

Análisis de la relación propiedades mecánicas – morfología en pet cristalizado isotérmicamente

L. A. Baldenegro Pérez.^{1*}, D. N. Navarro Rodríguez ¹, F. J. Medellín Rodríguez ², B. S. Hsiao ³, C. A. Avila Orta ¹

¹ * Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd.. Enrique Reyna No.140, 25100, Saltillo, Coahuila, México, leobaldenegro@yahoo.com

² Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), FCQ, CIEP, Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona universitaria, 78210, SLP, SLP, México

³ State University of New York (SUNY), 11794-3400, Stony Brook, NY, USA

Abstract

En el presente trabajo se realizó un análisis de propiedades mecánicas para un homopolímero de PET (Polietileno Tereftalato) cristalizado isotérmicamente, con el fin de correlacionarlos con su respectiva morfología cristalina. Se utilizaron diferentes temperaturas de cristalización isotérmica (T_c), mismas que partieron desde 140°C hasta 230°C. Los análisis en modo tensión y elongación mostraron que el módulo de Young aumentaba conforme la T_c de las probetas se incrementaba, mientras que el % de elongación de las mismas disminuía. Así mismo, el análisis por dureza Shore D mostró un aumento de esta propiedad a mayores T_c, mientras que de manera inversa, la prueba por impacto Izod mostró un decaimiento paulatino de la resistencia. Se observaron tres regiones de comportamiento mecánico, mismas que estuvieron de acuerdo con lo observado morfológicamente.

Introducción

El PET es un termoplástico semicristalino constituido por una unidad básica de etileno y otra de tereftalato. Es de alto interés comercial, sus usos van desde botellas para bebidas diversas así como en películas y fibras diversas (Marimoto, 1968). En la figura 1 se muestra su estructura química:

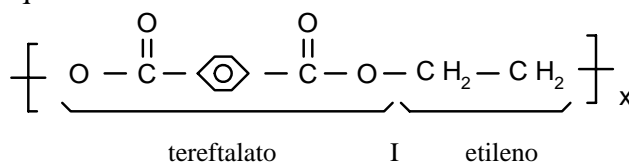


Fig 1 Estructura química del PET donde se muestran las unidades estructurales etileno y tereftalato.

En polímeros semicristalinos como PET, el contenido cristalino, tamaño de las esferulitas y el aumento de peso molecular, son algunos de los factores que afectan sus propiedades mecánicas (Torres y col, 2000). Se han realizado diversos estudios acerca de la relación entre la estructura cristalina y comportamiento mecánico en PET así como en otros polímeros. Uno de los modelos más populares para interpretar la deformación es el modelo de dos fases, donde se propone una fase cristalina de alta densidad y otra amorfa de baja densidad. El módulo de Young y ciertas respuestas mecánicas se relacionan directamente

con la fracción cristalina del material (Rastogui y col., 2004; Cowie, 1991). Por ejemplo, se han realizado estudios detallados de propiedades mecánicas en polietilenos muy cristalinos y en copolímeros de etileno (Kennedy y col., 1994) donde se verificó este fenómeno.

En el presente trabajo, se analizaron las propiedades mecánicas bajo normas ASTM en muestras de PET sometidas a cristalización isotérmica a diferentes temperaturas de cristalización (T_c desde 140°C hasta 230°C), lo anterior con el fin de hallar la relación morfología-propiedades mecánicas en muestras cristalizadas. El análisis mecánico consistió en pruebas de tensión (ASTM D638), deformación (ASTM D790), impacto Izod (ASTM D256) y de dureza (ASTM D2240).

Sección experimental

El homopolímero de PET fue obtenido de Akra Fibras Químicas, S.A., Monterrey México. Su peso molecular promedio en número y en peso fue de 33,605 y 70,521 respectivamente. Su temperatura de fusión de equilibrio (T_m°) fue de 280°C (Baldenegro-Pérez, 2006).

En un molde se colocaron gránulos de homopolímero, mismos que se fundieron a T_m° por 5 minutos en una prensa, para luego ser sometidos a un proceso isotérmico en otra prensa previamente calentada a una temperatura deseada en donde permaneció por 30 minutos. El molde después fue enfriado súbitamente. Posteriormente, las placas obtenidas fueron maquinadas para darles la forma de la probeta. Para probetas de tensión las dimensiones corresponden a la probeta corbata tipo I (ASTM D638) de 170 mm de largo X 50 mm de ancho y 2.8 mm de espesor. Para probetas de flexión (ASTM D790) las dimensiones fueron de 80 mm de largo, 25 mm de ancho y 2.8 mm de espesor. Los análisis se realizaron a una velocidad de 5 mm/min en modo tensión y 1.27 mm/min en modo flexión hasta llegar al punto de ruptura. Los análisis de tensión y elongación se realizaron en una máquina universal Instron modelo 4301 con una carga de 5 KN. El equipo se conectó a un sistema de cómputo para la recolección de datos.

A partir de las placas descritas en las pruebas de tensión, se maquinaron probetas conforme la norma ASTM D256-97. Las dimensiones de las probetas fueron de 30 mm de alto y 12 mm de ancho y 2.8 mm de espesor. Todas las muestras presentaron fractura completa. El análisis de impacto Izod se realizó en un medidor de impacto CSI-137D modelo 137C. La masa del péndulo empleado fue de 1.02 lb, con longitud de 15.66 in cm y con una energía de impacto de 1.99 ft-lb_f. Así mismo, a las probetas se les realizó una muesca. Para la recolección de datos el equipo estaba conectado a un sistema de cómputo.

Finalmente, para medir la dureza se utilizó un durómetro D para materiales rígidos equipado con un indentador puntual. Se analizaron diferentes secciones a las placas descritas en las pruebas de tensión, lo anterior con el fin de obtener resultados representativos. El método de evaluación fue la norma ASTM- D2240-9. Todas las muestras presentaron homogeneidad en los resultados.

Resultados y discusión

En un trabajo previo (Baldenegro-Pérez y col., 2006) aplicado a copolímeros de P(ET/CT), se realizó un estudio isotérmico desde 130°C a 220°C y se encontraron tres regiones en muestras cristalinas: En la primera región o bajas T_c (r_1), se encontró por medio de radiación sincrotrón (TR-SAXS y TR-WAXD) bajos espesores y montos cristalinos, en la segunda región o intermedias T_c (r_2) los cristales eran más gruesos pero también había cristales secundarios delgados así como una alta cristalinidad, así mismo en la tercera región o altas T_c (r_3), se presentan cristales muy gruesos con baja presencia de cristalización secundaria. Tanto en la primera como en la tercera región (r_1 y r_3) se encontró por WAXD y POM bajos contenidos cristalinos donde predominaban regiones amorfas. Este estudio previo servirá de base para los resultados obtenidos en el presente trabajo.

- **Análisis de la elongación y flexión:**

El análisis de la elongación en muestras de PET cristalizadas isotérmicamente se muestra en la figura 2, que corresponden al módulo de Young y porcentaje de elongación ($\% \epsilon$) contra T_c , respectivamente. Los resultados de esta figura pueden ser explicados partiendo del análisis de la cristalización isotérmica de copolímeros de P(ET/CT). A bajas T_c (r_1) hay una menor presencia cristalina, lo que origina bajos valores del módulo de Young, así como los más altos porcentajes de elongación. A T_c intermedias (r_2) se presenta la más alta cristalinidad del estudio, por lo que el módulo de Young aumentará fuertemente, mientras que la elongación disminuirá. A las más altas T_c (r_3) el contenido cristalino decae nuevamente, sin embargo, la presencia de estructuras gruesas como se en esta región refuerzan el material de manera que el módulo de Young se ve ligeramente mejorado con respecto al observado para el caso de T_c intermedias, y ocurriendo lo inverso para el caso de la elongación, donde el $\% \epsilon$ sigue disminuyendo ligeramente. Rastogi y col (2004) estudiaron PET a diferentes T_c , encontrando que al aumentar la cristalinidad así como el espesor cristalino el módulo de Young se incrementaba, corroborando los resultados observados.

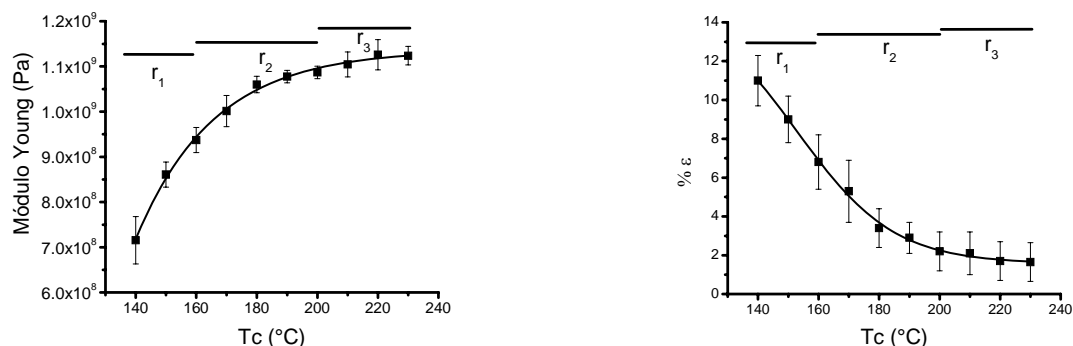


Fig 2 Módulo de Young y % elongación para muestras de PET cristalizadas isotérmicamente, análisis modo elongación.

Con el fin de reforzar los resultados anteriores, se realizó un análisis en modo flexión, y las curvas correspondientes se muestran en la figura 3. Como era de esperarse, el módulo de Young aumenta mientras que la elongación disminuye, a medida que se pasa de la región 1 a la región 3, tal y como se observó en los ensayos de tensión.

- **Análisis de la dureza e impacto Izod:**

El análisis de la dureza Shore-D e impacto Izod son mostradas en la figura 4. Se observa que a bajas T_c la dureza es pequeña y aumenta hasta alcanzar un valor máximo,

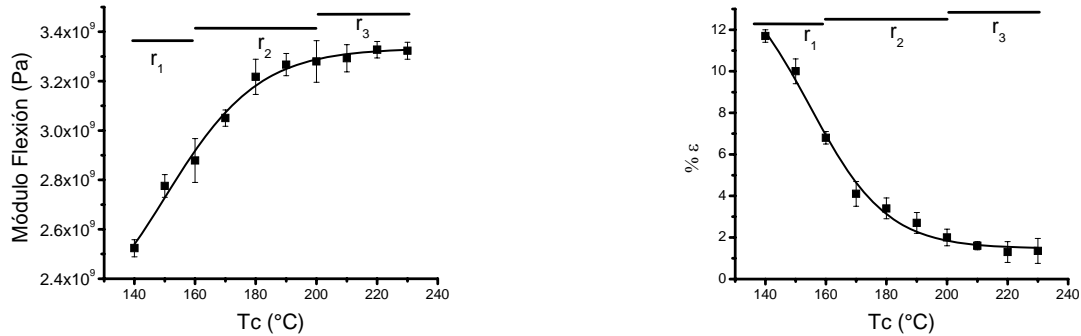


Fig 3 Módulo de Young para PET cristalizado isotérmicamente, análisis en modo flexión.

para después mantenerse constante. La resistencia al impacto disminuye paulatinamente, aunque a altas T_c parece mantenerse en valores similares. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera. Al haber un mayor contenido amorfo a bajas T_c (r_1), el material absorbe mayor energía por impacto y presenta por lo tanto los valores más elevados en esta propiedad, sin embargo, será penetrado más fácilmente mostrando los valores más bajos de dureza. Al aumentar T_c (r_2), el contenido cristalino aumenta y el espacio amorfo disminuye, por lo que se presenta un comportamiento inverso al de bajas T_c . Para altas T_c (r_3), a pesar de haber un mayor contenido amorfo, las estructuras cristalinas gruesas presentes, no permiten una fácil penetración provocando un aumento en la dureza y una disminución a la resistencia al impacto. Abu-Isa y col. (1996) reportaron para PET una resistencia al impacto Izod de 16 J/m, valor que está en el rango de los valores obtenidos en el presente trabajo.

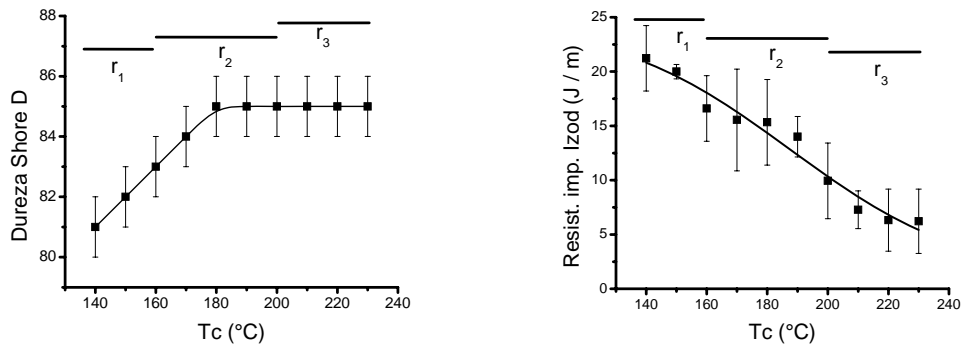


Fig 4 Dureza Shore D y resistencia al impacto Izod en PET cristalizado isotérmicamente.

Conclusiones

Tomando como base los modelos morfológicos de cristalización isotérmica propuestos en un trabajo previo (Baldenegro-Pérez y col, 2006), se plantean modelos de dos fases (amorfo-cristalino) para explicar la elongación y algunas de las propiedades mecánicas en cada región cristalina para el presente trabajo. Los modelos sugeridos se basan en la orientación de las estructuras lamelares al plano de esfuerzo, lo cual está de acuerdo con algunos reportes de la literatura (Peterlin, 1971, 1972).

- En la primera región o bajas T_c (r_1) se presentan bajos espesores cristalinos con amplias zonas amorfas, que al ser sometidas a un esfuerzo uniaxial ayudarán a obtener una mayor elongación. Esto originará una mejor orientación de los cristales así como del material amorfo, y por ello, el material tendrá un ligero comportamiento anisotrópico. Además, el material mostrará un bajo módulo de Young, mayor flexión, su dureza será baja y podrán absorber altas cantidades de energía por impacto.
- En la segunda región o intermedias T_c (r_2), la alta presencia de cristalización secundaria originará un mayor contenido cristalino y producirá una menor elongación que la región anterior, por lo que la orientación de los cristales y material amorfo es menor. Por otro lado, con respecto a r_1 el módulo de Young aumentará, la flexión disminuirá, su dureza aumentará y absorberá medianas cantidades de energía al ser impactada.
- En la tercera región o altas T_c (r_3), los cristales gruesos predominan en esta región, aunque también hay una cantidad relativamente importante de zonas amorfas, sin embargo, los cristales gruesos originarán una fractura más temprana del material al ser elongado. Así mismo, el módulo de Young alcanzará sus máximos valores, mientras que la flexión los más bajos, tendrá alta dureza y al ser impactada se fracturará más fácilmente la muestra. Debido a la baja elongación reportada, la orientación es casi nula y el material es altamente isotrópico al ser elongado.

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado en el **Centro de Investigación en Química Aplicada** (CIQA), con el apoyo del mismo centro y además con el apoyo del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) a través de la beca doctoral No. 124660. También se agradece a las siguientes personas o instituciones que colaboraron con el presente trabajo: M.C. Blanca Huerta Martínez, Dr. Roberto Benavides Cantú, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, M.C. Silvia Solís, M.C. Esmeralda García, L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla, L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar, L.Q. María Concepción González Cantú, M.C. Jesús Guadalupe Quiroz López, L.C.Q. Sandra Peregrina García Rodríguez, M.P. Alfredo Cárdenas Quiñónez, Dr. Igors Sics. Al **Brookhaven National Laboratory** (BNL) y a la **Universidad Estatal de Nueva York** (SUNY) por las facilidades prestadas.

Referencias

- Morimoto, S. *In Man-Made Fibers Science and Technology*, vol 3, Mark, H.F.; Atlas, S.M.; Cernia, E., Eds.; Interscience Publishers: New York, 1968.
- Torres N., Robin J.J. and Boutevin B.; *European Pol. J.*; 2000, 36, 2075.
- Rastogi R., Vellinga W.P., Rastogi S., Schick C. Meijer H.E.H.; *J. Polym. Sci., Part B*; 2004, 42, 2092.
- Cowie J.M.G., *Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials*, Chapman, 1991.
- Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L.; *Macromolecules*; 1994, 27, 5297.
- L. A. Baldenegro Pérez, *Memorias del XIX Congreso Nacional de la SPM 2006*, Saltillo, Coahuila, México. 2006.
- Abu-Isa I.A., Jaynes C.B., O’Gara J.F.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 1996, 59, 1957.

- Peterlin A.; *Intern. J. Fracture Mech*; 1971, 7, 496; *Textile Res. J.*; 1972, 42, 20.