



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES.
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

“ESTUDIO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) Y POLIPROPILENO
ASISTIDOS POR ULTRASONIDO”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. DAVID ARTURO IBARRA MACÍAS

TUTOR: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

MÉXICO, D.F., OCTUBRE DE 2013.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos.

A mis padres por su compañía y apoyo en todo momento.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la coordinación de estudios de posgrado por proveerme de los medios para la superación profesional.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por su invaluable asesoría, y al Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo en la realización del presente trabajo.

Al Dr. Octavio Manero Brito y al Dr. Fausto Calderas García por apoyarme en las pruebas reológicas.

Ing. Ernesto Sánchez Colín por su apoyo para la determinación de propiedades mecánicas.

M. C. Omar Novelo Peralta por su apoyo en el manejo del microscopio electrónico de barrido.

M.C. Esteban Fregoso Israel y Damaris Cabrero Palomino por su colaboración en las pruebas de análisis térmico.

Al Sr. Miguel Pineda, Sr. José Rivera y a todos sus colaboradores del taller del IIM por su ayuda durante la realización del presente trabajo.

Al personal administrativo del IIM por su amable atención y orientación para la realización de los trámites administrativos.

A Salvador y Alejandro por sus consejos.

Índice.

Abreviaturas. 1

Resumen. 2

Abstract. 3

Objetivos. 4

Hipótesis. 4

Capítulo 1 Generalidades y antecedentes.

1.1 Ultrasonido. 5

1.2 Química del ultrasonido. 6

1.3 Poli(tereftalato de etileno) (PET). 7

1.4 Polipropileno (PP). 10

1.5 Injerto de Anhídrido maleico. 11

1.6 Mezclas poliméricas. 13

1.7 Compatibilización. 16

1.8 Antecedentes. 17

Capítulo 2 Desarrollo experimental.

2.1 Materiales. 20

2.2 Equipo. 21

2.3 Diagrama experimental. 22

2.4 Procedimiento. 23

Capítulo 3 Resultados y discusión.

3.1 Resultados y discusión. 26

3.2 Mezclas PET/PP-g-MA/PP. 28

3.3 Resultados de las pruebas de impacto. 30

3.4 Variación de amplitud. 32

3.4.1 Prueba de impacto del sistema PPgMAH/PP/PET. 34

3.5 Microscopía electrónica de barrido. 36

3.6 Análisis con DSC. 40

3.7 Análisis Reológico. 43

3.8 Índice de fluidez. 46

Capítulo 4.

4.1 Conclusiones. 48

Glosario. 50

Anexo. 52

Referencias. 56

Abreviaturas.

Las abreviaturas se presentan por sus siglas en inglés.

ASTM	American Society for Testing and Materials.
BPO	Peróxido de benzoilo.
DMT	Tereftalato de dimetilo
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial.
kHz	Kilo Hertz.
MAH	Anhídrido Maleico.
PEN	Poli(naftalato de etileno).
PET	Poli(tereftalato de etileno).
PPgMAH	Polipropileno injertado con anhídrido maleico.
PPgMAH/PP/PET	Sistema compuesto por polipropileno injertado, polipropileno sin injerto y Poli(tereftalato de etileno).
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSAI	Poliestireno de alto impacto
RPM	Revoluciones por minuto.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.
TPA	Ácido tereftálico.
V	Volts.

RESUMEN.

El presente trabajo muestra el comportamiento de la mezcla de Poli(tereftalato de etileno) y Polipropileno (PET-PP) asistido con ultrasonido, donde se ha variado la frecuencia y la amplitud con la finalidad de conocer su influencia en la interacción de las fases. El procesamiento se realizó en un extrusor mono husillo y se obtuvieron muestras en una máquina de moldeo por inyección.

Se estudiaron las propiedades mecánicas, reológicas, térmicas y de microscopía electrónica para la caracterización de los materiales vírgenes después de la aplicación del ultrasonido y variación de frecuencia; posteriormente se realizaron las mezclas con variación en el porcentaje en peso de cada componente conformando el sistema compuesto por polipropileno injertado, polipropileno sin injerto y Poli(tereftalato de etileno) (PPgMAH/PP/PET). El último análisis fue el correspondiente a la variación de amplitud.

Debido a la dificultad para su compatibilización, en algunos casos las muestras también fueron procesadas con la adición de anhídrido maleico como compatibilizante. Se pudo apreciar que la adición de polipropileno injertado resulta favorable para las propiedades mecánicas de la mezcla con PET. Las micrografías muestran que las esferas de la fase dispersa, aplicando ultrasonido, son más pequeñas y algunas muestran afinidad con la matriz del polímero.

Las mezclas PET-PP producidas a 30 kHz y 300V mostraron aumento de la tenacidad. La adición del 2-4 % de polipropileno injertado resulta favorable para las propiedades mecánicas de las mezclas.

ABSTRACT.

This work shows the behavior of the mixture PET-PP assisted with ultrasound.

PET-PP blends were produced by single extrusion-sonication varying frequency and amplitude in order to study their effects between both phases.

The processing was performed in a single screw extruder and samples in an injection molding machine. Optimal parameters were determined for several blends of PPgMAH/PP/PET system.

Mechanical, rheological, thermal test and electron microscopy were performed. Addition of maleic anhydride as compatibilizer was used into formulations and mechanical properties were improving. Micrographs show that in areas of the dispersed phase, under ultrasound, particle dimensions are smaller and show some affinity with polymer.

PET-PP blends at 300 V 30 kHz show increased toughness. The addition of 2-4% of grafted polypropylene was favorable for the mechanical properties.

OBJETIVO GENERAL.

Obtener materiales compuestos de PET y PP asistidos con ultrasonido.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- 1.- Determinar la influencia de la frecuencia y la amplitud del ultrasonido aplicado durante el procesamiento por extrusión.
- 2.- Determinar los parámetros óptimos para el procesamiento por extrusión y ultrasonido para los compuestos de PET-PP.

HIPÓTESIS.

El Poli(tereftalato de etileno) o PET y Polipropileno (PP) constituyen una mezcla no miscible. Aplicando ultrasonido se podría mejorar la compatibilidad por medio de la creación de radicales libres en la mezcla fundida durante el proceso de extrusión. De igual manera, el uso de un compatibilizante podría mejorar la interacción entre las fases. Todo esto podría verse reflejado principalmente en el cambio de las propiedades mecánicas del material.

1 GENERALIDADES.

1.1 Ultrasonido¹.

El ultrasonido es sonido de frecuencia por encima de la audición humana. Las aplicaciones químicas de ultrasonido "sonoquímica", se ha convertido en un nuevo campo de la investigación durante la última década.

La influencia de las ondas sonoras que viajan a través de líquidos se reportó por primera vez en 1927 por Robert Williams (1868-1955) y Alfred Lee Loomis (1887-1975). Pero fue hasta la década de 1980 cuando la sonoquímica experimentó un renacimiento en con la llegada de los generadores de bajo costo.

Tras la irradiación con sonido de alta intensidad sobre un material ocurre la cavitación acústica. La cavitación es la formación, crecimiento y colapso de burbujas en el material irradiado con ultrasonido que dan como consecuencia la sonoquímica y sonoluminiscencia. El colapso de las burbujas en líquidos produce enormes cantidades de calor a partir de la conversión de la energía cinética del movimiento de líquido.

La compresión de las burbujas durante la cavitación es más rápida que el transporte térmico, lo que genera un punto caliente localizado de corta vida. Con líquidos que contienen sólidos, un fenómeno similar puede ocurrir con la exposición al ultrasonido. Una vez que la cavitación se produce cerca de una superficie sólida, el colapso de las cavidades provoca flujos de líquido de alta velocidad a la superficie; estos chorros y ondas de choque asociadas pueden dañar la superficie ya muy caliente. Las suspensiones polvo-líquido pueden producir colisiones entre partículas de alta velocidad, estas colisiones pueden cambiar la morfología de la superficie, la composición y la reactividad. Existen tres clases de reacciones sonoquímica: sonoquímica homogénea de líquidos, sonoquímica heterogénea de sistemas líquido-líquido o sólido-líquido.

1.2 QUIMICA DEL ULTRASONIDO².

La mejora de las reacciones químicas por ultrasonido ha sido explorada y tiene aplicaciones útiles en la síntesis de fases mediante la cinética química. Esto se demuestra en fenómenos tales como el ultrasonido, sonoluminiscencia, y la cavitación sónica. La sonoquímica se ocupa del estudio de las ondas sonoras y sus propiedades en los sistemas químicos.

La Sonoquímica se puede realizar mediante el uso de un baño (por lo general utilizados para la limpieza por ultrasonido) o con una sonda de alta potencia. El uso del ultrasonido en las reacciones químicas en solución proporciona una activación específica sobre la base de un fenómeno físico: la cavitación acústica.

Hay dos tipos de efectos que influyen en el ultrasonido: químicos y físicos. Cuando la cantidad de burbujas es baja, es la tasa de aceleración física la que desempeña un papel importante. Por ejemplo, un efecto específico es el colapso cerca de una superficie sólida asimétrica, que forma micro flujos, este efecto es la razón por la que el ultrasonido es muy eficaz en la limpieza.

Los efectos químicos del ultrasonido no provienen de una interacción directa con las especies moleculares. Los estudios han demostrado que no hay acoplamiento directo del campo acústico con las especies químicas a nivel molecular. Aplicando ultrasonido, la compresión del líquido es seguido por expansión, en la que una caída de presión repentina forma burbujas. Estas burbujas aumentan de tamaño con cada ciclo aplicado durante el ultrasonido hasta alcanzar un tamaño inestable, por lo que pueden chocar y/o colapsar violentamente.

El uso del ultrasonido en las reacciones químicas proporciona una activación específica basada en la cavitación acústica, proceso mediante el cual la activación mecánica modifica las fuerzas de atracción de las moléculas en fase líquida. Este es un proceso importante porque puede dar lugar a la separación controlada de polímeros en soluciones

sometidas a ultrasonido. La degradación del polímero produce cadenas de menor longitud, con distribuciones de peso molecular relativamente uniforme. Varios mecanismos han sido propuestos para explicar esta división sonoquímica, que suele ser descrita como una ruptura mecánica de las cadenas inducida por ondas de choque, o el flujo de solvente creado por la cavitación en la irradiación de ultrasonidos de líquidos.

La amplitud de la onda provoca variaciones de presión. Los líquidos tienen un punto llamado tensión de vapor; cuando nos situamos por debajo de dicho valor de presión, el líquido pasa a estado gaseoso, lo que genera bolsas de vapor (cavidades). Las burbujas viajan hacia una región de mayor presión y chocan entre sí. Cuando esto ocurre, la presión y la temperatura aumentan muchísimo, (llegando incluso a los 800 MPa y 5000°C)³.

1.3 PET.

El Poli(tereftalato de etileno) o PET, es un polímero termoplástico producido por polimerización a partir de dos productos intermedios distintos⁴:

TPA ácido tereftálico.

DMT dimetiltereftalato.

Haciendo reaccionar por esterificación TPA o DMT con etilen glicol se obtiene el monómero di-beta-hidroxi-etil-tereftalato, el cual en una fase sucesiva, mediante policondensación, se polimeriza en PET según el esquema siguiente:

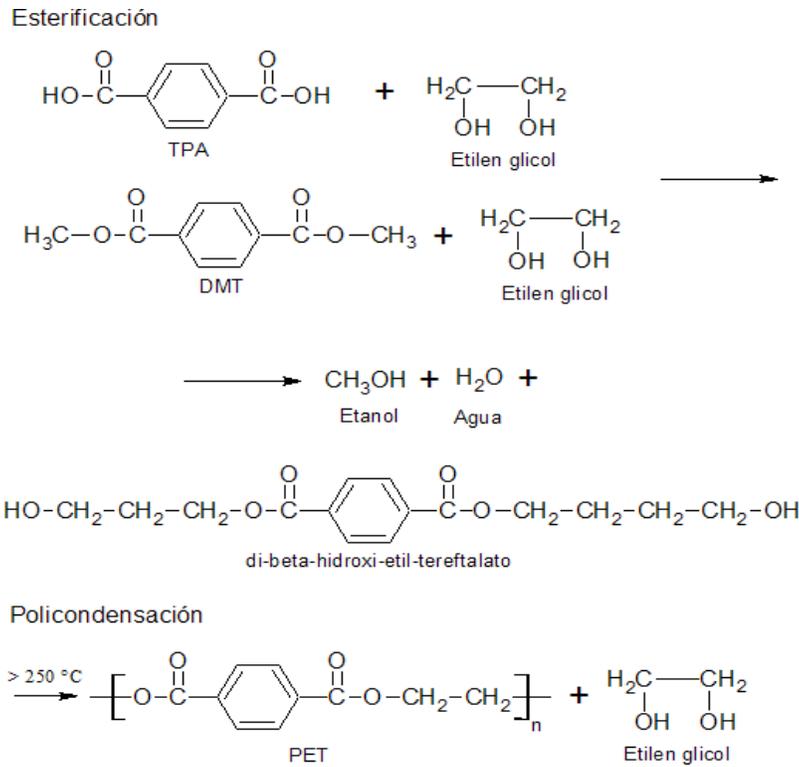


Figura 1. Obtención del PET⁴

En la reacción de esterificación, se elimina agua en el proceso del TPA y etanol en el proceso del DMT. La reacción de policondensación se facilita mediante catalizadores y elevadas temperaturas (arriba de 270°C). La eliminación del etilen glicol es favorecida por el vacío que se aplica en la autoclave; el glicol recuperado se destila y vuelve al proceso de fabricación.

Cuando la masa del polímero ha alcanzado la viscosidad deseada, registrada por un reómetro, se rompe el vacío introduciendo nitrógeno en la autoclave. En este punto se detiene la reacción y la presencia del nitrógeno evita fenómenos de oxidación. La masa fundida, por efecto de una suave presión ejercida por el nitrógeno, es obligada a pasar a través de un dado con orificios, cayendo en una batea con agua, los hilos resultantes se enfrían y consolidan, posteriormente pasan por una cortadora, se reducen a gránulos, los cuales, tamizados y desempolvados se envían a almacenamiento y fabricación

El gránulo así obtenido es brillante y transparente, tiene baja viscosidad, o sea un bajo peso molecular, para volverlo apto para la producción de botellas serán necesarios otros dos pasos.

La cristalización consiste en el fenómeno físico con el cual las macromoléculas pasan de una estructura, en la cual su disposición espacial es desordenada, a una estructura uniforme opaca a la luz, que le confiere a la resina una coloración blanca lechosa. El proceso industrial consiste en un tratamiento térmico a 130-160°C, durante un tiempo que puede variar de 10 minutos a una hora, mientras el gránulo, para evitar su bloqueo, es mantenido en agitación por efecto de un lecho fluido o de un movimiento mecánico

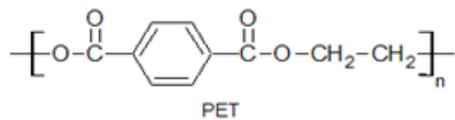


Figura 2. Estructura de la cadena de PET.

1.4 Polipropileno⁵.

El polipropileno se puede hacer a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metallocenos.

El polipropileno fabricado de manera industrial es un polímero lineal, cuya espina dorsal es una cadena de hidrocarburos saturados. Cada dos átomos de carbono de esta cadena principal, se encuentra ramificado un grupo metilo (CH₃). Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno, (Figura 3) éstas se diferencian por la posición de los grupos metilo -CH₃ con respecto a la estructura espacial de la cadena del polímero.

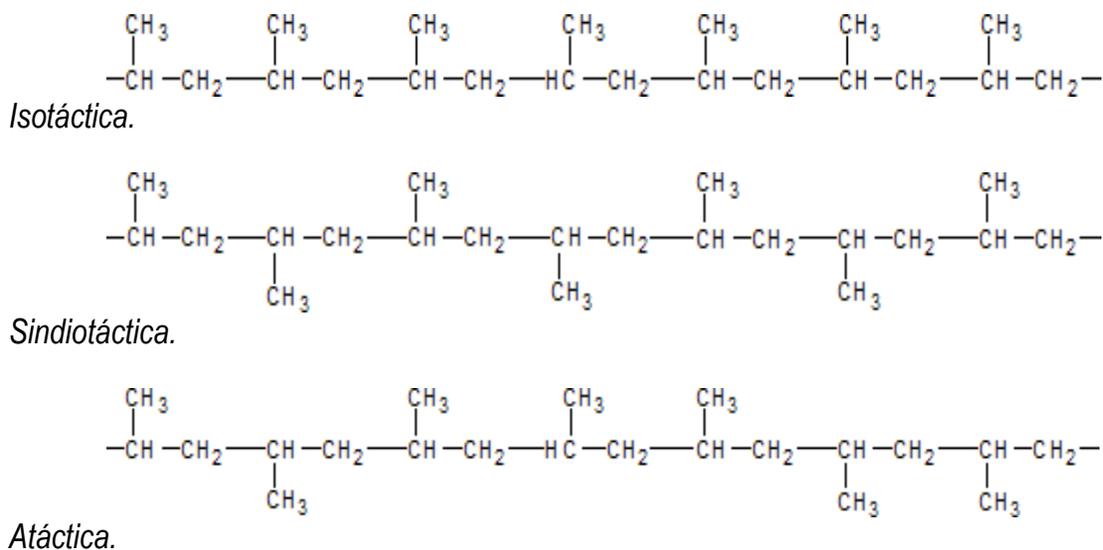


Figura 3. Disposición de las cadenas de polipropileno⁵.

Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material propiedades físicas específicas. La forma atáctica, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad. Los procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el que ha despertado mayor interés comercial.

1.5 Injerto de anhídrido maleico en polipropileno⁷.

Durante las reacciones de injerto por extrusión reactiva se hace reaccionar el polímero fundido con un monómero (o mezcla de monómeros) y un compuesto químico (en este caso el anhídrido) con la finalidad de formar injertos de grupos funcionales en la cadena polimérica. Para que esta reacción se lleve a cabo es necesario el uso de un iniciador de radicales libres, en este caso se emplea peróxido de benzoilo.

Durante el proceso de extrusión las condiciones de trabajo disminuyen la efectividad del peróxido de benzoilo por lo tanto es necesario estudiar la cantidad, la compatibilidad y la vida media del reactivo durante el proceso con la finalidad de conseguir el injerto deseado. El peróxido de benzoilo es un iniciador cuya vida media a los 200°C es de 0.013min, el cual se considera un tiempo de vida corto lo que favorece la obtención de la mayoría de los radicales en la zona reactiva del extrusor.

Análisis previos^{6, 7} muestran distintos mecanismos de reacción como resultado del injerto por extrusión reactiva.



Figura 4. Molécula de anhídrido maleico⁷.

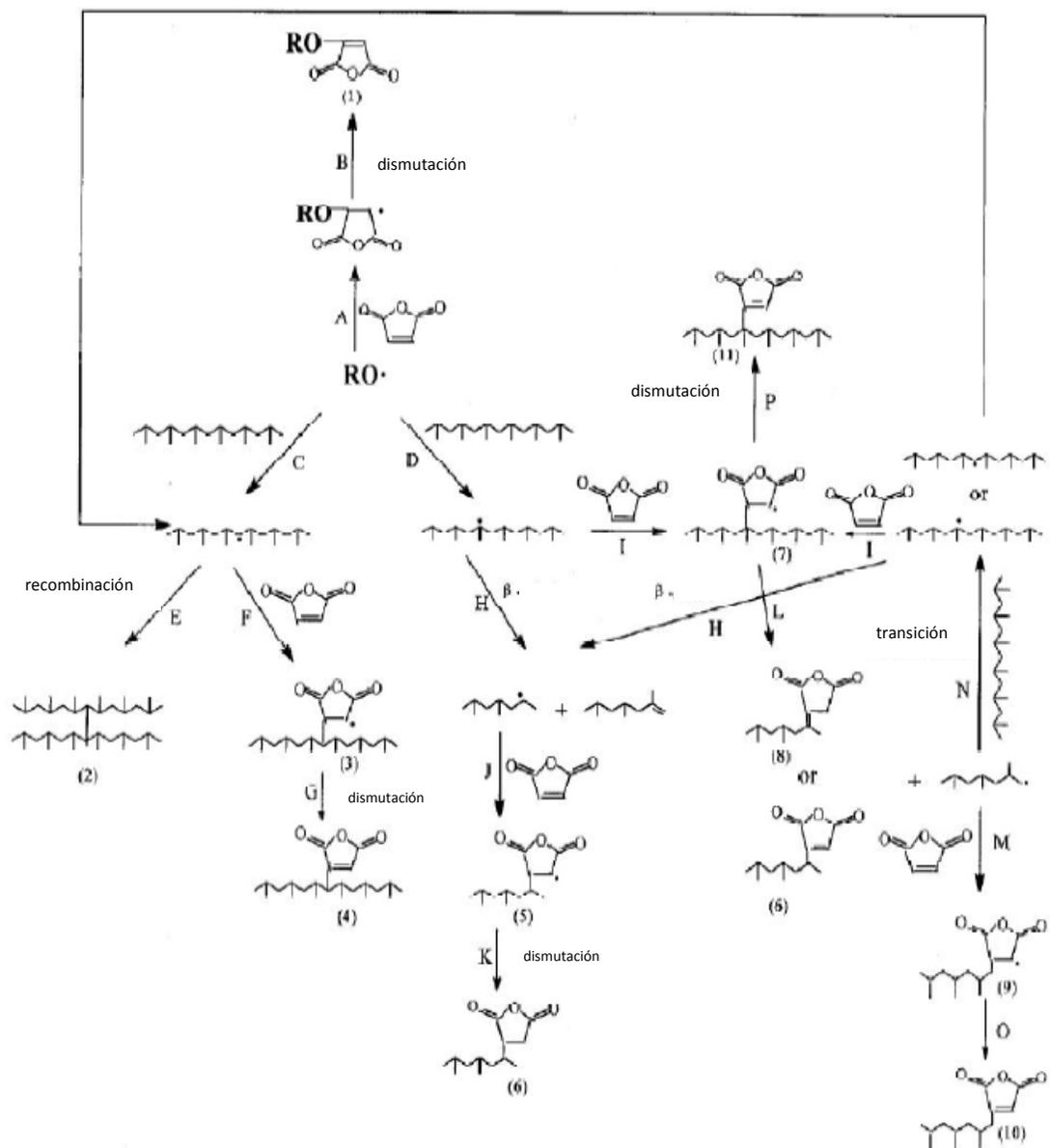


Figura 5. Mecanismo de injerto de anhídrido maleico en polipropileno (PPgMAH)⁷.

Observaciones (Figura 5):

La reacción A se dará cuando se exceda la concentración de MAH.

Durante la reacción de iniciación, el peróxido de benzoilo forma radicales benzoiloxi (RO), posteriormente se genera un radical libre en un carbono secundario o terciario de la cadena de PP (reacciones C y D) y se consigue el injerto de MAH (reacciones F e I). Los radicales libres en el MAH injertado pueden terminar como se muestra en las reacciones G,K,O y P. Cabe señalar que la formación de radicales libres durante la reacción C puede dar origen a entrecruzamiento (reacción E) lo que tendría como consecuencia la dificultad del injerto del anhídrido en la cadena. Por otra parte la reacción D como resultado de la formación de radicales libres terciarios puede dar lugar a un rompimiento β (reacción H) donde se observa por un lado un doble enlace y por otro un radical libre en cadenas distintas de PP este último puede reaccionar con MAH y dar lugar al injerto.

1.6 Mezclas poliméricas.

Mezclas miscibles e inmiscibles.

Las mezclas miscibles suceden cuando los componentes se disgregan entre sí, de modo que es difícil diferenciar los componentes. Por otro lado, una mezcla inmiscible es aquella en que las dos (o más) fases permanecen separadas.

La miscibilidad es parcialmente una función de la entropía, y por lo tanto se observa más comúnmente en los estados de la materia que tienen valores altos de entropía. Los gases se mezclan con bastante facilidad, pero los sólidos raramente son miscibles. Dos sustancias son miscibles, si la mezcla tiene como resultado una menor energía libre de Gibbs que cada uno de los componentes por separado.

Otra manera de estimar la miscibilidad es el parámetro de solubilidad (δ) que proporciona una estimación cuantitativa del grado de interacción entre materiales, además de reflejar la energía cohesiva de un material. Materiales con valores de δ similares tienden a ser miscibles.

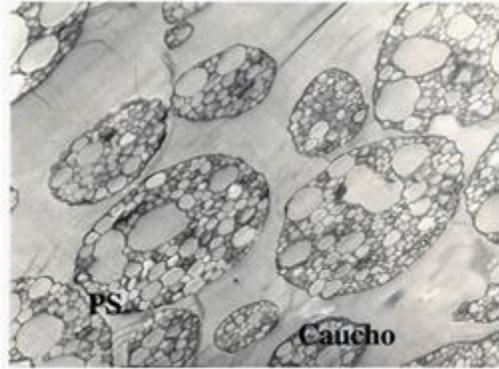


Figura 6. Microscopía de PS/CAI⁸.

La Figura 6 muestra un ejemplo de mezcla inmiscible: el poliestireno de alto impacto (PS/CAI). En este caso, se hace una mezcla de poliestireno (PS) con caucho, para subsanar la alta fragilidad del PS puro. Pero en la fotografía se observa que el caucho no se halla finamente disperso en la matriz de PS, como cabría esperar en una mezcla miscible. Las mezclas que, a pesar de ser inmiscibles, presentan un aspecto homogéneo a simple vista y se comportan de acuerdo con lo deseado, se llaman compatibles. El caso del PS/CAI mencionado es un ejemplo de ello.

Las mezclas de distintos tipos de polietileno (PE) son un ejemplo de mezclas compatibles, lográndose esto durante el procesamiento en el extrusor. La razón por la cual una mezcla de dos tipos de PE siendo materiales similares, no sea miscible, básicamente, se debe a que la energía libre de Gibbs es positiva.

La diferencia entre el potencial de Gibbs del sistema binario y el potencial de Gibbs de los componentes puros se conoce como el potencial de Gibbs de mezcla; si $\Delta G_{mix} > 0$ el sistema binario no se formará (pues el principio establece que a presión, temperatura y número de moles fijos de A y B el estado de equilibrio corresponde al mínimo de G) y se tendrán componentes inmiscibles⁸.

Los polímeros presentan en general inmiscibilidad entre ellos, debido a su diferente polaridad y morfología cristalina, lo que genera mezclas con bajas propiedades mecánicas. Por lo general, las mezclas de polímeros se hacen de dos formas. La primera consiste en

disolver dos polímeros en un disolvente y luego esperar que el disolvente se evapore. En este caso cabe resaltar que el costo de los disolventes suele ser elevado y el proceso a gran escala es perjudicial al medio ambiente. Otra manera de realizar la mezcla es calentar dos polímeros juntos hasta llegar por encima de las temperaturas de transición vítrea de ambos, de tal manera que se fundan, esto se hace en equipos llamados extrusores. Cuando el material se enfría se determinan sus propiedades. Sólo unos pocos pares de polímeros se mezclan.

Cuando los polímeros son termodinámicamente no miscibles, sus mezclas conducen, en ocasiones a sistemas multifásicos, cuyas propiedades dependen en gran medida de la dispersión mutua de los componentes. Estas mezclas presentan una baja adhesión interfacial y una elevada tensión entre las fases dispersa y la continua, la formación del tamaño óptimo de las partículas dispersas en la matriz y la distancia entre éstas son factores críticos para obtener buenas propiedades mecánicas⁹.

Mediante la mezcla de polímeros compatibles se busca mejorar las propiedades funcionales de un material, además podría representar una opción económica en función de los requerimientos para determinado proyecto.

Existen maneras para hacer que las mezclas compatibles sean resistentes. Una es procesarlas bajo flujo. Si las procesamos bajo flujo en una dirección, el componente minoritario formará láminas en lugar de esferas. Estas láminas actúan como las fibras de un material compuesto reforzado haciendo al material más fuerte en la dirección de las fibras¹⁰.

Otra forma de hacer que las mezclas inmiscibles sean resistentes, es utilizando un compatibilizante. Un compatibilizante es una sustancia que ayuda a unir las dos fases de una manera más compacta. Las propiedades de las mezclas miscibles pueden ser las propiedades intermedias entre los componentes individuales, en otros casos, las propiedades de la mezcla pueden exhibir una desviación de la regla de la adición.

1.7 Compatibilización.

Existen varios caminos para compatibilizar mezclas inmiscibles, incluyendo la compatibilización por la introducción de moléculas con grupos funcionales reactivos, interacciones sin enlace, agentes acoplantes de bajo peso molecular y polímeros reactivos.

Usualmente un compatibilizante es un copolímero en bloque de los dos componentes de la mezcla inmiscible. Un copolímero en bloque A y B es un polímero con un largo segmento de polímero A unido a otro largo segmento de polímero B. Los copolímeros en bloque mantienen las dos fases unidas y permiten que la energía sea transferida de una fase a la otra. Esto quiere decir que el componente minoritario puede mejorar las propiedades mecánicas del componente mayoritario, en lugar de perjudicarlas.

Los copolímeros "graft" o de injerto, también son usados como compatibilizantes. El compatibilizante se concentra en la interface durante la mezcla y tiene por objetivo reducir la tensión interfacial, prevenir la coalescencia y favorecer la adhesión entre las fases. Cuando se usa un compatibilizante, las esferas que se forman durante la mezcla no deben ser tan grandes. Cuanto más pequeñas sean las esferas, obviamente, mayor será el área interfacial, y cuando mayor es el área interfacial, la energía puede ser transferida con mayor eficiencia de una fase a la otra, lo cual se traduce en mejores propiedades mecánicas.

El principio básico de la compatibilización reactiva es la capacidad del grupo funcional presente, en uno o ambos polímeros, para formar injertos o bloques de copolímeros en el momento del mezclado. Una de las reacciones comunes para la preparación de polímeros reactivos es la reacción de adición por medio de radicales libres¹¹.

Estudios previos han reportado la débil interacción entre PP/PET, sin embargo las propiedades cambian con la adición de polipropileno con anhídrido maleico injertado (PP-g-AM) o ácido acrílico (AA) dando como resultado fases finamente dispersas^{12,13}.

1.8 ANTECEDENTES.

Existen estudios¹⁴ que relacionan el efecto de las vibraciones ultrasónicas en los materiales poliméricos durante el proceso de extrusión, demostrando entre otras cosas que la frecuencia de vibración es menos efectiva que la amplitud de la vibración en la reducción de las fuerzas presentes durante la extrusión.

La aplicación de un campo de ultrasonido en un polímero fundido ha comprobado ser un medio muy eficaz para reducir la resistencia en los canales de flujo y reducir la viscosidad de los polímeros fundidos, además, el peso molecular y la distribución de las moléculas originales se podría cambiar mediante la vibración por ultrasonido.

Por ejemplo, de acuerdo al estudio realizado por Jinyao Chen¹⁴, el PP (índice de fluidez = 2,5 g/10 min, a 200°C, 5 kg, D-1238), fue procesado y asistido con ultrasonido en un extrusor a 10 RPM del husillo y 190°C. En el segundo experimento de extrusión, para eliminar el efecto físico del ultrasonido, se recolectó cada muestra de PP obtenido a partir de la primera extrusión con cierta intensidad de ultrasonido, se granuló y fue extrudido de nuevo en la misma velocidad de rotación y temperatura del proceso, pero sin ultrasonido.

Se demostró que los efectos físicos como presión y temperatura (como consecuencia de la cavitación) juegan un papel más importante en el ultrasonido aplicado a la extrusión que los efectos químicos. El PP se funde y a medida que la intensidad de ultrasonido se incrementa, el peso molecular del PP se reduce. La orientación de las moléculas del PP en la dirección del flujo se reduce mediante la aplicación de las vibraciones de ultrasonido.

El Polímero fundido absorbe la energía del ultrasonido, la actividad y la libertad de movimiento de las cadenas moleculares aumenta, la interacción y el entrecruzamiento se reduce, las configuraciones de las moléculas ocurren al azar, el proceso de relajación de polímeros fundidos se acelera por el acortamiento del tiempo de relajación de los segmentos de la cadena. El colapso de las cavitaciones corta las moléculas del polímero de cadena

larga y cambia la distribución del peso molecular. Todos los factores mencionados anteriormente reducen las características de flujo no-newtoniano de la masa fundida de polímero y el resultado es la caída de la viscosidad del polímero fundido en la extrusión.

También, de acuerdo al análisis desarrollado por Akbari Mousavi¹⁵, la fuerza de extrusión se redujo con vibraciones ultrasónicas. Este asunto es investigado por la imposición de las vibraciones axiales de ultrasonido en el dado.

Las condiciones del proceso de extrusión convencional y extrusión con vibraciones ultrasónicas fueron similares. La única diferencia fue la aplicación de las vibraciones ultrasónicas en el dado. Con el fin de estudiar el efecto de la amplitud de la carga aplicada, se utilizan tres amplitudes de 5, 10 y 20 μm . Se demostró la reducción de la carga externa, debido a la aplicación de la vibración ultrasónica, además, los resultados mostraron que la carga externa se reduce con una amplitud de vibración ultrasónica. Los resultados mostraron que la carga de extrusión disminuyó con el aumento de la amplitud, esto se atribuyó al aumento del tiempo de separación con amplitud. Una reducción del 45% de la fuerza promedio se obtuvo con $a = 20 \mu\text{m}$ y $f = 20 \text{ kHz}$. Los resultados de la simulación muestran que la fuerza de extrusión disminuyó con la frecuencia de las vibraciones. Se observó que la influencia de la frecuencia de vibración en la fuerza de extrusión no era tanto como el efecto de la amplitud de la vibración¹⁵.

En el estudio de la mezcla poli(tereftalato de etileno) con polietilen naftalato (PET/PEN) realizado por Kaan Gunes¹⁶ y sus colaboradores, se encontró que con una amplitud de ultrasonidos de 7,5 μm ocurre una rápida homopolimerización de PET durante la extrusión, aunque se observó la degradación del polietilen naftalato (PEN) durante el tratamiento con ultrasonido. La viscosidad de la mezcla fue más alta a una amplitud de 10 μm , lo que indica una mayor asignación al azar. El PET tratado con una amplitud de 10 μm y el PEN tratado en las amplitudes de 7,5 y 10 μm mostraron cada vez mayor cantidad de terminaciones hidroxilo y carboxilo en la cadena. Esto indica una mayor reactividad de PET y PEN con el tratamiento con ultrasonidos.

El tratamiento con ultrasonidos en corto tiempo de residencia muestra la mejora de la reacción de transesterificación en la mezcla de PEN/PET, lo que indica que la mayor copolimerización ocurre durante el tratamiento ultrasónico. La extrusión de la mezcla PET/PEN es miscible, como lo indica su Tg.

El grado de transesterificación se incrementó en un 31% en la mezcla tratada con respecto a la mezcla sin tratamiento. La longitud del bloque de los dominios de PET y PEN disminuyó con el aumento de la amplitud del ultrasonido. La espectrometría de masas de las mezclas indica la formación de una mayor cantidad de especies de copolímero con el tratamiento con ultrasonido¹⁶.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Las muestras vírgenes de PET, PP fueron analizadas, los parámetros de procesamiento fueron determinados para realizar la manufactura de las muestras con la finalidad de conocer sus propiedades.

La primer variable que fue manipulada fue la frecuencia, posteriormente habiendo seleccionado determinados valores de frecuencia se procedió a la formulación de las mezclas PP/PET en distintas proporciones.

Con la finalidad de conocer la influencia del compatibilizante la siguiente variable fue la adición de polipropileno injertado PPgMAH en el sistema PP/PET. Por último se analizó la influencia de la variación de la amplitud.

Los resultados se expresan en relación con las características del emisor de ultrasonido, por lo tanto los resultados corresponden a kilo Hertz (kHz) para frecuencia y volts (V) para amplitud.

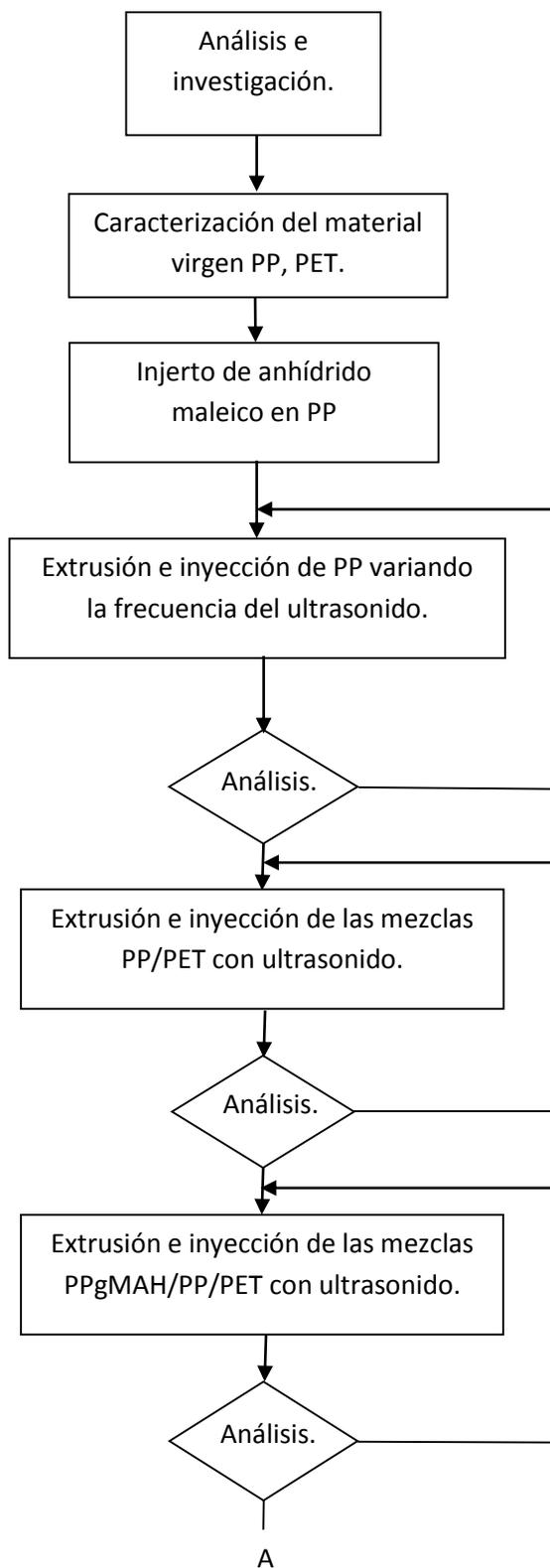
2.1 MATERIALES.

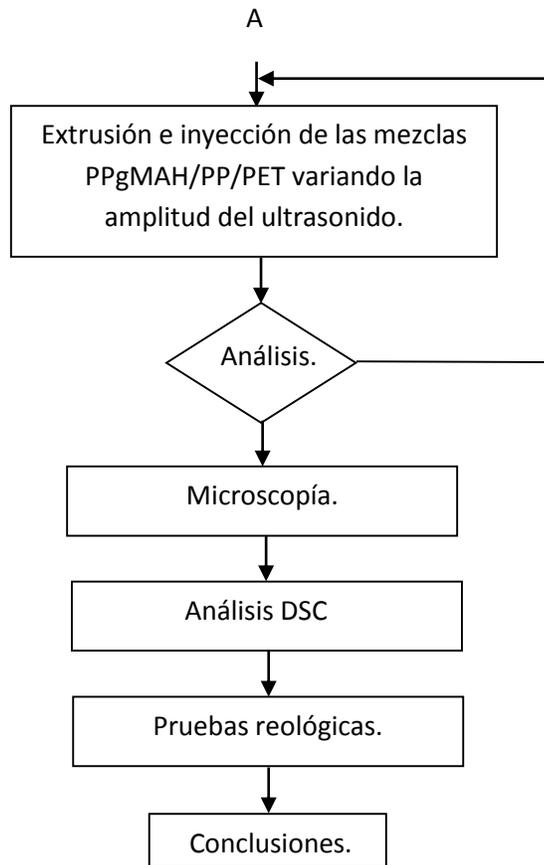
- PET CB-12 Eastman.
- Polipropileno (copolímero PP) Eastman.
- Anhídrido maleico grado analítico, distribuidor Aldrich. 95% de pureza y peso molecular de 98.06 g/mol
- Peróxido de benzoilo (BPO). Aldrich. Peso molecular de 242.23g/mol.
- Acetona.

2.2 EQUIPO.

- Extrusor monohusillo de la marca Beutelspacher. Diametro del tornillo 30mm. L/D 24:1
- cabezal emisor de ultrasonido.
- Generador de ultrasonido con amplitud variable hasta 300 Volts y frecuencia hasta 70 kHz.
- La manufactura de las probetas se realizó en una inyectora Mannesman DEMAG modelo Ergotech 50 con un diámetro de husillo de 25mm y una relación L/D=20.
- Deshumidificador.
- Para el ensayo de tensión se utilizó un equipo INSTRON modelo 1125.
- Máquina de impacto tipo Izod ranurado.
- Calorímetro diferencial de barrido, de la marca Dupont Instruments modelo 910DSC.
- Equipo para recubrir las muestras con oro para microscopia electrónica "Fine Coat Ion Sputter" JFC-110. Jeol.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 1000N de la marca TA Instruments. Con geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro y apertura de 0.75mm.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido de la marca Cambridge/leica modelo Estereo Scan 440.
- Medidor de índice de fluidez de la marca Dynisco, modelo 4001.

Figura 7. Diagrama de flujo del experimento.





2.4 PROCEDIMIENTO

Extrusión.

Las distintas muestras fueron extrudidas en el equipo monohusillo a 30 RPM y de acuerdo al perfil de temperaturas que se especifica en la Tabla 1, en el caso del PET este fue previamente deshumidificado para evitar su degradación. La frecuencia del ultrasonido fue modificada durante este proceso; así como la formulación de las mezclas tal como se especifica en cada caso.

Zona	Perfil de temperaturas para Polipropileno (°C)	Perfil de temperaturas para Poli(tereftalato de etileno) (°C)
Alimentación	185	250
Compresión	205	265
Dosificación	225	260
Dado	225	250

Tabla 1. Perfil de temperaturas para la extrusión de los materiales vírgenes PP y PET.

El objetivo de extrudir las muestras vírgenes a pesar de que no serían mezcladas era lograr una comparación con el resto de las mezclas y evitar las posibles diferencias debidas a la historia térmica.

Inyección.

Una vez extrudidas las muestras fueron granuladas para llevar a cabo la manufactura de las probetas (para ensayos mecánicos) a través del proceso de inyección.

Parámetro	Valor
Temperatura de alimentación	240°C
Temperatura de Compresión	250°C
Temperatura de Dosificación	250°C
Temperatura de Dado	260°C
Tiempo de inyección	2.6 (s)
Presión de inyección	14 993 (psi)
Velocidad de inyección	30 (cm ³ /s)
Tiempo de presión posterior	15 (s)
Tiempo de enfriamiento	35 (s)
RPM	60 (U/min)

Tabla 2. Parámetros de inyección.

Las muestras obtenidas por este medio fueron sometidas a caracterización mecánica de acuerdo a la norma ASTM D638-99 para el ensayo de tensión, con longitud inicial de la probeta de 60 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm. (Figura 8).

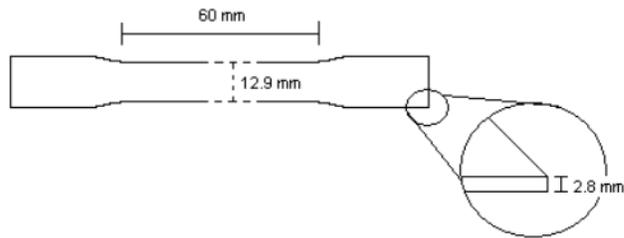


Figura 8. probeta para ensayo de tensión.

La prueba de resistencia al impacto se realizó según la norma ASTM D256-97. Las dimensiones de la probeta se muestran en la Figura 9.

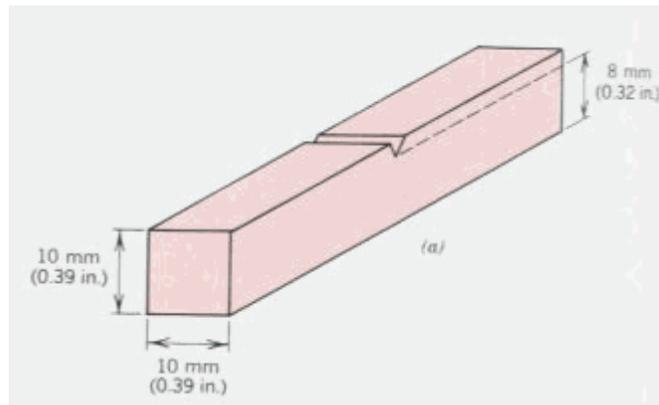


Figura 9. Probeta para prueba de impacto Izod.

3.1 Resultados y discusión.

Las muestras de polipropileno fueron procesadas con distintos valores de frecuencia durante la extrusión, posteriormente fueron inyectadas para el ensayo de tensión de acuerdo a la norma ASTM D638-99; la Tabla 3 resume los resultados obtenidos.

Muestra	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a la fractura MPa	Deformación %	Tenacidad MPa
PP	28.4	15.5	700	16	165	34.9
PP-10 kHz	28.7	15.8	748	20.8	143	39.5
PP-20 kHz	25.5	15.2	682	15.2	174	30.0
pp-30 kHz	27.5	15.1	734	23.2	139	27.0
pp-40 kHz	28.2	15.3	754	20.6	307	58.0
pp-50 kHz	29.2	15.2	785	21.1	134	38.0
pp-60 kHz	28.6	14.8	763	20.6	139	39.0
pp-70 kHz	28.2	15.1	758	20.3	312	58.4

Tabla 3. Muestras de polipropileno procesado con ultrasonido con distintos valores de frecuencia y amplitud constante de 300V.

Las muestras procesadas a 40 y 70 kHz manifiestan un incremento en la deformación casi del doble con respecto a la muestra sin ultrasonido, esto podría estar relacionado con el incremento del peso molecular posterior a la ruptura y reacomodo de las cadenas.

La pérdida de propiedades en la muestra procesada a 30 kHz; se puede atribuir al rompimiento de las cadenas. Considerando que un mayor número de cadenas de menor longitud representan mayores oportunidades de interacción con los otros componentes, esta frecuencia se emplea para los experimentos posteriores.

En general, si la aplicación del ultrasonido durante el procesamiento promueve el rompimiento de cadenas esto puede estar relacionado con el tiempo de relajación del polímero, que al ser superado da lugar a la ruptura a través de un mecanismo de fatiga.

Los resultados presentados en la Tabla 4 muestran las mezclas (% en peso) de PET-PP, conservando fijas las condiciones de ultrasonido 30 kHz y 300 V.

Muestras	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a la fractura MPa	Deformación fractura %	Tenacidad MPa
10PP/90PET	23.2	5.2	1176	23.2	3	0.3
20PP/80PET	21	2.4	1083	21	2	0.3
30PP/70PET	14.6	3	926	14.6	3	0.1
40PP/60PET	23.9	5.1	947	23.9	5	0.4
50PP/50PET	28.4	4.5	923	28.4	5	0.7
60PP/40PET	28.7	5	879	28.7	5	0.8
70PP/30PET	28.2	6.4	802	28.2	6	1.1
80PP/20PET	27.4	8.3	759	17.5	14	2.7
90PP/10PET	28.2	12.2	743	11.3	182	36.0

Tabla 4. Mezclas PP/PET procesadas con ultrasonido a 30 kHz y amplitud de 300 V.

Considerando el parámetro total de solubilidad de Hansen¹⁷ para el polipropileno: $17.19[\text{J/mL}]^{1/2}$, y para el PET: $21.54[\text{J/mL}]^{1/2}$, es previsible que la combinación de los dos polímeros sea no miscible. Sin embargo, en el caso de la muestra cuya composición en peso es 90%PP/10%PET se puede observar la conservación de las propiedades con respecto al PP procesado a 30 kHz (Tabla 3), aunque ocurre un aumento de la tenacidad y en la deformación a la fractura. El hecho de que prácticamente se conserven las propiedades en esta mezcla alude a la idea de una cantidad mínima de la fase dispersa (10% de PET) que no influye en la compatibilidad.

La mezcla 90PP/10 PET presenta un comportamiento plástico que se traduce en una mayor absorción de energía antes de la fractura, esto se manifiesta también como un alto valor de la tenacidad, expresada como el área bajo la curva en la relación esfuerzo-deformación.

Adición de polipropileno injertado.

Es conocido que el uso de un agente compatibilizante en una mezcla incompatible genera sitios afines en las cadenas de los polímeros provocando mejoras en las propiedades físicas de la mezcla. El siguiente apartado describe la adición de anhídrido maleico (MAH) como compatibilizante para las mezclas PET-PP graduando el porcentaje en peso de polipropileno injertado (PPgMAH).

El injerto se realizó mediante el siguiente proceso: Se funcionalizó el PP con MAH utilizando como iniciador de la reacción peróxido de benzoilo (BPO). Considerando la formulación empleada por Zarco¹⁸, la proporción de anhídrido maleico fue de 1phr y 0.2phr de BPO.

El polipropileno fue colocado en la tolva del extrusor, por cada 100 g de PP se agregó 1 g de anhídrido maleico y 0.2 g de peróxido de benzoilo disueltos en acetona. (Al secarse la acetona el compuesto permanece adherido a la superficie de los gránulos que serán extrudidos). Posteriormente el PPgMAH se granuló para adicionar al PP y PET para producir la mezcla PPgMAH/PP/PET.

3.2 Mezclas PPgMAH/PP/PET.

La mezcla se llevó a cabo en un extrusor mono husillo y cabezal con ultrasonido cuyos valores permanecieron constantes. La finalidad de este procedimiento es conocer las características físicas resultantes así como encontrar una proporción óptima entre los componentes.

Muestra	Resistencia a la tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a la fractura MPa	Deformación a la fractura %	Tenacidad MPa
90PP/10PET	28,2	12,2	743	11,3	182	36
2PPgMAH/88PP/10PET	28,8	13,4	779	12,4	276	53
4PPgMAH/86PP/10PET	27,5	13,8	718	10,5	277	52,6
80PP/20PET	27,4	8,3	759	17,5	13,8	2,7
2PPgMAH/78PP/20PET	28,1	9,2	777	21,3	12,6	2,7
4PPgMAH/76PP/20PET	27,5	8,5	782	27	9,2	1,8

Tabla 5. Mezclas en relación al porcentaje en peso de PPgMAH/PP/PET procesadas con ultrasonido a 30 kHz y 300 V de amplitud.

La Tabla 5 resume las propiedades mecánicas de las mezclas procesadas a la misma frecuencia (30 kHz) pero con la adición de anhídrido maleico como compatibilizante. Las muestras 2PPgMAH/88PP/10PET y 4PPgMAH/86PP/10PET reportan un incremento significativo en tenacidad y deformación a la fractura que comparados con la muestra sin compatibilizante representa básicamente el papel del injerto en la mezcla. Aunque no es posible hablar de una mezcla miscible, existe la posibilidad de cierta compatibilidad entre las fases.

Las muestras 2PPgMAH/78PP/20PET y 4PPgMAH/76PP/20PET resultan particularmente importantes por la pérdida de deformación y tenacidad, la adición del 2 y 4 % de polipropileno injertado no se ve reflejada en el comportamiento mecánico, y los valores son más cercanos a los que describen la muestra 80PP/20PET, considerando esta similitud se puede suponer que la adición de 20 % de PET en la mezcla representará una pérdida de propiedades mecánicas que podría deberse a la falta de sitios compatibles entre las cadenas.

No se percibe un cambio significativo en el módulo de Young, posiblemente por el acomodo en las cadenas, aunque el peso molecular está directamente relacionado con la deformación, no es una muestra de entrecruzamiento y las cadenas podrían estarse desdoblado con facilidad.

3.3 Resultados de las pruebas de impacto.

Muestra	Resistencia al impacto J/m
PP Sin ultrasonido	No se rompió
PP 10 kHz	No se rompió
PP 20 kHz	1232.51
PP 30 kHz	1155.46
PP 40 kHz	No se rompió
PP 50 kHz	No se rompió
PP 60 kHz	No se rompió
PP 70 kHz	1216.94

Tabla 6. Resultados de la prueba de impacto para PP con ultrasonido a frecuencia variable y amplitud de 300 V.

Muestra	Resistencia al impacto J/m
10PP/90PET	29
20PP/80PET	27
30PP/70PET	27
40PP/60PET	48
50PP/50PET	65
60PP/40PET	94
70PP/30PET	142
80PP/20PET	194
90PP/10PET	382

Tabla 7. Resultados de la prueba de impacto para las mezclas PP/PET, frecuencia 30 kHz y 300V amplitud.

Es importante señalar que la resistencia al impacto tiene un aumento progresivo en función de la disminución de PET, de tal manera que el exceso de PET representa un concentrador de esfuerzos que debilitan el material durante el impacto.

La mezcla a partir del 40 % y hasta el 10 % de PET permite predecir la mejora de dicha propiedad como consecuencia de la cantidad de PET que supone la disminución de tamaño de la fase dispersa.

Muestra	Resistencia al impacto J/m
90%PPgMAH/10%PET	329
2%PPgMAH/88%PP/10%PET	326
4%PPgMAH/86%PP/10%PET	380
80%PPgMAH/20%PET	186
2%PPgMAH/78%PP/20%PET	198
4%PPgMAH/76%PP/20%PET	180

Tabla 8. Resultados de la prueba de impacto para las mezclas PPgMAH/PP/PET con ultrasonido a 30 kHz y 300 V.

Las tres primeras mezclas tienen un 10% en peso de PET y conservan el valor de la prueba de impacto superior a 300 J/m, en el primer caso se cuenta con 90 % de polipropileno injertado y aunque el porcentaje en peso cambia hasta 4 % de PPgMAH y 86 % de PP sin injertar, no se pierde dicha propiedad.

Por otro lado, cuando la composición en peso de PET aumenta hasta 20% los valores para esta propiedad están por debajo de los 200 J/m.

De acuerdo a la Tabla 7 el valor para la mezcla 90PP/10PET es de 382 J/m y para la misma relación pero con polipropileno injertado (90PPgMAH/10PET) es de 329 J/m lo que representa la importancia de la cantidad de PET en la mezcla más que la cantidad de compatibilizante. Esto podría deberse a que no existe una compatibilización cuando la porción de PP se encuentra totalmente injertada.

La existencia del injerto se manifiesta en cambio, durante la adición del 4% al 2% de polipropileno injertado en un sistema PPgMAH/PP/PET y que podría explicarse como el elemento que asemeja los parámetros de solubilidad y consigue reducir la tensión entre las fases.

3.4 VARIACIÓN DE AMPLITUD.

En el primer caso la aplicación del ultrasonido se enfocó a la variación de frecuencia y a la determinación de un sistema favorable PPgMAH/PP/PET. Otra componente importante de las ondas emitidas durante el ultrasonido es la amplitud, existen artículos que relacionan el aumento de la amplitud de las vibraciones con la reducción de la fuerza necesaria durante el torque en el proceso de extrusión¹⁵.

Las muestras presentadas en esta sección permanecen a 30 kHz de frecuencia pero variando la amplitud del ultrasonido durante el proceso de extrusión (expresada en volts en relación con el generador de ultrasonido), con la finalidad de conocer su influencia en la mezcla.

Las muestras analizadas mediante variación de amplitud cuya composición se expresa como porcentaje en peso fueron:

2%PPgMAH/88%PP/10%PET.

2%PPgMAH/78%PP/20%PET.

Las muestras fueron analizadas desde 25 hasta 300 volts (V). El análisis mecánico se muestra en la Tabla 9:

Amplitud (V)	Resistencia tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia fractura MPa	Deformación fractura %	Tenacidad MPa
25	30.2	12.9	776	21.4	67	28.5
50	29.2	12.8	789	21.1	78	30.0
100	43	13	1144	31	70	48.0
150	29.2	12.6	789	21.1	93	33.8
200	28.9	12.9	772	20.6	71	31.5
250	28.6	13.2	781	20.8	91	42.0
300	28.8	13.4	779	12.4	276	53.0

Tabla 9. 2%PPgMAH/88%PP/10%PET. 30 kHz.

Durante la aplicación del esfuerzo, las muestras tienen un comportamiento deformable de 13 % en promedio y llega hasta 276 % en el punto de fractura para la muestra procesada a 300 V, esta relación se manifiesta en la tenacidad de 53 MPa como la cantidad de energía que absorbe dicho material.

Se puede observar también el buen desempeño de la muestra procesada a la amplitud de 100 V. El incremento de 779 a 1144 MPa en el módulo de Young con respecto a la muestra procesada a 300 V significa que el material es más rígido y resistente a la deformación. Se puede observar que a partir de este valor de amplitud la mezcla mejora sus propiedades, y dado que se trata del mismo sistema (2%PPgMAH/88%PP/10%PET) esto podría estar relacionado con la ruptura y la recombinación de las cadenas durante el proceso de extrusión.

Amplitud (V)	Resistencia a la tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo de Young MPa	Resistencia a la fractura MPa	Deformación a la fractura %	Tenacidad MPa
25	31.3	8.1	887	31.3	8	1.7
50	29.2	7.7	907	29.2	8	1.5
100	25.8	6.8	833	25.8	7	1.1
150	27.4	7.9	820	27.4	8	1.5
200	27.8	7.2	868	27.8	7	1.3
250	28	8.02	832	28	8	1.5
300	28.1	9.2	777	21.3	13	2.7

Tabla10. 2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET. 30 kHz.

Los resultados muestran que no existe una diferencia importante en cuanto a la deformación en el momento de la carga y el momento de la fractura, es decir el material se rompe en el momento de la carga en el caso de las muestras con variación de amplitud.

El valor del módulo de Young muestra una tendencia a disminuir con respecto al incremento de amplitud desde 907 hasta 777 MPa. Esto podría deberse a la influencia de la amplitud que provoca microfujos, varía la presión y podría estar modificando la interacción de las cadenas debilitándola. La sonoquímica se refiere al ultrasonido como un posible acelerador de reacciones químicas.

3.4.1 Prueba de impacto del sistema PPgMAH/PP/PET

Muestra	Resistencia al impacto J/m
2 %PPgMAH/88 %PP/10 %PET 25 V	275
2 %PPgMAH/88 %PP/10 %PET 50 V	353
2 %PPgMAH/88 %PP/10 %PET 100 V	421
2 %PPgMAH/88 %PP/10 %PET 150 V	394
2 %PPgMAH/88 %PP/10 %PET 200 V	341
2 %PPgMAH/88 %PP/10 %PET 250 V	380

Tabla 11. Prueba de impacto.

En la Tabla 11 que muestra los resultados de la mezcla 2%PPgMAH /88%PP /10%PET con distintos valores de amplitud (en volts en referencia al emisor de ultrasonido), se puede observar que la resistencia al impacto mejora en comparación con las muestras a 300V sin anhídrido maleico,

Se puede ver que el valor más alto corresponde a 421 J/m para el caso de la mezcla 2%PPgMAH/88%PP/10%PET. 30 kHz. Procesada a 100 V.

Muestra	Resistencia al impacto J/m
2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET 25 V	207
2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET 50 V	217
2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET 100 V	162
2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET 150 V	202
2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET 200 V	239
2 %PPgMAH/78 %PP/20 %PET 250 V	246

Tabla 12. Prueba de impacto.

En la Tabla 12 la disminución de la resistencia al impacto está relacionada con el incremento de PET que podría estar actuando como concentrador de esfuerzos volviendo frágil al material.

3.5 Microscopía electrónica de barrido.

Las muestras que a continuación se presentan fueron tomadas de las probetas después de haber sido sometidas a la prueba de impacto. La superficie que se analiza es la región donde ocurre el desprendimiento y es una muestra del comportamiento en la fractura de cada material.

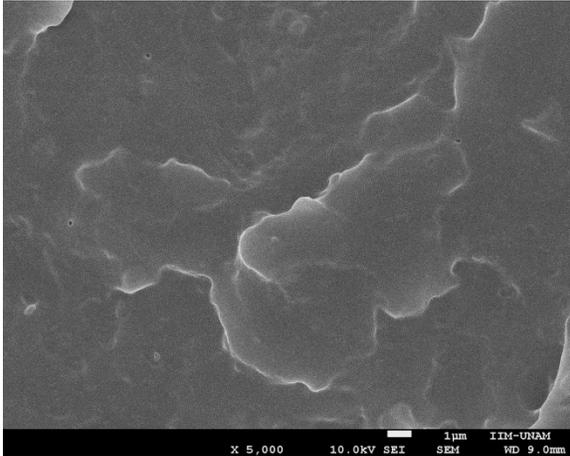


Figura 10. Micrografía SEM de PP sin ultrasonido.

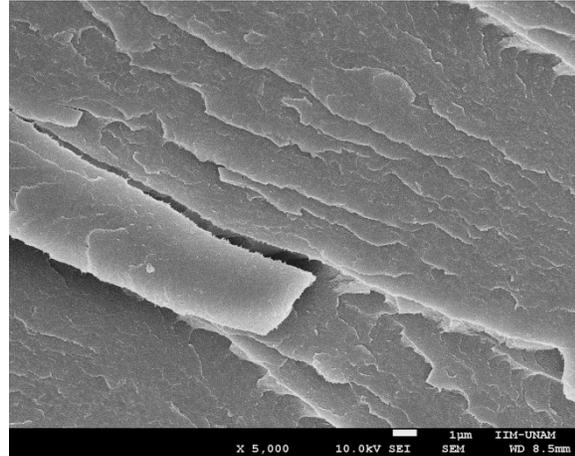


Figura 11. Micrografía SEM de PET con ultrasonido.

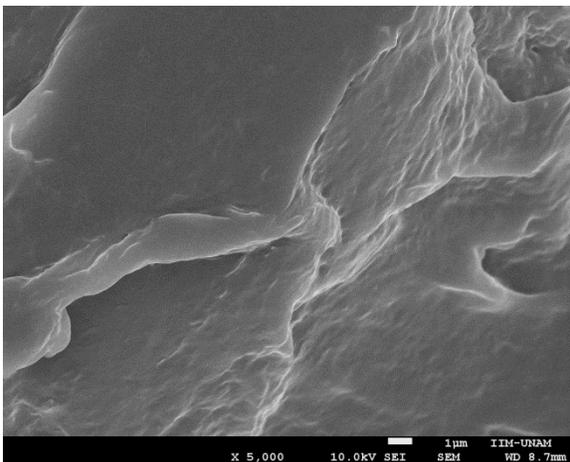


Figura 12 Micrografía SEM de PP 30kHz, 300V

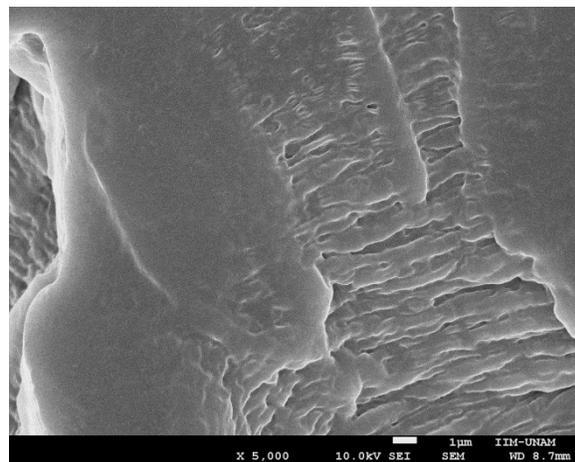


Figura 13 Micrografía SEM de PP 70kHz, 300V.

A diferencia del PP sin ultrasonido, el que ha sido tratado a 30 y 70 kHz muestra la formación de estrías y huecos en la superficie, cabe resaltar que los valores para la prueba de impacto indican que aunque a 30 y 70 kHz el polipropileno se rompió, el valor se conservó arriba de 1100 J/m (Figuras 12 y 13); lo que podría significar que existe cierta influencia del ultrasonido aunque el material conserva cierta resistencia a la fractura durante el impacto.

En el PET que se presenta en la Figura 11 no fue posible el procesamiento por inyección ya que el material se degradó desde el primer intento por aplicar ultrasonido (10 kHz, 300 V) probablemente debido al rompimiento de las cadenas. Aunque se conocían los parámetros de inyección esta no se logró llevar a cabo. La micrografía da una idea del deterioro del PET a través de la morfología lisa y en desniveles característica de las fracturas en materiales frágiles.

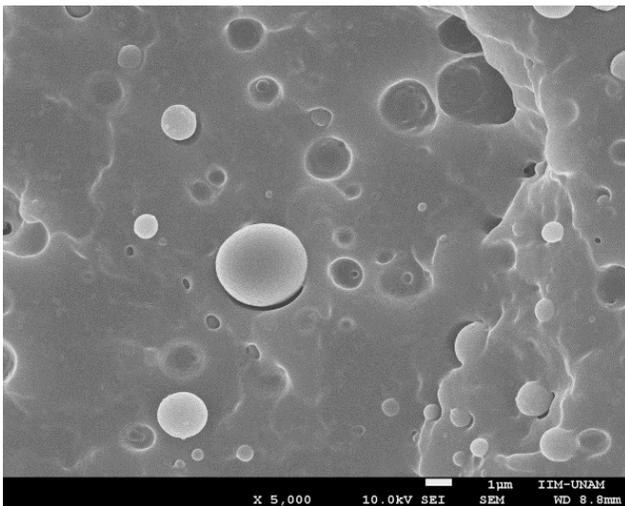


Figura 14. 90PP/10PET 30kHz 300V

En el caso de la muestra 90PP/10PET es clara la ubicación de una fase dispersa sobre la matriz de PP sin que exista ninguna clase de interacción entre ambas fases (Figura 14).

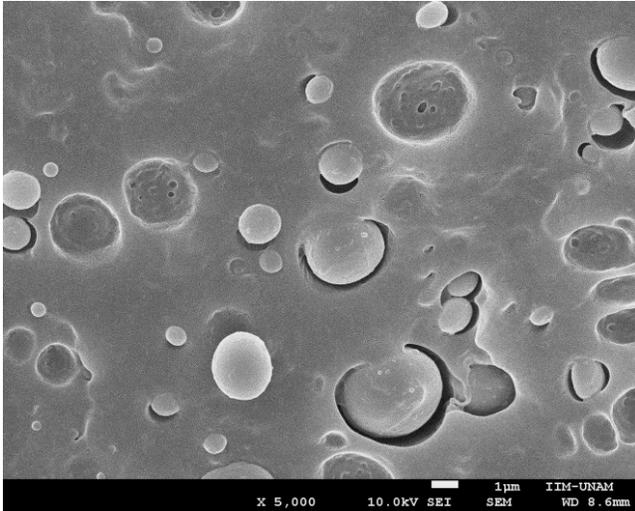


Figura 15. 2PPgMAH/88PP/10PET 30kHz 300V

La adición de un 2% de anhídrido maleico muestra una morfología similar a la del sistema 90PP/10PET en cuanto al tamaño del dominio de cada fase, con la diferencia de la existencia de poros en los huecos vacíos y la unión en algunas áreas de contacto PET-PP, esto es importante porque respalda la hipótesis de una compatibilización entre ambos materiales como consecuencia del proceso. (Figura 15).

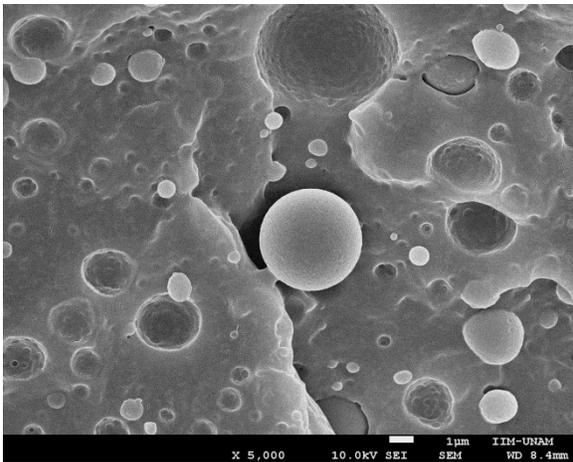


Figura 16A), 2PPgMAH/88PP/10PET
30kHz 100V. 5000X

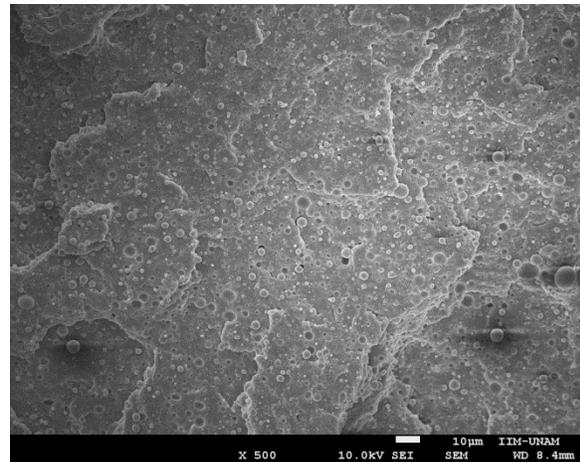


Figura16B), 2PPgMAH/88PP/10PET
30kHz 100V. 500X

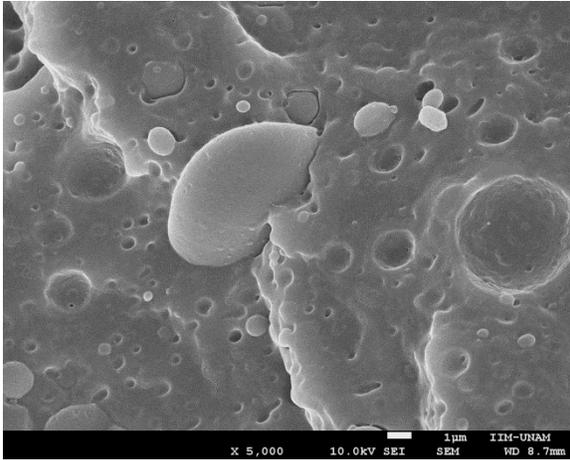


Figura 17A) 2PPgMAH/78PP/20PET
30kHz 100V. 5000X

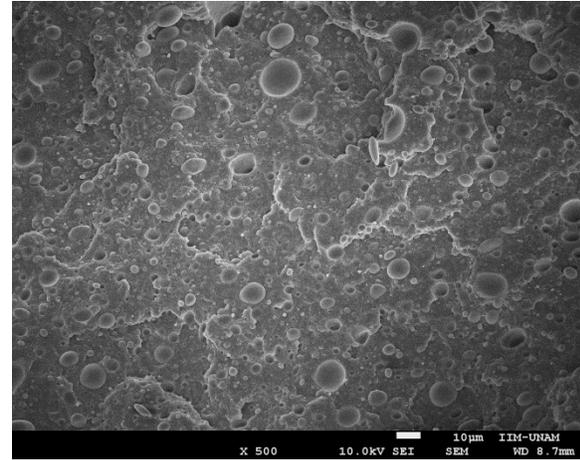


Figura 17B) 2PPgMAH/78PP/20PET
30kHz 100V. 500X

Se observa la presencia de poros y rugosidad en las superficies de contacto PET-PP (Figura 16A) esto podría significar la presencia de una interface que favorece las propiedades mecánicas debida a la adición del compatibilizante o la influencia de ultrasonido.

Aunque en las micrografías se puede observar anclaje mínimo y esferas de la fase dispersa con fractura a través de estas y no solo separación en los límites, la diferencia entre ellas apunta al tamaño del dominio de cada fase cuando se observan a 500X la Figura 16B muestra que el tamaño de la fase dispersa es notablemente más pequeño que en la Figura 17B, en el primer caso la dimensión y la dispersión de la fase embebida parece ser el factor que modifica las propiedades del material. La disminución del tamaño de partícula puede atribuirse a la cantidad de PET presente en la mezcla dado que es mayor cuando se agrega el 20%, se intuye que en este caso el compatibilizante no es suficiente y el polímero termina acumulado en grupos más grandes de la misma especie.

3.6 ANÁLISIS CON DSC.

De acuerdo a los análisis por DSC se pueden reconocer curvas de cristalización y fusión del PP aunque el cambio entre las muestras con distintos valores de frecuencia es mínimo, fue posible observar la diferencia en los valores de temperatura de fusión cuando las muestras estuvieron compuestas únicamente de PP o de PET-PP.

La cristalinidad en los polímeros es importante porque representa el ordenamiento, y disminuye en la medida que aumenta el entrecruzamiento dado que las cadenas pierden la capacidad de acomodo. La red tridimensional de polímeros entrecruzados aumenta la rigidez y la resistencia a los solventes, además aumenta el peso molecular.

El porcentaje de cristalinidad¹⁹ se obtiene a partir de la relación entre la entalpía teórica correspondiente al 100% de cristalinidad de cada uno de los materiales, y los valores obtenidos a partir del análisis DSC.

$$\% \text{ Cristalinidad} = \left[\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\text{teórico}}} \right] * 100$$

Para el PP isotáctico a una temperatura de fusión de 188°C se tiene una entalpía de $\Delta H_{f\text{teórico}} = 8200 \text{ J/mol}$. Considerando que cada mero equivale 42 g/mol; se tiene que el valor de la entalpía es 195.23 J/g.

Para el PET, a una temperatura de fusión de 262°C la entalpía es 26150 J/mol. En este caso, el mero equivale a 192 g/mol; por lo tanto el valor de la entalpía teórica es de 136.20 J/g.

Muestra	Temperatura de cristalización (°C)	Entalpía de cristalización (J/g)	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	% de cristalización
PP-g-MAH	-----	-----	155	38.76	20
PP	119	74	164	40.5	20
PET	-----	-----	244	34	25

Tabla 13 Resultados de % de cristalinidad de los materiales que conforman las mezclas.

Muestra	Temperatura de cristalización (°C)	Entalpía de cristalización (J/g)	Temperatura de fusión (°C)		Entalpía de fusión (J/g)		% de cristalización
			PET	PP	PET	PP	
			PET	PP	PET	PP	
PP 30kHz	118	73	-----	157	-----	38	19
PP 70 kHz	118	75	-----	157	-----	41	21
90PP/ 10PET 30kHz 300V	122	65	248	157	-----	36	18
2PPgMAH/88PP / 10PET 30kHz 300V	122	69	248	159	-----	41	21
2PPgMAH/78PP / 20PET 30kHz 100V	122	62	247	159	-----	34	17
2PPgMAH/88PP / 10PET 30kHz 100V	121	69	248	156	-----	43	22

Tabla 14 Resultados de porcentaje de cristalinidad de las mezclas.

Otra manera de reconocer la influencia del ultrasonido en el procesamiento es el cambio que existe entre el porcentaje de cristalización del PP a 30 y 70 kHz. Esta diferencia está relacionada con la interacción entre las cadenas durante el procesamiento, aparentemente la cristalinidad en el polipropileno aumenta en relación con la frecuencia del ultrasonido posiblemente debido a la ruptura de cadenas y reordenamiento.

La disminución de la entalpía de cristalización señala que se requiere menos energía para lograr el ordenamiento, se puede hablar entonces de un material que posee mayor

cristalinidad (previa al análisis) obtenida durante el proceso o por el compatibilizante, donde el PET podría estar actuando como agente nucleante. O que hay menos cristales.

La adición de anhídrido maleico es apreciable entre las muestras 90PP/10PET y 2PPgMAH/88PP/10PET considerando que ambas han sido procesadas bajo las mismas condiciones 30kHz 300V y que cuentan con un 10% de PET, el incremento del 18% al 21% de cristalinidad se atribuye al efecto de dicho compatibilizante como agente nucleante.

La muestra 2PPgMAH/88PP/10PET resulta ser más cristalina que la muestra 2PPgMAH/78PP/20PET (pasando de 17 a 22% de cristalinidad) aun siendo procesadas bajo las mismas condiciones (30kHz 100V) esto indica que el incremento de PET no favorece la cristalinidad si se considera un posible agente nucleante, y que además es muy importante la relación en proporción de polipropileno y polipropileno injertado.

En cuanto a la muestra 2PPgMAH/88PP/10PET procesada a 30kHz y 300V la diferencia de cristalinidad es mínima (solo un 1%) con respecto a la mezcla que fue procesada a 30kHz y 100V esta diferencia podría darnos una idea de que el papel del anhídrido maleico es más importante en la cristalinidad del PP que el ultrasonido.

3.7 Análisis Reológico.

Al tratar materiales fundidos, líquidos o dispersiones, se requiere una descripción de la resistencia al flujo bajo la acción de un esfuerzo aplicado. Si la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación cortante es lineal, al material se llama newtoniano. La pendiente del esfuerzo cortante en función de la deformación cortante en régimen estacionario se define como viscosidad (η) del material y sus unidades son [Pa•s].

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia a la deformación del fluido. Dicho concepto relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad)²⁰.

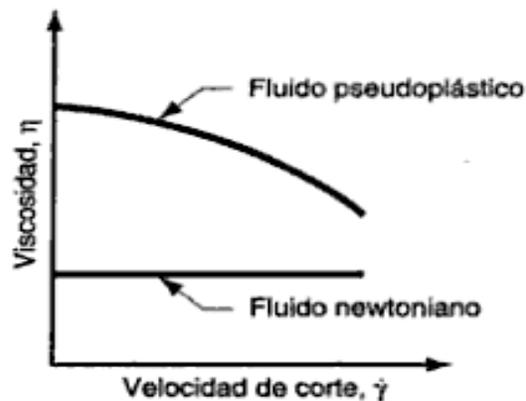


Figura 18 Viscosidad vs. Velocidad de corte.

Las pruebas realizadas fueron de rapidez de corte a una temperatura de 270°C en un intervalo de rapidez de corte de 0.001 a 100 (1/s).

El equipo mide el torque necesario para alcanzar cada velocidad angular, es decir las lecturas se realizan una vez que el torque es constante; la velocidad angular es proporcional a la rapidez de corte y el torque es proporcional al esfuerzo cortante, siendo la viscosidad el cociente entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte en cada punto.

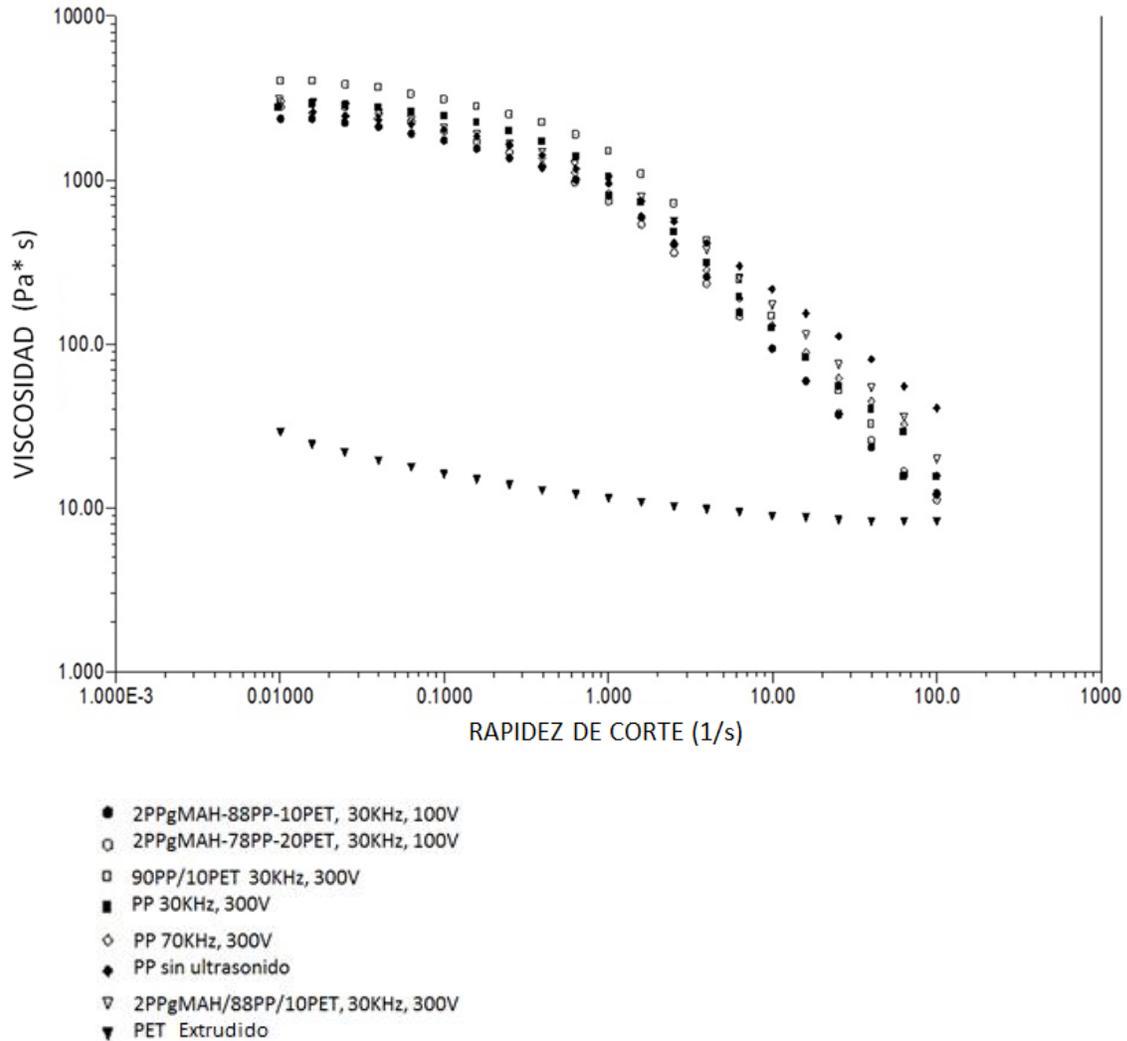


Figura 19 Viscosidad vs. Rapidez de corte.

Como se muestra en la Figura 19, la viscosidad de las mezclas disminuye con la rapidez de corte, este es un comportamiento característico de los materiales pseudoplásticos. Para el procesamiento de polímeros una baja viscosidad puede favorecer el llenado del molde en el proceso de inyección. Aunque en el caso del PET extrudido con el mínimo de ultrasonido, la baja viscosidad no permitió el proceso de inyección.

Las muestras 90PP/10PET, y 2PPgMAH/ 78PP/ 20PET 30 kHz 100 V tienen valores por encima del resto de las muestras, esto puede deberse a entrecruzamiento de cadenas que tienen como consecuencia el aumento en la viscosidad.

Las lecturas que se muestran del PET corresponden a la muestra que ha sido extrudida, como se puede apreciar su viscosidad también tiende a disminuir con la rapidez de corte aunque de una manera más estable.

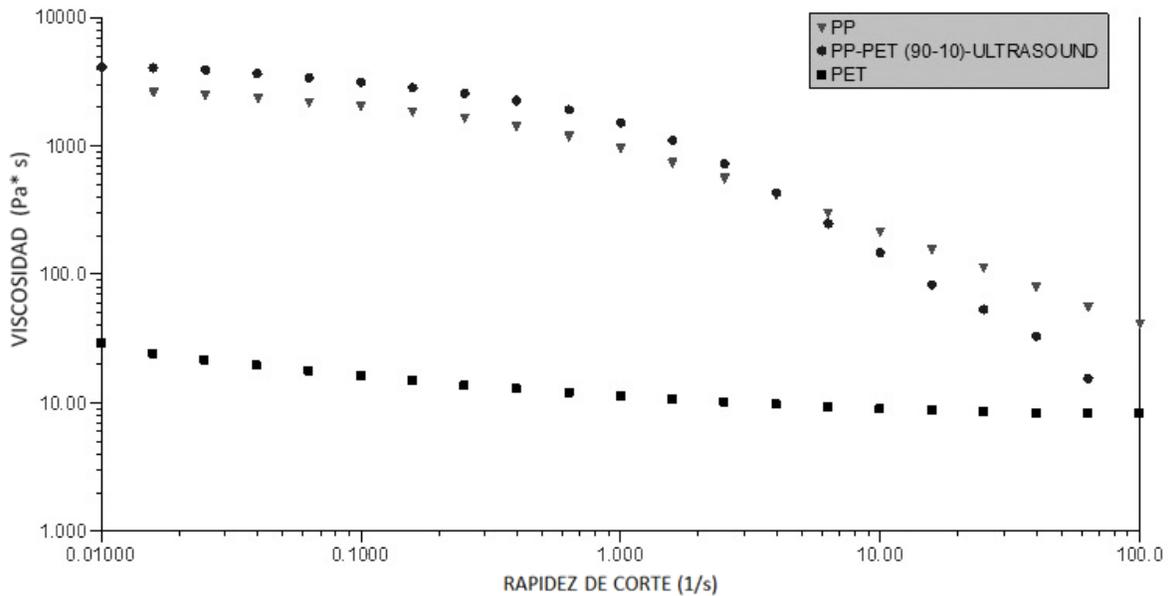


Figura 20 Viscosidad vs. Rapidez de corte.

Todas las muestras tienen una pendiente negativa que comienza alrededor de $1s^{-1}$ esto significa que en cierta forma, el ultrasonido aumenta el peso molecular probablemente debido a la ruptura de cadenas.

3.8 INDICE DE FLUIDEZ.

El análisis es realizado de acuerdo a la norma ASTM D1238 de acuerdo al método A donde básicamente se mide el flujo del material a través de un orificio después de un tiempo de precalentamiento a determinada temperatura y con una carga especificada. La masa de resina, en gramos, que es extruido en 10 minutos es igual a la MFR, expresada en unidades de g/10 min²¹.

Las cadenas poliméricas de corta longitud y geometría simple se deslizan una sobre otra con relativa facilidad y ofrecen poca resistencia al flujo. En contraste, las cadenas largas de alto peso molecular y estructuras más complejas producen una mayor resistencia al flujo o viscosidad.

El MFI, entonces, es un indicador de peso molecular y está inversamente relacionado con él. Por lo tanto considerando la lectura obtenida se puede inferir lo que ocurre con las cadenas de PET al tener un alto índice de fluidez, las cadenas podrían estar siendo separadas en partes tan pequeñas que no permiten su procesamiento tal y como se vio en la caída de viscosidad durante el análisis reológico. La Tabla 15 expone un índice de fluidez de 10 a 12 (g/10min) para las muestras con 2% de polipropileno injertado y 10% PET, y un índice de fluidez de 21(g/10min) para las muestras con 2% de polipropileno injertado y 20% PET, lo que indica que hubo degradación de los polímeros.

Muestra	MFI (g/10min) 285°C/2.16 Kg.
PP	2.2
PP 30 kHz	1.8
PP 70 kHz	2.1
90PP-10PET	7.2
2PPgMAH-88PP-10PET	10.9
2PPgMAH-88PP-10PET 100V	12
2PPgMAH-78PP-20PET 100V	21
PET VIRGEN	84.6
PET EXTRUDIDO	350

Tabla 15. Índice de fluidez.

De acuerdo a la bibliografía¹⁴, el análisis de las estructuras moleculares muestra que a medida que la intensidad de ultrasonido se incrementa, el peso molecular del PP se reduce. En este caso, para una diferencia de frecuencia en el PP de 30 a 70 kHz con los valores de índice de fluidez de 1.8 y 2.1 respectivamente se puede intuir la disminución de peso molecular, dado que por definición esta característica del material esta inversamente relacionada con los valores del índice de fluidez.

La actividad y la libertad de movimiento de las cadenas moleculares cortas aumenta, y la cavitación reduce el peso molecular, esto se manifiesta como la caída de la viscosidad del polímero fundido en la extrusión.

La pérdida de viscosidad del PET mostrada durante el análisis reológico (Figura 19) se manifiesta también como el aumento en el índice de fluidez de 84.6 g/10 min para el PET virgen hasta 350 g/10 min para el PET extrudido con la aplicación mínima de ultrasonido (Tabla 15).

4.1 CONCLUSIONES.

- El objetivo general del estudio se cumplió. Se obtuvo un material compuesto de PET y PP asistido con ultrasonido.
- La hipótesis fue corroborada, es decir mejoró la compatibilidad.
- La adición del 2-4 % de polipropileno injertado resulta favorable para las propiedades mecánicas de las mezclas (10% de PET).
- Durante la variación del voltaje (como referencia de amplitud) se logró observar que la muestra que manifiesta mejor desempeño es la 2%PPgMAH/88%PP/10%PET procesada a 30kHz y 100 V, con un incremento del 47% en el módulo de Young con respecto a la muestra procesada a 300 V.
- La resistencia al impacto de la mezcla 2%PPgMAH/88%PP/10%PET procesada a 100V tiene un valor de 421 J/m, superior en 29% que la procesada a 300 V, confirmando la influencia de la amplitud de onda en el proceso.
- Las micrografías muestran que las partículas de la fase dispersa son más pequeñas cuanto más baja es su concentración.
- La muestra 2PPgMAH/88PP/10PET presenta 21% de cristalización, mientras que la muestra 2PPgMAH/78PP/20PET tiene 17%, siendo procesadas ambas bajo las mismas condiciones (30kHz 100V), esto representa que el incremento de PET afecta la cristalización.
- En general, la viscosidad de las mezclas disminuye con la rapidez de corte cuando este llega a 1 s^{-1} . Este comportamiento de adelgazamiento al corte es característico de los materiales pseudoplásticos. En el caso del PET la pérdida de viscosidad se atribuye a la influencia del ultrasonido.

- La fractura de moléculas que se consigue por medio del ultrasonido suele ser descrita como una rotura mecánica de las cadenas inducida por ondas de choque o por cavitación. La pérdida de viscosidad del PET mostrada durante el análisis reológico confirma el aumento en el índice de fluidez de 84.6 g/10 min. para el PET virgen hasta 350 para el PET extrudido (Figura. 19).
- Basados en las muestras que manifestaron mejores propiedades mecánicas, se obtuvieron índices de fluidez de 10 a 12 (g/10min) para las muestras con 2% de polipropileno injertado y 10% PET, y 21(g/10min) para las muestras con 2% de polipropileno injertado y 20% PET.
- Se determinaron los parámetros de procesamiento para extrusión-ultrasonido, siendo para la mezcla 2%PPgMAH/88%PP/10%PET una frecuencia 30 kHz y amplitud de 100V.

Copolímeros: es una macromolécula compuesta por dos o más unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos. Los monómeros pueden distribuirse de forma aleatoria o periódica.

Copolímero en bloque: todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.

Entalpía: es la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno.

Funcionalización: Es la introducción de un grupo funcional en un polímero con el fin de modificar sus propiedades físicas y químicas.

Homopolímeros: En el caso de que el polímero provenga de un único tipo de monómero se denomina homopolímero.

Interfase: Punto o superficie de unión entre dos medios diferentes.

Parámetro de solubilidad de Hansen: El parámetro de solubilidad de Hansen se fundamenta en el hecho que al evaporarse una sustancia todos los enlaces intermoleculares de una sustancia se rompen. Estos incluyen los enlaces no polares o de dispersión, los enlaces polares o dipolo-dipolo los enlaces y de puentes de hidrógeno.

Radicales libres: Grupos de átomos que tienen un electrón desapareado en capacidad de aparearse, por lo que son muy reactivos.

Resistencia a la tensión: Capacidad que presenta un material de oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área.

Resistencia al impacto: Energía necesaria para romper una probeta sometida a una carga de choque, como el realizado en un ensayo de impacto.

Temperatura de transición vítrea (T_g): Temperatura a la cual un polímero deja de ser rígido y comienza a ablandarse, volviéndose maleable.

Tenacidad: Es la habilidad de un material para absorber esfuerzos durante todo el proceso de tensión hasta el punto de fractura.

Tensión interfacial: Es la fuerza atractiva molecular entre moléculas diferentes en la interfase. La tensión interfacial entre dos líquidos debe estar ó está en un valor entre los valores de tensión superficial de ambos.

Viscoelasticidad: Propiedad de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos.

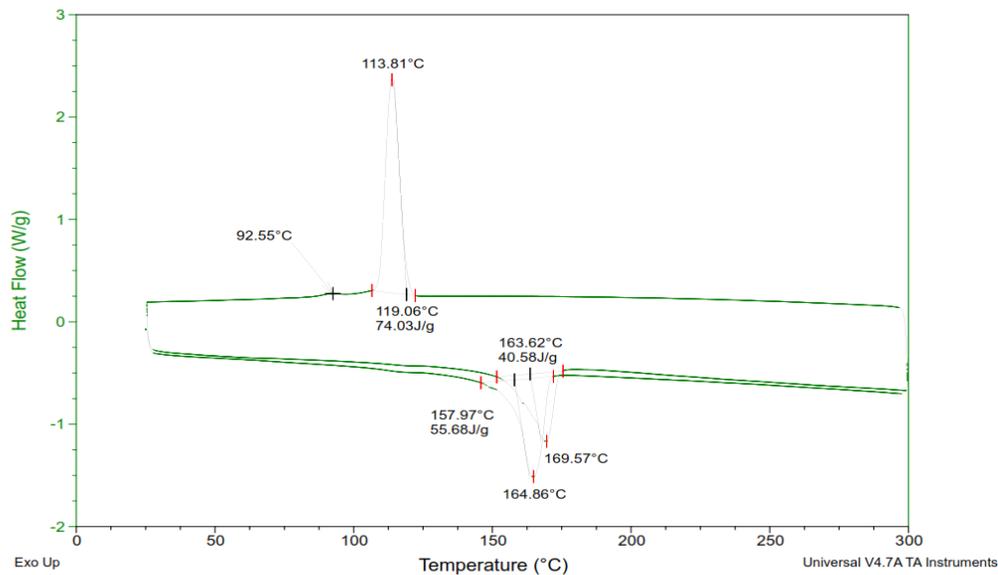
Viscosidad: Es la resistencia al flujo que presentan los fluidos cuando se les aplica una fuerza.

Anexo.

Sample: ASDI MUESTRA 1 N2 DSC
Size: 2.2500 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 1_N2_DSC(27-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 27-Mar-2012 17:09
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

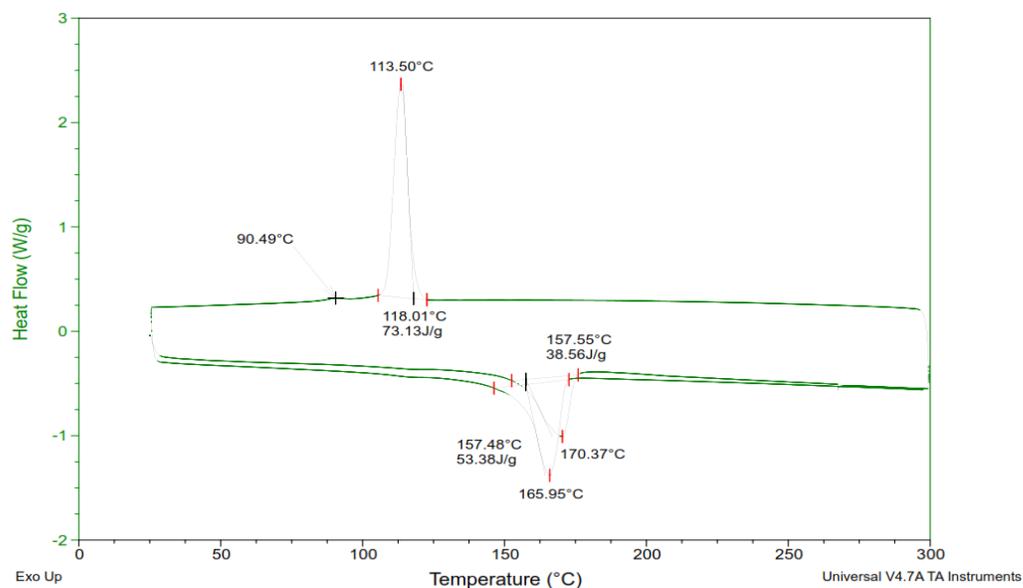


Muestra 1 PP.

Sample: ASDI MUESTRA 2 N2 DSC
Size: 4.0400 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 2_N2_DSC(28-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 28-Mar-2012 12:12
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

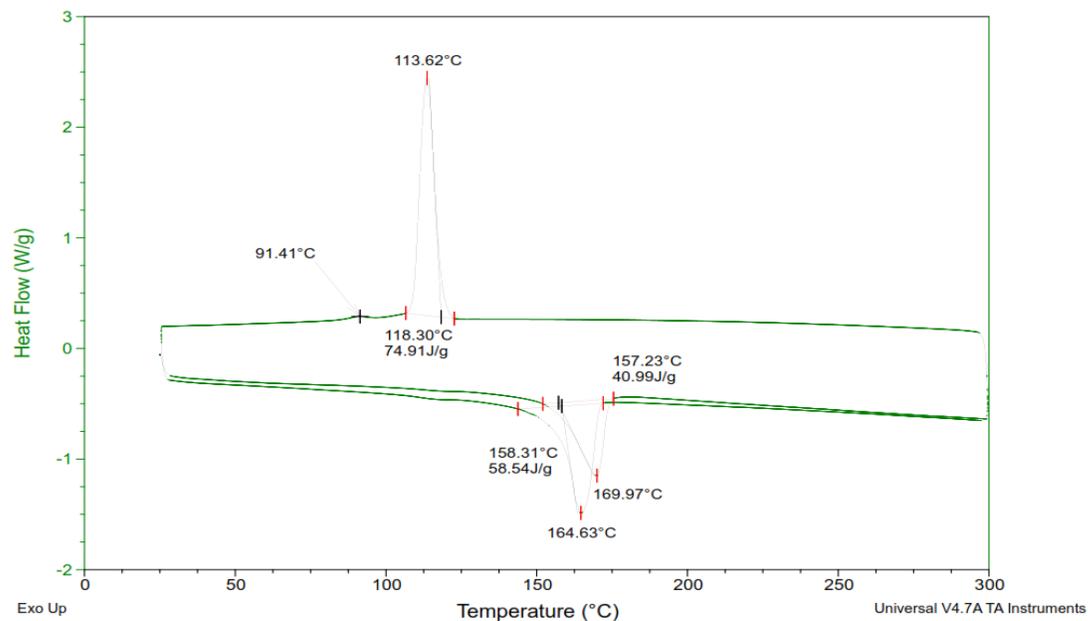


Muestra 2. PP 30kHz.

Sample: ASDI MUESTRA 3 N2 DSC
Size: 2.7900 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 3_N2_DSC(28-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 28-Mar-2012 14:20
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

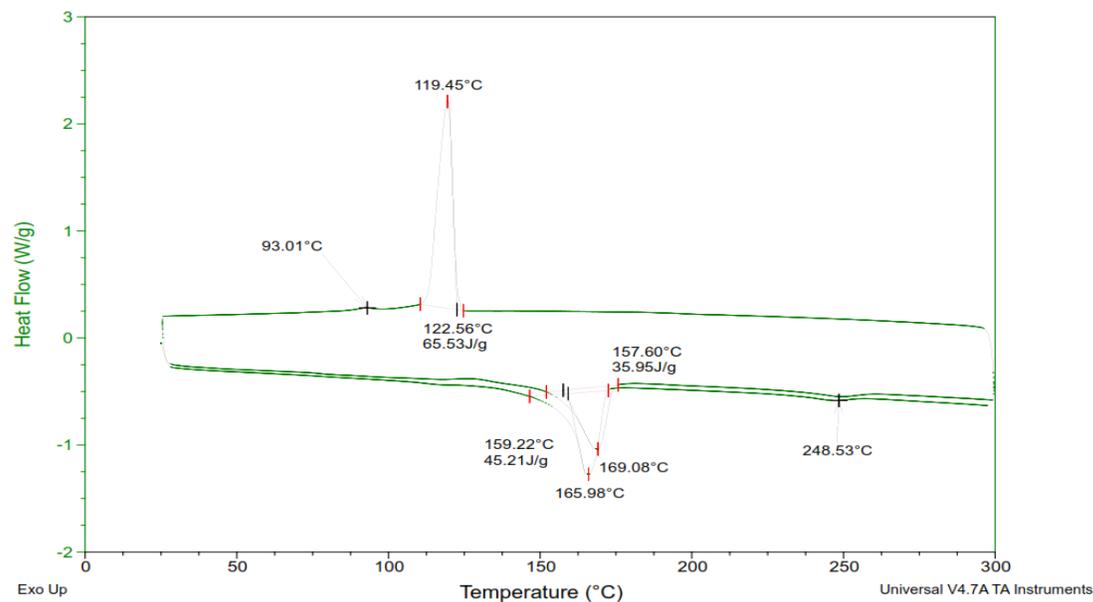


Muestra 3. PP 70kHz.

Sample: ASDI MUESTRA 4 N2 DSC
Size: 3.2600 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 4_N2_DSC(29-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 29-Mar-2012 11:06
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

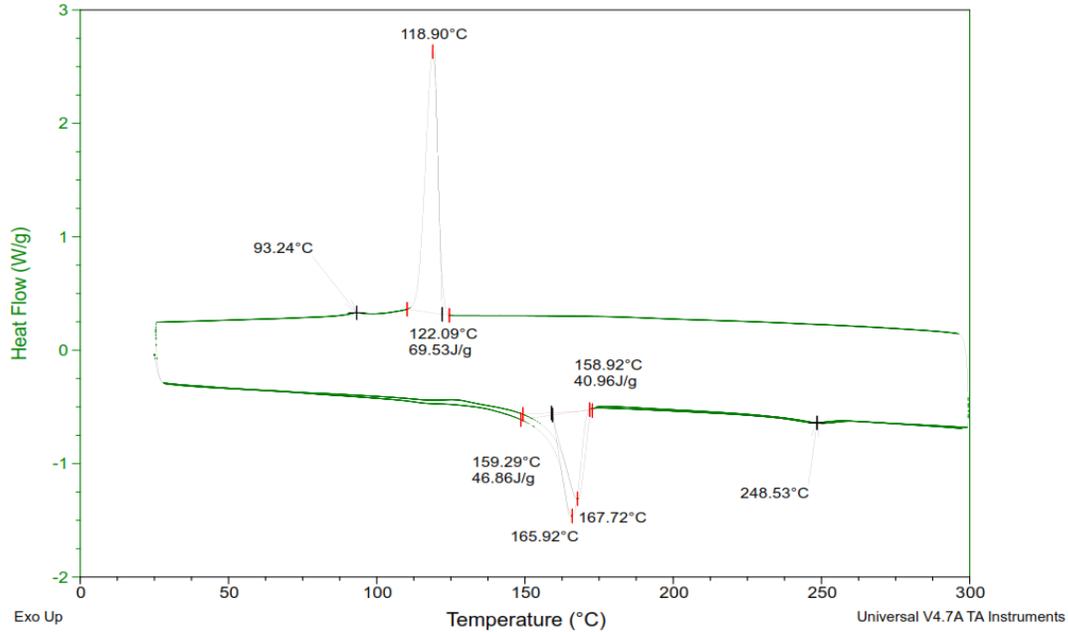


Muestra 4. 90PP/10PET, 30kHz 300V.

Sample: ASDI MUESTRA 5 N2 DSC
Size: 4.0400 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 5_N2_DSC(29-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 29-Mar-2012 14:50
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

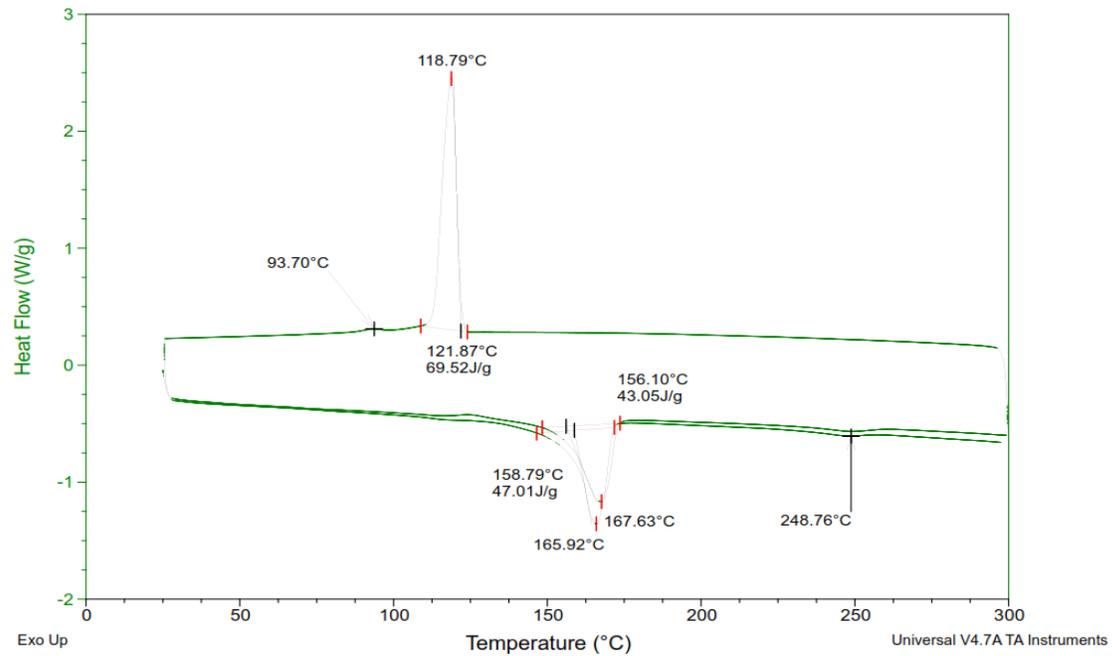


Muestra 5. 2PPGMAH/88PP/10PET, 30kHz 300V.

Sample: ASDI MUESTRA 6 N2 DSC
Size: 3.1000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 6_N2_DSC(29-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 29-Mar-2012 17:20
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

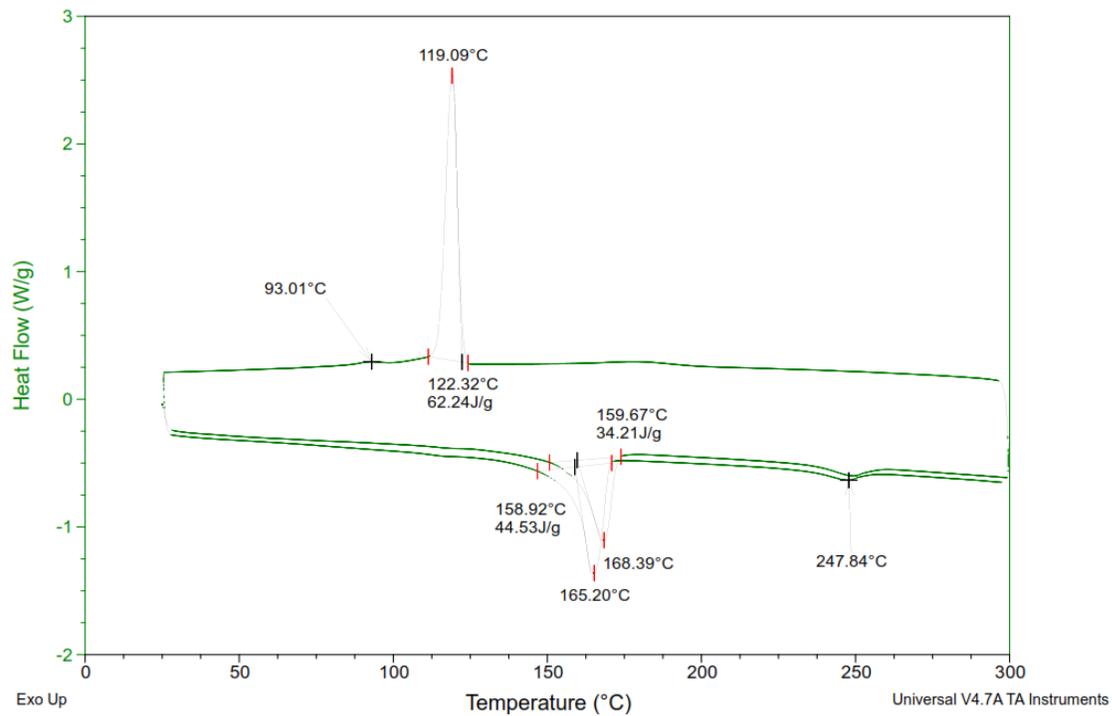


Muestra 6. 2PPGMAH/88PP/10PET, 30kHz 100V.

Sample: ASDI MUESTRA 7 N2 DSC
Size: 3.3700 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...ASDI_MUESTRA 7_N2_DSC(29-03-12).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 29-Mar-2012 18:55
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303



Muestra 7. 2PPGMAH/78PP/20PET, 30kHz 100V.

REFERENCIAS.

1. Patel V. K., Sen D. J., Patel H. U. Sonochemistry: The effect of sonic waves on chemical systems. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2010, 2(2); 573-580.
2. Bunget C., Ngaile G. Influence of ultrasonic vibration on micro-extrusion. *Ultrasonics* 51 (2011) 606–616.
3. Rodriguez M. J. *Fisicoquímica de aguas Ediciones Díaz de Santos, España 1999.* 50-76.
4. Castells X., Jurado L. *Los plásticos residuales y sus posibilidades de valoración..* 2012. Madrid. Paginas 1006-1008.
5. Chanda, M. *Introduction to polymer science and chemistry.* Taylor & Francis. 2006.
6. Cevada E. *Estudio del efecto de nanopartículas de arcilla en compuestos a base de polipropileno.* Tesis de Maestría. IIM. UNAM. México 2010.
7. Shi D., Yang J., Yao Z., Wang Y. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer* 42, (2001). 5549-5557.
8. Luengo G. *Mezclas de polímeros. Estudio de su compatibilidad.* Tesis doctoral Facultad de ciencias químicas. Universidad de Madrid. 1993.
9. Billmeyer F. *Textbook of polymer science.* Wiley interscience. Chapter 2, 5. U.S.A., 2004.
10. Pang Y. X., Hourston D. J., Song M. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer* 41 (2000). 357–365.

11. Sánchez A. Estudio de las mezclas del sistema poli (tereftalato de etileno)-hule estireno butadieno injertado con anhídrido maleico. Tesis de doctorado. Facultad de Química, UNAM. México, 2000.
12. Zhao L., Li J., Guo S. Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* 47 (2006) 2460–2469.
13. Qiu W, Endo T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. *European Polymer Journal*, 41, (2005). 1979–1984.
14. Chen J., Chen Y., Li H., Jou J. Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt in extrusion. *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 66 -71.
15. Mousavi A., Feizi H., Madoliat R. Investigations on the effects of ultrasonic vibrations in the extrusion process *Journal of Materials Processing Technology* 187-188 (2007) 657-661.
16. Gunes K., Isayev A. I., Li X., Wesdemiotis C. Fast in situ copolymerization of PET/PEN blends by ultrasonically-aided extrusion. *Polymer* 51 (2010) 1071-1081.
17. Utracki L.A. *Polymer Blends handbook*. Volume 1, Kluwer Academic Publishers. Netherlands. 2002. 160-170.
18. Zarco E. *Nanocompuestos de Polipropileno y Arcillas*, Tesis de Maestría UNAM, México, 2008.
19. Gnanou Y. *Organic and physicalchemistry of polymers*. A John Wiley & Sons, Inc., publication. 2001. 122-135, 201-211.
20. Ramirez Navas S. *Introduccion a la de Reología*. Anexo 1 Colombia 2005. 303-315.
21. Goff J. Whelan T. *The Dynisco Extrusion Processors Handbook* 2nd edition. 2012
22. Atkins, P. *Atkin´s physical chemistry* 8th edition. Oxford University Press, USA. 2006.
23. Busico V., Cipullo R. Microstructure of Polypropylene. *Polymer*, 26, 2001. 443-533.

24. Ramos de Valle L. Extrusión de plásticos. Principios básicos. Editorial Limusa. México, 1993. 11-18, 69-83.
25. Morton D. Procesamiento de Plásticos. Limusa, Capítulos I y III. México, 2007.