



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LA MEZCLA DE POLITEREFTALATO DE
ETILENO Y POLIPROPILENO INJERTADO CON
ANHÍDRIDO MALEICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A :

DAVID ARTURO IBARRA MACÍAS

DIRECTOR:

Dr. Antonio Sánchez Solís



México D.F. 2010

Agradecimientos.

Agradezco a mis padres por el apoyo imprescindible que me han dado durante todo este tiempo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por proveerme de los medios para la superación profesional.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por los conocimientos transmitidos, y al Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo en la realización del presente trabajo.

Dra. Guadalupe Sánchez Olivares y al Dr. Fausto Calderas García por apoyarme en las pruebas reológicas.

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

M.C. Esteban Fregoso Israel por su colaboración en las pruebas de análisis térmico.

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

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.

Índice.

Abreviaturas. 1

Resumen. 2

Objetivos. 3

Hipótesis. 4

Capítulo 1.

1.1 Generalidades. 5

1.2 Propiedades de los polímeros empleados. 6

1.2.1 Politereftalato de etileno (PET). 6

1.2.2 Polipropileno (PP). 8

1.2.3 Anhídrido Maleico. 13

1.3 Mezclas poliméricas. 13

1.4 Compatibilización. 15

1.5 Procesamiento de polímeros. 16

1.5.1 Extrusión. 16

1.5.2 Moldeo por Inyección. 18

1.6 Caracterización de polímeros. 21

1.7 Ensayo de tensión. 21

1.8 Resistencia al impacto 24

1.9 Análisis térmico. 24

1.9.1 Cristalización y deformación. 26

1.9.2 Fusión. 27

1.9.3 Degradación. 28

1.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM). 28

1.11 Reología. 29

Capítulo 2.

2.1 Materiales. 33

2.2 Equipo. 33

2.3 Diseño experimental. 34

2.4 Procedimiento. 35

2.4 Preparación de las muestras. 38

Capítulo 3.

3.1 Resultados y discusión. 41

3.2 Análisis mecánico de las muestras. 41

3.3 Microscopía electrónica de barrido. 50

3.3 Propiedades térmicas. 53

3.5 Pruebas reológicas. 55

Capítulo 4.

4.1 Conclusiones. 57

Glosario. 59

Anexo. 61

Referencias bibliográficas. 66

Resumen.

En el presente trabajo se estudió la mezcla de Politereftalato de etileno (PET) y Polipropileno (PP). Las mezclas de polímeros son importantes porque representan una ampliación para las aplicaciones de materiales ya conocidos mediante el mejoramiento de sus propiedades. La selección de un compatibilizante para mezclas de polímeros es necesaria debido a que éste puede ayudar a reducir la tensión interfacial entre los componentes y así mejorar sus propiedades mecánicas.

El primer punto fue la caracterización de los materiales vírgenes, considerando además el procesamiento del polipropileno a la temperatura de PET. Posteriormente se estudiaron las distintas mezclas con el fin de conocer los beneficios de la compatibilización, para lo cual se funcionalizó el PP por medio de un injerto de anhídrido maleico (AM) y como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo (BPO).

El procesamiento se llevó a cabo en un extrusor de doble husillo y la manufactura de las probetas se realizó en una inyectora Mannesman DEMAG Ergotech 50. Las muestras fueron caracterizadas mediante pruebas mecánicas de tensión e impacto según la norma ASTM D638-99 y ASTM D256-97, respectivamente, además de pruebas reológicas, térmicas y de microscopía electrónica.

Se logró observar, con base en los resultados, que la adición del compatibilizante favorece la interacción entre las fases, es decir, el reforzamiento parece más efectivo en presencia del polipropileno injertado.

Objetivos.

General:

- Producir una mezcla de politereftalato de etileno y polipropileno que presente propiedades eficientes para ser procesada por extrusión e inyección.

Particulares:

- Evaluar el efecto del injerto de anhídrido maleico en las propiedades del polipropileno y de las mezclas con PET.
- Determinar la mejor relación de PET-PP en base a propiedades mecánicas.
- Determinar los parámetros óptimos de procesamiento por extrusión y moldeo por inyección.

Hipótesis.

Entre los factores que influyen en la compatibilidad de los polímeros se puede mencionar la polaridad. Los polímeros que son similares en polaridad pueden formar mezclas.

El Politereftalato de etileno (PET) y Polipropileno (PP) constituyen una mezcla no miscible, esto se debe a la baja polaridad que posee el PP en contraste con el PET, donde el oxígeno presente, en los grupos carbonilo de la molécula del monómero del PET, proporciona cierta polaridad a la molécula.

Para lograr la compatibilidad de estos dos componentes se injerta anhídrido maleico, en PP, con el fin de obtener polaridad en el polímero y hacerlo compatible con PET. Se espera que las propiedades mejoren en función de las proporciones y la metodología de procesamiento de los distintos componentes.

Capítulo 1.

Generalidades.

La palabra polímero se deriva del griego *poli* y *meros*, que significa mucho y partes respectivamente. Algunos científicos prefieren usar el término macromolécula. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Las propiedades de estos materiales no solo están relacionadas con su naturaleza química, sino también con la cristalinidad, la distribución y longitudes de la cadena, la naturaleza y cantidad de aditivos, etc¹.

Los polímeros se clasifican según la síntesis de sus moléculas, estructura molecular, o la familia química a la que pertenecen².

- Polímero lineal o ramificado, dependiendo de la forma de las cadenas moleculares.
- Termoplásticos, se comportan de manera plástica y dúctil, tienen enlaces van der Waals relativamente débiles. Se vuelven más sencillos de manejar y moldear cuando se calientan y funden cuando se calientan lo suficiente.
- Termoestables. Largas cadenas moleculares unidas por enlaces cruzados. Difíciles de procesar.
- Elastómeros. Tienen cadenas poliméricas en forma de espiral. Deformación elástica mayor de 200%, pueden ser elongados varias veces su propia longitud para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente. Entre los polímeros que son elastómeros se encuentran el poliisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el poliisobutileno, y los poliuretanos
- Elastómeros termoplásticos. Tiene la facilidad de procesamiento de los termoplásticos y comportamiento elástico de los elastómeros.
- Según la estructura en la que están basados se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos.

Propiedades de los polímeros empleados. PET.

El PET (Politereftalato de etileno) perteneciente al grupo de los materiales sintéticos denominados poliésteres, fue descubierto por los científicos británicos Whinfield y Dickson, en el año 1941, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras.

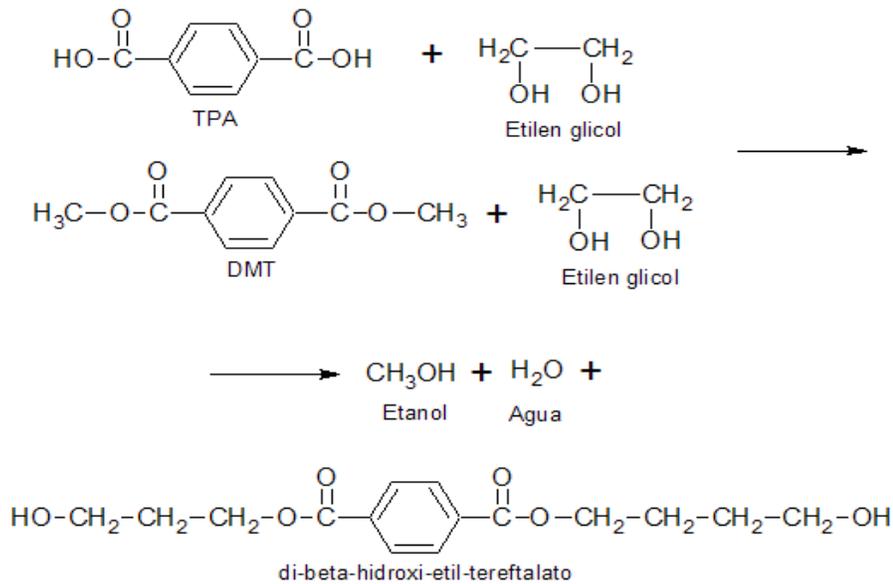
Proceso de producción del PET.

Polimerización: Industrialmente, se puede partir de dos productos intermedios distintos:

- TPA ácido tereftálico.
- DMT dimetiltereftalato.

Haciendo reaccionar por esterificación TPA o DMT con glicol etilénico se obtiene el monómero Bis-beta-hidroxi-etil-tereftalato, el cual en una fase sucesiva, mediante policondensación, se polimeriza en PET según el esquema³.

Esterificación



En la reacción de esterificación, se elimina agua en el proceso del TPA y metanol 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 despolvados 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. Con la cristalización, la densidad del PET pasa de 1.33 g/cm³ de amorfo a 1.4 cristalino⁶. Ver Tabla 1.

Post polimerización.

El gránulo cristalizado se carga en un reactor cilíndrico en cuyo interior, es sometido a un flujo de gas inerte (nitrógeno) a temperatura elevada (sobre los 200°C), durante tiempos muy largos.

De estos reactores, se descarga PET de elevado porcentaje de cristalinidad (> 50) con viscosidad Grado Botella.

Propiedad	Valor
Punto de fusión aprox.	260°C
Densidad	1.4 g/cm ³
Resistencia a la tensión	81 N/mm ²
Elongación	70%

Tabla 1. Propiedades del PET cristalino.

Polipropileno.

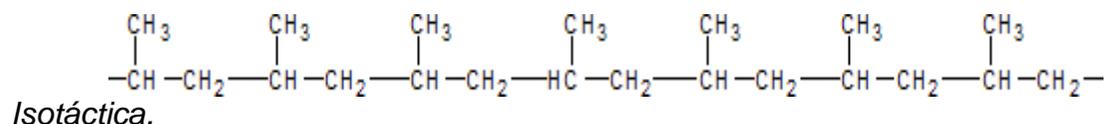
El polipropileno se puede hacer a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metallocenos.

La polimerización catalítica del propileno fue descubierta por el italiano Giulio Natta. Empleando catalizadores selectivos, se obtuvo un polímero cristalino formado por la alineación ordenada de moléculas de propileno monómero. Los altos rendimientos de reacción permitieron su rápida explotación comercial³.

La polimerización catalizada por metallocenos puede formar diversas tacticidades de polipropileno. El polipropileno que utilizamos, es en su mayor parte isotáctico. Pero a veces utilizamos el polipropileno *atáctico*, es decir, con los grupos metilos distribuidos al azar a ambos lados de la cadena. Ver Fig. 1. Sin embargo, usando catalizadores especiales tipo metalloceno, podemos hacer copolímeros en bloque, que contengan bloques de polipropileno isotáctico y bloques de polipropileno atáctico en la misma cadena polimérica.

Estructura del polipropileno.

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, (Fig.. 1) éstas se diferencian por la posición de los grupos metilo -CH₃ con respecto a la estructura espacial de la cadena del polímero.



Obtención del Propileno.

El propileno, se obtiene como subproducto del craqueo de petróleo. Se diferencia del etileno porque en él existe un grupo metilo unido a uno de los átomos de carbono. Su estructura es la siguiente:

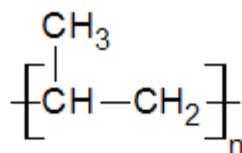


Fig.2 Estructura del propileno

Uno de los métodos más utilizados para obtener el Propileno es la destilación a partir de G.L.P. (Gas Licuado de Petróleo) con una proporción mayoritaria de componentes livianos (Propano, Propileno, etc).

El proceso de destilación se compone de una serie de pasos que van eliminando los diferentes componentes no deseados hasta obtener Propileno. Ver figura 3.

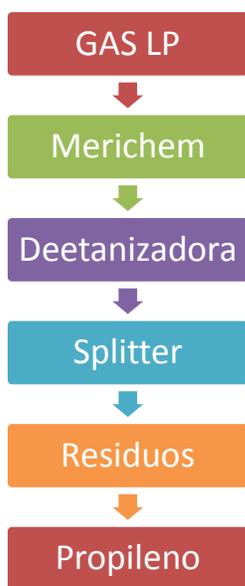


Fig.3 Obtención del propileno.

Primero, la mezcla pasa por la “Merichem”, que es un equipo de destilación donde se separan componentes tales como Anhídrido carbónico o Mercaptanos.

Luego, se separan los componentes livianos en una columna de destilación “Deetanizadora”, tales como Metano, Etano o Nitrógeno.

Después de esto llega el paso más complejo, que es el de separar el Propileno del Propano, los cuales poseen un peso específico muy similar, por lo tanto se necesita una columna de destilación denominada “Splitter” muy larga con gran cantidad de platos y con un sistema muy complejo de reflujo de condensado. Para finalizar, se eliminan los últimos componentes residuales, como Arsina, y se obtiene el Propileno listo para polimerizar⁴.

Grados de polipropileno.

Homopolímeros.

Se fabrican introduciendo propileno en un único reactor. Tienen en general una buena serie de propiedades mecánicas y por ello se les suele emplear para fabricar objetos con densidad baja, alta rigidez, alto punto de fusión y por ello, temperaturas de servicio altas.

Copolímeros al Azar.

Se fabrican introduciendo simultáneamente propileno y etileno en un mismo reactor (el contenido en etileno suele ser bajo). Este hecho hace que las cadenas de polímero estén formadas por mezclas al azar de unidades de etileno y de propileno. Tienen, como los homopolímeros, buenas propiedades en general, aunque destacan su mayor transparencia, su mejor resistencia al impacto y su menor punto de fusión. Estas propiedades condicionan las aplicaciones a las que están dirigidos, siendo una de las más conocidas los envases alimentarios.

Copolímeros en Bloque.

Se fabrican en dos etapas, produciendo inicialmente homopolímero en un primer reactor, y sobre éste un copolímero al azar en un segundo reactor. De esta manera se obtiene una mezcla, donde se encuentran dos fases diferenciadas pero estrechamente unidas. Por sus buenas propiedades de resistencia al impacto se les denomina también copolímeros de impacto. Tienen una rigidez inferior a la del homopolímero y se les destina a aplicaciones como parachoques, maletas o contenedores.

Copolímeros EPR.

Los denominados “hules” etileno propileno son copolímeros con un alto contenido en etileno, que se caracteriza por su baja cristalinidad y por sus propiedades elastoméricas. Suelen emplearse como mejoradores de impacto en mezclas con otros polímeros.

Copolímeros especiales.

Algunos procesos particulares permiten preparar copolímeros de propileno con monómeros diferentes, como buteno, hexeno, etc. Estos productos suelen ir dirigidos a mercados específicos, en donde se emplean como mejoradores de impacto o como compatibilizantes con otras resinas⁶.

Anhídrido maleico.

En su forma pura, el Anhídrido maleico es un sólido cristalino incoloro o blanco, irritante y muy corrosivo. En solución con agua es un ácido fuerte que reacciona de forma violenta con bases y oxidantes fuertes.

El Anhídrido maleico puede ser homopolimerizado por medio de radiaciones gama, iniciadores de radicales libres o radiaciones ultravioleta. La modificación de las poliolefinas es un importante método para ampliar o mejorar sus propiedades

mecánicas, térmicas y químicas. La modificación de las poliolefinas por medio de radicales libres injertando anhídrido maleico en presencia de un iniciador ha sido ampliamente usada para mejorar la interacción interfacial entre los componentes de mezclas de polímeros⁹.

El injerto se puede realizar mediante un proceso de solución donde la poliolefina es colocada en un disolvente adecuado a determinada temperatura y se agrega el AM junto con un iniciador. Este proceso es caro y relativamente complejo.

Otra forma de realizar el injerto es por el proceso de fundido en el extrusor, el producto que resulta es una mezcla que contiene también a los reactantes residuales Si el proceso se realiza por encima de los 200°C el PP sufre una severa degradación⁹.

Mezclas poliméricas.

Las mezclas de polímeros son importantes debido a la posibilidad de mejorar las propiedades funcionales de un material, además ofrecer una opción económica en función de los requerimientos para determinado proyecto. 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. El resultado es una mezcla de ambos polímeros miscibles. 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 obtiene una buena mezcla. Sólo unos pocos pares de

polímeros se mezclan. La mayoría no; las variables que uno puede controlar para hacer que se mezclen son generalmente la temperatura y la composición.

Los polímeros presentan en general inmiscibilidad, debido a su diferente polaridad y morfología cristalina, lo que genera mezclas con bajas propiedades mecánicas¹⁵. Debido a que estos polímeros son termodinámicamente incompatibles, 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 fase y la distancia entre éstas son factores críticos para obtener principalmente buenas propiedades mecánicas¹¹.

Existen maneras para hacer que las mezclas inmiscibles 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 fibras.

Otra forma de hacer que las mezclas inmiscibles sean resistentes, es utilizando un compatibilizante. Un compatibilizante es algo 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 positiva o negativa de la regla de la adición.

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 libres¹⁰.

Diversos artículos reportan la débil interacción en las mezclas de PP/PET sin compatibilizar. Las propiedades cambian con la adición de polipropileno con anhídrido maleico injertado (PP-g-AM) o ácido acrílico (AA) dando como resultado fases finamente dispersas¹².

PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS.

Extrusión.

La extrusión es el proceso mediante el cual el polímero sólido es fundido, homogeneizado y bombeado a través de un dado a presiones y temperaturas altas. Puede además ser mezclado con otros polímeros o aditivos que cambian sus características y propiedades. Fig.4.

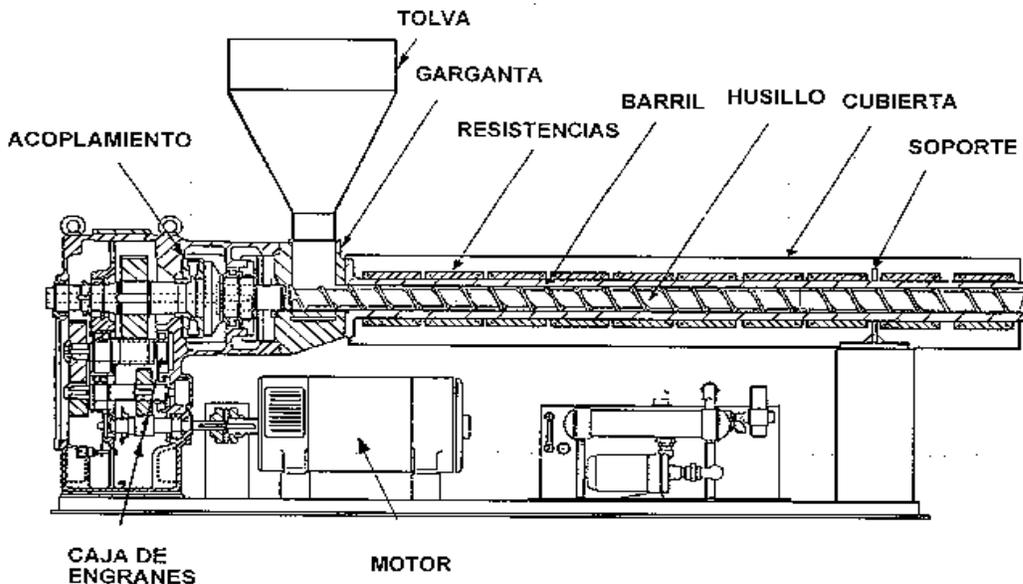


Fig.4 Diagrama de un extrusor.

Extrusor monohusillo.

En un extrusor monohusillo la rotación del husillo no es por sí sola capaz de transportar el material hacia adelante, para que esto ocurra el material no debe girar junto con el husillo, o al menos debe girar a una menor velocidad que el husillo.

La única fuerza que puede evitar que el material de vueltas junto con el husillo y, por tanto, hacer que el material avance a lo largo del barril es la fuerza de arrastre o fricción entre el material y la superficie interna del barril. A mayor fricción menor rotación del material junto con el husillo, y por tanto, más movimiento hacia adelante⁶. Fig.5.

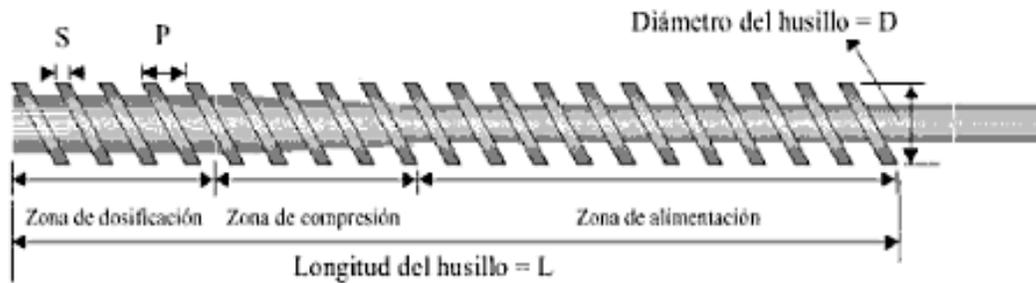


Fig.5 Husillo de extrusor.

Extrusores de doble husillo.

Estos extrusores tienen la capacidad de extrudir polímeros sensibles al calor, especialmente cuando las propiedades de fricción del polímero complican el problema. Los extrusores de doble husillo trabajan como bomba de desplazamiento positivo con una pequeña dependencia a la fricción. Podemos observar que la relación L/D no es importante para la propulsión. La longitud debe ser apropiada para lograr el derretido del polímero. Debido a la acción positiva de las bombas el flujo de alimentación no es crítico en la presión de salida. La transportación del flujo no es por fricción, esto permite un buen control de la viscosidad y por lo tanto de la temperatura.

Haciendo referencia a los extrusores que tienen dos husillos de igual longitud, ambos colocados en el interior del mismo barril, se pueden categorizar de acuerdo a la geometría de los husillos, de las hélices y de los canales. La primera subdivisión depende de la posición de los husillos en relación de uno con el otro^{5, 6}.

1. Husillos que no engranan, donde los husillos están colocados uno al lado de otro, pero como su nombre lo indica, las hélices de uno no penetran en los canales del otro.
2. Husillos que si engranan, donde los husillos están colocados uno al lado de otro, pero las hélices de uno sí penetran en los canales del otro.

Considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la segunda subdivisión depende de la forma y tamaño de las hélices y canales de los husillos:

1. Husillos no conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan flojamente en los canales de otro y dejan un amplio claro.
2. Husillos conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan perfectamente en los canales de otro y dejan un mínimo claro.

De nuevo, considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la siguiente subdivisión depende de la dirección de la rotación de los husillos.

1. Husillos corrotatorios, donde los husillos giran en la misma dirección.
2. Husillos contra rotatorios, donde los husillos giran en dirección opuesta, uno a favor y otro en contra de la dirección de las manecillas del reloj.

El dado del extrusor.

Es básicamente un bloque de acero con una abertura por la cual el plástico fluye tomando de esta manera la forma deseada. El flujo del polímero a través del dado debe ser tal que evite zonas de baja velocidad pues puede provocar degradación del material o corrosión en la superficie interna del dado.

Moldeo por inyección.

El fundamento del moldeo por inyección es inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío donde solidifica para crear el producto, tiene dos secciones principales, la unidad de inyección y la unidad de cierre.

En general, se puede decir que la unidad de inyección consta de un tornillo de Arquímedes que gira dentro de un barril o camisa con una distancia mínima entre la pared del barril y el hilo del tornillo. El barril tiene calentadores de cincho

que lo rodean. La profundidad del canal del tornillo disminuye desde el extremo de alimentación hacia el extremo de salida para favorecer la compresión del contenido. Los gránulos de polímero frío se cargan en el extremo de alimentación y el polímero fundido sale por el extremo de salida. El calentamiento se debe en parte a los calentadores del barril y en parte a la disipación viscosa que ocurre conforme el polímero fundido se bombea a lo largo del tornillo. El procedimiento es muy parecido al de extrusión, la única diferencia importante es que el tornillo tiene un movimiento de vaivén, como si fuera un pistón dentro del barril. El extremo de salida esta sellado por una válvula que evita el flujo de retroceso del material fundido después de pasar por el husillo que acumula una reserva de material frente a él, posteriormente la válvula se abre, el husillo detiene su giro y se le aplica presión que lo convierte en un pistón que impulsa el material fundido acumulado a través de la boquilla conectora hacia el molde.

La unidad de cierre es básicamente una prensa que cierra el molde con una fuerza lo bastante grande para contrarrestar la resistencia que genera el material fundido cuando se inyecta.

Las características fundamentales de un molde son (Ver Figura 6):

- La cavidad o impresión, en la cual se moldea el producto.
- Los canales, a lo largo de los cuales fluye el material fundido al inyectarse. Estos son el canal de alimentación y los bebederos que van del canal de alimentación a las cavidades individuales.
- Los canales de enfriamiento a través de los cuales se bombea el agua de enfriamiento para eliminar el calor del material fundido.
- Los pernos expulsores, los cuales sacan la pieza moldeada de la cavidad.

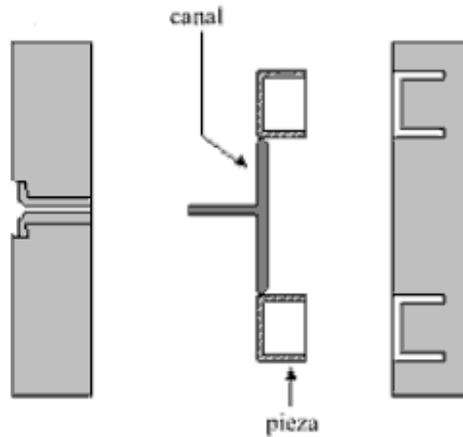


Fig.6 Molde para inyección.

El ciclo de moldeo.

La secuencia de operación para producir piezas moldeadas por inyección es como sigue:

1. El molde está cerrado y vacío. La unidad de inyección está llena de material fundido.
2. Se inyecta el material. La válvula abre y el tornillo, que actúa como un pistón, fuerza el paso del material fundido por la boquilla hacia el molde.
3. Etapa de "retención", donde se mantiene la presión mientras el material se enfría para evitar la contracción. Una vez que se inicia la solidificación, puede eliminarse la presión.
4. La válvula cierra y se inicia la rotación del tornillo. La presión se aplica a la boquilla cerrada y el tornillo se mueve hacia atrás para acumular una nueva carga de material fundido frente a él.
5. Mientras tanto, la pieza moldeada se enfría en el molde; cuando está lista, la prensa y el molde se abren y se expulsa la pieza moldeada.

6. El molde cierra de nuevo y se repite el ciclo.

Caracterización de los polímeros.

La aceptación de los polímeros por parte del público está asociada con la garantía de calidad basada en el conocimiento de resultados positivos de ensayos fiables y a largo plazo. Por otro lado el mal comportamiento en uso de algunos polímeros está relacionado con fracasos que probablemente podrían haberse evitado mediante ensayos, diseño y control de calidad apropiados. La American Society for Testing and Materials (ASTM), a través de sus comisiones de pintura D-1 y de plásticos D-20, ha desarrollado numerosos ensayos normalizados a los que deberán de referirse todos los fabricantes y usuarios de materiales poliméricos.

Ensayo de tensión.

Este ensayo mide la resistencia de un material a una deformación aplicada lentamente. La rapidez de deformación en un ensayo de tensión suele ser muy pequeña ($\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ a 10^{-2} 1/s).

La Figura 7, muestra un arreglo del ensayo; una probeta se coloca en la máquina de prueba y se aplica una fuerza F , llamada carga. En este ensayo se puede obtener información acerca de la resistencia, el módulo de Young y la ductilidad de un material.

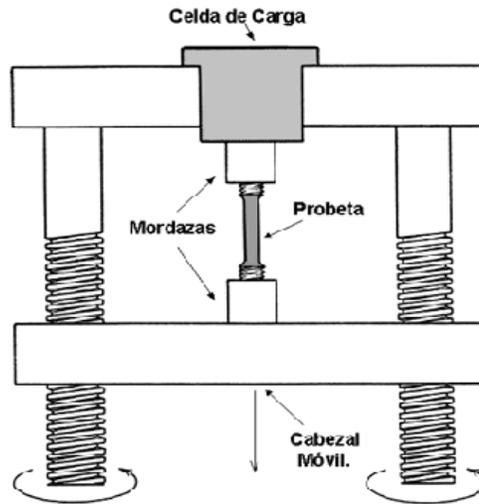


Fig.7 Esquema del ensayo de tensión.

Comportamiento Esfuerzo-deformación.

El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young. Esta relación también se llama módulo de elasticidad y módulo de tracción. Se calcula dividiendo el esfuerzo por la deformación como se muestra a continuación:

$$\text{Módulo de Young} = \frac{\text{esfuerzo}(Pa)}{\text{deformación}(mm/mm)}$$

Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado²⁰. Fig.8.

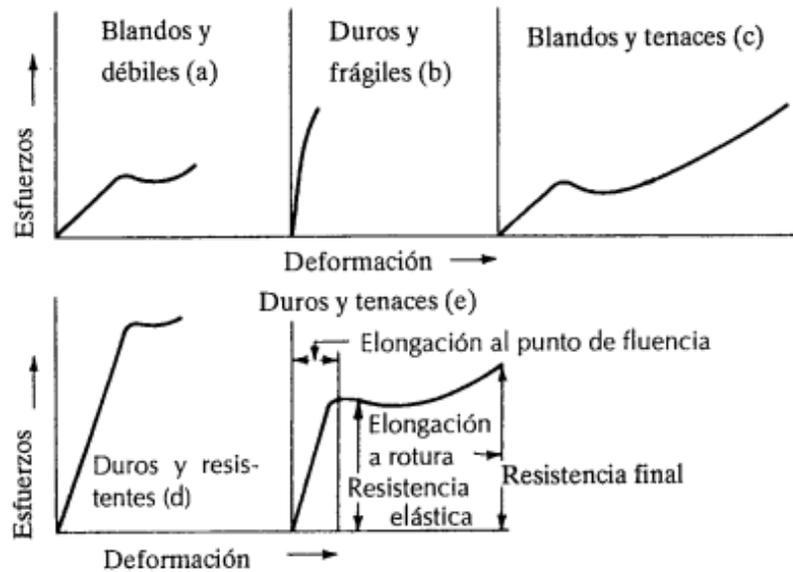


Fig.8 Comportamiento esfuerzo vs. Deformación.

Resistencia a la tracción.

La resistencia a la tracción es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento. Estas probetas de ensayo deben cumplir condiciones normalizadas. Para medidas típicas de la resistencia a la tracción los dos extremos de la probeta se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo. Una de las mordazas está fija, mientras la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento²⁰.

La resistencia a la tracción puede determinarse aplicando una fuerza al material de ensayo hasta que se rompa. Se define mediante la siguiente relación.

$$\text{Resistencia a la tracción}(Pa) = \frac{\text{fuerza necesaria para romper la muestra}(N)}{\text{área de la sección transversal}(m)^2}$$

Es conveniente que el material experimente un cierto alargamiento, puesto que esto permitirá la absorción de choques e impactos rápidos. El área total bajo la curva esfuerzo-deformación da una idea de la tenacidad total.

La deformación por estiramiento es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas. En concreto es la variación de la longitud de la muestra dividida por la longitud inicial.

$$\%Elongación = \frac{\Delta l}{l} (100)$$

Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica, en este caso las moléculas tensionadas vuelven a ocupar sus posiciones relativas originales después de la desaparición de la fuerza aplicada. El alargamiento también puede ser la consecuencia del movimiento global de unas cadenas respecto de otras. El movimiento global de las cadenas de polímero se denomina fluencia o deformación plástica. En este caso la deformación no es reversible, dando como resultado una deformación permanente de la muestra ensayada.

Resistencia al impacto.

La resistencia al impacto es una medida de la energía necesaria para romper una muestra; no es una medida del esfuerzo necesario para romper el material. El término tenacidad se emplea habitualmente para representar la resistencia al impacto de un material²⁴.

En la prueba Izod, la carga es aplicada por medio de un péndulo que se deja caer desde una posición fija preestablecida desde un ángulo α . La probeta se coloca en la base tal como se muestra en la Figura 9. Al dejar caer el péndulo, el borde golpea y fractura la probeta a lo largo de la entalla, la cual actúa como un

punto de concentración de tensiones. El péndulo continua su trayectoria, llegando hasta un ángulo α' . La pérdida de energía, calculada a partir de la diferencia entre α y α' , es una medida de la energía absorbida en el impacto.

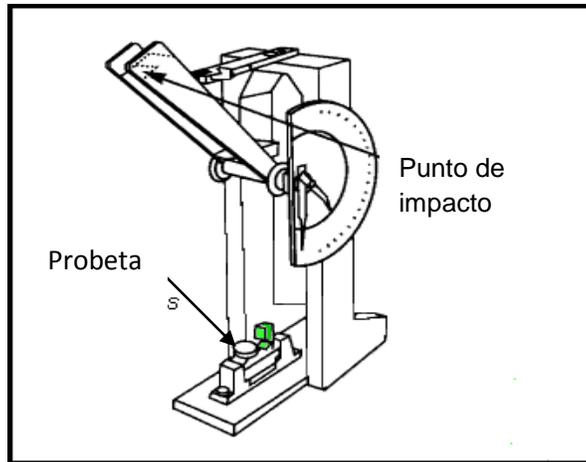


Fig.9 Diagrama de la prueba Izod ranurada.

Análisis térmico.

Existen varias modalidades de análisis térmico bajo el nombre de calorimetría de barrido diferencial (DSC). La DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura durante el experimento. Este análisis mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura. El principio básico subyacente a esta técnica 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 ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Los equipos de DSC miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se hace alternando la corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras. En tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la

muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

El tamaño de la muestra puede ir desde 0.5 mg hasta 10 g, el diagrama resultante de dibujar ΔT en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma. Fig.10.

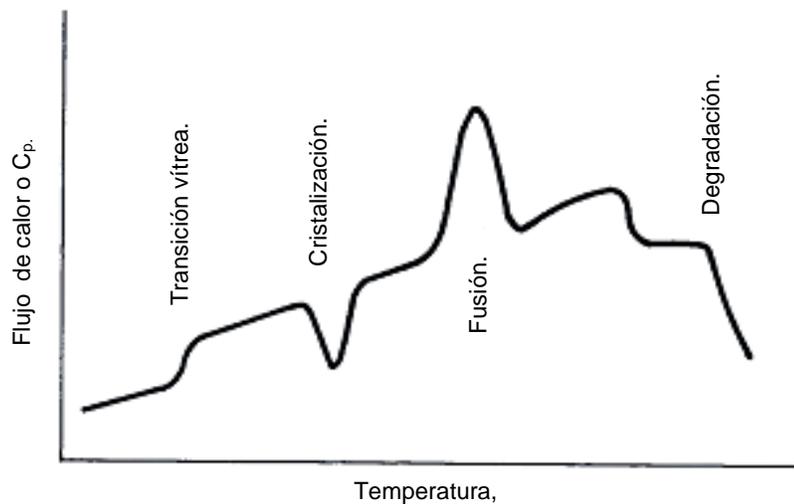


Fig.10 Termograma

Transición vítrea (transición isofásica).

A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo en el que prácticamente los movimientos moleculares son nulos. La variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición vítrea comienzan ya a tener lugar movimientos de segmentos de las cadenas del polímero, aumenta el volumen libre, haciéndose el material más blando. La

capacidad calorífica de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en C_p a la temperatura de transición vítrea, T_g .

La transición vítrea no lleva asociado ningún cambio de fase (transición isofásica). El factor más importante que determina el valor de la temperatura de transición vítrea es la flexibilidad de la cadena polimérica considerada aisladamente y de las interacciones entre tales cadenas. Estructuras poliméricas rígidas, como la del polimetacrilato de metilo y los policarbonatos, presentan T_g altas.

Cristalización y deformación.

Al seguir calentando la muestra puede que el polímero cristalice. Al calentar lentamente el polímero por encima de su T_g , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante un pico.

La cristalinidad se presenta durante el procesamiento de los polímeros como resultado de cambios en la temperatura y de esfuerzos aplicados. Si las regiones cristalinas se hacen demasiado grandes, (Fig..11), empiezan a dispersar la luz y hacen al plástico translucido. La cristalización del polímero también ayuda a incrementar su densidad, resistencia al ataque químico y propiedades mecánicas, incluso a temperaturas elevadas, debido a la fuerte unión existente entre las cadenas¹⁸. Además la deformación endereza y alinea las cadenas, produciendo una orientación preferente.

Frecuentemente se utiliza la deformación de un polímero con el objeto de producir fibras con propiedades mecánicas en la dirección de la fibra, que excedan las de otros materiales².

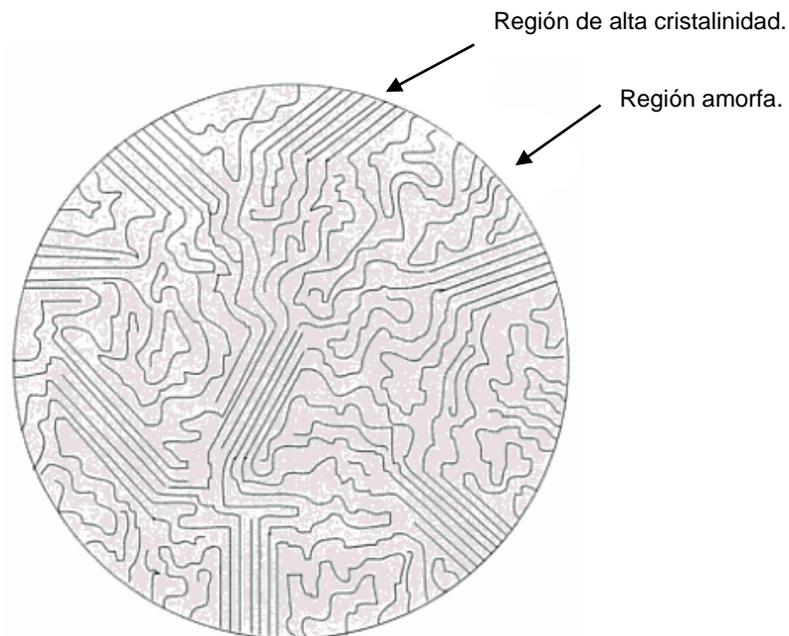


Fig.11 Morfología de un polímero.

Fusión (transición bifásica).

El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura T_m . Al igual que la cristalización, la fusión es una transición termodinámica de primer orden, ya que es la primera derivada de la función característica termodinámica la que sufre un salto durante el proceso.

Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero cristalino o parcialmente cristalino son dos: a) las fuerzas intermoleculares, y b) la rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena. Por tanto, un polímero será tanto más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas.

Degradación.

A temperaturas muy altas tiene lugar la degradación del polímero. El termograma indicado en la Figura 10 es un caso ideal ya que existen numerosos factores que alteran la forma de las diferentes transiciones. Una característica general de las mismas es que no ocurren a una temperatura fija, sino que cubren un amplio intervalo de temperaturas. Esto es debido a la naturaleza irregular de los sistemas poliméricos¹⁸.

Obtención del grado de cristalinidad de un polímero.

Si la entalpía de fusión de una muestra de un polímero semicristalino es ΔH_m , la fracción de cristalinidad del mismo, X_c , puede expresarse mediante:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_{m0}$$

donde ΔH_{m0} es la entalpía de fusión de una muestra del mismo polímero totalmente cristalina. Sin embargo, esta última cantidad no puede ser determinada experimentalmente, por la dificultad de obtener muestras totalmente cristalinas.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La superficie de la probeta a examinar se barre con un haz de electrones y el reflejo de éste se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la probeta. La superficie debe ser eléctricamente conductora. Son posibles aumentos de 10 a 50 000 veces, con gran profundidad de campo²³.

Preparación de la muestra para SEM.

Las muestras pueden ser relativamente grandes, alrededor de 10 mm de longitud, son fijadas por medio de un adhesivo al portamuestras que será colocado dentro de una cámara dentro del microscopio. En el caso de los polímeros es importante elegir un adhesivo que no afecte a la superficie que será analizada. Si sólo se requiere información de la superficie, la muestra puede ser pequeña de 3-5 mm de espesor. Después de colocar la muestra en la base, se aplica una capa de algún conductor. La mayoría de las ocasiones el oro es el material elegido como recubrimiento.

Del examen de la microestructura se determina la fractura mecánica, se prevén las propiedades mecánicas de las aleaciones, el correcto o anómalo tratamiento térmico y el diseño de aleaciones con nuevas combinaciones de propiedades.

Reología.

La reología es la rama de la ciencia que se dedica al estudio de la deformación y el flujo de los materiales. El prefijo *rheo* viene de la palabra griega *rheos* que significa corriente o flujo.

La reología es útil principalmente para entender el comportamiento del polímero en procesos industriales reales y relacionar la estructura molecular a la respuesta reológica del polímero.

En general se define el esfuerzo como una fuerza que actúa sobre el área unitaria en la que se aplica.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

La deformación unitaria se define como el cambio de dimensión por unidad de longitud. El esfuerzo se suele expresar en Pa (pascuales) o en psi (libras por

pulgadas cuadradas, por sus siglas en ingles). La deformación unitaria no tiene dimensiones con frecuencia se expresa en cm/cm. Al describir el esfuerzo y la deformación unitaria, es útil imaginar que el esfuerzo es la causa y la deformación unitaria es el efecto.

La deformación (unitaria) elástica, se define como una deformación restaurable debido a un esfuerzo aplicado. La deformación es “elástica” si se desarrolla en forma instantánea, es decir, si se presenta tan pronto como se aplica la fuerza, permanece mientras se aplica el esfuerzo y desaparece tan pronto como se retira la fuerza. Un material sujeto a una deformación elástica no muestra deformación permanente; es decir, regresa a su forma original cuando se retira la fuerza o el esfuerzo¹³.

En muchos materiales, el esfuerzo y la deformación elásticos siguen un comportamiento lineal. La pendiente del segmento recto en la curva esfuerzo contra deformación unitaria define al módulo de Young o módulo de elasticidad (E), y sus unidades son pascales o psi.

El inverso del módulo de Young se llama flexibilidad o capacidad elástica de deformación del material. De forma parecida se define al módulo de elasticidad cortante (G), como la pendiente de la parte lineal de la curva esfuerzo cortante contra deformación cortante.

La deformación permanente de un material se llama deformación plástica. En este caso cuando se quita el esfuerzo el material no regresa a su forma original.

Un material viscoso es uno en el cual se desarrolla la deformación durante cierto tiempo, y el material no regresa a su forma original al quitar el esfuerzo. El desarrollo de la deformación toma tiempo, y no está en fase con el esfuerzo aplicado. Además el material permanece deformado cuando se quita el esfuerzo aplicado (es decir, la deformación es plástica).

Un material viscoelástico puede concebirse como uno cuya respuesta es intermedia entre la de un material viscoso y un material elástico. En estos materiales el desarrollo de una deformación permanente se parece al de un material viscoso. Sin embargo a diferencia de un material viscoso, cuando se quita el esfuerzo aplicado, parte de la deformación desaparece después de cierto tiempo. La recuperación de la deformación es el cambio en la forma de un material después de quitar el esfuerzo que causa la deformación. En los materiales viscoelásticos mantenidos bajo deformación constante, al pasar el tiempo, la magnitud del esfuerzo disminuye. A esto se le llama relajación de esfuerzo.

La rapidez con que se desarrolla la deformación en un material se define como rapidez de deformación por tensión ($\dot{\epsilon}$) o cortante ($\dot{\gamma}$). Y sus unidades son 1/s.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$$

Al tratar materiales fundidos, líquidos o dispersiones, se requiere una descripción de la resistencia al flujo o corrimiento 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, Fig. 12. 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)²³.

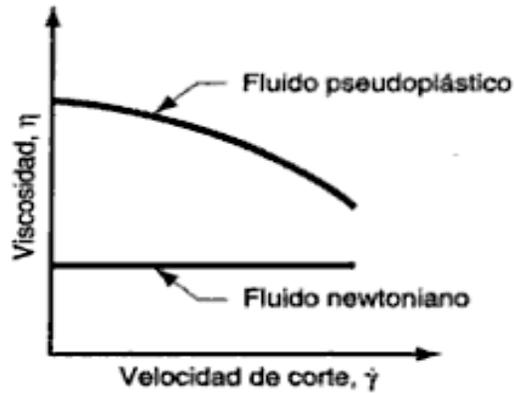


Fig.12 Viscosidad vs. velocidad de corte.

La relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad viene dada por la ecuación:

$$\tau_{xy} = \mu * \frac{du}{dt} \quad (\text{Ley de viscosidad de Newton})$$

Donde: τ_{xy} = esfuerzo cortante (Pa)

μ = viscosidad dinámica del fluido (Pa·s)

du/dt = rapidez de deformación del fluido (s^{-1})

En muchos materiales, la relación entre esfuerzo cortante y rapidez de deformación cortante no es lineal. Estos materiales son no newtonianos y se clasifican como fluidos por cortante (o pseudoplásticos) y en espesos por cortante (o dilatantes).

Algunos materiales tienen un comportamiento “plástico ideal”, en ellos, el esfuerzo cortante no cambia con la rapidez de deformación constante y se denominan plásticos de Bingham. Los plásticos de Bingham tienen un

comportamiento fluido por cortante o seudoplástico; es decir, su viscosidad aparente disminuye al aumentar la rapidez de deformación cortante. Fig. 13.

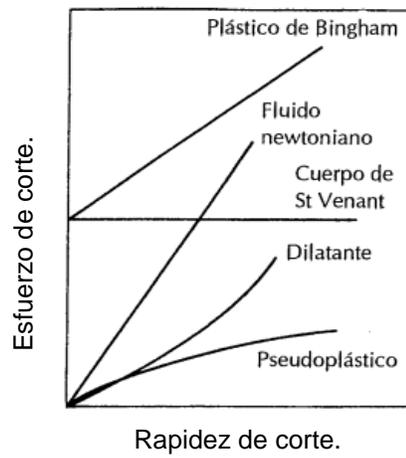


Fig.13 Comportamiento de distintos fluidos.

Capítulo 2.

Materiales.

- PET CB-12 Eastman.
- Polipropileno (copolímero PP).
- Anhídrido maleico grado analítico, Aldrich.
- Peróxido de benzoilo (BPO).
- Acetona.

Equipo.

- El equipo utilizado fue un extrusor de doble husillo contrarrotatorio marca Haake Rheocord 90 modelo TW100.
- La inyección se realizó en un equipo Mannesman DEMAG Ergotech 50 con un diámetro de husillo de 25mm y una relación L/D=20.
- 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 910.
- Reómetro de la marca TA Instruments, modelo AR 1000-N.
- Microscopio electrónico de barrido modelo Estereo Scan 440 de la marca Cambridg/Leica.

- Equipo para recubrir muestras para microscopía electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter.

Diseño experimental.

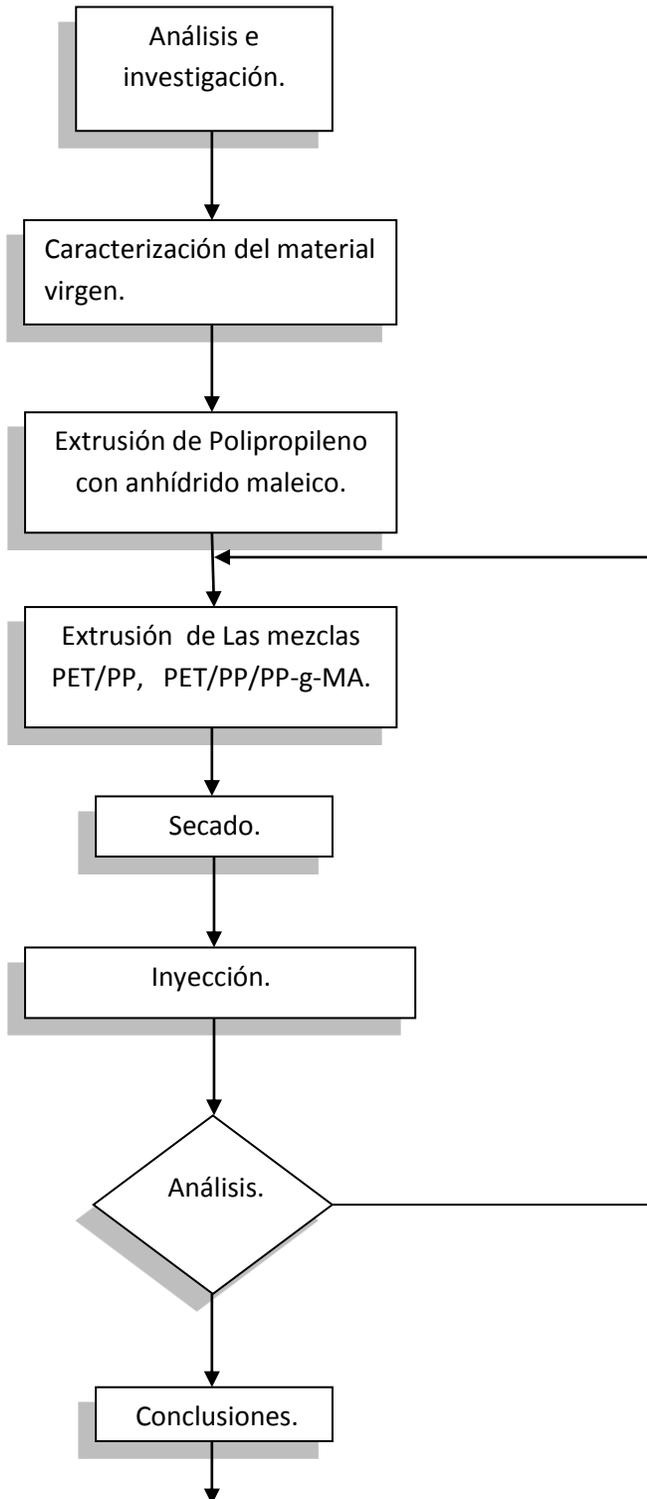


Fig.14 Diagrama de diseño experimental.

Las muestras elaboradas fueron las siguientes:

Muestra	Politereftalato de etileno (%)	Polipropileno (%)	PP-g-AM (%)
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	100	0
4	60	40	0
5	70	30	0
6	80	20	0
7	90	10	0
8	60	0	40
9	70	0	30
10	80	0	20
11	90	0	10
12	90	2	8
13	90	4	6
14	90	6	4
15	90	8	2

Tabla 3. Muestras elaboradas.

Procedimiento.

Considerando el comportamiento del PET ante la humedad, en todos los procesos previos éste fue secado en un deshumidificador por periodos de 10 a 15 horas a una temperatura de 100°C.

Las muestras 2 y 3, con el mismo porcentaje de polipropileno, fueron procesadas a distintas temperaturas, las que se describen como óptimas para

PET y para PP respectivamente, con el fin de determinar el efecto de la temperatura de procesamiento.

Las mezclas se realizaron en un extrusor de doble husillo que consta de cuatro zonas: alimentación, compresión, dosificación y dado. Los perfiles de temperatura empleados se muestran en la Tabla 4.

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

Tabla 4. Perfil de temperaturas para la extrusión.

La alimentación del extrusor fue controlada mediante un dosificador que regula la cantidad constante de material que puede ser procesada a determinada velocidad.

Preparación de PP-g-AM.

Se funcionalizó el PP por medio de un injerto de AM, como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo (BPO). Considerando la formulación empleada por Zarco⁸, la proporción de anhídrido maleico fue de 1phr y 0.2phr de BPO. Fig.15.



Fig.15.

1. Se coloca el polipropileno que se va a mezclar.
2. Por cada 100 g de PP se agrega 1 g de anhídrido maleico y 0.2 g de peróxido de benzoilo disueltos en acetona.
3. Al secarse la acetona el compuesto permanece adherido a la superficie de los gránulos.
4. Los gránulos son extrudidos para terminar el primer paso que conforma la mezcla.
5. Posteriormente el copolímero PP-g-MA se procesa para obtener gránulos.

Mezclas PET/PP-g-MA/PP.

1. Se calculan las porciones de cada componente necesarias para la mezcla.
2. Se coloca el material en el dosificador que alimenta al extrusor poniendo atención en que la mezcla sea homogénea.
3. El material así obtenido se granula para poder ser procesado durante la inyección.

Inyección.

El material obtenido mediante el proceso de extrusión es secado en un deshumidificador con el fin de mejorar el procesamiento y la calidad de las muestras que serán sometidas a análisis.

Considerando que las muestras están constituidas de una porción de PET, éstas son procesadas a una temperatura que garantiza el fundido del material por completo, esto significa trabajar la inyección a la temperatura de procesamiento de PET. Ver Tabla 5.

En el presente trabajo se analiza también el posible detrimento de las propiedades del PP procesado a altas temperaturas.

Parámetros de Operación:

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 5. Parámetros de inyección.

Preparación de las muestras para el análisis mecánico.

Las probetas obtenidas durante el proceso de inyección se preparan para las pruebas posteriores correspondientes. El ensayo de tensión se lleva a cabo de acuerdo a la norma ASTM D638-99 con longitud inicial de la probeta de 60 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm. El ensayo se realizó a una deformación constante de 50 mm/min. Fig.16.

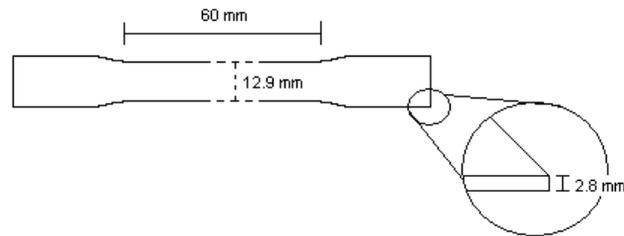


Fig.16 probeta para ensayo de tensión.

La prueba de resistencia al impacto se realizó según la norma ASTM D256-97. Las dimensiones de la probeta se muestran en la Figura 17.

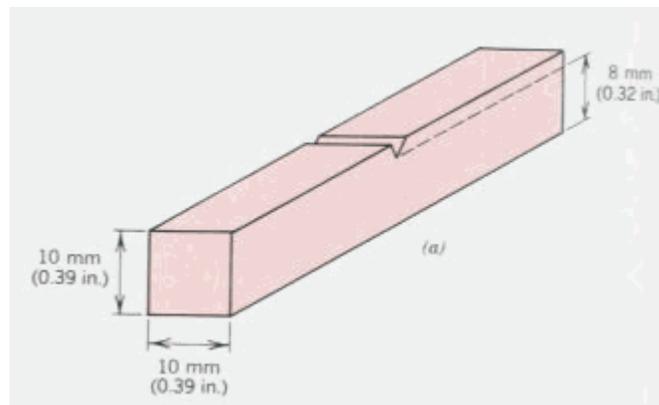


Fig.17 Probeta para prueba de impacto Izod.

La prueba consiste básicamente en un péndulo cuya trayectoria parte de un ángulo conocido y que al impactarse con la muestra recorre un determinado ángulo resultante de la disipación de energía durante el impacto. Para determinar la resistencia al impacto se utilizó la siguiente fórmula.

$$\text{Resistencia al impacto (J/m)} = \frac{L * W_m * g * \left(\cos\left(\frac{\theta_i * 3.1416}{180}\right) - \cos\left(\frac{\theta_r * 3.1416}{180}\right) \right)}{\text{espesor de la muestra}}$$

Donde:

L: longitud de la barra, W_m : peso del martillo

g: gravedad, θ_i : ángulo de inercia, θ_r : ángulo resultante

Preparación de las muestras para reometría.

Se tomó una muestra de aproximadamente 25 gramos por cada una de las mezclas granuladas y fueron secadas previamente a cada análisis.

Se realizó el análisis de viscosidad en función de la rapidez de corte en un reómetro de platos paralelos a una temperatura de 270°C, con la finalidad de fundir por completo la muestra; la separación entre los platos fue de 0.7 mm., determinada a partir de estudios previos.

Preparación de las muestras para el análisis SEM.

Las muestras son fijadas por medio de un adhesivo a la base que será colocada dentro de la cámara de muestras en el microscopio. En el caso de los polímeros es importante elegir un adhesivo que sea conductor, la muestra puede ser de 3-5 mm de espesor. Después de colocar la muestra en la base, se aplica una delgada capa de oro, el proceso de recubrimiento tarda alrededor de 10 minutos.

Capítulo 3.

Resultados y discusión.

Análisis mecánico de las muestras.

Las siguientes Figuras muestran el desempeño de las mezclas PET/PP durante las pruebas mecánicas. Las mezclas manifiestan la disminución en las propiedades mecánicas como resultado de la incompatibilidad, debido a la diferencia de polaridad, parámetro de solubilidad y/o peso molecular entre ambos polímeros.

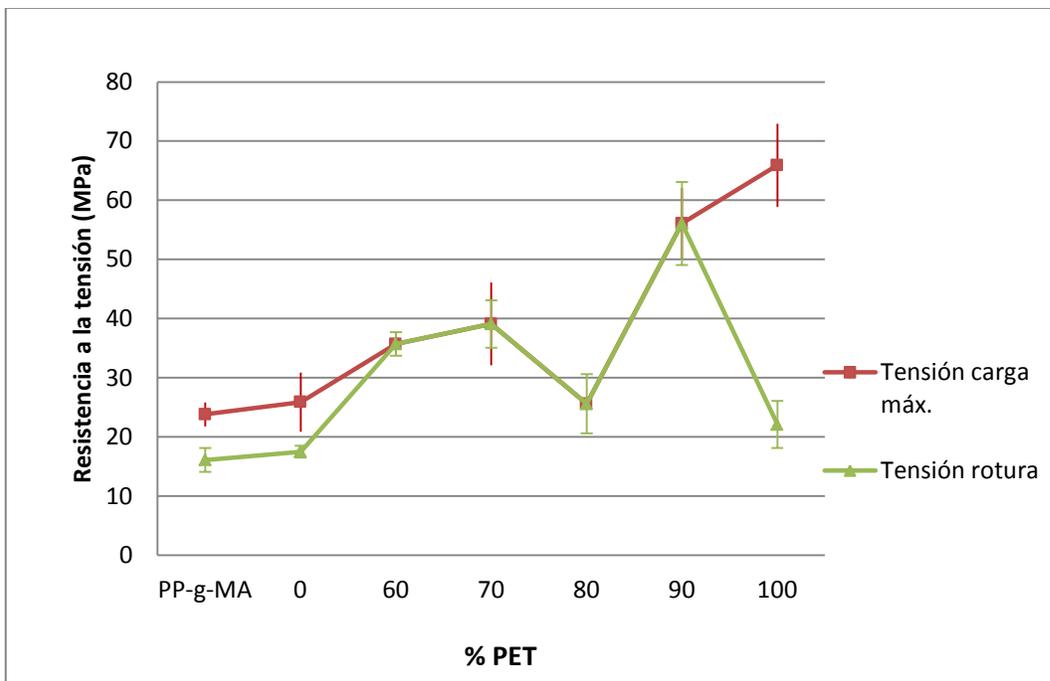


Fig.18 Tensión vs. Composición para las mezclas PET/PP.

Las Figuras 18 y 19 muestran cuantitativamente la incompatibilidad de la mezcla. Los valores de la tensión y la deformación en la carga máxima coinciden con los valores en el punto de rotura, esto significa que el material no tiene la capacidad de deformarse y se fractura en el momento que se le aplica una carga.

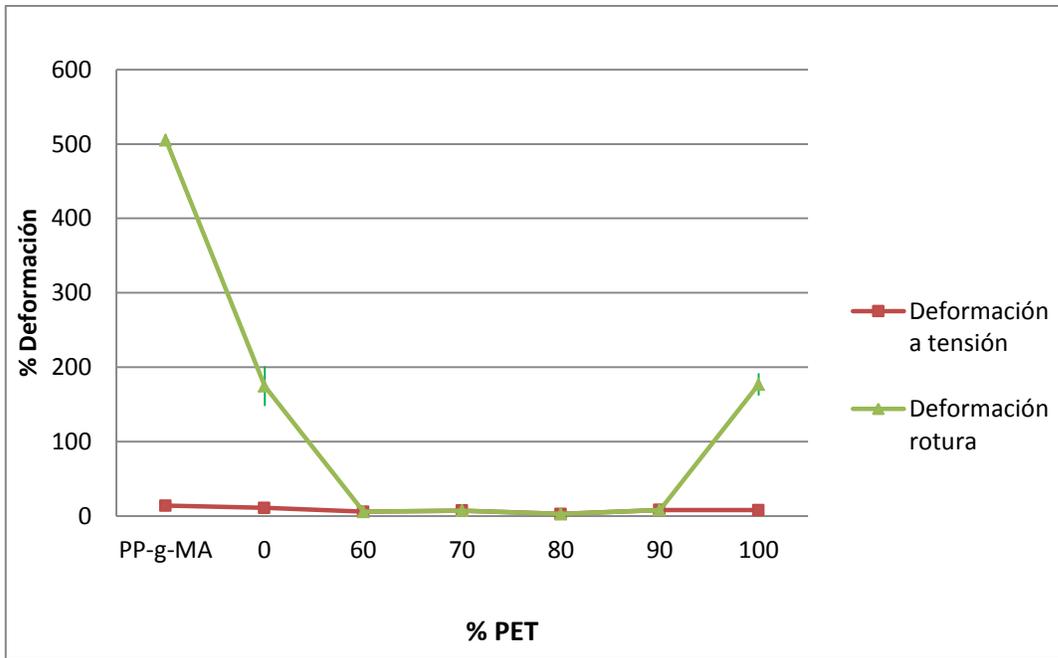


Fig.19 Deformación vs. Composición para las mezclas PET/PP.

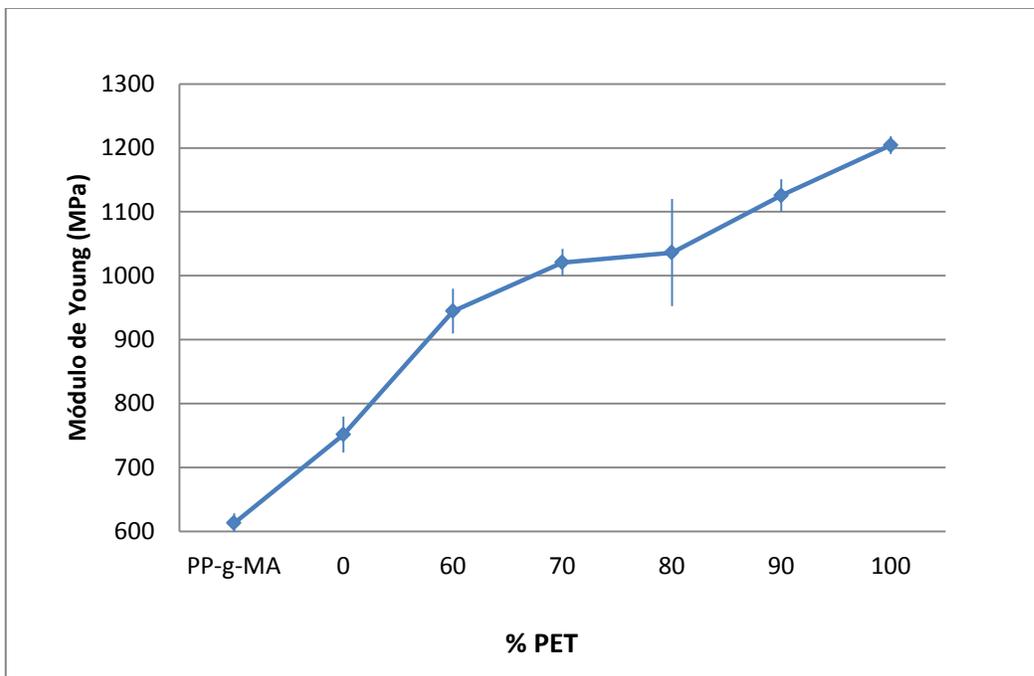


Fig. 20 Módulo de Young vs. Composición para las mezclas PET/PP.

La Figura 20 muestra que el módulo de Young tiene un comportamiento lineal que aumenta en función del % PET, además el módulo elástico del PP injertado es menor que en el PP sin injertar, por lo tanto no se puede hablar de un fenómeno de entrecruzamiento entre las cadenas de PP injertado debido a la adición de grupos funcionales.

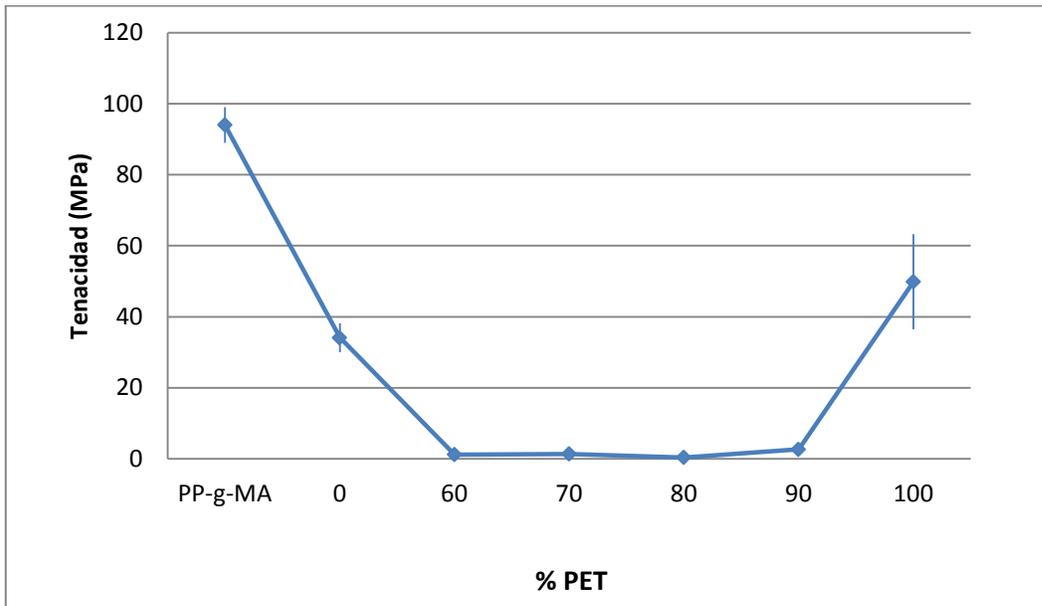


Fig. 21 Tenacidad vs. Composición para las mezclas PET/PP.

En el caso del polipropileno injertado con anhídrido maleico podemos resaltar que tanto la tenacidad como la deformación en el punto de rotura (Figuras 19 y 21) superan los valores del polipropileno sin injertar, estas propiedades son importantes ya que se trata de un material que conserva la rigidez del PP pero con mayor capacidad de deformación.

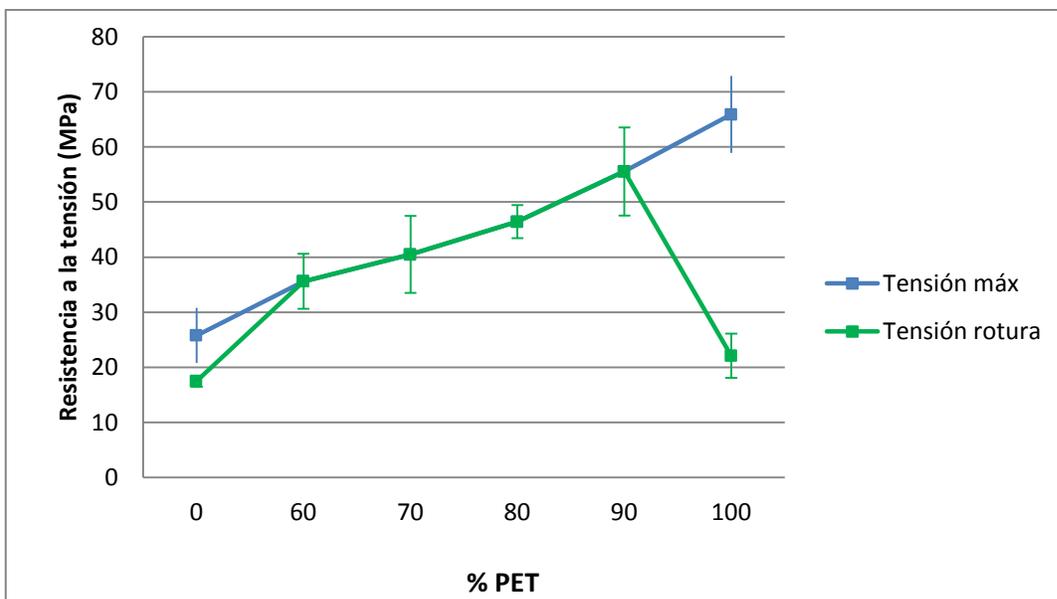


Fig. 22 Tensión vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA.

De acuerdo a las Figuras 18 y 22 se puede observar que en la mezcla con 80% de PET la sustitución con PP-g-MA favorece la tensión en la carga máxima y las mezclas adquieren un comportamiento lineal. Los resultados expuestos en las Figuras 22-25 muestran que las mezclas PET/PP-g-MA continúan siendo incompatibles como consecuencia del exceso de grupos funcionales presentes en el polipropileno injertado que permanecen unidos entre sí, debido a la atracción preferente por la similitud de polaridad y que no interactúan con las cadenas de PET.

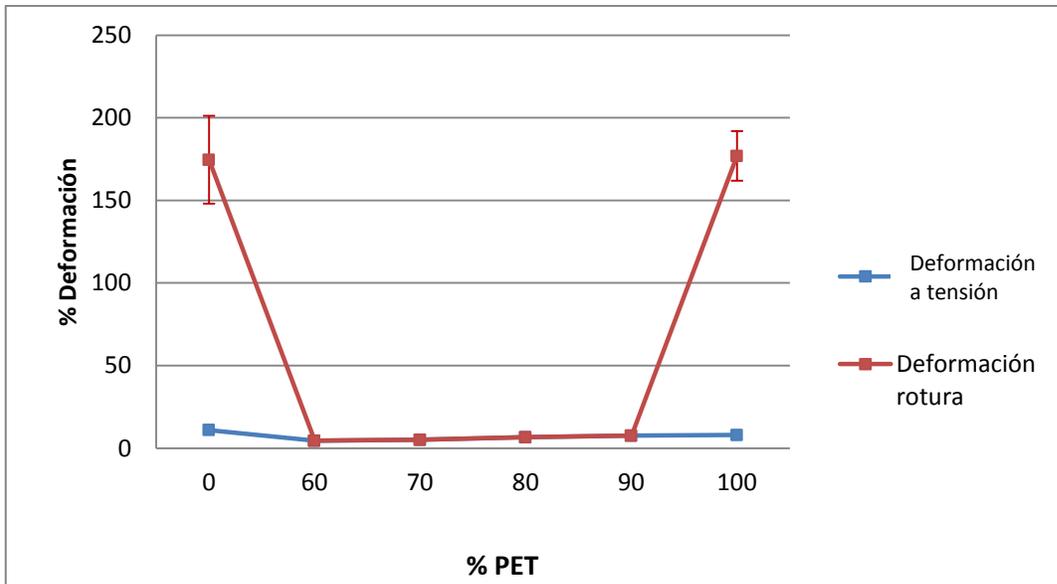


Fig. 23 Deformación en el punto de rotura vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA.

Los valores de deformación máxima y en el punto de rotura para las mezclas PET/PP-g-MA (Figura 23) tienen el mismo comportamiento que los de las mezclas PET/PP (Figura 19) esto significa que aún en presencia de anhídrido maleico, la mezcla continúa siendo incompatible.

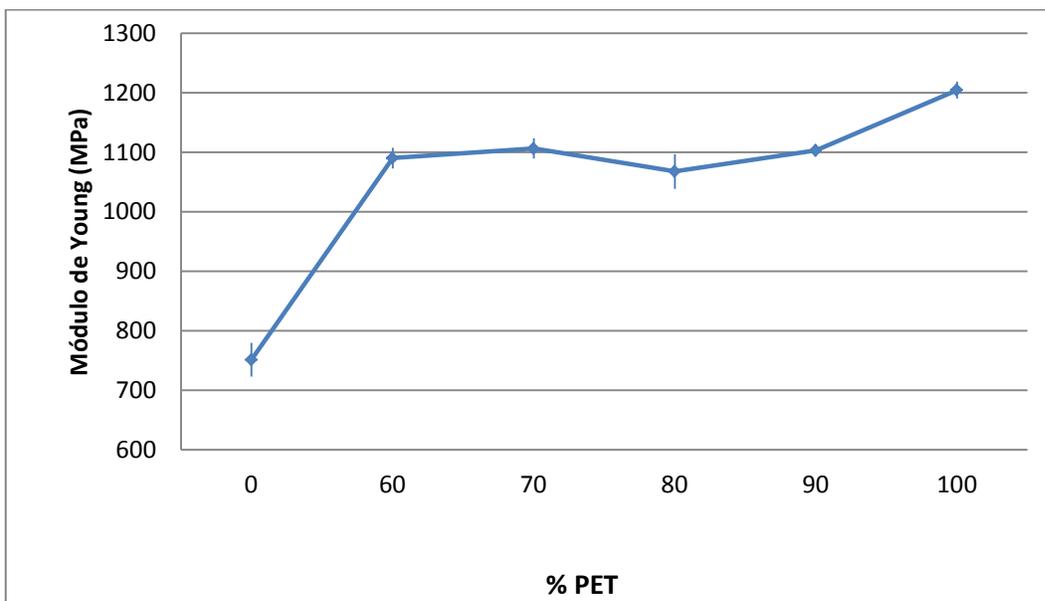


Fig. 24 Módulo de Young vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA.

En la Figura 24 se puede observar que las mezclas tienen un módulo elástico que permanece relativamente constante, en comparación con el módulo reportado en las muestras PET/PP (Fig. 20), esto es importante porque la rigidez del material no cambió en un amplio espectro de concentraciones.

La caída en los valores de tenacidad (Fig. 25) también es consecuencia de incompatibilidad.

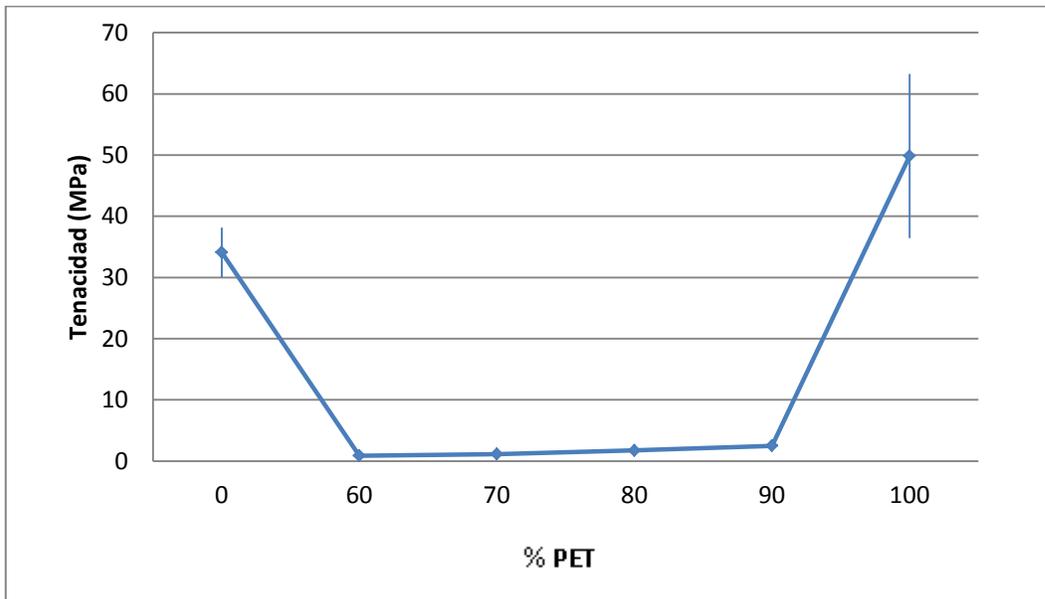


Fig. 25 Tenacidad vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA.

Considerando el comportamiento de las mezclas en las Figuras 26-29 se puede hablar de una compatibilización entre los componentes, aún desconociendo la morfología se puede inferir que existe una interacción entre las fases que se refleja en el incremento de las propiedades mecánicas de las mezclas.

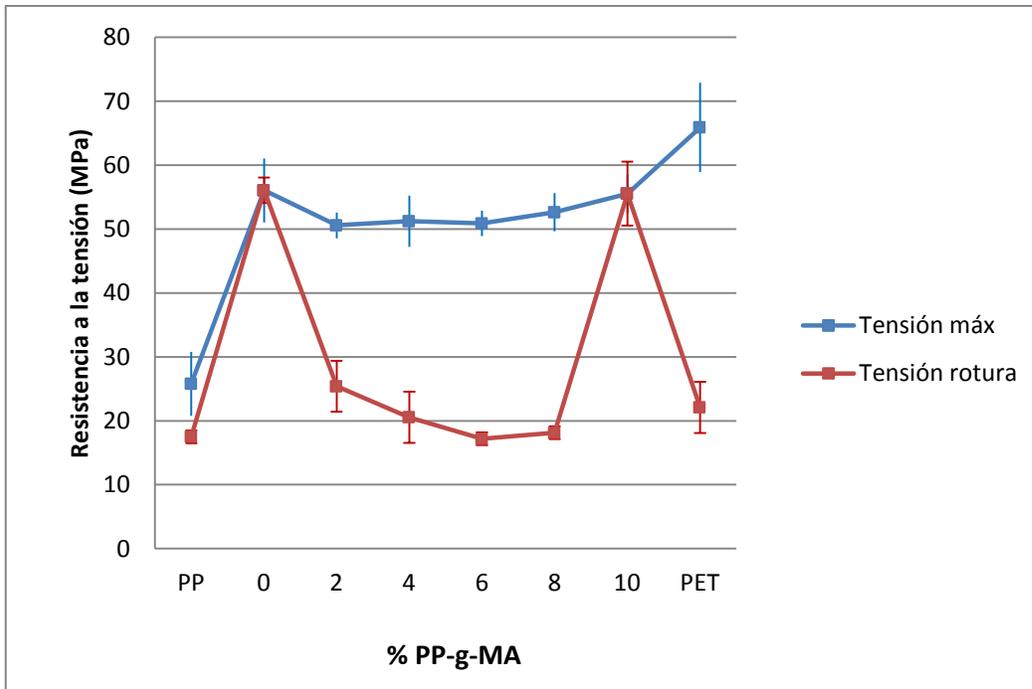


Fig. 26 Tensión vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA/PP.

Los resultados expuestos en la Figura 26 muestran que el material no se rompe en el momento que se le aplica la carga máxima, esto es importante ya que este material puede tener aplicaciones en fatiga o impacto.

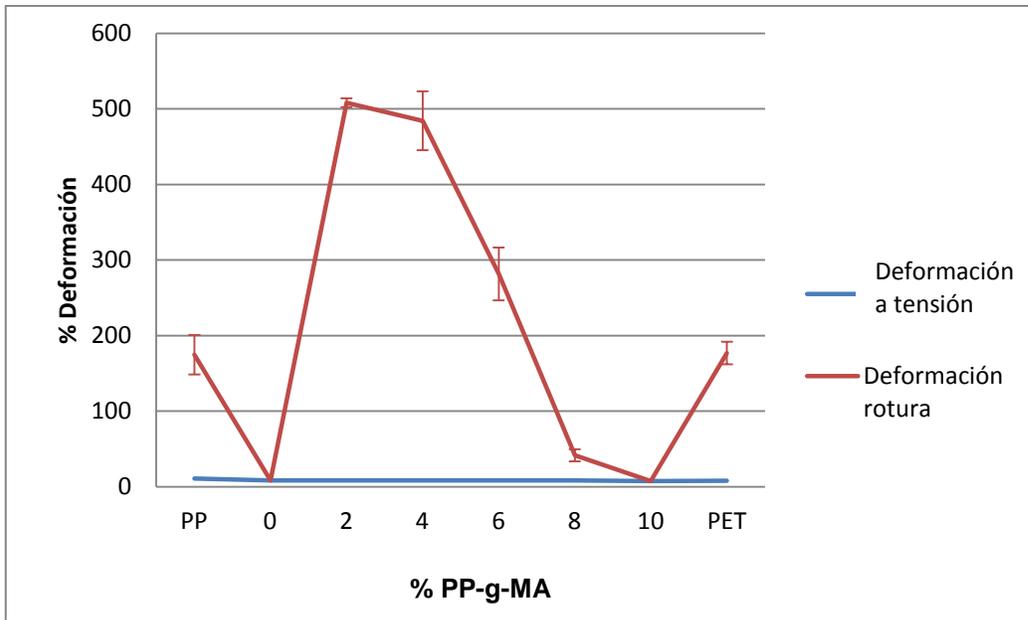


Fig. 27 Deformación en el punto de rotura vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA/PP.

En la Figura 28 se puede observar que las mezclas PET/PP-g-MA/PP conservan un módulo elástico muy parecido al del PET, lo que significa se trata de un material rígido, además de acuerdo a los resultados expuestos en la Figura 27, el material también tiene muy buena deformación en el punto de rotura, este dato está directamente relacionado con la tenacidad.

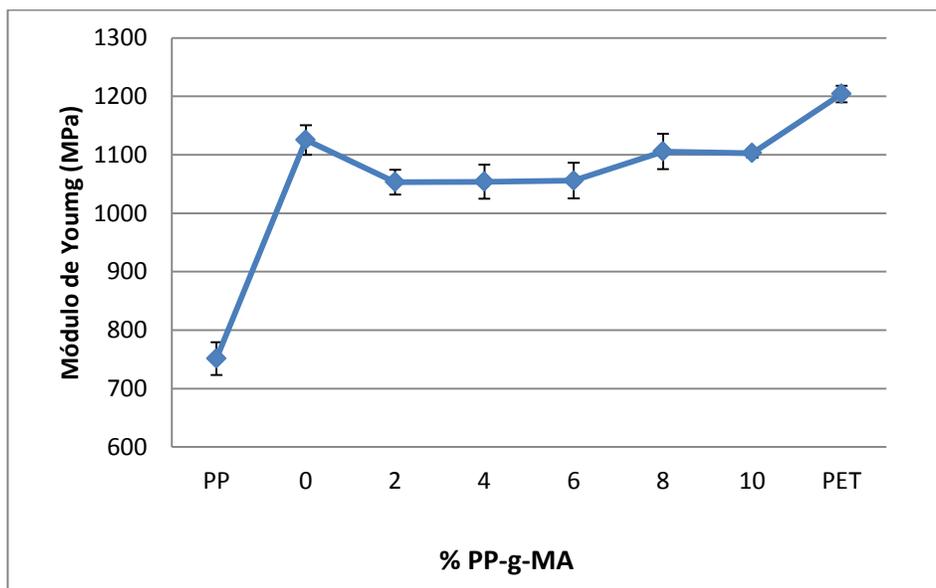


Fig. 28 Módulo de Young vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA/PP.

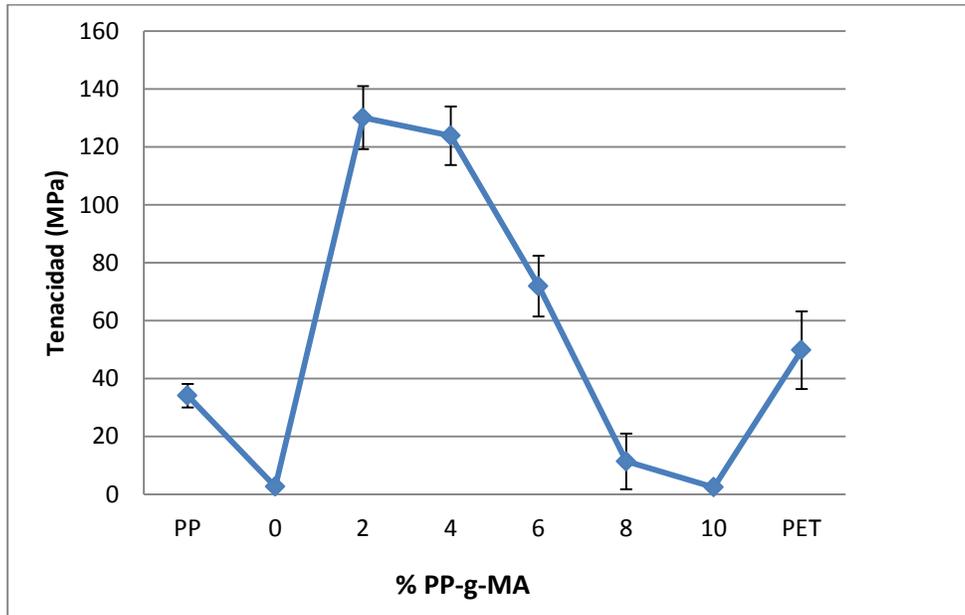


Fig. 29 Tenacidad vs. Composición para las mezclas PET/PP-g-MA/PP.

La tenacidad de un material (Figuras 25 y 29) es importante porque representa la cantidad de esfuerzo que puede ser absorbido antes de la fractura, en este caso se reporta un valor de 130 MPa para la mezcla 90PET/2PP-g-MA/8PP y 123 MPa para la mezcla 90PET/4PP-g-MA/6PP, es decir, la adición del 2% al 4% de polipropileno injertado con anhídrido maleico es suficiente para lograr la interacción más favorable entre las fases.

Prueba de impacto

Muestra	Resistencia al impacto (J/m)
PP	568
60%PET-40%PP	81
70%PET-30%PP	89
80%PET-20%PP	38
90%PET-10%PP	222
60%PET-40%PPgMA	54
70%PET-30%PPgMA	52
80%PET-20%PPgMA	98
90%PET-10%PPgMA	197
90%PET-8%PPgMA-2%PP	227
90%PET-6%PPgMA-4%PP	244
90%PET-4%PPgMA-6%PP	274
90%PET-2%PPgMA-8%PP	314
100%PET	125
PPgMA	No se rompió.

Tabla 6. Resultados de las pruebas de impacto.

La prueba de impacto representa la energía que absorbe el material al aplicarle un esfuerzo puntual e instantáneo. La Tabla 6 muestra los resultados de la prueba de impacto, se puede observar que el valor es prácticamente el mismo en las muestras 90PET/10PP y 90PET/10PP-g-MA afirmando una vez más que lo que ocurre en ambos casos es una incompatibilidad entre ambas fases aún en presencia del anhídrido maleico.

Se puede observar también que a partir de los cambios en fracciones de composición, la resistencia al impacto en las muestras con PP y PP-g-MA en su fórmula tiene un incremento progresivo con un máximo en 314 J/m correspondiente a la mezcla 90PET/2PP-g-MA/8PP, esto significa que no es necesario que todo el PP sea injertado.

El polipropileno empleado muestra buena resistencia al impacto, aunque cabe señalar que el polipropileno injertado con anhídrido maleico fue el único que no se rompió durante la prueba.

Microscopía electrónica de barrido.

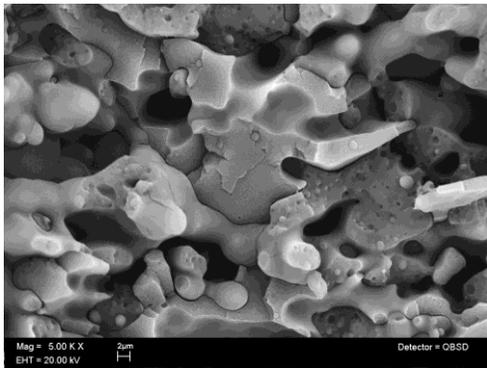


Fig.30 Micrografía de la muestra 60PET/40PP 5Kx.

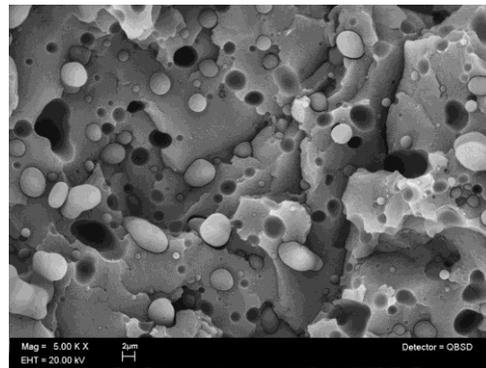


Fig.31 Micrografía de la muestra 90PET/10PP 5Kx.

Como se puede observar en la Figura 30, el polipropileno está totalmente separado de la matriz de PET, en el segundo caso, Figura 31, la diferencia de proporciones en composición provoca que el polipropileno sea fácilmente distinguible como la fase dispersa que se encuentra en menor cantidad. Estas muestras presentan un elevado módulo de Young aunque muy baja tenacidad, esto se debe a que no existe ninguna clase de interacción entre la matriz y las esferas de la fase dispersa.

El valor de la deformación en el punto de rotura es el mismo que el valor de la deformación en la tensión esto significa que no hay ninguna deformación del material, ya que se rompe en el momento que se le aplica el esfuerzo, es por lo tanto un material duro y frágil donde la falta de compatibilidad entre las fases provoca que las esferas de la fase dispersa sean concentradores de esfuerzos.

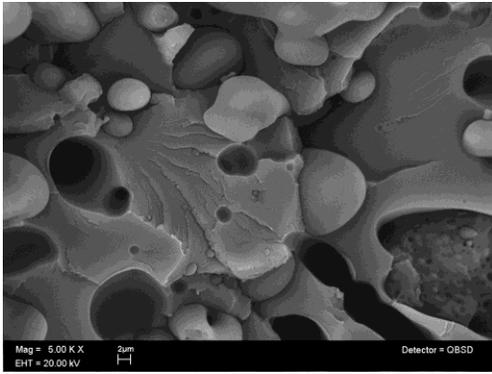


Fig.32 Micrografías de la muestra 60PET/40PP-G-MA, 1Kx y 5Kx.

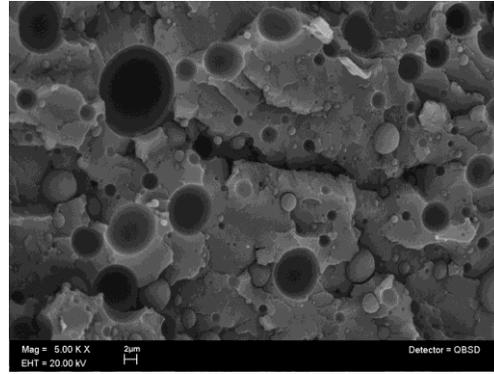


Fig.33 Micrografías de la muestra 90PET/10PP-G-MA, 1Kx y 5Kx.

La fractura ocurre a través de los límites entre las esferas de polipropileno injertado y la matriz de PET, las muestras de las Figuras 32 y 33 no manifiesta un cambio significativo de las propiedades mecánicas en comparación con las muestras 60PET/40PP y 90PET/10PP. Esto puede estar directamente relacionado con la naturaleza de la reacción entre el polipropileno injertado con anhídrido maleico y el PET, es decir el exceso de grupos funcionales ocasiona que el polipropileno injertado no interactúe con las cadenas de PET, dando como resultado un material cuyas fases se encuentran separadas.

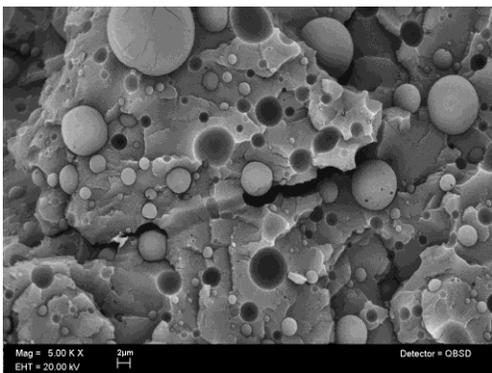


Fig.34 Micrografías de la muestra 90PET/4PP-g-MA/6PP, 1Kx y 5Kx.

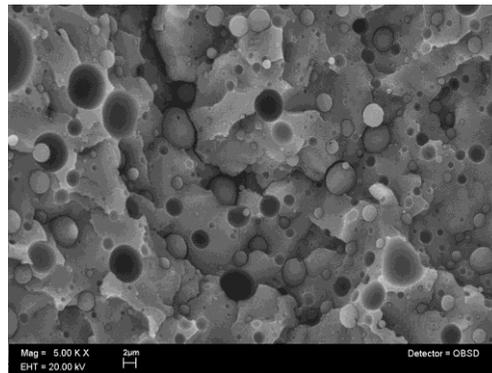


Fig.35 Micrografías de la muestra 90PET/2PP-g-MA/8PP, 1Kx y 5Kx.

El análisis morfológico de las mezclas muestra la disminución en el tamaño de la fase dispersa correspondiente al polipropileno, es decir, desde la Figura 32 y hasta la Figura 35 se observa que las esferas que se forman durante la mezcla disminuyen su tamaño y por lo tanto el área de contacto y la interacción entre ambas fases es mayor. Estas muestras, a diferencia de las mostradas en las Figuras 30 y 31, tienen en su composición el polipropileno injertado con anhídrido maleico que se manifiesta como el factor principal en la morfología de las muestras.

Se puede observar que la fractura del material ocurre en los límites entre ambas fases y no a través de las esferas de PP por lo tanto no se puede hablar de una compatibilización, sin embargo la variación en la proporción de polipropileno injertado consigue un incremento significativo de las propiedades mecánicas, que son el resultado de una mejor interacción entre las fases.

Propiedades térmicas.

El porcentaje de cristalinidad 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.

En el caso del polipropileno injertado, el análisis se realiza para determinar que tanto influye el injerto en la cristalización.

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/g²⁴. (Ver Tabla 7).

Muestra	Temperatura de cristalización (°C)	Entalpía de cristalización (J/g)	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	% de cristalización
PP-g-MAA	-----	-----	155	38.76	20
PP	-----	-----	165	28.96	15
PET	118	14.7	247	18	13

Tabla 7 Resultados de % de cristalinidad de los materiales que conforman las mezclas.

Considerando principalmente la matriz de la mezcla, el análisis se enfoca a la cristalización del PET como resultado de la adición de otros materiales.

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	
90PET 10PPgMA	114	11.92	240	156	23.15	3.28	17
90PET 8PPgMA 2PP	113	10.7	244	157	29.49	4.147	22
90PET 6PPgMA 4PP	109	6.938	254	156	20.48	3.459	15
90PET 4PPgMA 6PP	111	8.735	245	156	32.67	3.319	24
90PET 2PPgMA 8PP	119	15.24	238	154	31.84	2.978	23
90PET 10PP	110	8.773	251	156	24.97	3.351	18

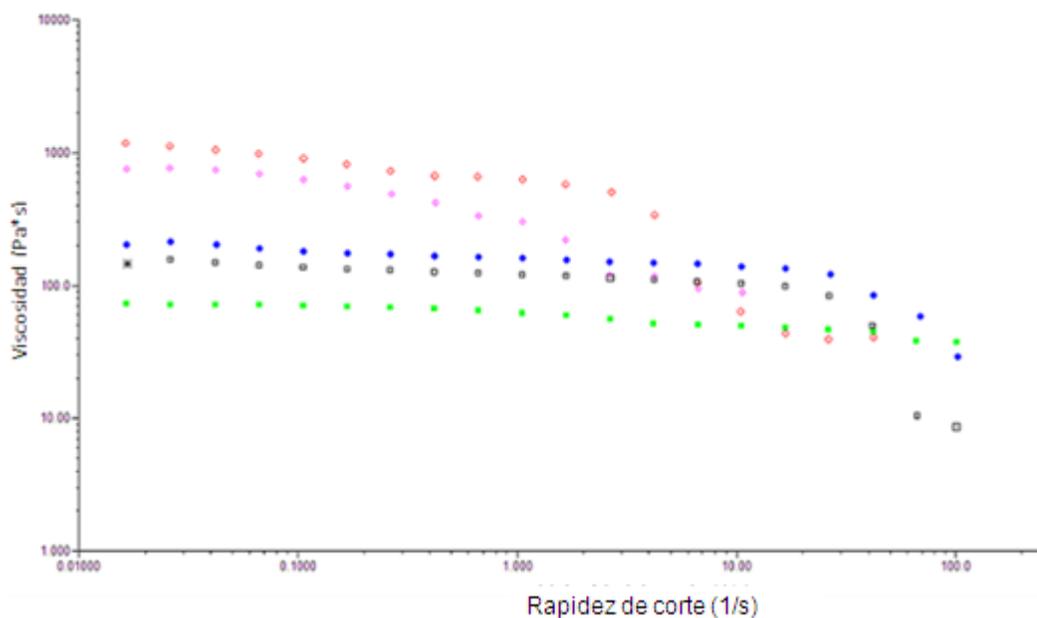
Tabla 8 Resultados de porcentaje de cristalinidad de las mezclas.

Los polímeros exhiben regiones amorfas y cristalinas, el análisis de calorimetría diferencial (Tabla 8), muestra la cantidad de energía necesaria que favorece el reacomodo de la estructura (entalpía de cristalización), así como la energía necesaria para fundir el material (entalpía de fusión).

La Tabla 8 muestra que las mezclas tienden a cristalizar en presencia del anhídrido maleico actuando como agente nucleante, se observa que la adición de 2% a 4% de polipropileno injertado resulta favorable de acuerdo con las propiedades mecánicas del material en comparación con el resto de las muestras.

Los anillos aromáticos del PET tienden a apilarse de un modo ordenado haciendo aún más resistentes a los cristales²⁷, además la presencia de la fase amorfa le confiere al material cierta tendencia a la deformación al aplicarle un esfuerzo.

Pruebas reológicas.



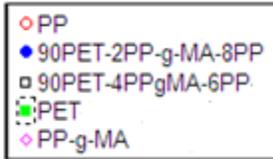


Fig. 36 Análisis reológico de las muestras.

El análisis de las muestras está referido a la viscosidad en función de la rapidez de corte. De acuerdo a la gráfica (Fig. 36) las mezclas en general tienen un comportamiento viscoelástico con una viscosidad por debajo de los valores de PP y PP-g-MA, pero por arriba del valor de la viscosidad del PET.

El incremento en el torque durante el procesamiento o cambios en la viscosidad del fundido pueden ser una consecuencia de entrecruzamiento. Sin embargo, el injerto del grupo funcional polar también es una posible causa del incremento de la viscosidad, aun si no hay entrecruzamiento, el cambio se da como consecuencia de la interacción específica entre los grupos polares introducidos.

Conocer la rapidez de corte es importante cuando hay problemas debidos a un mezclado excesivo, que causa degradación térmica del material. Cuando hay una baja velocidad de corte también hay un mezclado deficiente en la pieza final. Todos los materiales no Newtonianos, son afectados por la temperatura y la rapidez de corte, que se manifiesta en una caída brusca de la viscosidad cuando se rebasa la rapidez de corte.

Para determinar la rapidez de corte en el extrusor, se tiene:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi DN}{h}$$

Donde:

$\dot{\gamma}$ = rapidez de corte (1/s)

D = Diámetro del husillo (mm) $D_o = 31.1$ mm, $D_f = 19.7$ mm.

$$N = 60 \text{ RPM} = 1 \text{ s}^{-1}$$

h = profundidad del canal del husillo o vuelo (mm) = 3.5 mm.

$$\dot{\gamma} = \frac{25.4\pi * 1}{3.5} = 22.8 \text{ s}^{-1}$$

Esto significa que el procesamiento de las mezclas se puede realizar en un extrusor a una rapidez menor de 22.8 s^{-1} obteniendo el mejor desempeño del equipo sin afectar las propiedades reológicas del polímero.

Capítulo 4.

Conclusiones.

La mezcla PET/PP resulta incompatible en grado similar a las mezclas PET/PP-g-MA con lo que se demuestra que un exceso de injerto de anhídrido maleico lejos de conseguir la compatibilización, forma una fase que resulta igualmente incompatible con el PET.

Se logró observar, con base en las micrografías y los valores obtenidos de las pruebas mecánicas, que la adición proporcional de una mezcla de polipropileno injertado y sin injertar favorece gradualmente la interacción entre las fases, el reforzamiento parece más efectivo en presencia del 2% al 4% de polipropileno injertado y las esferas de la fase dispersa son más pequeñas (Fig. 35). Se observa también un incremento progresivo en la prueba de impacto con un máximo en 314 J/m correspondiente a la muestra 90PET/2PP-g-MA/8PP, que representa la mejor relación de PET-PP (Tabla 6).

La gran deformación en el punto de rotura de 484% y 508% para las mezclas con 4% y 2% de PP-g-MA respectivamente, proporciona una idea sobre lo que ocurre en la mezcla, esta cantidad mínima de polipropileno injertado se sitúa entre ambas fases y favorece la compatibilización de forma tan importante que mejora notablemente las propiedades del material ampliando así el campo de aplicaciones en productos que requieran la rigidez del PET, pero con una mayor resistencia a la fatiga o impacto.

El análisis reométrico muestra que el comportamiento de las mezclas es viscoelástico y que la viscosidad comienza a caer alrededor de los 10 (1/s) esto se traduce en una posibilidad de procesamiento a una velocidad menor de 22.8 s^{-1} , para evitar una caída brusca de viscosidad.

El análisis por DSC manifiesta que las mezclas tienden a cristalizar en presencia del anhídrido maleico actuando como agente nucleante.

Glosario.

Anhídrido carbónico: Gas incoloro e incombustible. Es un componente normal de la atmósfera (0.03%). El CO₂ no tiene olor ni es tóxico, El gas puro de anhídrido carbónico puede ser comprimido, enfriado y licuado.

Arsina: También llamada hidruro de arsénico (AsH₃) es un compuesto inorgánico gaseoso a temperatura ambiente, es inflamable y altamente tóxico, constituido de hidrógeno y arsénico.

Comonomero: Uno de los compuestos que constituyen un copolímero.

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.

Deetanizadora: columna de destilación donde se separan los componentes livianos durante la producción de polipropileno, tales como Metano, Etano o Nitrógeno.

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

Fase: Cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema.

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.

Mercaptanos: Los mercaptanos son un grupo de compuestos químicos conocidos también por el nombre de tioalcoholes o tioles. Son compuestos orgánicos con una estructura parecida a los alcoholes, una cadena carbonada que en lugar de un grupo -OH contienen un grupo -SH.

Metaloceno: es un ion metálico con carga positiva, en medio de dos aniones ciclopentadienilo (C₅H₆), con carga negativa.

Permeabilidad: Capacidad que tiene un material para permitir el paso de una sustancia a través de él sin alterar su estructura interna.

Polímero amorfo: Es aquel polímero cuyas cadenas no tienen un arreglo espacial definido y por tanto no posee regularidad en su estructura.

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.

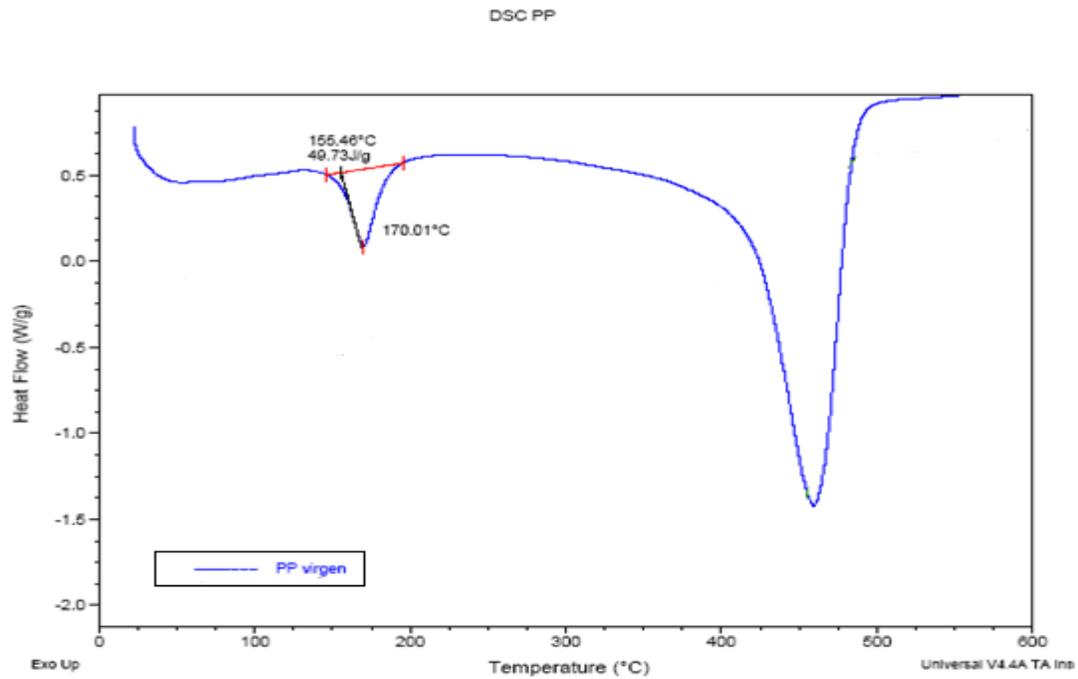
Tensión interfacial: Es la fuerza atractiva molecular entre moléculas diferentes en la interfase. La tensión interfacial entre dos líquidos debe estar ó está en un valor entre los valores de tensión superficial de ambos.

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

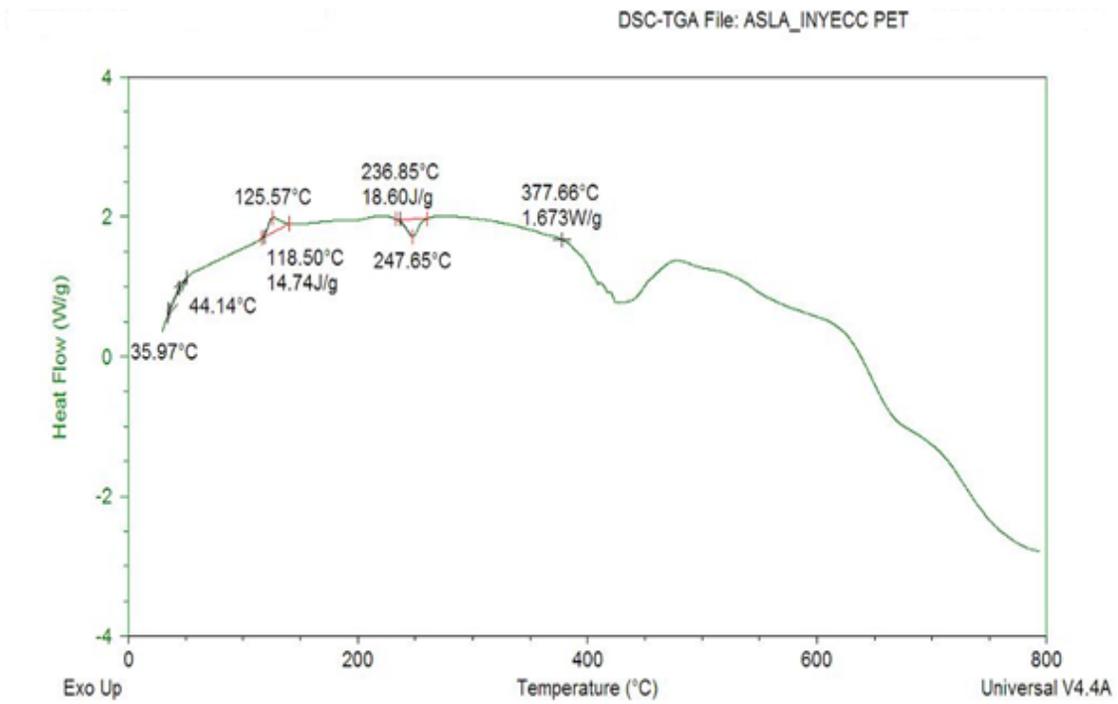
Viscosidad: Es la resistencia al flujo que presentan los fluidos cuando se les aplica una fuerza.

Anexo.

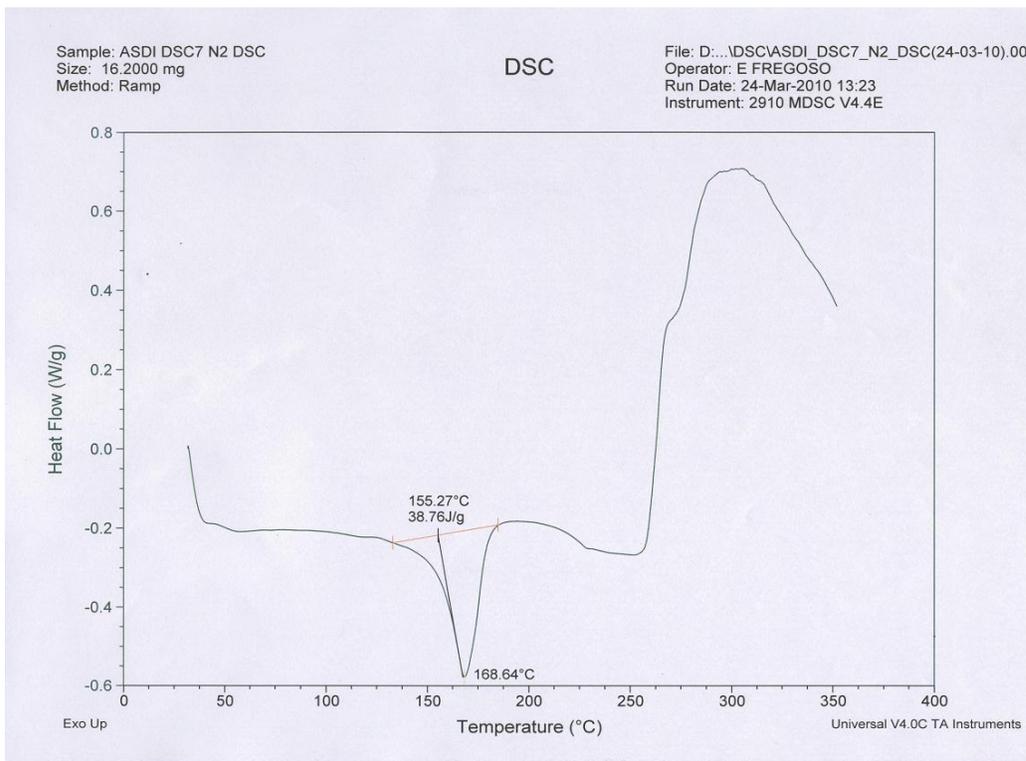
Termogramas.



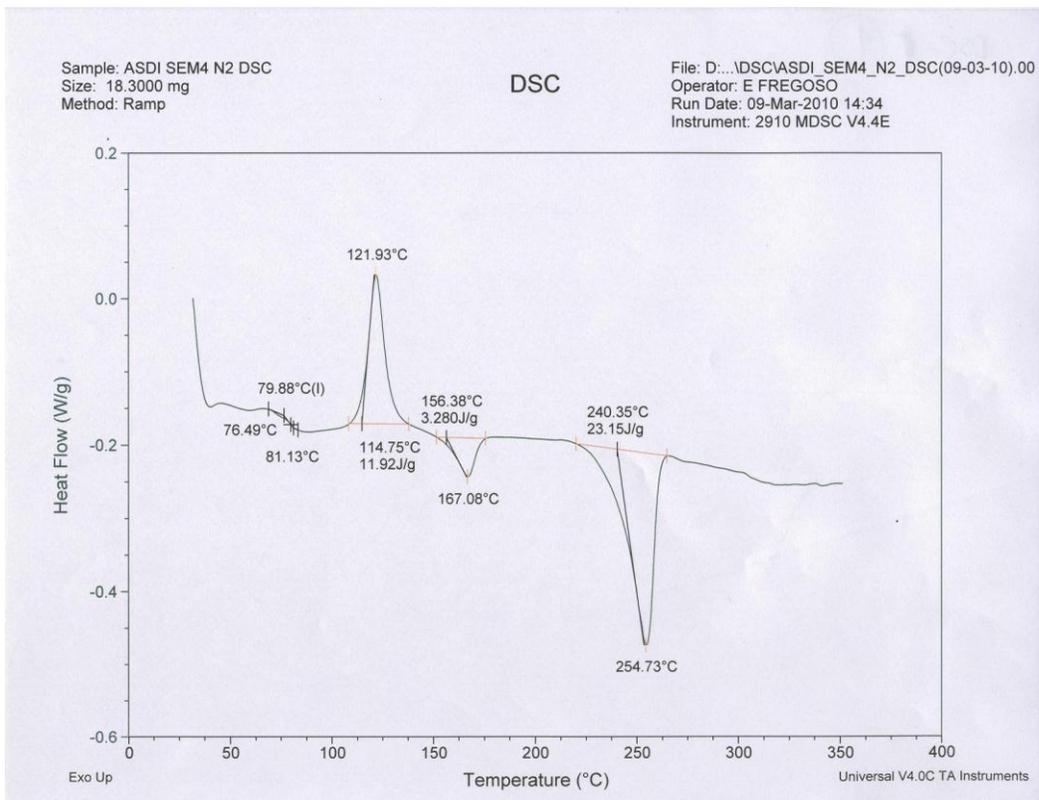
DSC PP.



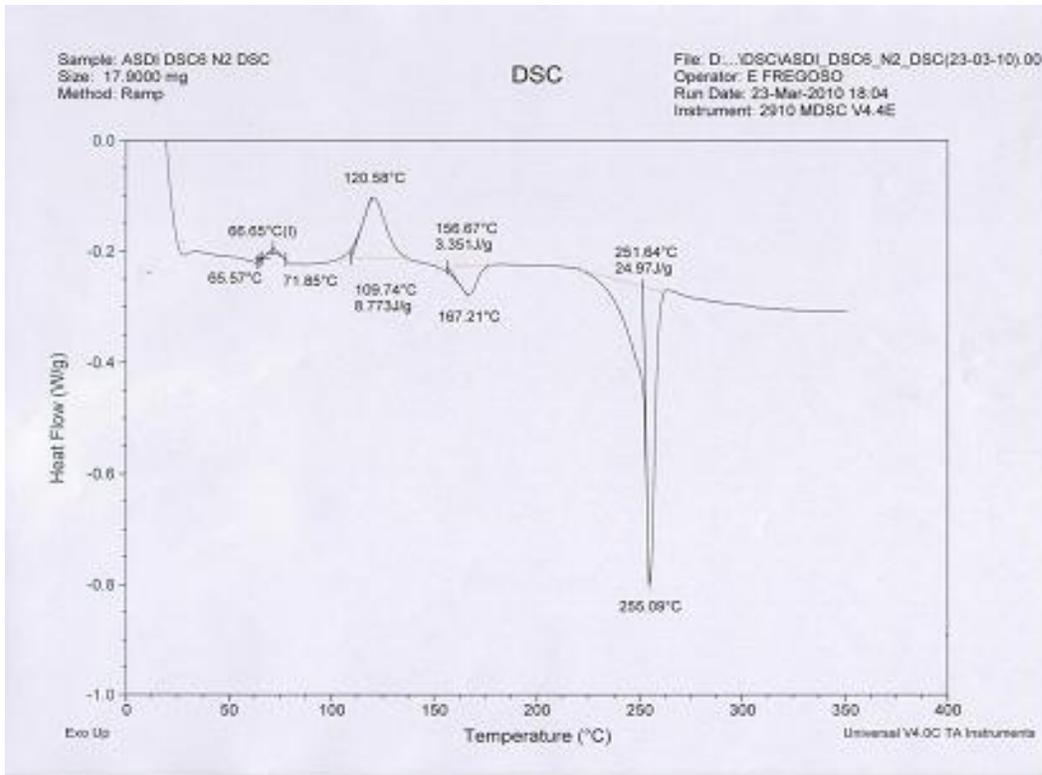
DSC PET.



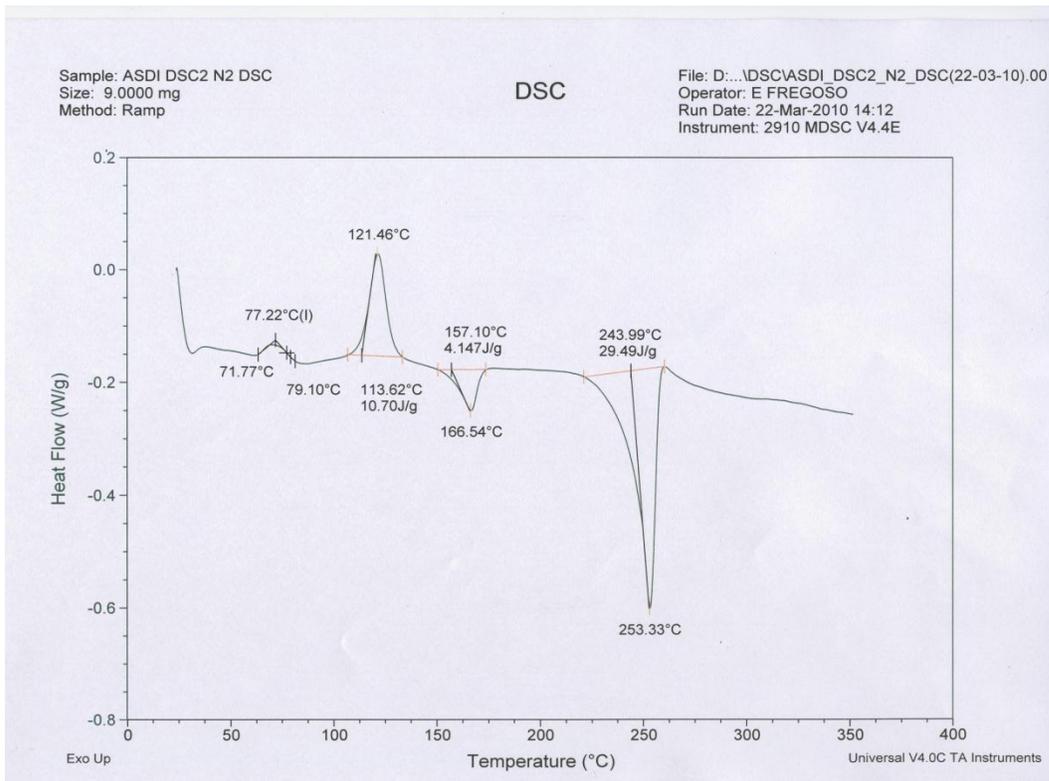
DSC PP-g-MA.



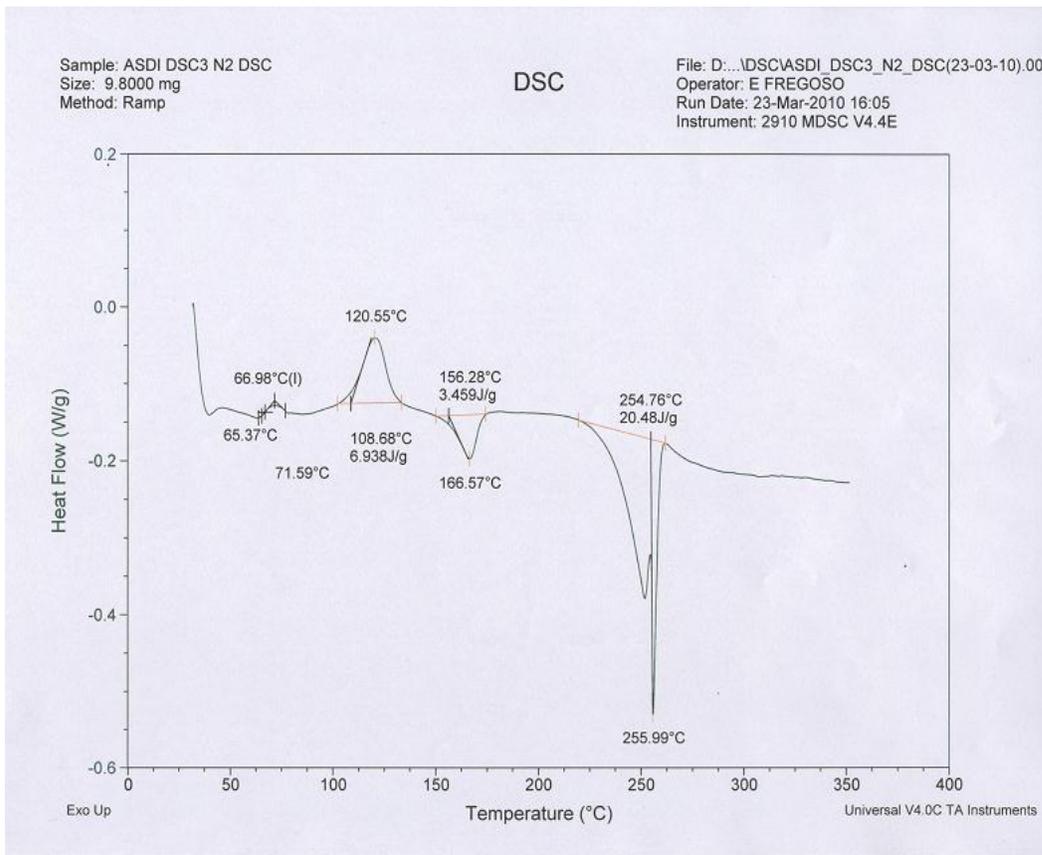
DSC 90 PET 10 PP-g-MA.



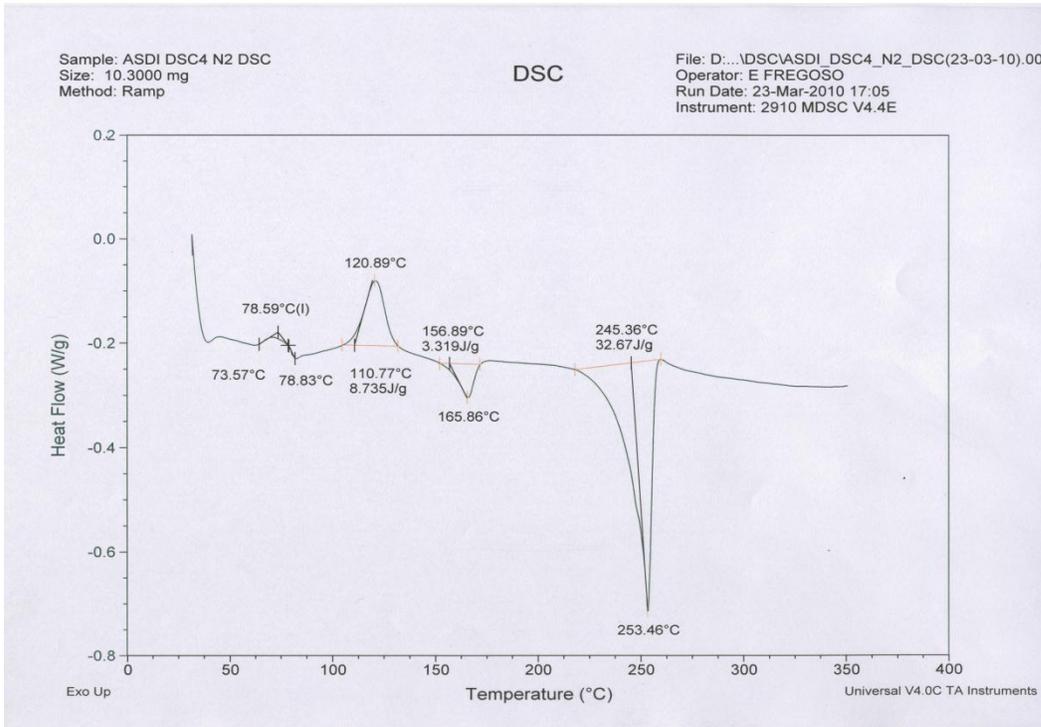
DSC 90 PET 10 PP.



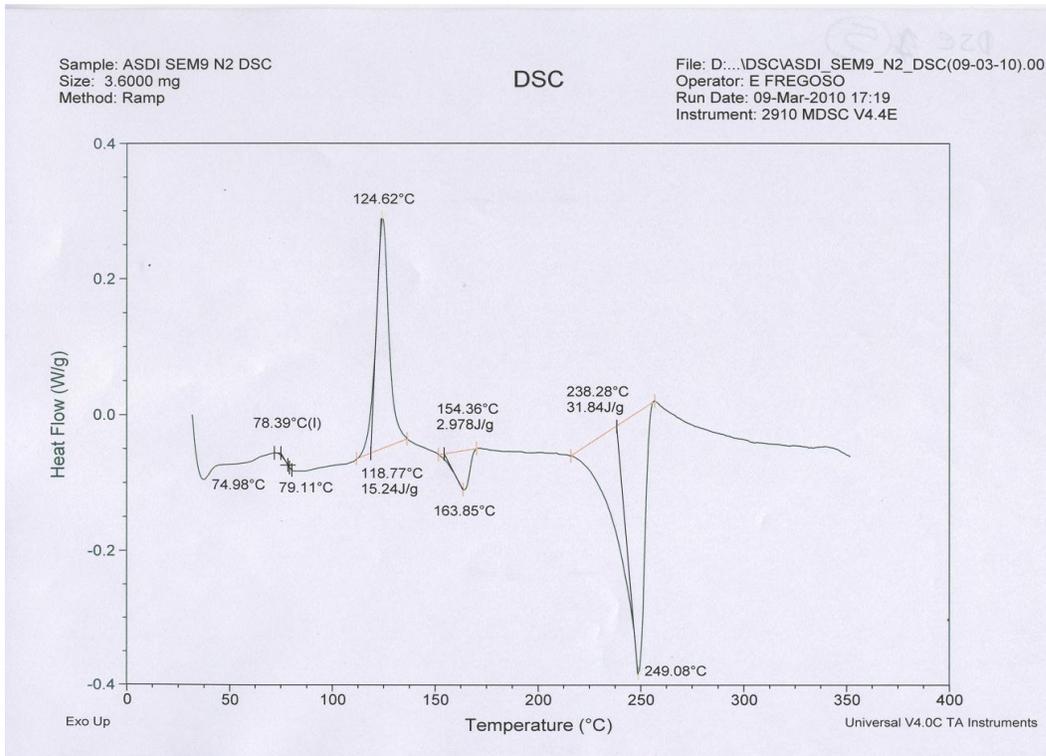
DSC 90 PET 8 PP-g-MA 2PP.



DSC 90 PET 6 PP-g-MA 4 PP.



DSC 90 PET 4 PP-g-MA 6 PP.



DSC 90 PET 2 PP-g-MA 8PP.

Referencias bibliográficas.

1. Seymour, R.B., Carraher, C.I. Introducción a la química de los polímeros. Editorial Reverté. Capítulos 2,3 y 5. España, 1990.
2. Callister, William. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2. Reverté. Páginas 509-520. España 2007.
3. Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI). Volumen 2, Capítulos VI y VII, México 2000.
4. Busico,V., Cipullo,Roberta Microstructure of Polypropylene. Polymer, 26, 443-533. 2001.
5. Ramos de Valle, L. Extrusión de plásticos. Principios básicos. Editorial Limusa. Páginas 11-18, 69-83. México, 1993.
6. Morton, D., Jones. Procesamiento de Plásticos. Limusa, Capítulos I y III. México, 2007.
7. Vincent Velea M. Ciencia y tecnología de polímeros. Universidad Politécnica de Valencia. Páginas 55-68. España, 2006.
8. Zarco, Edith. Nanocompuestos de Polipropileno y Arcillas, Tesis de Maestría UNAM, México, 2008.
9. Wulin Qiu, Takashi Endo. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. European Polymer Journal, 41, 1979–1984, 2005.
10. Sánchez, Antonio. 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.
11. Billmeyer, Fred.Textbook of polymer science. Wiley interscience. Capítulos 2, 5. U.S.A., 2004.
12. Papadopoulou, N.K. Kalfoglou Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. Polymer, 41, 2543–2555 2000.

13. Campbell, D., White. Polymer characterization, physical techniques. Chapman and Hall. Páginas 15-48, 362. U.S.A., 1989.
14. A. Valea; F.J.Juanes; J.C.Miguez; M.L.González. Aleaciones de polipropileno (PP) y polietilentereftalato (PET) reciclados y estudio de sus propiedades. Universidad del País Vasco. Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol. 2, 2008.
15. Y.X. Pang, D.M. Jia, H.J. Hua, D.J. Hourstonb, M. Songb Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. Polymer 41 357–365 (2000).
16. Xiaojuan Si, Linfeng Guo, Yimin Wang, Kin-tak Lau Preparation and study of polypropylene/polyethylene terephthalate composite fibres. Composites Science and Technology, 68, 2943–2947, 2008.
17. Groover, Mikell. Fundamentals of modern manufacturing. Prentice-Hall. Páginas 327-340. U.S.A., 1997.
18. Youji Tao, Kancheng Mai . Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends. European Polymer Journal, 43, 3538–3549, 2007.
19. K. Friedrich, M. Evstatiev , S. Fakirov , O. Evstatiev , M. Ishii, M. Harrass Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties. Composites Science and Technology, 65, 107–116, 2005.
20. M. E. Solís y J. H. Lisperguer . Resistencia al Impacto y a la Tracción de Materiales Compuestos plástico-madera. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío. Información Tecnológica, Vol. 16, N°6, 21-25, 2005.
21. Esumi Kunio. Polymer interfaces and emulsions. Marcel Dekker. Páginas 51, 103, 157. U.S.A., 1999.
22. Utracki, L.A. Polymer Blends. Rapra Review Reports, Vol. 11, 2000.
23. Askeland, R. Ciencia e ingeniería de los materiales. 4ª Edición. Editorial Thomson. Capítulos 6, 15. México, 2004.
24. Yves Gnanou, Fontainille. Organic and physical of Polymer, Wiley-Interscience, Páginas 427-449. United States of America, 2008.

25. Chao Ding, Demin Jia, Hui He, Bauchou Guo and Haoqun Hong, *Polymer Testing* 24, 94-100, 2005.
26. Gallego, K., Gartner. Estudio de la mezcla de polímeros reciclados para el mejoramiento de sus propiedades. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. — Medellín. — N.º 37, 59-70, 2006.
27. Gan-Ji Zhong, Liang-Bin Li. Crystalline morphology of isotactic polypropylene (iPP) in injection molded poly(ethylene terephthalate) (PET)/iPP microfibrillar blends. *Polymer*, 48, 1729-1740, 2007.
28. Santos, Palova., Pezzin. Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-pet fibres. *Journal of Materials Processing Technology*, 143–144, 2003.
29. Tadmor, Zahev. Principles of polymer processing. Wiley-interscience publication. Capítulos 6,7 y 9. Canadá, 1979.