/polyethylene microfiber reinforced composite formed via slit-die extrusion and hot-stretching, Materials Research Bulletin 37 (2002) 2185-2197

[23] Y. Kondo, K. Miyazaki, K. Takayanagi, K. Sakurai, Surface treatment of PET fiber by EB-irradiation-induced graft polymerization and effect on adhesion in natural rubber matrix, *European Polymer Journal* 44 (2008) 1567-1576

[24] Claudia Riccardi, Ruggeno Barni, Elena Selli, Giovanni Mazzone, Maria Rosaria Massafra, Bruno Marcandalli, Giulio Poletti, Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment, *Applied Surface Science* (2003) 386-397