

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Estudio de las propiedades mecánicas de bioplástico que contiene ácido poliláctico mediante pruebas de intemperismo

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. JORGE ARMANDO TELLO GONZALEZ

Dirigido por:

Dr. Gonzalo Martínez Barrera

Dra. Nelly González Rivas

Noviembre 2017

Dedicatoria:

A mi esposa María de los Ángeles Romero Tafolla por haberme apoyado en este proyecto desde el primer semestre hasta obtener el grado y poder cumplir el objetivo propuesto. Muchas gracias por todo tu apoyo, confianza y paciencia que tuviste durante toda la trayectoria de este proyecto.

A mi hija Lizeth Estefanía Tello Romero, Jorge Andrei Tello Romero y Maximiliano Tello Romero por haberme regalado de su tiempo para dedicarme a realizar mis tareas, preparar exposiciones, exámenes, documentar la investigación, entre cosas durante el horario en el que debí haber estado con ellos para convivir y cuidarlos.

Agradecimientos:

Al Dr. Gonzalo Barrera por todo su apoyo durante la investigación del proyecto desde primer semestre hasta la documentación del mismo. Muchas gracias por compartir conmigo sus conocimientos y gran experiencia en la investigación.

A la Dra. Nelly González Rivas por su gran apoyo que me ofreció para realizar la documentación y revisión de mi tesis.

A la Dra. Susana por su gran apoyo que me ofreció para realizar la caracterización DSC, TGA y FT-IR de mis materiales.

Al Dr. Fernando Ureña por el gran apoyo me ofreció para poder irradiar mis probetas en el Instituto Nacional de Investigación Nuclear.

A la Universidad Autónoma del Estado de México por haberme aceptado como alumno de la Maestría.

INTRODUCCION

La mayoría de los materiales de consumo habitual una vez que dejan de ser funcionales se convierten en basura o desperdicio; posteriormente son arrojados al ambiente ocasionando contaminación y calentamiento global, entre otros. Desafortunadamente su degradación es muy lenta a través de los años. Razón por la cual, se han buscado alternativas para la fabricación de materiales novedosos, que involucren polímeros naturales renovables con tiempos de degradación cortos. Más aún, el consumo de materiales poliméricos sintéticos utilizados en diversas aplicaciones ha aumentado considerablemente a nivel mundial. En 2015 la producción mundial alcanzó los 300 millones de toneladas [1].

HIPÓTESIS

Mediante la aplicación de radiación gamma es posible modificar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de un bioplástico compuesto elaborado con resina biodegradable y ácido poli(láctico) de desecho.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la radiación gamma en las propiedades mecánicas de un bioplástico elaborado con resina biodegradable y ácido poli (láctico) de desecho.

Índice

Capítulo I Marco Teorico	8
1.1 Bioplásticos	9
1.2 Polimeros Biodegradables.....	9
1.2.1 Polimeros biodegradables naturales.....	10
1.2.1.1 Almidón	10
1.2.2 Polimeros biodegradables sinteticos	11
1.3 Ácido Polilactico (PLA).....	12
1.3.1 Fibras naturales.....	15
1.3.2 Material compuesto de PLA/Fibras naturales.....	16
1.4 Reciclado de bioplásticos.....	17
1.4.1 Degradacion de bioplásticos.....	19
1.4.2 Mecanismos de degradacion de los bioplásticos en el medio ambien.....	20
1.5 Radiacion Gamma	21
1.5.1 Radiación gamma aplicada a bioplásticos.....	22
Capítulo II Desarrollo Experimental	28
2.1 Diagrama de bloques.....	29
2.2 Materiales.....	30
2.3 Preparacion de muestras.....	30
2.4 Irradiacion gamma de materiales	31
2.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	33
2.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Analisis Termogravimétrico TGA).....	33
2.7 Ensayo de Tensión	34
2.8 Ensayo de Impacto.....	34
2.9 Ensayo de Flexión	35
Capítulo III Resultados y Discusion	36
3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	37
3.2 Analisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	46
3.2.1 Analisis Termogravimétrico (TGA)	46
3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	53
3.3 Propiedades Mecánicas	62
Conclusiones	78
Anexo A	80
1 Técnicas de caracterización.....	81
1.1. Espectroscopia de Infrarrojo de Fourier (FT-IR)	81

1.1.2 Absorcion en Infrarrojo.....	81
1.1.3 Modos normales de vibracion	82
1.1.4 Análisis Espectral	85
1.2 Microscopio Electronicode Barrido- SEMtico (PLA)	86
1.2.1 Instrumentacion del SEM.....	87
1.2.2 Elementos en el SEM.....	88
1.2.3 Funcion del Equipo SEM.....	89
1.3 Calorimetria de Barrido - DSC	89
1.4 Analisis Termogravimétrico - TGA	91
1.5 Ensayo de Tension	92
1.6 Ensayo de Impacto	99
1.7 Ensayo de Flexion.....	100
Bibliografia	102

CAPITULO I

Marco Teórico

1.1 Bioplásticos

Los bioplásticos son materiales con dos características particulares: ser biobasados y biodegradables. Los plásticos biobasados se fabrican a partir de diferentes fuentes: biomasa, materia orgánica de seres vivos y recursos naturales renovables, generalmente plantas, algas y microorganismos [2]. Los bioplásticos son procesados químicamente, mediante:

- a) La extracción de un componente de una planta, como el maíz, la soya y la caña de azúcar. El proceso comienza con la fermentación del almidón de las plantas para producir etanol, ácido láctico y otros compuestos básicos; posteriormente son transformados para obtener los monómeros que darán origen al plástico. Mediante este método se han obtenido plásticos como el ácido poliláctico (PLA), nylon, polipropileno, polietileno, entre otros; con propiedades idénticas que los obtenidos del petróleo.

- b) La extracción de precursores y monómeros que se generan en el interior de las células de algunas plantas y microorganismos. Los procesos de producción suelen ser costosos y complejos.

Los bioplásticos provenientes de fuentes renovables, reducen el consumo de fuentes fósiles [2], además de reducir la emisión de CO₂.

1.2 Polímeros Biodegradables

El desarrollo de nuevas regulaciones ambientales a nivel mundial y la escasez del petróleo, dan cabida a la fabricación de nuevos materiales con recursos renovables; que sean amigables con el medio ambiente. Los cuales influyen en diferentes sectores industriales (envasado, alimentación, eléctrico, construcción, medicina y textil, entre otros).

Los polímeros biodegradables se degradan por la acción de microorganismos como las bacterias, algas y hongos.

La degradación consiste en reacciones químicas que conllevan la pérdida de átomos en las moléculas orgánicas o bien la conversión de moléculas complejas a más simples. Los polímeros biodegradables son definidos como “polímeros sostenibles” ya que se obtienen por procesos que disminuyen el impacto al medio ambiente durante su elaboración.

1.2.1 Polímeros biodegradables naturales

Son producidos de fuentes naturales; sus reacciones de biodegradación ocurren en un medio acuoso y son catalizadas con enzimas. Cuando el polímero biodegradable entra en contacto con el agua, ésta reacciona con la matriz polimérica, penetrando y provocando hinchamiento, hidratación y ruptura de la cadena principal.

Dentro de los polímeros de origen natural se encuentran: a) Proteínas; b) Lípidos; c) Polisacáridos (celulosa, almidón, quitina), obtenidos por modificación del polímero natural o fermentación bacteriana; d) Poliésteres alifáticos, subdivididos en poliésteres sintetizados por polimerización química del monómero de ácido láctico (LA); y poliésteres sintetizados por fermentación de microorganismos o plantas (PHA, PHB).

Los polímeros biodegradables modificados se sintetizan a partir de monómeros de biomasa. Por ejemplo, los poliésteres con grupos funcionales degradables hidrolíticamente. Los polímeros más utilizados son el ácido poliláctico (PLA) y el ácido glicólico (PGA).

1.2.1.1 Almidón

Los polímeros naturales biodegradables de mayor consumo son los polisacáridos, los cuales se obtienen modificando el polímero natural o bien por fermentación bacteriana. Las macromoléculas de almidón, celulosa y proteína generalmente son susceptibles a la biodegradación por la acción de enzimas; las cuales actúan como aceleradores de las reacciones químicas de síntesis y degradación de compuestos producidos por los microorganismos (plantas, hongos y bacterias).

El almidón es producido durante la fotosíntesis de fuentes renovables, como una reserva de alimento para las plantas y vegetales. Se puede encontrar en las raíces y talos de las plantas. Es un termoplástico fuertemente hidrofílico y de bajo costo. Está constituido por dos componentes de glucosa llamadas amilosa y amilopectina, que determinan las propiedades del mismo. Ocupa el segundo lugar en abundancia de fuentes naturales. Las fuentes industriales más importantes del almidón son el maíz, trigo, papa, tapioca y arroz [3].

El almidón puede usarse como un aditivo biodegradable en los polímeros tradicionales para ayudar a la aceleración de la degradación o fragmentación de las cadenas. Cuando la acción microbiana consume al almidón crea poros en el polímero, los cuales llevan a la rotura de enlaces.

El éxito de los polímeros biodegradables naturales se basa en tener precios más bajos que los polímeros derivados del petróleo; además de tener, en muchos casos, mejor calidad.

1.2.2 Polímeros biodegradables sintéticos

Son polímeros en los cuales las reacciones de biodegradación ocurren en un medio acuoso en presencia de catalizadores enzimáticos. Los más conocidos son los poliésteres con uniones hidrolizadas a lo largo de la cadena; en general los poliésteres son muy susceptibles a la degradación debido a la presencia de un grupo éster hidrolizable.

Los poliésteres alifáticos son polímeros lineales y se degradan rápidamente, no presentan interacciones intermoleculares fuertes, por lo cual, sus propiedades mecánicas son débiles; son de elevado costo y propiedades limitadas, que los excluye de algunas aplicaciones. La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático, se obtiene por la polimerización de apertura de anillo del ϵ -caprolactona. Es un polímero cristalino con punto de fusión de 60°C , temperatura de transición vítrea de -60°C , baja viscosidad, fácil de procesar y bioabsorbible. Se ha utilizado en el área médica como una sutura biodegradable, sustituyendo al yeso; y en el área de adhesivos.

Otros poliéster alifáticos son: el PGA (Poliácido glicólico) un polímero lineal muy cristalino (44 - 55%), con punto de fusión alto (220 - 250°C) y temperatura de transición vítrea de 35 - 40°C; el PBS (polibutilensuccinato), y el PBSA (polibutilen-sucinatoadipato), que se obtienen por combinación de dioles.

Los poliésteres aromáticos se obtienen por una reacción de policondensación de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos. El anillo aromático confiere al polímero una alta resistencia frente a la hidrólisis y a los agentes químicos haciéndolos resistentes a la degradación.

Por ejemplo, el PET y el PBT (polibutilentereftalato) son obtenidos a partir de glicoles alifáticos y ácidos tereftalatos. Tanto el PET y el PBT pueden modificarse mediante la adición de monómeros sensitivos a la hidrólisis (éter, amidas o grupos alifáticos), resultando una familia de poliésteres biodegradables. Más aún, la combinación de las propiedades de los poliésteres aromáticos con la biodegradabilidad de los poliésteres alifáticos es excelente y ha llevado al desarrollo de varios co-poliésteres alifáticos aromáticos.

1.3 Ácido Poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Es biocompatible, biodegradable, con muy buenas propiedades mecánicas; no tóxicas ni cancerígenas para el ser humano [4]. El ácido poliláctico actualmente tiene aplicaciones en la industria alimenticia, textil, del plástico, agrícola, farmacéutica, química, entre otras debido a su biodegradabilidad y propiedades de barrera.

A través de la interacción con los isómeros L (+) o D (-), se presenta dos conformaciones: L-(+)-ácido láctico, y D-(-)-ácido láctico (Figura 1).

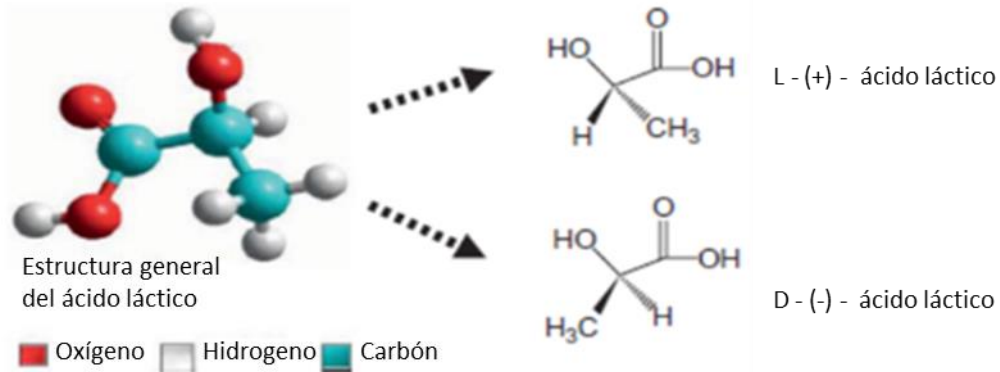


Figura 1.1 Estructura química del ácido poliláctico

El ácido poliláctico se obtiene a través de la polimerización del monómero de ácido láctico. Se pueden obtener poli(ácido L-láctico) (PLLA) o poli(ácido D, L-láctico) (PDLLA), mediante el uso de dos estéreo-isómeros, el D(+) o el L(-), este último obtenido de forma natural (Figura 1.2) [4].

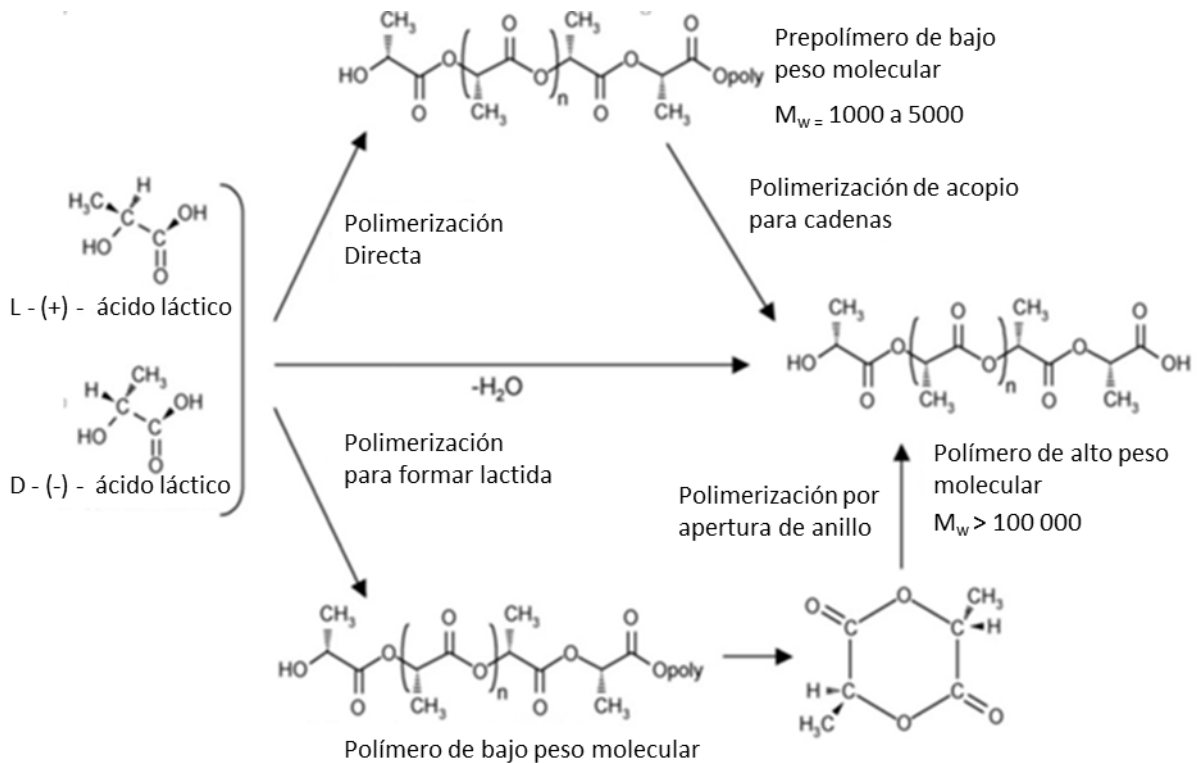


Figura 1.2. Etapas de polimerización ácidos lácticos -L y -D.

El bioplástico PLA es un material compostable obtenido a partir de fuentes renovables, principalmente de almidón y azúcar. En la primera etapa se extrae el almidón de la biomasa. Se utilizan tres sustratos: sacarosa (proveniente de la caña de azúcar y remolacha azucarera), lactosa (proveniente de lactosuero) y dextrosa (proveniente de almidón hidrolizado) [4].

El almidón obtenido se convierte en azúcar por hidrólisis enzimática o ácida, donde las bacterias fermentan al licor azucarado. El microorganismo más utilizado en la producción industrial es el *Lactobacillus delbrueckii*, debido a su eficiencia en el consumo de glucosa. El ácido láctico es separado del cultivo fermentable y purificado. Posteriormente se polimeriza por apertura de anillo (ROP) o por policondensación directa (DP).

En la polimerización por apertura de anillo (ROP), la condensación del ácido láctico acuoso produce un prepolímero (oligómero) de bajo peso molecular.

Este oligómero se despolimeriza aumentando su temperatura de policondensación, utilizando un organometálico, resultando una mezcla de isómeros de lactida. Por último el polímero de alto peso molecular se produce por polimerización catalítica del diláctico, mientras que los monómeros remanentes se remueven por vacío y se reciclan.

Mediante policondensación directa (DP) el ácido láctico es policondensado directamente en polímeros de alto peso molecular preparados a partir de PLLA; se obtiene un polímero de alto peso molecular, parcialmente cristalino con temperatura de transición vítrea (T_g) de 60°C , cristalización (T_c) de 100°C a 150°C , fusión (T_m) de 175 a 180°C , y de descomposición (T_d) de 185°C a 190°C .

Las propiedades del PLA dependen del porcentaje de los isómeros D y L en las cadenas, y de su peso molecular. Desde el punto de vista de la relación estructura-propiedad, la cristalinidad y el peso molecular, son características importantes que afectan las propiedades mecánicas del PLA; en menor medida varían de acuerdo a la estructura química, formulación y plastificantes. La Tabla 1 muestra las propiedades mecánicas del PLA [5].

Tabla 1. Propiedades mecánicas del PLA.

Propiedades	Valor
Resistencia a la Tensión, MPa	53.0
Resistencia a la Cedencia, MPa	60.0
Resistencia al Impacto, J/m	12.8
Módulo de Elasticidad, GPa	3.8
Elongación a la ruptura, %	6.0

Los cambios son debidos a la estereoregularidad de las cadenas, en particular los estéreoisómeros L y D en el PLA afectan la cristalinidad.

Tabla 1.2. Propiedades de PLLA y PDLA

Propiedad	PLLA	PDLA
Peso molecular M_w , g/mol	67,000	114,000
Resistencia a la Tensión, MPa	59	44
Resistencia a la Cedencia, MPa	70	53
Resistencia a la Flexión, MPa	106	88
Módulo de Elasticidad, GPa	3,750	4,050
Elongación a la ruptura, %	7	7.5
Módulo de Flexión, MPa	3,650	3,600
Deformación máxima, %	4.7	4.8
Resistencia al Impacto, J/m	26	18

1.3.1 Fibras naturales

Las fibras naturales son materiales lignocelulósicos que se encuentran ampliamente distribuidos por la biosfera en forma de árboles, plantas y cultivos. En general, se puede decir que los materiales lignocelulósicos son los biomateriales renovables más abundantes en la tierra.

Durante las últimas décadas, el uso de las fibras naturales está ganando importancia en diversas aplicaciones, por ejemplo en tejidos textiles, composites, pasta celulósica y papel [6].

El uso de las fibras naturales, como una alternativa diferente al uso de fibras sintéticas presenta una serie de ventajas e inconvenientes. En el diseño de biocompositos permite reducir el peso molecular, mantener la dureza y rigidez. La manipulación de las biofibras es menos peligrosa que el de las fibras sintéticas. Además, las fibras naturales no son abrasivas, lo cual disminuye los costos.

La figura 1.3 muestra las fibras más usadas en los materiales compuestos [7].

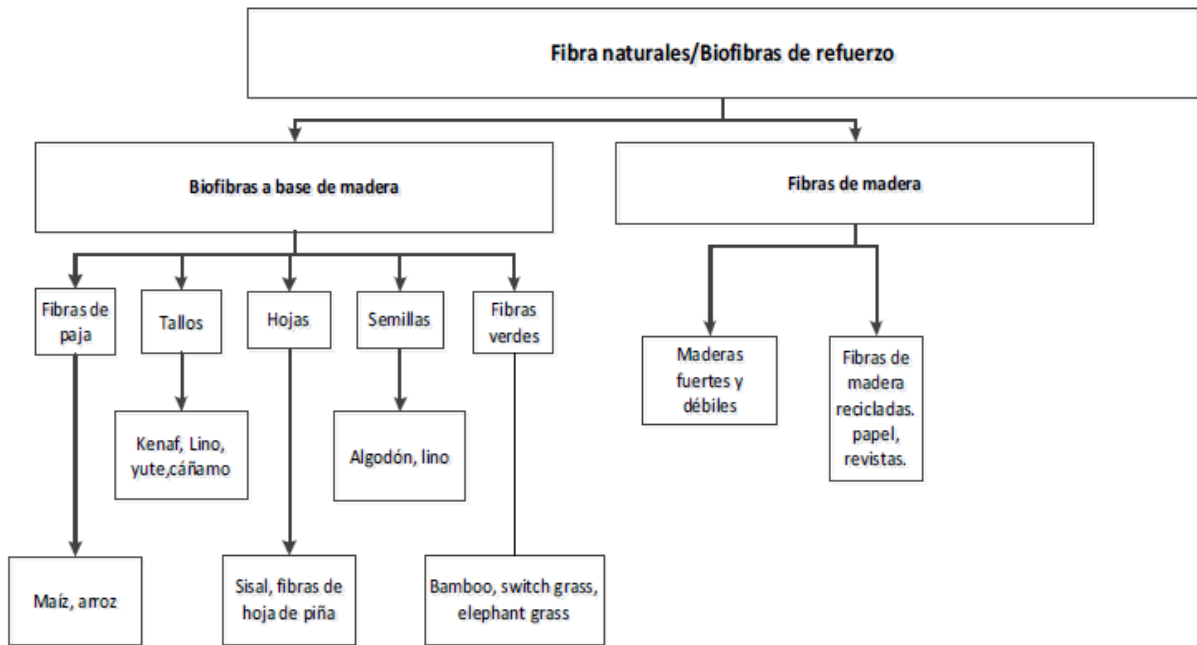


Figura 1.3. Fibras más usadas en materiales compuestos.

1.3.2 Material compuesto de PLA/Fibras naturales

Se pueden distinguir dos grupos, el primero consiste de productos con aplicaciones médicas y el segundo de polímeros elaborados para aplicaciones estructurales.

Una de las razones por las cuales se utilizan fibras naturales en materiales biodegradables es que mejoran las propiedades mecánicas de la matriz, la estabilidad térmica, disminuyen el peso y el costo.

La tabla 1.3 muestra las propiedades del biocompuesto a base de PLA y fibras naturales [7].

Tabla 1.3. Propiedades de biocompuestos de PLA con fibras naturales.

Tipo de PLA	Fibra y contenido de fibra	Método de procesamiento	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia al impacto (KJ/cm²)
PLLA	Lino (0.3%)	Extrusión + moldeo	70	8.4	17.8
PLA	Lino (0.4%)	Moldeo por inyección	68	7.2	-
PLA	Lino (0.5%)	Moldeo por compresión	99	6.0	-
PLLA	Algodón (30%)	Extrusión + moldeo	30	6.8	5.8
PLLA	Yute (40%)	Moldeo por compresión	100	9.4	14.5

1.4 Reciclado de bioplásticos

En la Figura 1.4 se muestra el ciclo de vida de un bioplástico, el cual es un proceso sostenible. Cabe resaltar que el compostaje es el método más eficiente de aprovechamiento de los recursos renovables.

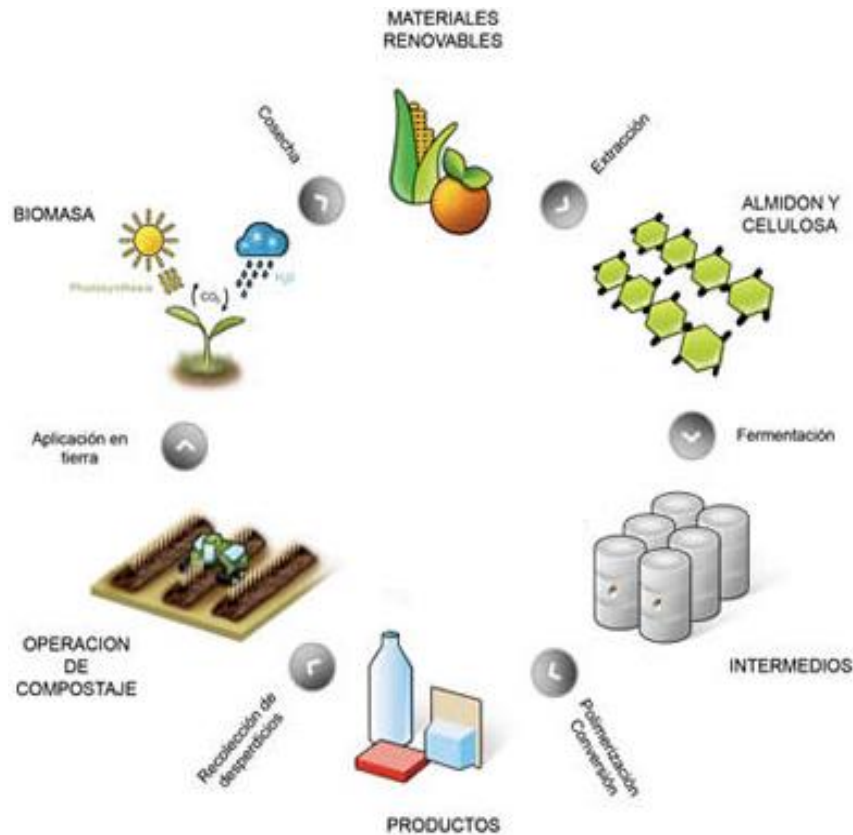


Figura 1.4. Ciclo de vida de un bioplástico.

Las etapas del ciclo de vida de los bioplásticos son:

1. Las plantas de maíz se cosechan.
2. Se extrae el almidón de las plantas.
3. Se realiza la fermentación en dextrosa, y posteriormente la canalización con el biopolímero (PLA).
4. Se producen productos de bioplástico para diversas aplicaciones.
5. Una vez que el producto termina su vida útil, se recolecta para convertirse en abono para las plantas.

El reciclado de bioplásticos se lleva a cabo mediante: a) molienda, y b) ataque químico, entre otros. En el proceso de molienda el polímero se reduce de tamaño y posteriormente se utiliza en diferentes aplicaciones.

En el proceso químico, los polímeros cambian su estructura a través de la despolimerización, utilizando tratamientos térmicos controlando la cantidad de oxígeno y de catalizadores. Se fragmentan las moléculas, para forman nuevas moléculas, que pueden ser similares o diferentes a los monómeros que les dieron origen; estas moléculas son utilizadas como materias primas.

Los tratamientos térmicos incluyen pirolisis, gasificación, hidrogenación y cracking catalítico; que dan como resultado la obtención de un gas con una alta capacidad calorífica. El proceso de composteo de plásticos biodegradables es un tipo de reciclaje químico, ya que forman la composta, bióxido de carbono y vapor de agua.

La radiación gamma es una metodología alternativa para el reciclado de polímeros, ya que puede generar compuestos que se pueden tener diferentes aplicaciones.

1.4.1 Degradación de bioplásticos

La degradación es un término que engloba todos aquellos cambios físicos y químicos que se producen a lo largo del tiempo en las propiedades de un material. La degradación en un polímero señala “los cambios en las propiedades físicas causadas por las reacciones químicas que implican la ruptura de enlaces en la cadena principal o en los grupos laterales de las macromoléculas” [8].

El proceso de degradación de un material polimérico implica una pérdida de funcionalidad y puede iniciarse de distintos modos, dependiendo de los factores externos responsables de la degradación. La tabla 4 muestra una clasificación de la degradación.

Tabla 1.4. Clasificación de la degradación.

Modo de Degradación	Agente Iniciador de la Degradación
<i>Degradación Química</i>	Agentes químicos
<i>Degradación Térmica</i>	Temperatura
<i>Degradación Bilológica</i>	Ataque enzimático
<i>Degradación Mecánica</i>	Fuerza de cizalla
<i>Fotodegradación</i>	Radiación UV o visible sobre grupo cromóforo
<i>Degradación Ambiental</i>	Luz solar y parámetros climáticos
<i>Degradación por Radiación</i>	Radiación electromagnética Rayos -X, Rayos - γ o de partículas

La biodegradación (Degradación biológica) de un material polimérico requiere de una degradación previa, donde las cadenas poliméricas se acortan y debilitan, produciendo oligómeros/monómeros asimilables por los microorganismos [9]. La biodegradación puede ser aerobia o anaerobia. La biodegradación aeróbica consiste en una degradación acelerada heterogénea de la materia orgánica mediante una población de microorganismos en un ambiente húmedo, templado y aeróbico bajo condiciones controladas.

La biodegradación anaeróbica es la desintegración del material orgánico en ausencia de oxígeno como consecuencia de una serie de interacciones metabólicas de diferentes grupos de microorganismos para producir gas metano, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, amoníaco, hidrógeno, agua y productos compuestos (adecuados como fertilizantes para la tierra).

1.4.2 Mecanismos de degradación de los bioplásticos en el medio ambiente

Los materiales poliméricos pueden verse sometidos a una degradación biológica, química y/o física en el medio ambiente. Los mecanismos de degradación enzimáticos, consiguen transformar a los polímeros naturales en materia prima nueva (biomasa) [10]. La figura 1.5 muestra una clasificación de la degradación polimérica.



Figura 1.5. Clasificación polimérica medioambiental.

La biodegradación, involucra diversas reacciones químicas que se suceden, tal como la hidrólisis y oxidación/reducción, con o sin la intervención de microorganismos. Los polímeros biodegradables se degradan a través de dos etapas.

- En la primera etapa, se produce la ruptura de las cadenas, formándose fragmentos de bajo peso molecular que podrán ser asimilados por los microorganismos en una etapa posterior. La reducción del peso molecular, se produce principalmente al romperse las cadenas vía hidrólisis u oxidación. La hidrólisis tiene lugar en un ambiente húmedo, con o sin acción enzimática. Las hidrolasas son las enzimas responsables de la hidrólisis en un ambiente biótico.

En cambio, en condiciones abióticas, la autocatálisis, el calor o los catalizadores metálicos son los responsables de la hidrólisis. La ruptura oxidativa, se produce en presencia de oxígeno, catalizadores metálicos, luz UV o enzimas denominadas oxireductasas.

- En la segunda etapa, los fragmentos de bajo peso molecular son asimilados por los microorganismos para producir CO₂, H₂O y productos metabólicos, en condiciones aeróbicas; y CH₄ como producto mayoritario bajo condiciones anaeróbicas.

1.5 Radiación Gamma

La radiación es la emisión y propagación de energía a través del vacío o de un medio material, en forma de onda electromagnética. La radiación es la única fuente de energía que puede iniciar reacciones a cualquier temperatura, incluida la temperatura ambiente, bajo cualquier presión, en cualquier fase, ya sea sólida, líquida o gas, sin el uso de catalizadores [11].

La radiación emplea una forma particular de energía electromagnética conocida como radiación ionizante, la cual indica el proceso por el cual se arranca un electrón de un átomo.

El conjunto formado por el electrón libre y el átomo con carga positiva resultante se denomina par iónico. Si un átomo recibe un aporte energético suficiente es posible separar de él uno o varios electrones, quedando entonces el átomo eléctricamente descompensado, su número de cargas positivas es superior al de las negativas, y constituye un átomo ionizado, o más precisamente un ión positivo.

La dosis de irradiación es la cantidad de energía por unidad de masa y su unidad de medición es el Gray (Gy)[12]. Cuando los polímeros son irradiados, dependiendo de su estructura química, de la cantidad de energía absorbida por unidad de masa, presentan los siguientes efectos:

- *Entrecruzamiento o reticulación:* Cuando dos cadenas poliméricas se unen a través de un enlace primario provocando un incremento del peso molecular y mejorando sus propiedades físicas, mecánicas y eléctricas; incrementa su temperatura de uso, disminuye la solubilidad en solventes, aumenta la resistencia a la intemperie y a la oxidación.
- *Degradación:* En las cadenas poliméricas principales se produce una ruptura de la cadena generando radicales libres que provocan una degradación del polímero.

La irradiación ionizante posee suficiente energía para desprender los electrones de valencia de las moléculas del material absorbente, seguidamente se recombinan los electrones e iones, los cuales permiten la formación de moléculas excitadas que pueden inducir la ruptura de enlaces, que llevan a la formación de radicales libres.

En polímeros compuestos que contienen un agente compatibilizador, los efectos de la radiación gamma son el aumento en los valores de sus propiedades mecánicas para cierta dosis de radiación y porcentaje de compatibilizador; sin embargo al aumentar estos dos parámetros, se produce el rompimiento de cadenas y en consecuencia las propiedades mecánicas van disminuyendo.

1.5.1 Radiación Gamma aplicada a bioplásticos

En un estudio de materiales compuestos con ácido poliláctico (PLA), se aplicaron dosis de irradiación gamma entre 1 y 10 kGy, observándose cambios en las propiedades fisicoquímicas a través de la modificación de la estructura química. En términos generales, se generan radicales libres, los cuales interactúan con los grupos funcionales de la estructura química, y se provoca el rompimiento de las cadenas poliméricas y como consecuencia se reduce el peso molecular. Al colocar estos materiales compuestos en disolventes se disminuye la temperatura de degradación (observada por análisis termogravimétrico), respecto al material sin irradiar [13].

En otro estudio de materiales compuestos con PLA irradiados a dosis de 5, 15, 25 y 50 kGy almacenados a una temperatura de 4°C, humedad relativa de 40 durante 4 meses, se obtuvieron varios resultados, por ejemplo, el compuesto reacciona formando injertos, a través del rompimiento de cadenas; lo cual es detectado por la presencia de los grupos funcionales carboxilo.

Las moléculas de oxígeno y los radicales libres generados por la irradiación permanecen en el polímero, provocando cambios en la estructura química y la reducción del peso molecular conforme se aumenta la dosis de irradiación, como se muestra en la figura 1.6 [14]. Tal disminución se debe al mecanismo de rompimiento de las cadenas poliméricas.

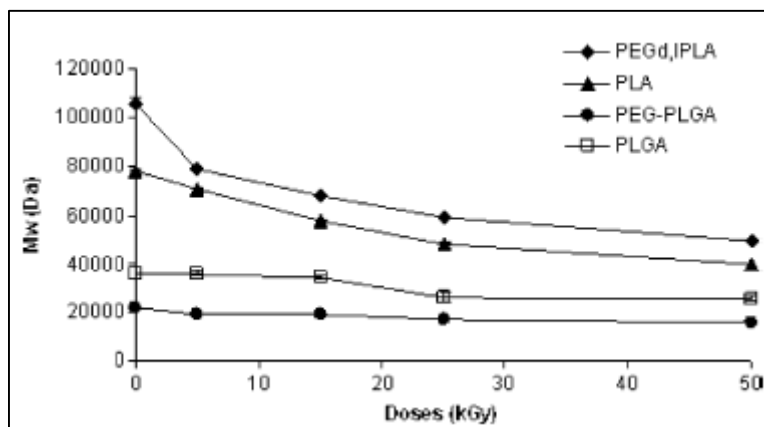


Figura 1.6. Reducción del peso molecular de diferentes composites irradiados.

En la figura 7 se observan los cambios de los composites de PLA irradiados a 5 kGy, los cuales fueron almacenados a 15°C, con 40 % de humedad relativa, durante un periodo de 120 días. Se observa reducción del peso molecular conforme pasa el tiempo, siendo mayor después de los 30 días de almacenamiento.

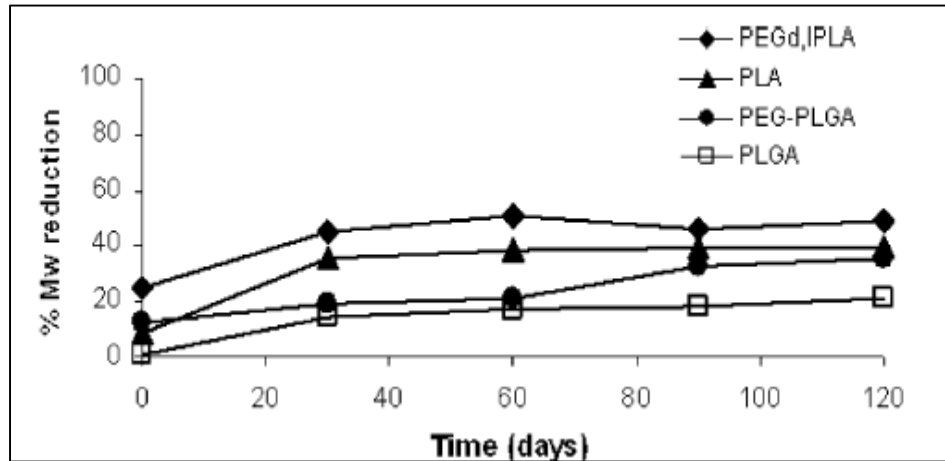


Figura 1.7. Reducción del peso molecular en composites de PLA irradiados a 5 kGy.

Para composites irradiados a dosis mayores, 50 kGy, es mucho mayor la reducción del peso molecular (Figura 1.8). Siendo de hasta un 70 % para el PEGd, IPLA y del 50 % para el PLGA. Es decir mayor dosis de irradiación provoca mayor deterioro. Sin embargo las el PLA no mostró una variación del peso molecular durante los 120 días de almacenamiento.

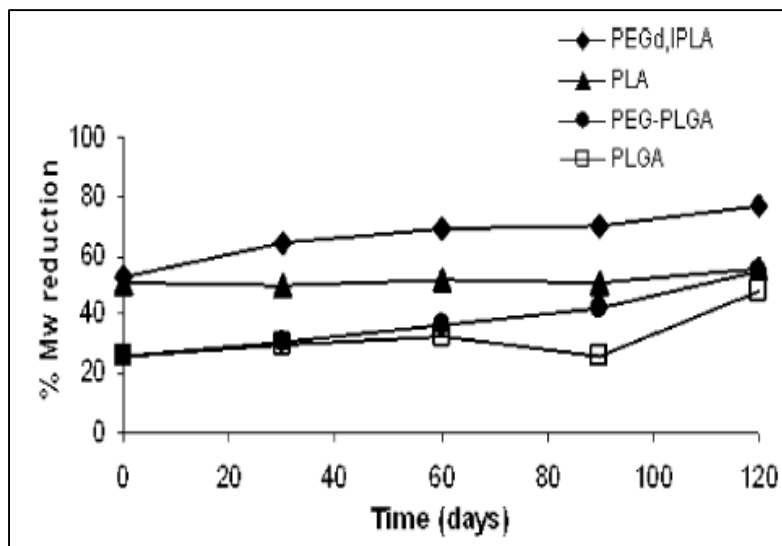


Figura 1.8. Reducción del peso molecular de los composites irradiados a 50 kGy.

En películas poliméricas elaboradas con PLGA y PLLA, irradiadas a 50, 100, 200, 300 y 500 kGy; se observa que la irradiación gamma causa en el PLGA: a) Aumento del grado de cristalinidad conforme aumenta la dosis de irradiación, y b) Reducción del peso molecular hasta cierta dosis, para después mantenerse estable (Comportamiento observado por cromatografía GPC). Mientras que para PLLA, se observa disminución progresiva del peso molecular conforme aumenta la dosis de irradiación [15]. También disminuyen las temperaturas de transición vítrea T_g , de cristalización T_c y de fusión T_m , para ambos el PLGA y el PLLA, conforme aumenta la dosis de irradiación (observado por calorimetría diferencial de barrido, DSC) [15]. En las figuras 1.9 a la 1.11 se observan los cambios en las temperaturas de T_g , T_c y T_m .

En la figura 1.9 se observa que la temperatura de fusión cambia en función de la dosis de irradiación. Para ambas muestras de PLGA y PLLA la temperatura de fusión T_m disminuye conforme se va incrementado la dosis de irradiación, por ejemplo para el PLLA sin irradiar su temperatura de fusión T_m es 177.5 °C y después de ser irradiado a una dosis de 50 Mrad la temperatura de fusión disminuye hasta 158 °C.

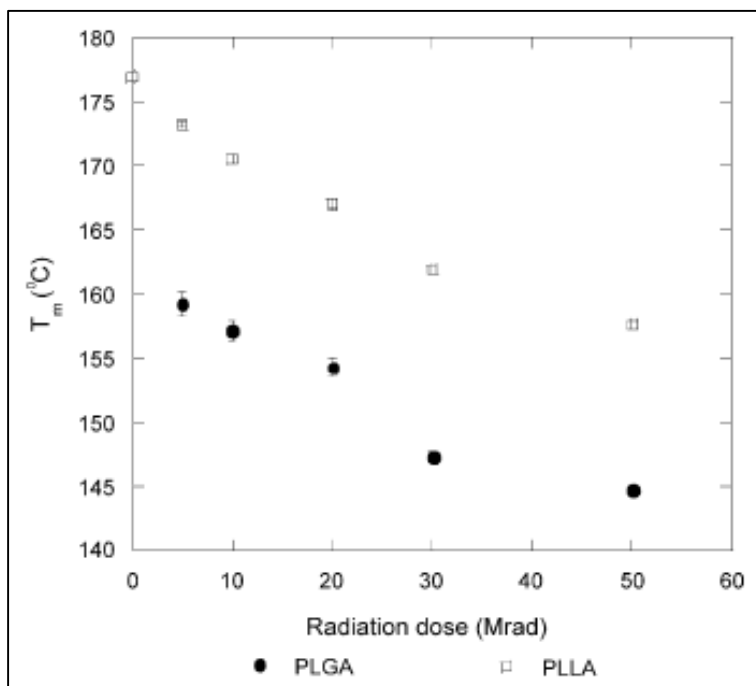


Figura 1.9. Cambio de la temperatura de fusión (T_m) en función de la dosis de irradiación.

En la figura 1.10 se observa que la temperatura de cristalización T_c disminuye para ambos materiales PLGA y PLLA conforme va aumentando la dosis de irradiación. La temperatura de cristalización del PLLA es más baja que la del PLGA en todas las dosis de irradiación.

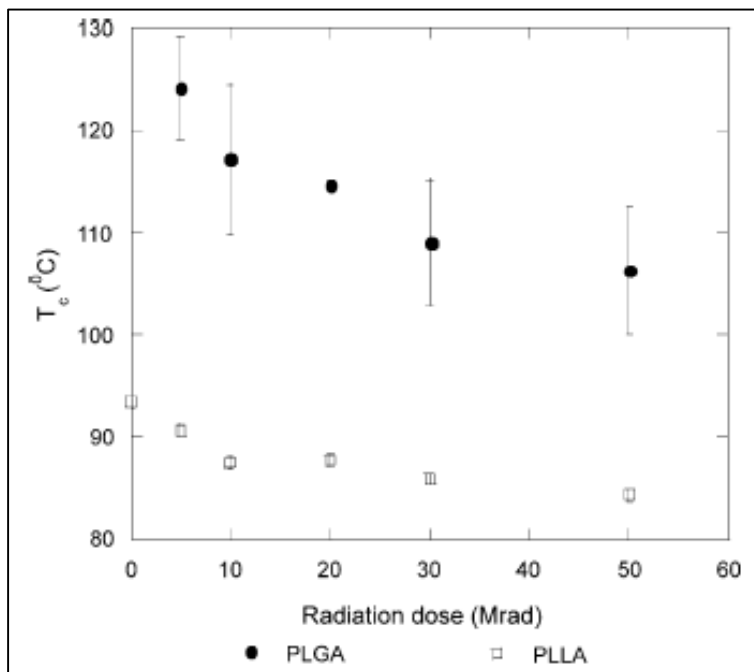


Figura 1.10. Cambio de la temperatura de cristalización (T_c) en función de la dosis de irradiación.

En la figura 1.11 se observa que temperatura de transición vítrea T_g tanto del PLGA como del PLLA también decrece con el incremento de la dosis de irradiación. Esta disminución de la temperatura T_g corresponde a la reducción del peso molecular con la dosis de irradiación.

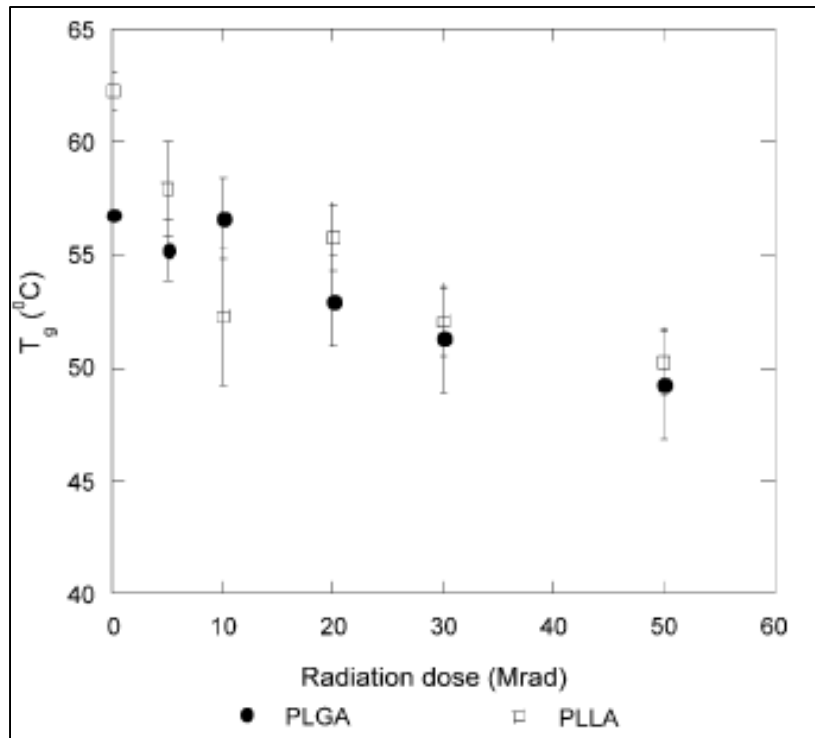


Figura 1.11. Cambio de la temperatura de transición vítrea (T_g) en función de la dosis de irradiación.

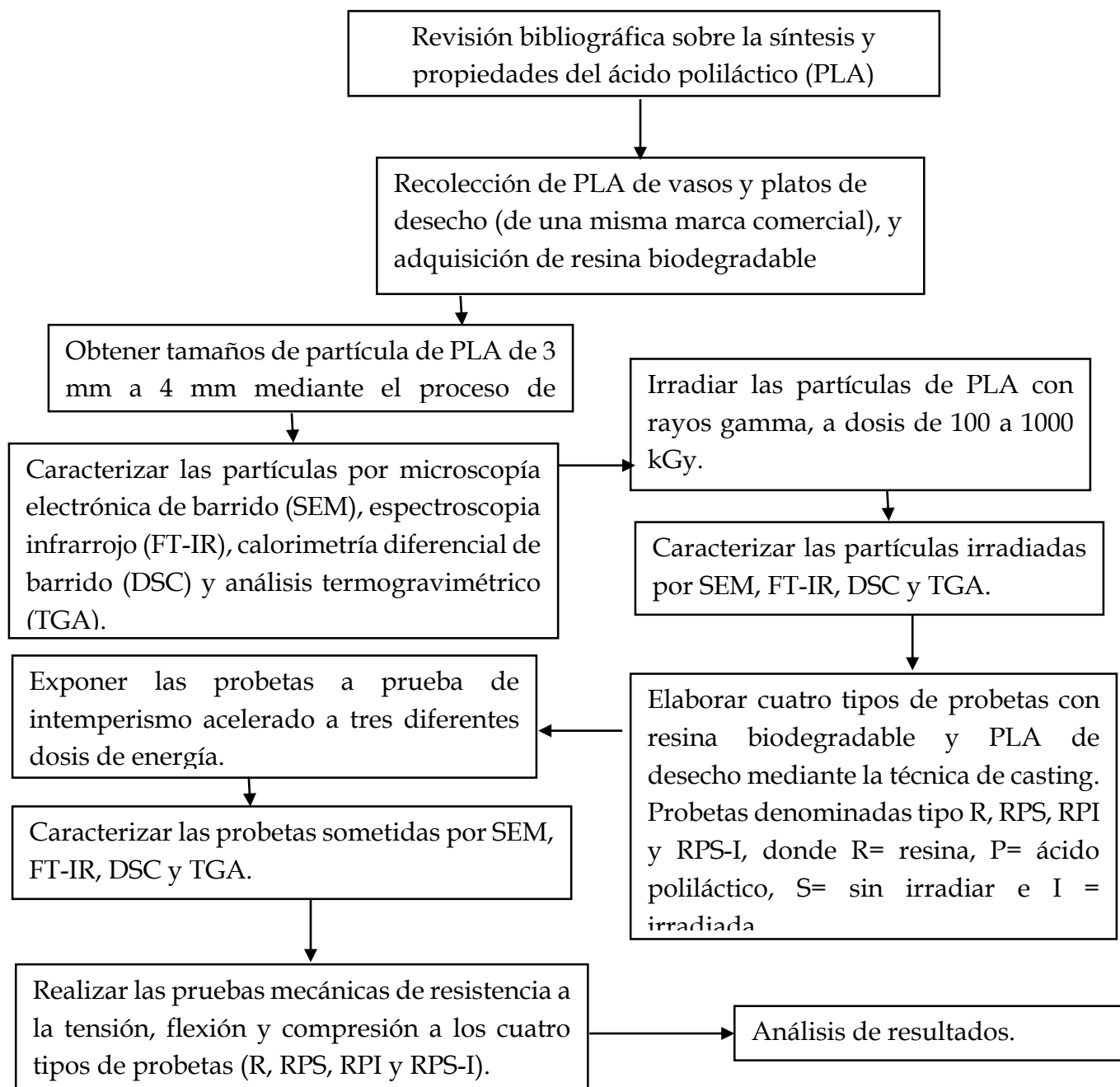
Un estudio relacionado con materiales compuestos a base de PEGd, IPLA y PEG-PLGA, fueron irradiados a una dosis de 25 kGy en presencia de oxígeno. Posteriormente se almacenaron durante cierto tiempo. Los resultados muestran que el oxígeno reacciona con ciertos grupos funcionales, genera radicales libres, los cuales provocan la degradación del compuesto [16].

Capítulo II

Desarrollo Experimental

2.1 Diagrama de bloques

En esta sección se describe de forma detallada el desarrollado experimental de la caracterización de los materiales biodegradables. El cual se muestran en el siguiente diagrama de bloques.



2.2 Materiales

Las materiales utilizados para la investigación fueron:

1. Ácido Poliláctico (PLA).
2. Material Biosirene, que es una mezcla de 60% de Polipropileno y 40% de Ácido Poliláctico (PP+PLA), donado por la empresa Resirene S.A. de C.V.
3. Mezcla de Ácido Poliláctico (PLA) con PP+PLA Biosirene.

En la tabla 2.1 se muestran las propiedades mecánicas del material compuesto PP+PLA.

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas de PP + PLA

Propiedad	Valor
Esfuerzo a la Ruptura, MPa	16
Esfuerzo de Cedencia, MPa	15
Módulo de Elasticidad, MPa	621

2.3 Preparación de muestras

Se recolectó PLA biodegradable de desecho (proveniente de vasos desechables), posteriormente fue cortado en forma de tiras, para después obtener partículas con dimensiones de 3 y 4 mm (fig. 2.1). Mientras que el material biodegradable PP+PLA Biosirene fue obtenido del proveedor en forma de pelets, el cual fue de un solo lote de fabricación, con el fin de no tener variación en las propiedades (fig. 2.2).



Figura 2.1. PLA biodegradable de desecho.

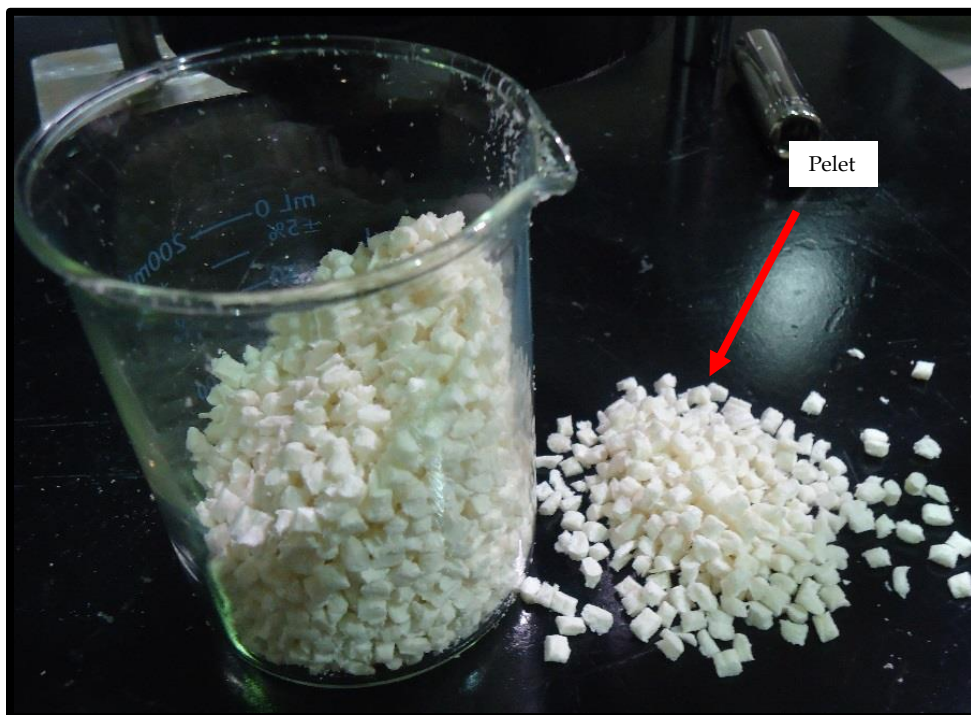


Figura 2.2. PP+PLA Biosirene biodegradable en pelet.

2.4 Irradiación gamma de materiales

Tanto el PLA biodegradable como el PP+PLA Biosirene biodegradable fueron irradiados con rayos gamma a diferentes dosis (de 100 a 1000 kGy) utilizando un irradiador Transelektro LGI-01 provisto con fuentes de ^{60}Co ; localizado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

En la fig. 2.3 se observan muestras de PP + PLA Biosirene biodegradable que fueron irradiadas a diferentes dosis desde 100 hasta 1000 kGy; para su posterior caracterización por diferentes técnicas.



Figura 2.3. Muestras de PP+PLA biodegradable en pelet irradiadas a diferentes dosis.

Mientras que en la fig. 2.4 se observan las muestras de PLA biodegradable que fueron irradiadas a diferentes dosis desde 100 hasta 1000 kGy.



Figura 2.4 Muestras de PLA biodegradable irradiadas a diferentes dosis.

2.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet iS10 marca Thermo Scientific. Los espectros obtenidos se analizaron con un programa de análisis para espectros de infrarrojo y gravimétrico denominado OMNIC con un intervalo de adsorción de 500 a 4000 cm^{-1} . Se analizaron los tres tipos de materiales biodegradables: PLA, Biosirene, y PLA+Biosirene, antes y después de ser irradiados (fig. 2.5).



Figura 2.5 Espectrofotómetro FTIR modelo iS10.

2.6 Calorimetría Diferencial de Barrido -DSC y Análisis Termogravimétrico -TGA

El análisis térmico de DSC y TGA fue realizado en un equipo Netzsch modelo STA 449F3 Jupiter, el cual permite analizar en conjunto ambas técnicas. Se llevó a cabo en una atmosfera inerte de nitrógeno con un caudal de 100 ml/min, a una velocidad de calentamiento de 10°/min. Se analizaron los tres tipos de materiales biodegradables, sin irradiar e irradiados.

2.7 Ensayo de Tensión

El ensayo a tensión fue realizado en una máquina universal INSTRON modelo 3366. El ensayo se realizó a temperatura ambiente, con humedad relativa de 50% y una velocidad controlada de 50 mm/min; conforme a la norma ISO 527 (fig.2.6). El ensayo se realizó a probetas de los tres tipos de materiales sin irradiar e irradiadas.



Figura 2.6. Máquina Universal para ensayo de tensión.

2.8 Ensayo de Impacto

El ensayo de impacto fue realizado en una máquina INSTRON CEAST 9050, utilizando un ángulo entre el martillo del equipo y la muestra de 150°. Se realizó a temperatura ambiente y una humedad relativa de 50% siguiendo la norma ISO 179 (fig.2.7). El ensayo se hizo en probetas de los tres tipos de materiales sin irradiar e irradiadas.



Figura 2.7. Máquina para ensayo de impacto.

2.9 Ensayo de Flexión

El ensayo a flexión fue realizado en una máquina INSTRON modelo 366. El ensayo se realizó a temperatura ambiente, una humedad relativa de 50%, y utilizando una velocidad controlada de 50 mm/min de acuerdo a la norma ISO 178 (fig.2.8).



Figura 2.8. Máquina para ensayo de flexión.

Capítulo III

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación, además del análisis de los mismos.

3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

- *Compuestos de PLA*

La técnica de espectroscopia infrarroja fue utilizada para la identificación de los grupos funcionales presentes en los compuestos de PLA. En la Figura 3.1 se muestra el espectro de IR de PLA sin irradiar. Mientras que en la Tabla 3.1 se muestran las bandas características de las muestras de PLA sin irradiar e irradiadas.

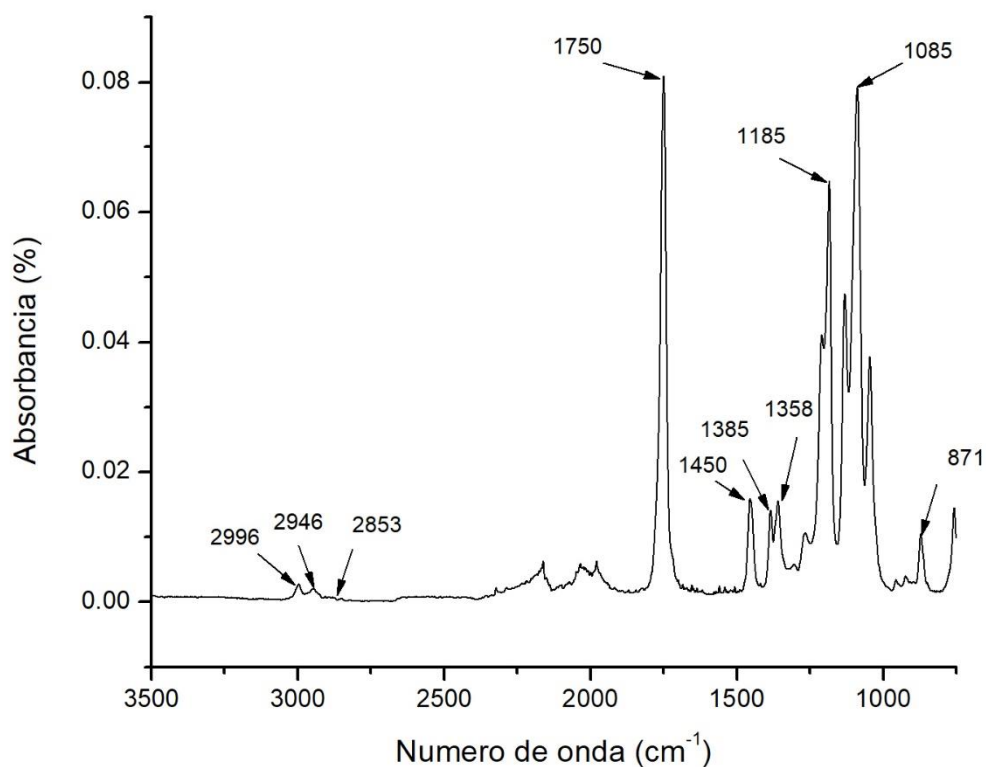


Fig. 3.1. Espectro IR de PLA sin irradiar.

Tabla 3.1. Bandas características de PLA sin irradiar.

Longitud de onda (cm⁻¹)	Grupo	Vibración
2996, 2946	CH ₃	Estiramiento asimétrico
2853	CH ₃	Estiramiento simétrico
1750	C=O	Tensión
1450	CH ₃	Deformación asimétrica
1385	CH ₃	Deformación simétrica
1358	CH ₂	Deformación
1185	C-O	Tensión
1085	C-O	Tensión

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de IR de PLA irradiados y se comparan con los no irradiados. Se observan cambios en la intensidad de los picos, conforme se aumenta la dosis de irradiación. Por ejemplo, en los dos picos más intensos: el pico a 1750 cm⁻¹ disminuye su intensidad a 200 kGy, y la incrementa a dosis más altas; o el pico a 1085 cm⁻¹ mantiene su intensidad a 100 kGy y 200 kGy, luego la disminuye a 300 kGy, para finalmente volver a recuperarla. El incremento o disminución de la intensidad de las bandas características de PLA se debe al efecto de la irradiación. Primordialmente al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

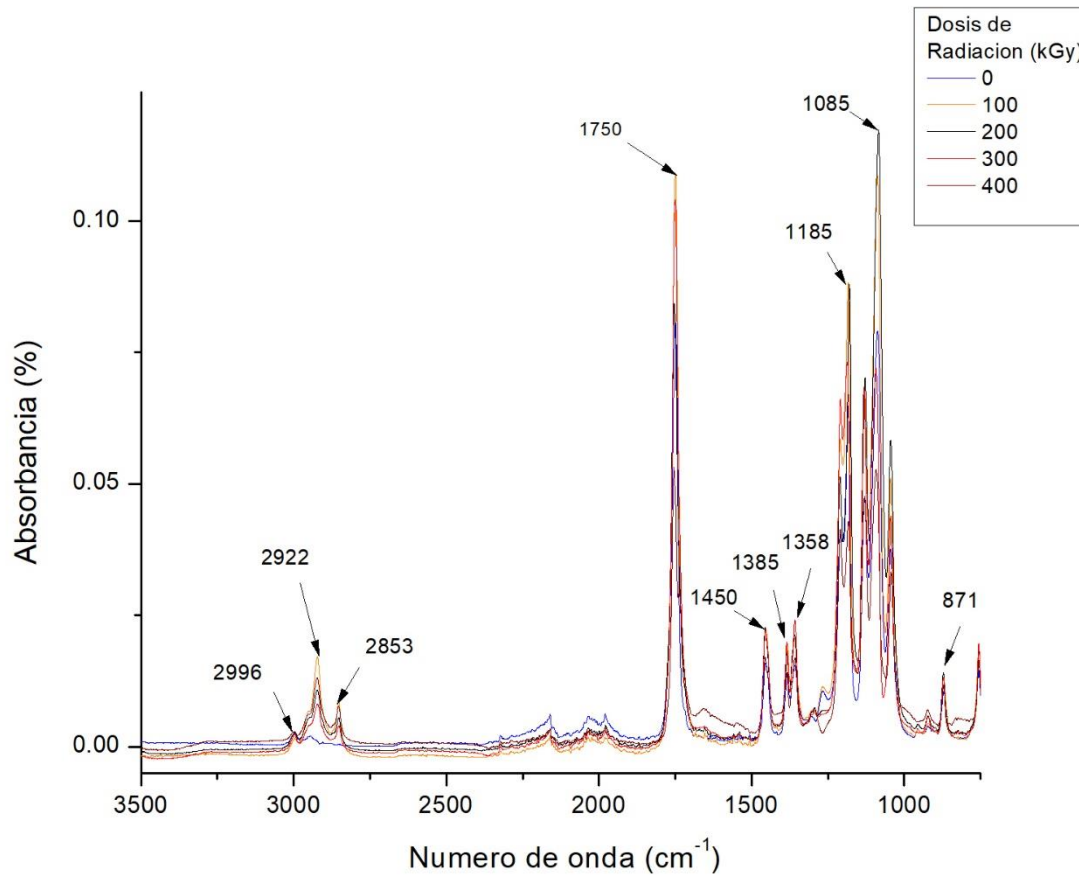


Fig. 3.2. Espectro IR de PLA sin irradiar e irradiado a diferentes dosis.

- *Mezclas de PP y PLA*

El espectro IR de la mezcla de PP+PLA sin irradiar se muestra en la Figura 3.3. Cabe recordar que la mezcla está constituida por 60% de PP y 40 % de PLA. Las bandas características de las mezclas se muestran en la Tabla 3.2.

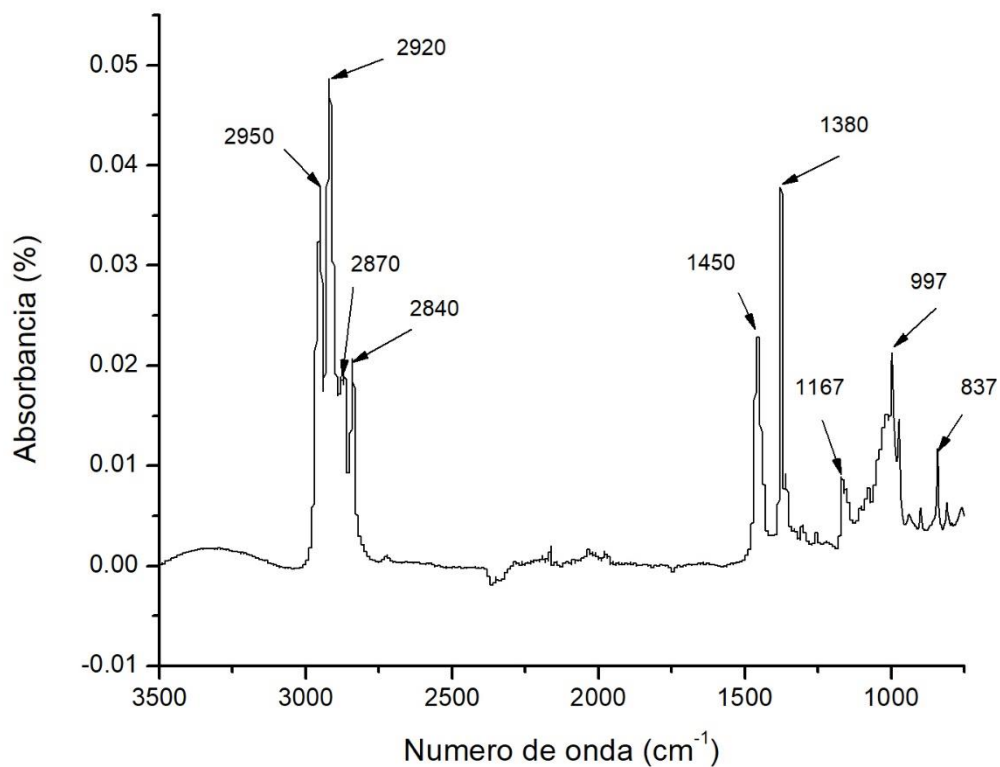


Fig. 3.3. Espectro IR de la mezcla (PP/PLA) sin irradiar.

Tabla 3.2. Bandas características de la mezcla (PP+PLA) sin irradiar.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Vibración
2950	CH ₃	Estiramiento asimétrico
2920	CH ₂	Estiramiento asimétrico
2870	CH ₃	Estiramiento simétrico
2840	CH ₃	Estiramiento simétrico
1450	CH ₃	Deformación asimétrica
1380	CH ₃	Deformación simétrica
1167	C-O	Tensión
997	C-O	Tensión
837	C-C	Deformación

Las bandas características del polipropileno son: 2950, 2920, 2870, 2840, 1450 y 1380 cm⁻¹.

En la Figura 3.4 se muestran los espectros de IR de las mezclas de PP+PLA sin irradiar e irradiadas. Se observa aumento y disminución de la intensidad en algunas bandas para las mezclas irradiadas, respecto a las mezclas sin irradiar. Por ejemplo, la intensidad de las bandas características de los grupos CH_3 y CH_2 disminuye para dosis aplicadas de 100 kGy y 200 kGy; pero la aumentan para los 300 kGy, y disminuyen para dosis mayores.

En las mezclas irradiadas entre 100 kGy y 400 kGy no se distingue la banda característica del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ a 1750 cm^{-1} . Sin embargo, a mayores dosis la intensidad va aumentando.

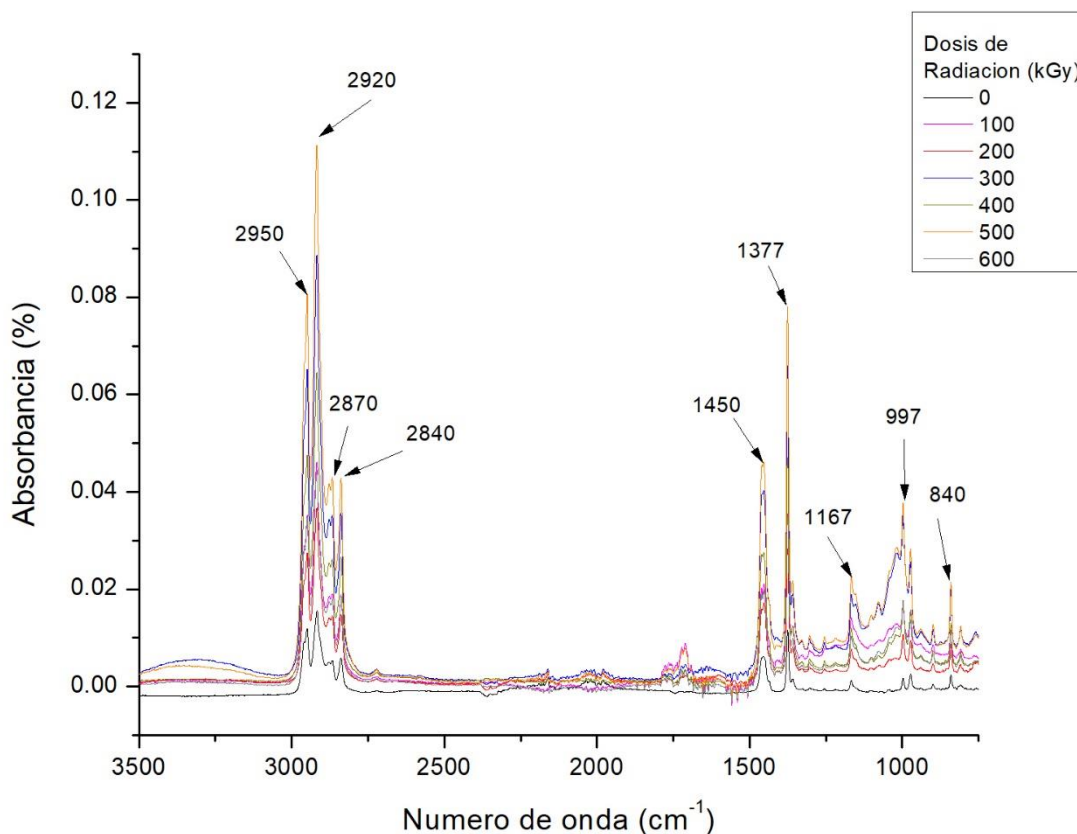


Fig. 3.4. Espectro IR de las mezclas (PP+PLA), sin irradiar e irradiadas.

- *Mezclas de PLA y PP/PLA*

Habiendo obtenido la mezcla de PP y PLA, se procedió a mezclarla con PLA. Esta nueva mezcla tuvo 80% de (PP/PLA) y 20% de PLA. En la Figura 3.5 se muestra el espectro infrarrojo IR de las mezclas (PP/PLA)+(PLA) sin irradiar. Mientras que en la Tabla 3.3 se muestran las bandas características de estas mezclas.

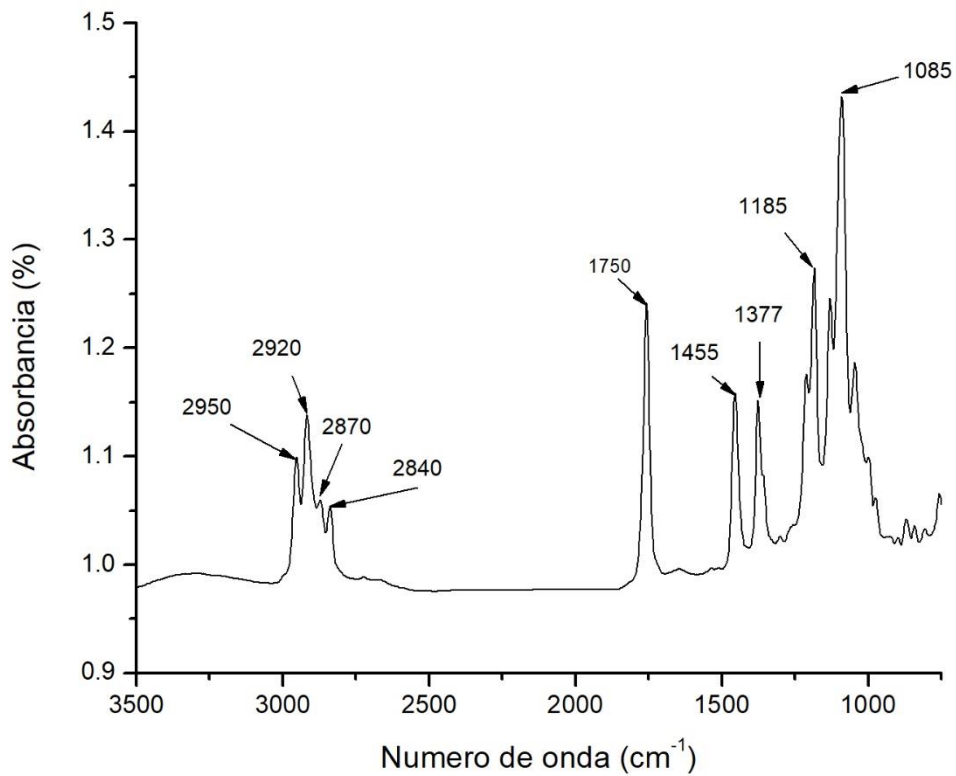


Fig. 3.5. Espectro IR de la mezcla (PP/PLA)+(PLA) sin irradiar.

Tabla 3.3. Principales bandas características del (PP/PLA)+PLA sin irradiar.

Longitud de onda (cm⁻¹)	Banda	Vibración
2950	CH ₃	Estiramiento asimétrico
2920	CH ₂	Estiramiento asimétrico
2870	CH ₃	Estiramiento simétrico
2840	CH ₂	Estiramiento simétrico
1750	C=O	Tensión
1455	CH ₃	Deformación asimétrica
1377	CH ₃	Deformación simétrica
1185	C-O	Tensión
1085	C-O	Tensión

En la Figura 3.6 se muestran los espectros IR de las mezclas (PLA)+(PP/PLA) sin irradiar e irradiadas a 250, 300 y 350 kGy. Se observa que la intensidad de las bandas características que pertenecen a los grupos CH₃ y CH₂ (2950, 2920, 1455, 1377, 2870 y 2840 cm⁻¹), aumentan conforme se incrementa la dosis de irradiación. Sin embargo, la intensidad de la banda característica del grupo carbonilo C=O localizada en 1750 cm⁻¹, se incrementa conforme se aumenta la dosis de irradiación. Estos cambios de intensidad de las bandas características son provocados por la radiación gamma; la cual hace que las cadenas poliméricas se entrecrucen.

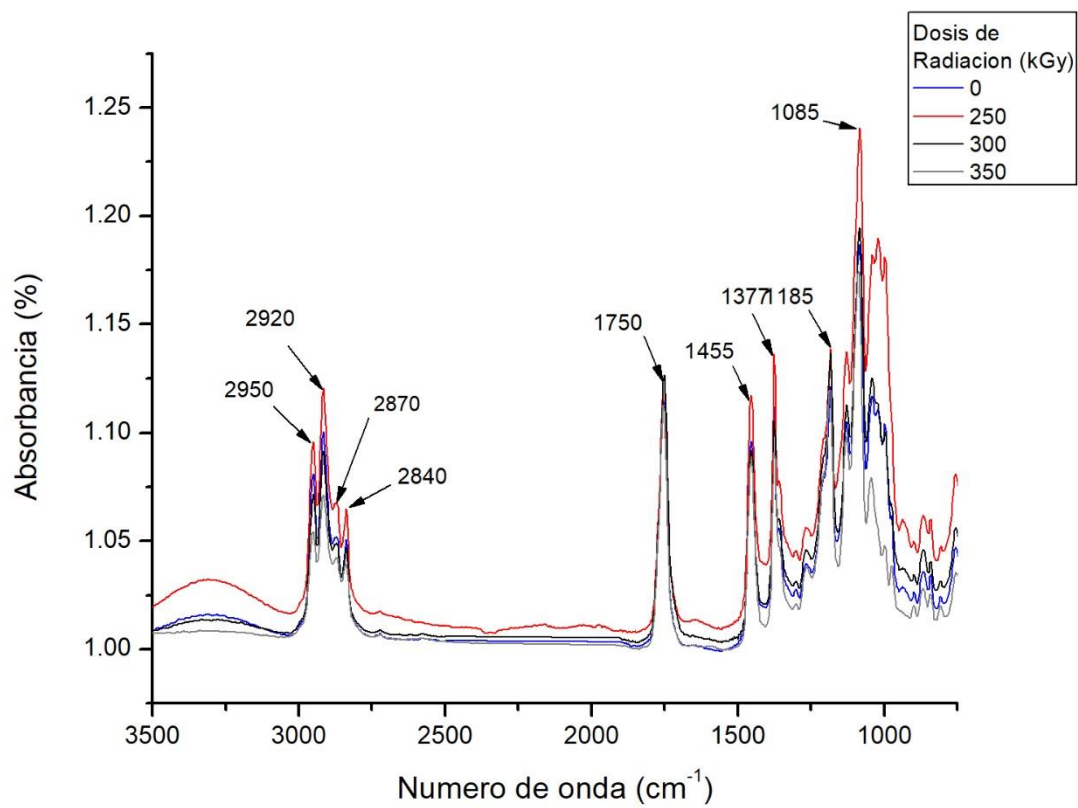


Fig. 3.6. Espectro IR de las mezclas de (PP/PLA)+(PLA) irradiadas.

- *Mezclas de PLA y PP/PLA irradiadas y sometidas a pruebas de intemperismo*

En la Figura 3.7 se muestran los espectros IR de las mezclas de (PP/PLA)+(PLA), sin irradiar e irradiadas a 250, 300 y 350 kGy; y sometidas a pruebas de intemperismo acelerado.

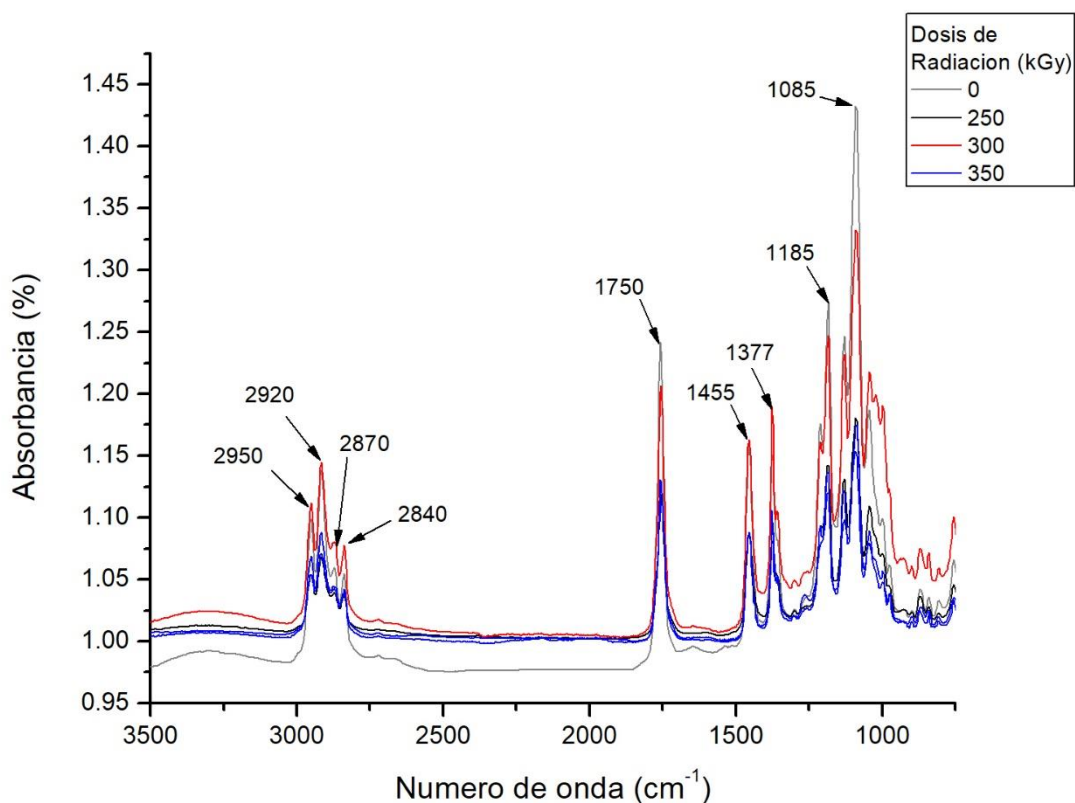


Fig. 3.7. Espectro IR de las mezclas de (PP/PLA)+(PLA) irradiadas, y sometidas a pruebas de intemperismo acelerado.

Se observa que la intensidad de las bandas características de los grupos CH_3 y CH_2 , localizadas a 2950, 2920, 1455, 1377, 2870 y 2840 cm^{-1} , aumentan o disminuyen conforme se incrementa la dosis de irradiación, respecto de la mezcla sin irradiar y sometida a la prueba de intemperismo. También se observa un máximo de intensidad para las mezclas irradiadas a 300 kGy, pero a dosis de 250 y 350 kGy la intensidad disminuye. Esto se debe al efecto causado por la radiación gamma.

Para la banda característica del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ localizada a 1750 cm^{-1} la intensidad disminuye conforme se incrementa la dosis de irradiación.

En algunos casos, la radiación gamma genera rompimiento de cadenas poliméricas; el cual se incrementa al aplicar la prueba de intemperismo acelerado, y en consecuencia las intensidades disminuyen.

3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA)

3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

- *Compuestos de PLA*

Se presentan el análisis Termogravimétrico (TGA) del PLA sin irradiar e irradiado (a 100, 200, 300, 400, 500 y 600 kGy). Se estudia la estabilidad térmica y las temperaturas de transición vítrea y su relación con los efectos provocados por la radiación gamma.

La figura 3.8 muestra el termograma del PLA sin irradiar e irradiado a dosis de 100, 200, 300, 400, 500 y 600 kGy. Se puede apreciar que la pérdida de peso para las mezclas sin irradiar e irradiadas empieza alrededor de 250°C y termina a los 370 °C aproximadamente.

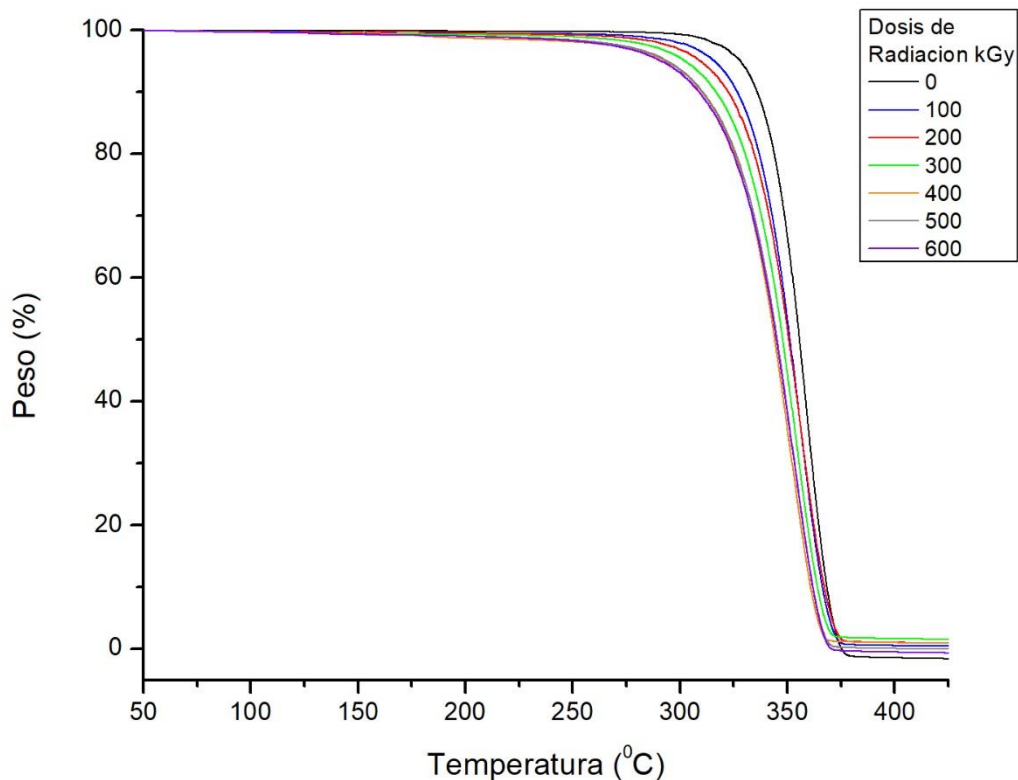


Fig. 3.8. Termograma del PLA sin irradiar e irradiado a diferentes dosis.

En la figura 3.9 se observa el porcentaje en pérdida de peso del PLA con respecto a la temperatura. Se observa que la pérdida del 10% de peso (parámetro denominado T10), para el PLA sin irradiar se localiza a una temperatura de 335 °C, mientras que para las muestras irradiadas esta temperatura disminuye 27°C, llegando a 308 °C, esto para el PLA irradiado a 600 kGy. La disminución de la temperatura es debido al efecto de la radiación gamma, ya que conforme se aumenta la dosis de irradiación, la formación de los radicales libres provoca rompimiento de las cadenas, que hacen que el material polimérico se degrade a temperaturas menores.

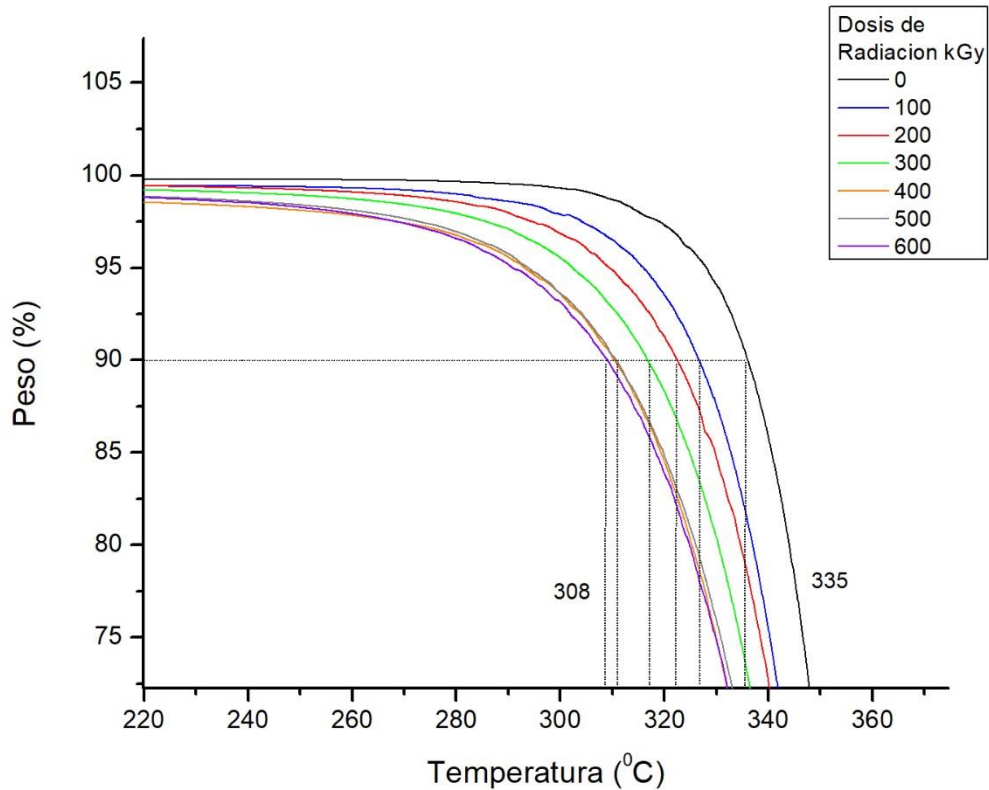


Fig. 3.9. Termograma del PLA sin irradiar e irradiado a diferentes dosis.

- *Mezclas de PP y PLA*

El termograma de la mezcla de PP+PLA sin irradiar y después de ser irradiada se muestra en la Figura 3.10. Cabe recordar que la mezcla está constituida por 60% de polipropileno (PP) y 40 % de PLA. Se observa que conforme se incrementa la temperatura la pérdida del peso aumenta. Es posible distinguir las temperaturas de degradación Td1 para el PLA y la Td2 para el PP. La Td1 se localiza a 313°C con una pérdida de peso del 20%, y la Td2 a una temperatura de 442 °C y una pérdida en peso del 65%.

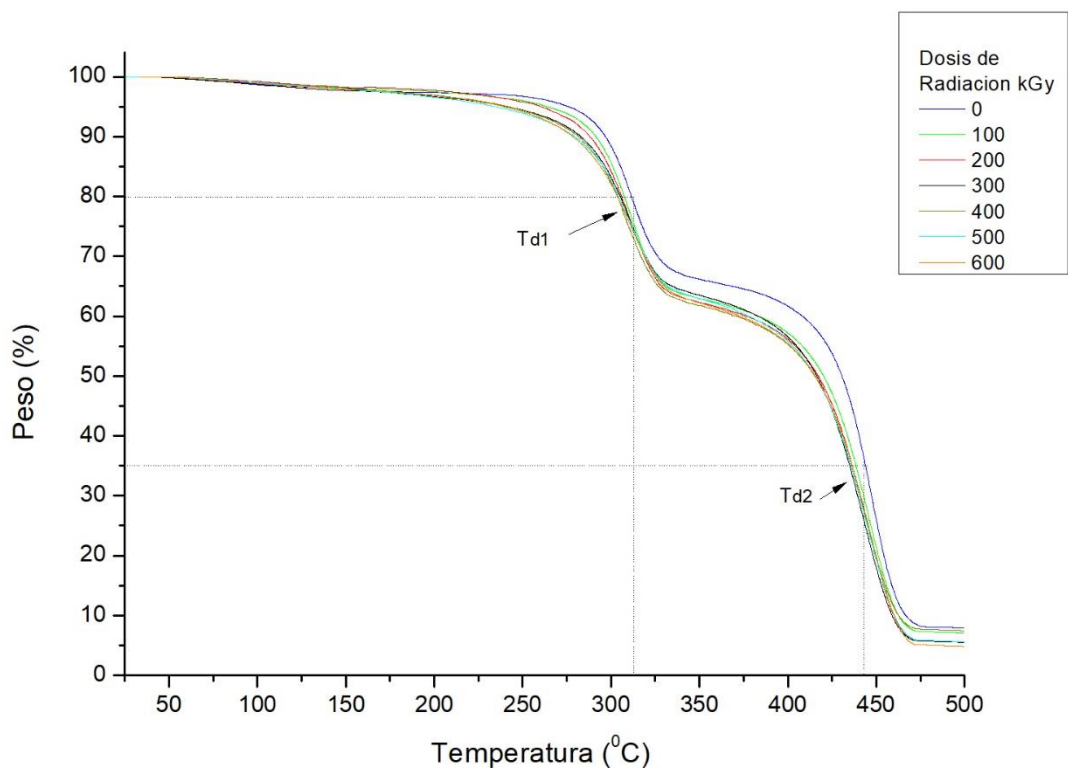


Fig. 3.10. Termograma de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada.

En la figura 3.11 se puede apreciar la degradación y el porcentaje en pérdida de peso de la mezcla PLA+PP con respecto a la temperatura. Se observa el comportamiento del parámetro T10, este se localiza a una temperatura de 298°C para la mezcla sin irradiar; mientras que para las mezclas irradiadas las temperaturas son menores hasta en 19°C, es decir llegando a 279°C, esto para los 600 kGy. En general, conforme aumenta la dosis de irradiación, la temperatura T10 disminuye.

La disminución de la temperatura es debido al efecto de la radiación gamma, ya que conforme se aumenta la dosis de irradiación, la formación de los radicales libres provoca una descomposición de las cadenas que hacen que el material polimérico se degrade a temperaturas menores. Adicionalmente, al comparar la T10 de la mezcla PP+PLA con el PLA, se observa menor temperatura de descomposición para la mezcla.

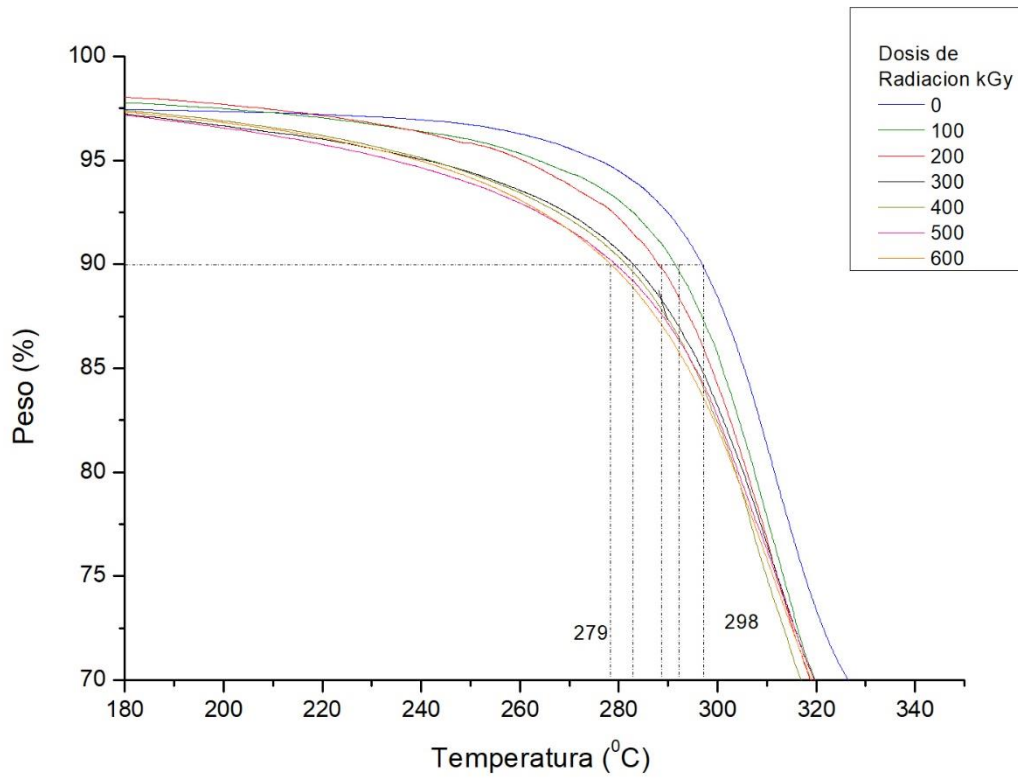


Fig. 3.11. Termograma de las mezclas (PP+PLA), sin irradiar e irradiadas.

- *Mezclas de PLA y PP/PLA irradiadas y sometidas a pruebas de intemperismo*

Como se mencionó en secciones anteriores, los mayores valores de resistencia a la tensión y a la flexión, se obtuvieron con una concentración de 20% de PLA y 80% de (PP/PLA). Por tal motivo, se utilizó esta concentración para elaborar probetas y someterlas a pruebas de intemperismo. Más aún, debido a que la dosis de irradiación con la cual se obtuvieron los mayores valores en propiedades mecánicas fue la de 300 kGy, se decidió irradiar las probetas a dosis de 250, 300 y 350 kGy. Es decir, con la prueba de intemperismo acelerado se cuantifica la resistencia mecánica de las probetas sin irradiar e irradiadas.

En la figura 3.12 se muestra el comportamiento de las mezclas (PLA)+(PP/PLA) irradiadas a una dosis de 250, 300 y 350 kGy, y sometidas a la prueba de intemperismo acelerado. Cada una de las mezclas está constituida por 20% de PLA y 80% de (PP/PLA).

Para las mezclas sin irradiar, se observa una pérdida de peso del 10% (Parámetro T10), a una temperatura de 279°C; mientras que para la mezcla sometida a la prueba de intemperismo acelerado la temperatura es de 293°C, esto indica que la pérdida de peso se logra a mayor temperatura, dado que la mezcla fue modificada por la radiación solar.

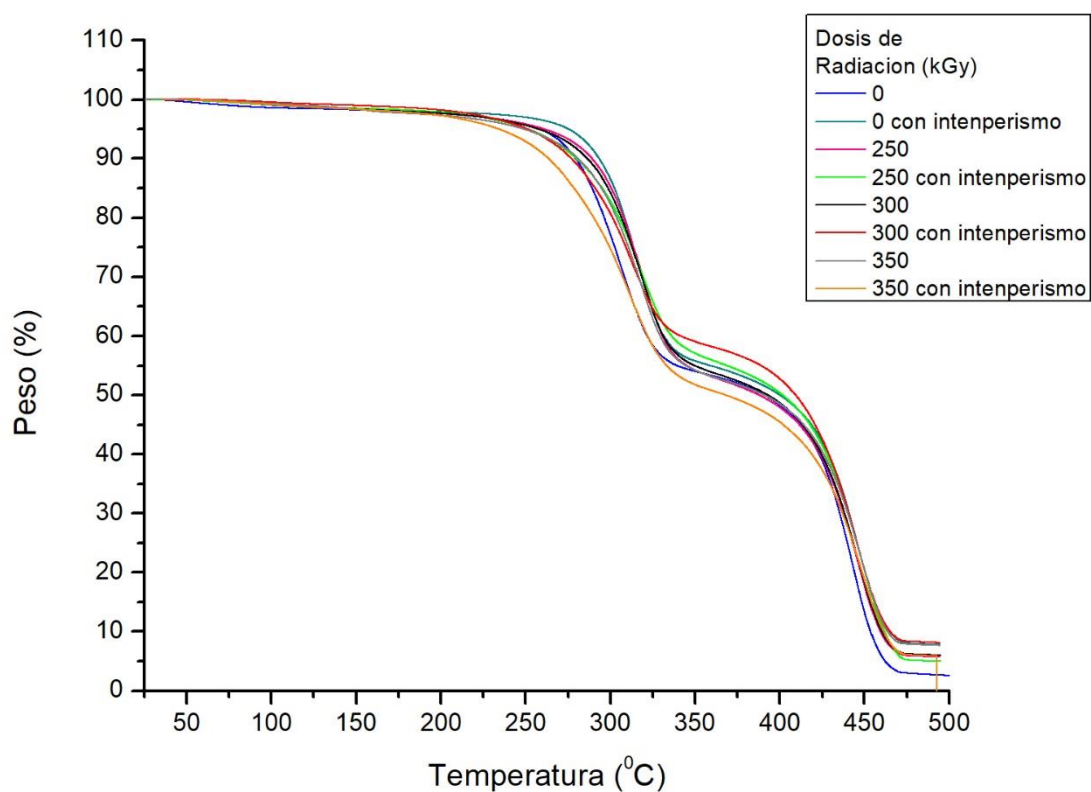


Fig. 3.12. Termograma de la mezcla (PLA)+(PP/PLA) sometida a intemperismo acelerado.

En la figura 3.13 se observa el porcentaje de pérdida de peso de las mezclas (PLA)+(PP/PLA) sin irradiar e irradiadas, sometida a intemperismo acelerado. El comportamiento de las mezclas irradiadas en términos del parámetro T10, se muestra en la tabla 3.4. Se observa para ambos tipos de mezclas, con o sin sometimiento a intemperismo, que conforme aumenta la dosis de irradiación la temperatura disminuye gradualmente. Esto se debe que las mezclas se degradan tanto por el sometimiento a intemperismo como por la aplicación de radiación gamma, en términos generales, las cadenas poliméricas se van rompiendo, provocando la degradación de la mezcla polimérica.

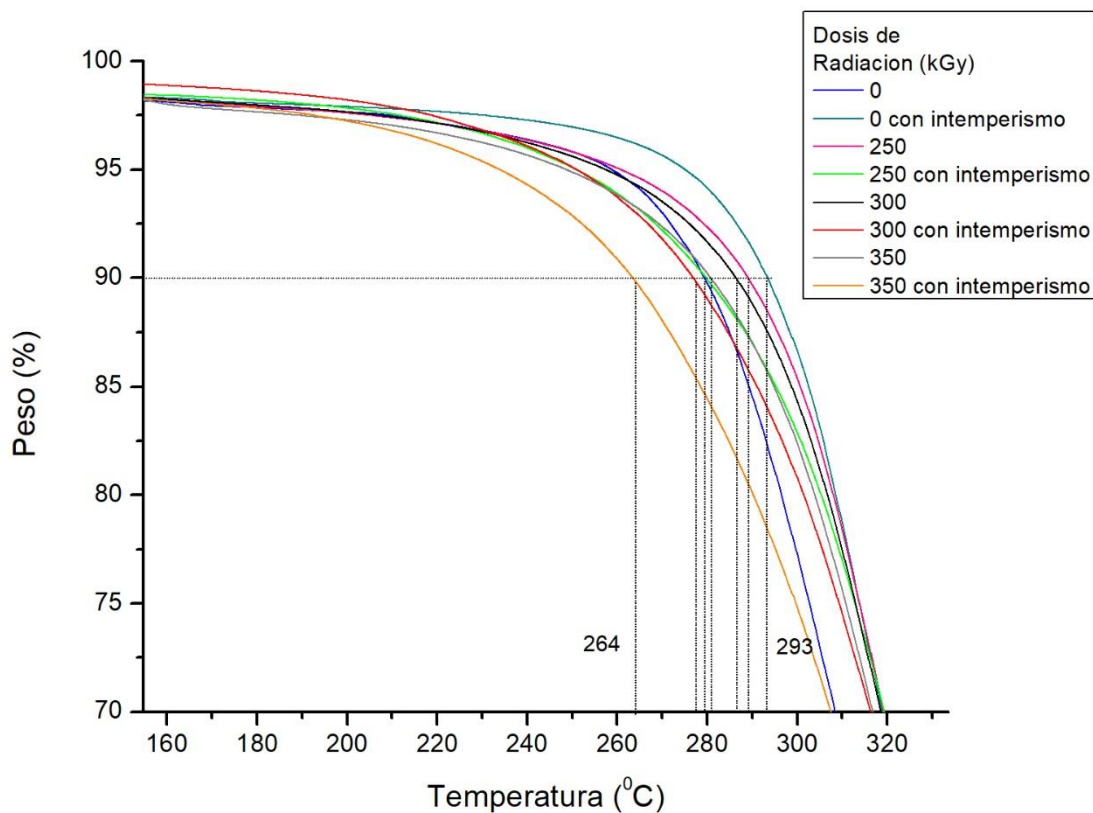


Fig. 3.13. Termograma de las mezclas (PLA)+(PP/PLA) irradiadas y sometidas a intemperismo acelerado.

Tabla 3.4 Temperatura T10 antes y después de intemperismo acelerado.

	Temperatura, T10 (°C)		
	250 kGy	300 kGy	350 kGy
Sin intemperismo	289	286	281
Con intemperismo	281	277	264

Para ambos tipos de mezclas, con o sin sometimiento a intemperismo, se observa que conforme se aumenta la dosis de irradiación, la temperatura disminuye. Para cada dosis en particular, la temperatura es mayor para las mezclas sin intemperismo que las sometidas a esta prueba.

3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

- *Compuestos de PLA*

Los termogramas obtenidos de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PLA sin irradiar e irradiado se muestran en la figura 3.14. Se observa un pico endotérmico que corresponde a la temperatura T_g , y dos picos exotérmicos que corresponden a la temperatura T_m y T_d respectivamente.

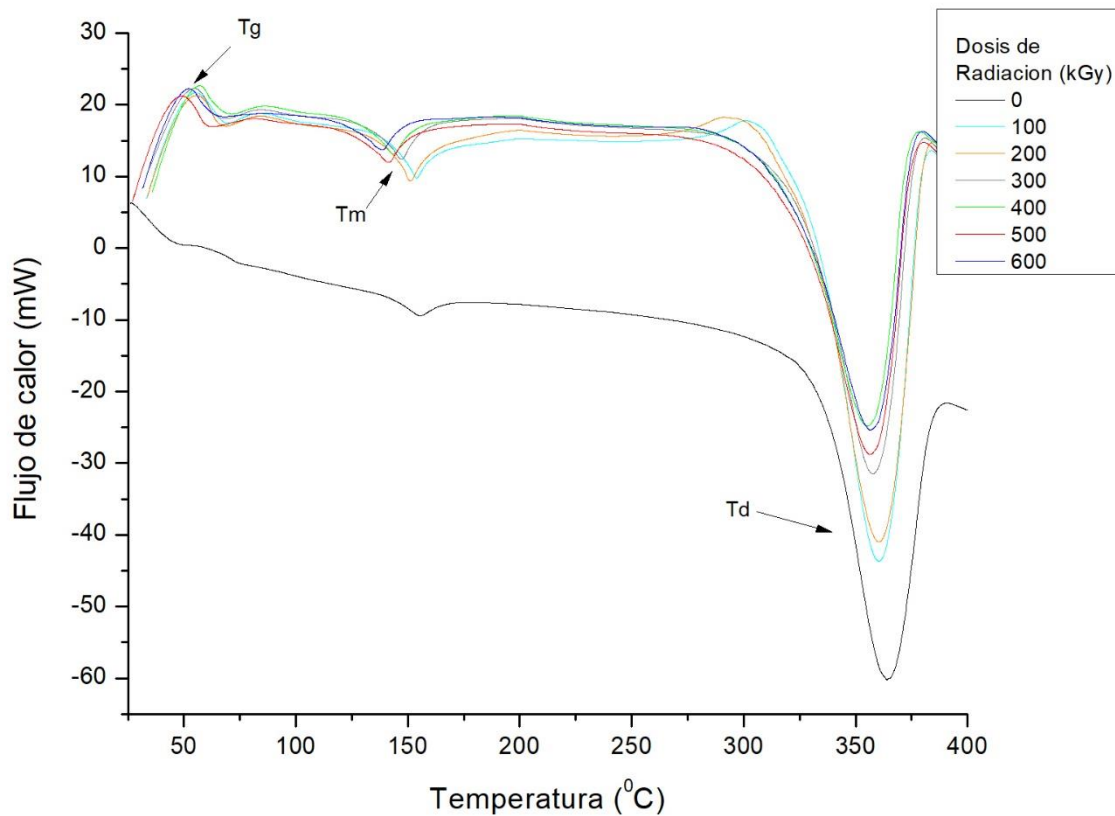


Fig. 3.14 Termograma DCS del PLA sin irradiar e irradiado a diferentes dosis.

En la figura 3.15 se observa para el PLA sin irradiar una zona de plateau entre 45°C y 60°C, mientras que para el PLA irradiado picos endotérmicos bien definidos, correspondientes a la temperatura de transición vítrea (T_g), localizados entre 49°C y 57°C. También se observa la presencia de picos exotérmicos correspondiente a la temperatura de fusión (T_m), que van desde 138 °C (para PLA irradiado), hasta 156°C para PLA sin irradiar; es decir existe una diferencia de temperatura de 18°C. Adicionalmente, se observa que conforme se incrementa la dosis de irradiación, la temperatura de fusión (T_m) disminuye.

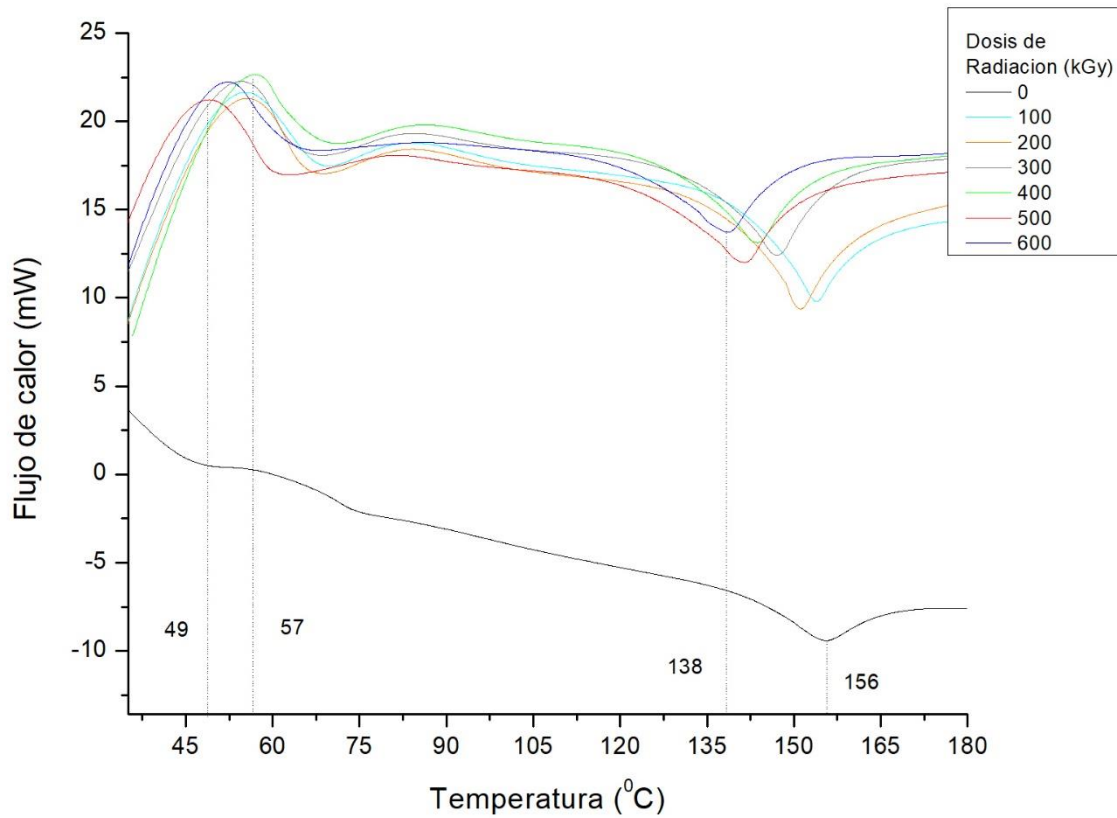


Fig. 3.15 Termograma DCS del PLA sin irradiar e irradiado en la región de 25°C a 180°C.

En la figura 3.16 se observa el segundo pico exotérmico correspondiente a la temperatura de degradación (T_d). Para el PLA sin irradiar es de 364°C, mientras que para el PLA irradiado disminuyen hasta 355°C, correspondiente al PLA irradiado a 600 kGy. Es decir, la temperatura de degradación (T_d), disminuye conforme se incrementa la dosis de radiación.

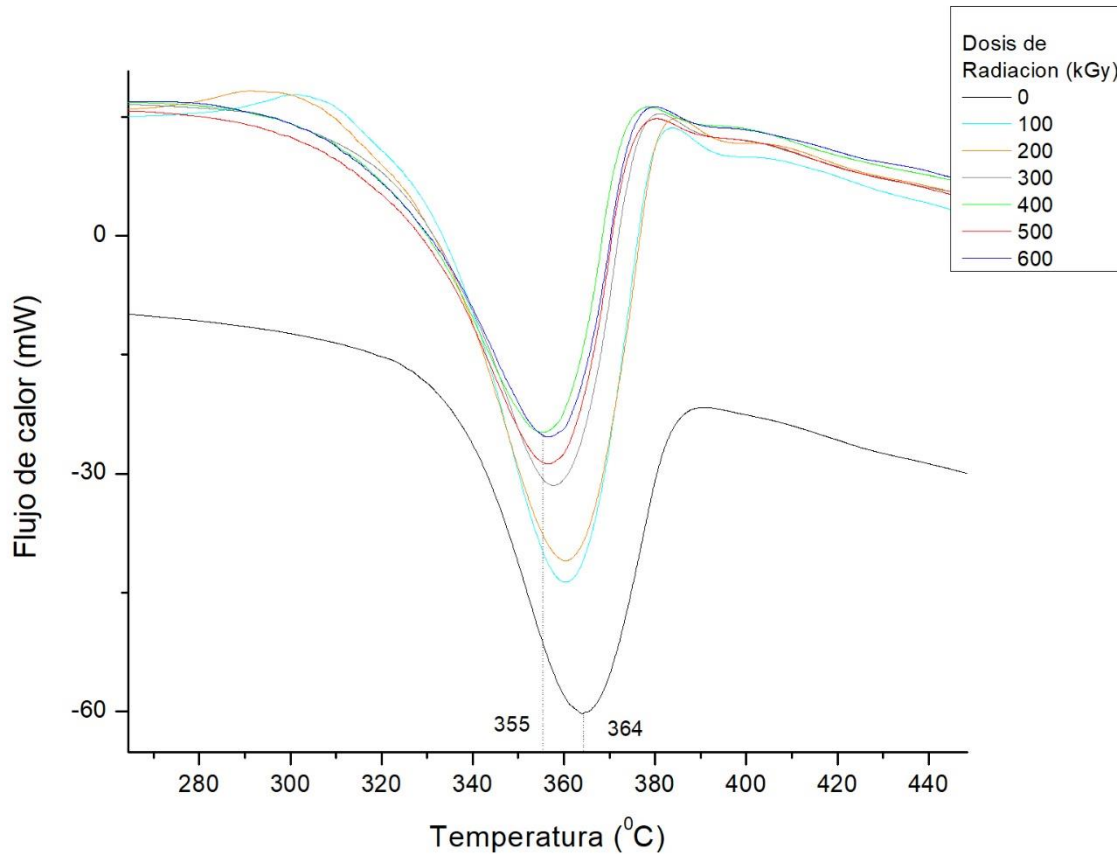


Fig. 3.16 Termograma DCS del PLA sin irradiar e irradiado en la región de 290°C a 450°C.

- **Mezclas de PP+PLA**

La calorimetría diferencial de barrido de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada, se muestra en la Figura 3.17. Cabe recordar que la mezcla está constituida por 60% de PP y 40 % de PLA. Se observa un pico endotérmico que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g), y tres picos exotérmicos que corresponden a la temperatura de fusión (T_m), y a la temperatura de degradación (T_d).

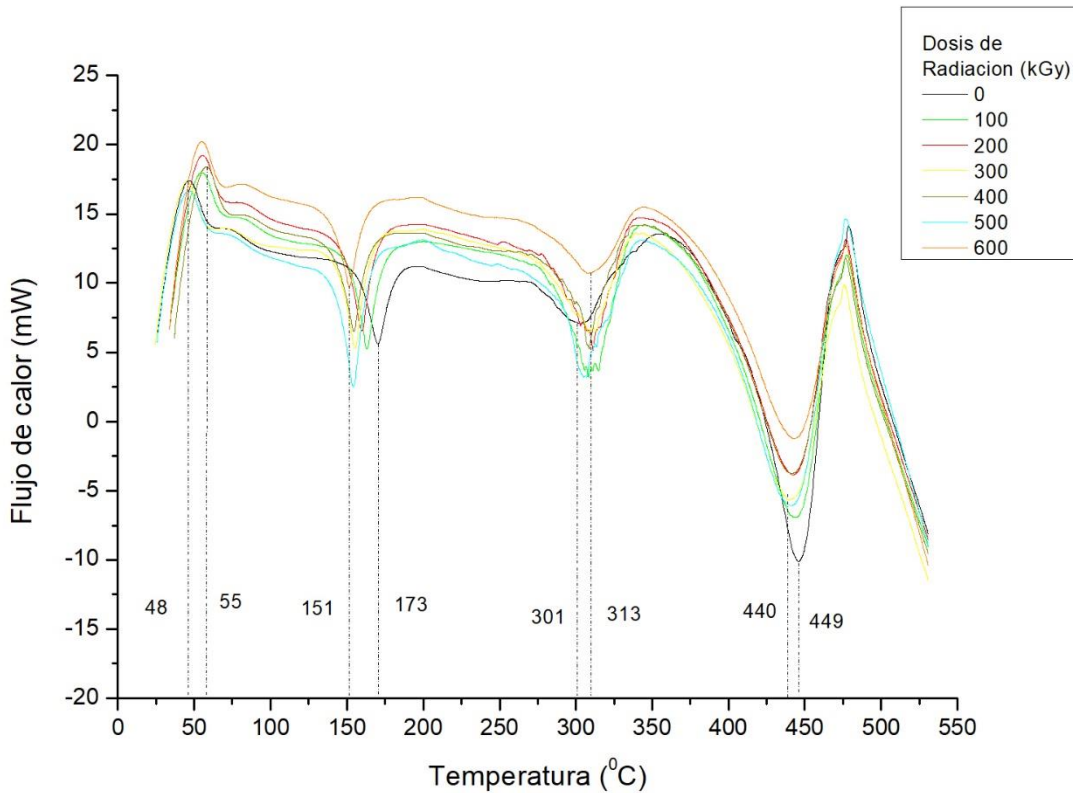


Fig. 3.17 Termograma DCS de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiado.

En la figura 3.18 se muestran dos picos, uno endotérmico correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g), y otro exotérmico de la temperatura de fusión (T_m). Para la mezcla sin irradiar la T_g se localiza en 47°C , mientras que las mezclas irradiadas presentan variación, llegando a tener hasta 58°C , es decir una diferencia de 11°C respecto a la mezcla sin irradiar. Es claro que conforme se incrementa la dosis de irradiación, la temperatura de transición vítrea (T_g) aumenta, esto se debe al efecto del entrecruzamiento de las cadenas poliméricas provocado por la radiación gamma, es decir el movimiento de las cadenas poliméricas (T_g), sucede a mayor temperatura.

Para el caso del pico exotérmico, la temperatura de fusión para la mezcla sin irradiar es de 173°C , la cual disminuye para las mezclas irradiadas, hasta 151°C .

Es decir se tiene una disminución de 22 °C; comportamiento que se atribuye al efecto provocado por la radiación gamma, en términos del rompimiento de las cadenas poliméricas en el material, haciendo que se requiera cada vez menos temperatura para degradar las mezclas.

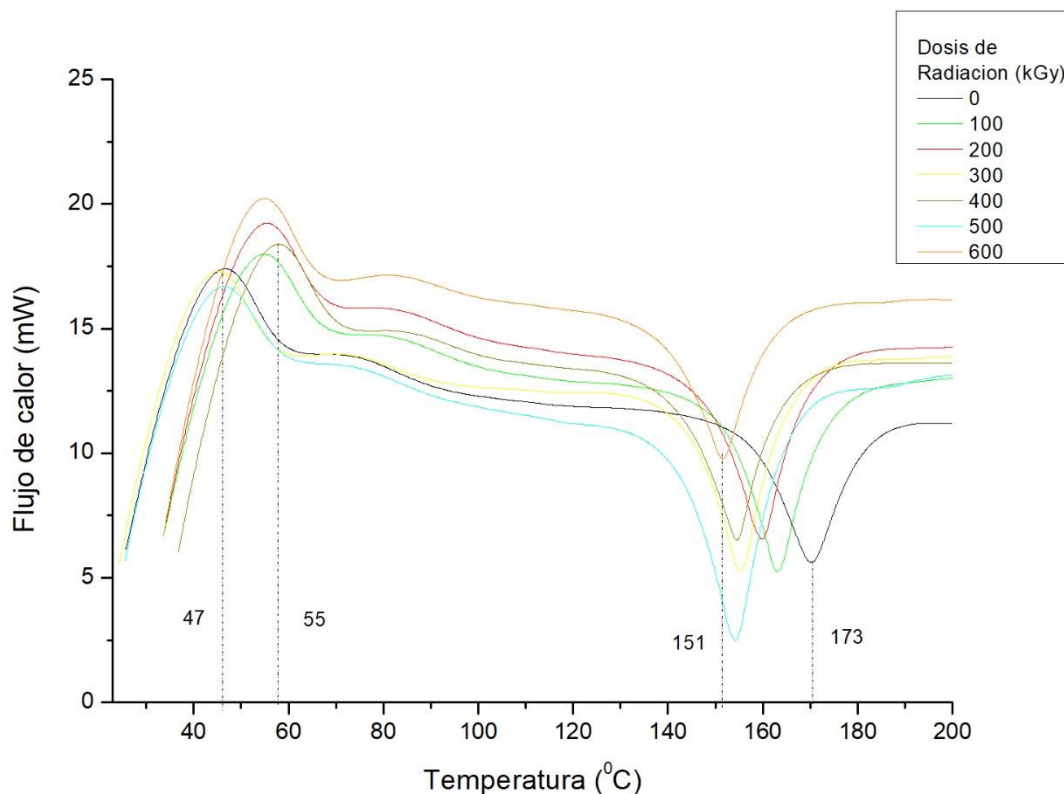


Fig. 3.18 Termograma DCS de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada.

La disminución en la temperatura de fusión se puede relacionar con la morfología de la mezcla PP+PLA, como se muestra en la figura 3.19. Para la mezcla sin irradiar se tiene una superficie con regiones homogéneas y partículas dispersas, mientras que las mezclas irradiadas a 600 kGy muestran una superficie más rugosa con algunas cavidades; como consecuencia del rompimiento de las cadenas poliméricas.

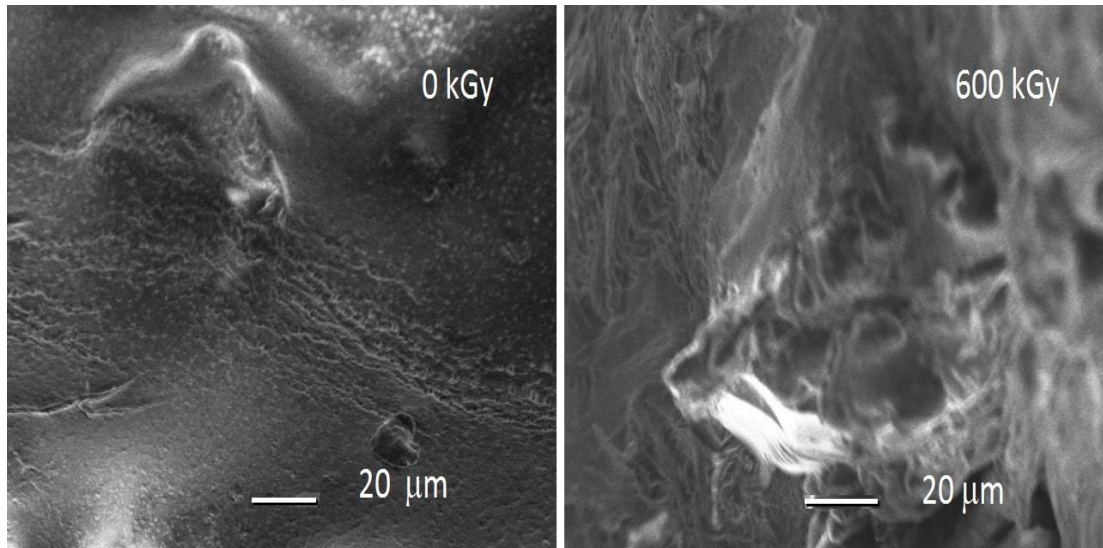


Fig. 3.19. Imágenes SEM de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada a 600 kGy.

En la figura 3.20 se muestran dos picos exotérmicos que corresponden a las temperaturas de degradación T_d del PLA y del PP respectivamente. Las mezclas sin irradiar muestran la temperatura T_d del PLA a 301°C , mientras que las mezclas irradiadas muestran una variación que llega hasta 313°C , es decir, una diferencia de 12°C con respecto a las mezclas sin irradiar. La temperatura T_d para el PP de las mezclas sin irradiar se observa a 449°C , mientras que para las mezclas irradiadas se tiene una variación que llega a 440°C , indicando una diferencia de 9°C . Este comportamiento se debe al rompimiento de las cadenas poliméricas provocadas por la radiación gamma, por consecuencia se observa que las temperaturas de degradación tienen una variación con respecto a las mezclas sin irradiar.

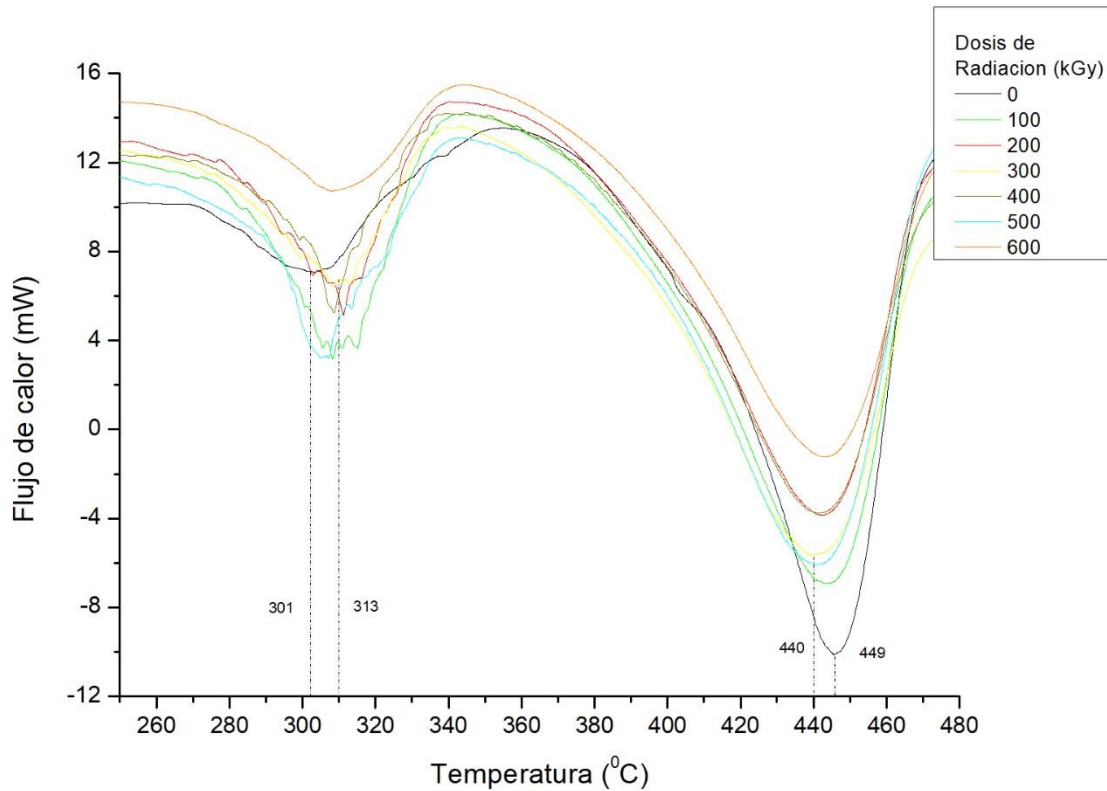


Fig. 3.20 Termograma DCS de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada.

- **Mezclas de (PLA)+(PP/PLA) irradiadas y sometidas a pruebas de intemperismo**

Como se mencionó anteriormente, los mayores valores de resistencia a la tensión y a la flexión, se obtuvieron con una concentración de 20% de PLA y 80% de (PP/PLA). Por tal motivo, se utilizó esta concentración para elaborar probetas y someterlas a pruebas de intemperismo. Más aún, debido a que la dosis de irradiación con la cual se obtuvieron los mayores valores en propiedades mecánicas fue la de 300 kGy, se decidió irradiar las probetas a dosis de 250, 300 y 350 kGy. Es decir, con la prueba de intemperismo acelerado se cuantifica la resistencia mecánica de las probetas sin irradiar e irradiadas.

El termograma DSC de la figura 3.21 muestra el comportamiento de las mezclas (PLA)+(PP/PLA) irradiadas y sometidas a la prueba de intemperismo acelerado.

Cabe mencionar que las mezclas contienen 20% de PLA y 80% de (PP/PLA). Se pueden observar un pico endotérmico que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) y tres picos exotérmicos que corresponden a la temperatura de fusión (T_m) y a la temperatura de degradación (T_d).

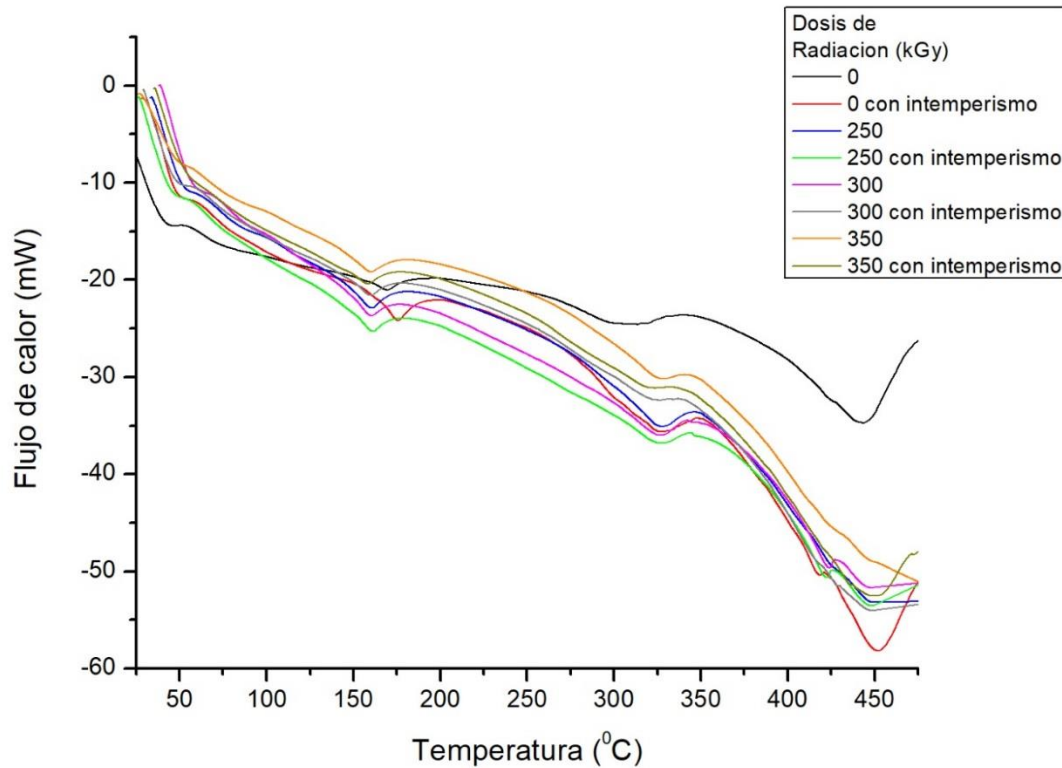


Fig. 3.21. Termograma DSC de la mezcla (PLA)+(PP/PLA) sometida a intemperismo acelerado.

En la figura 3.22 se observa el pico endotérmico correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g), para la mezcla sin irradiar se localiza en 54°C , mientras que para las mezclas irradiadas se incrementa hasta los 71°C , es decir un aumento de 17°C . Al comparar estas mezclas de (PLA)+(PP/PLA) con respecto a las de (PP/PLA), se observa que con tan solo agregar PLA se provocó una variación de 47°C a 54°C en la T_g ; y de 17°C en las mezclas irradiadas.

Para el caso del pico exotérmico correspondiente a la temperatura de fusión (T_m), para la mezcla sin irradiar se localiza en 170°C , y después de someterse a la prueba de intemperismo en 175°C .

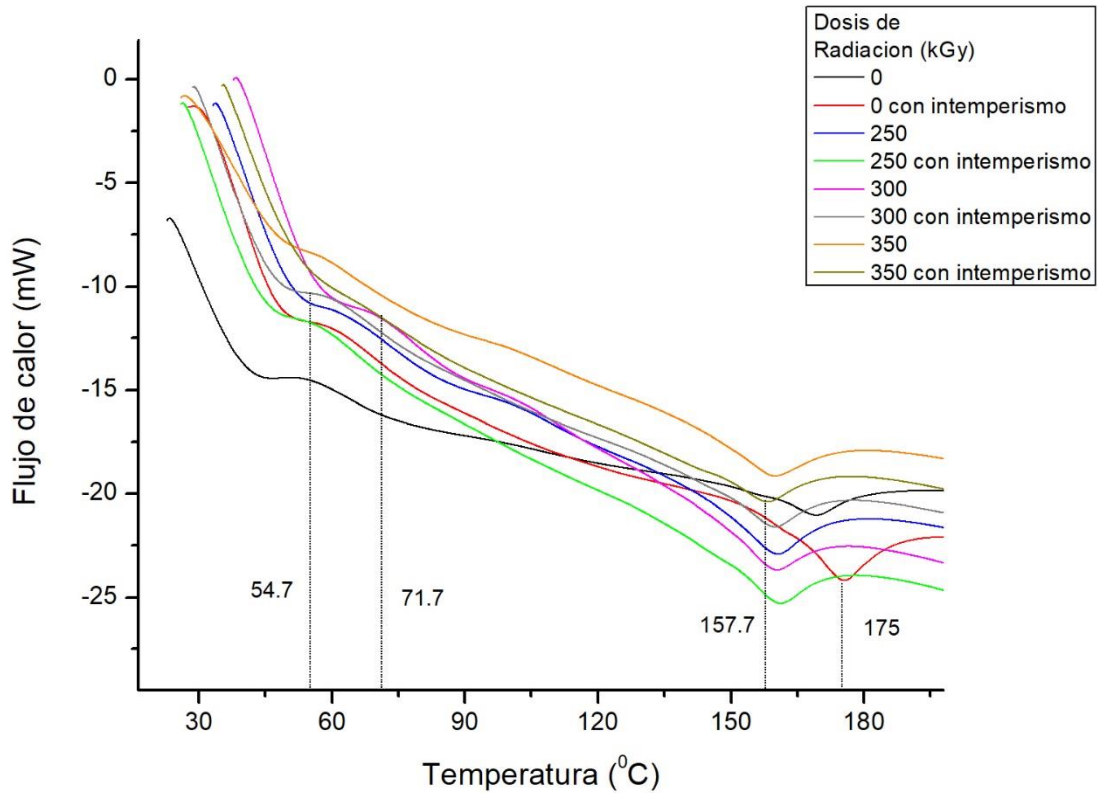


Fig. 3.22 Termograma DCS del material PP y PLA sin irradiar e irradiado mostrando a diferentes dosis, T_g y T_m .

3.3 Propiedades Mecánicas

- *Mezclas (PLA+PP)*

En esta sección se analizan los resultados de las pruebas mecánicas realizadas a las mezclas de 60% de PP y 40% de PLA, sin irradiar e irradiadas. Las pruebas fueron de tensión, flexión e impacto.

En la figura 3.23 se muestran los valores del esfuerzo a la tensión de las mezclas. Para las mezclas sin irradiar se tiene un valor de 19.5 MPa, mientras que para las mezclas irradiadas: conforme aumenta la dosis de 100 a 300 kGy, el esfuerzo a la tensión aumenta, siendo 20% mayor que el de la mezcla sin irradiar. El aumento se debe al efecto provocado por la radiación gamma, es decir se provoca mayor entrecruzamiento de cadenas poliméricas y en consecuencia mayor resistencia a la tensión.

Sin embargo, a dosis mayores a 300 kGy, los valores disminuyen. Es decir, después del punto de saturación de entrecruzamiento de cadenas, se va generando rompimiento de las mismas, generándose un material menos resistente.

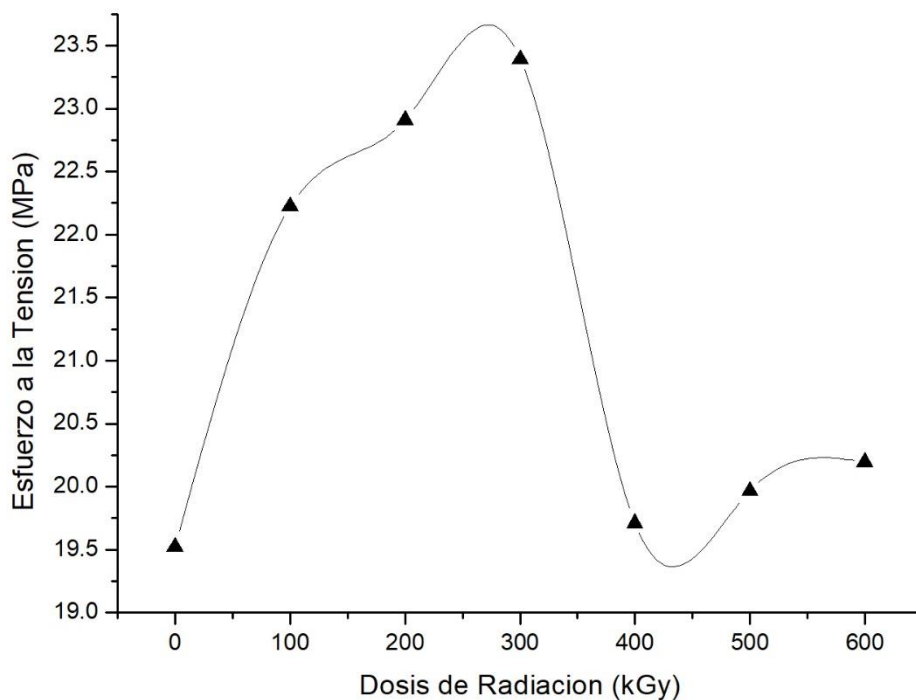


Fig. 3.23 Esfuerzo a tensión de las mezclas (PLA+PP), sin irradiar e irradiadas.

En la figura 3.24 se presentan los valores del Módulo de Young en tensión de las mezclas. Para la mezcla sin irradiar se tiene un valor de 1.03 GPa, mientras que para una dosis de 100 kGy se tiene un incremento del 15%, respecto a la mezcla sin irradiar. Para dosis mayores a 100 kGy, el valor del Módulo de Young disminuye progresivamente. Este efecto es una consecuencia del rompimiento de cadenas poliméricas causado por la radiación gamma.

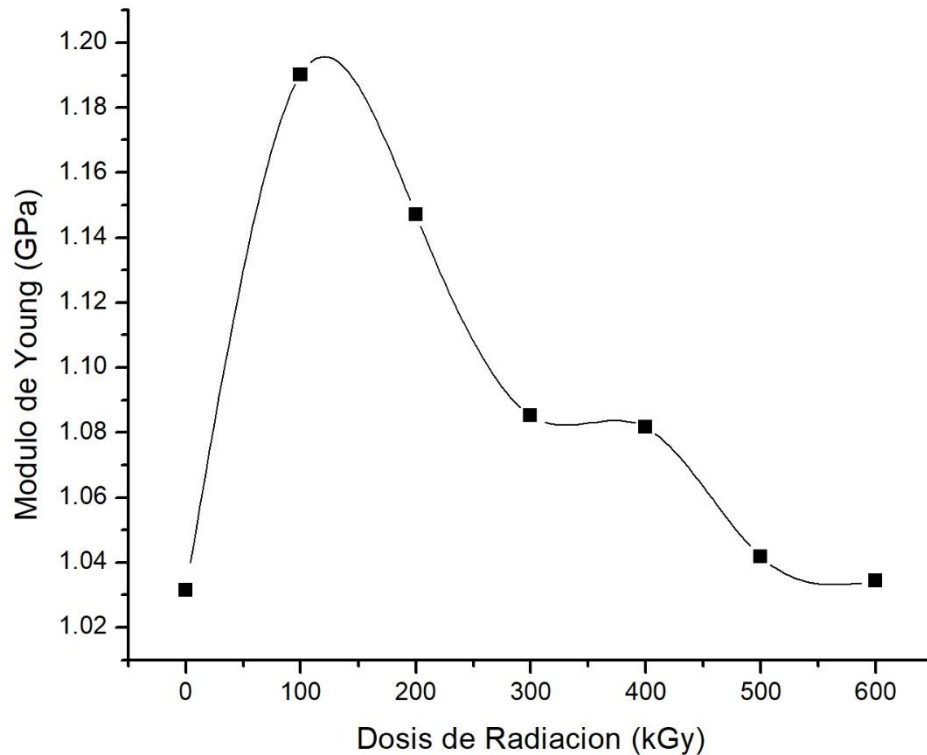


Fig. 3.24 Módulo de Young en tensión de las mezclas (PLA/PP) sin irradiar e irradiadas.

El módulo de Young en tensión es posible relacionarlo con la morfología de las mezclas de PLA+PP mostradas en la figura 3.25. Para las mezclas sin irradiar se observa una superficie con regiones homogéneas y partículas dispersas; la cual cambia cuando se irradia a 100 kGy, ya que se aglomeran y alinean las partículas, esto permite que el módulo de Young se incremente, resultando en un material más rígido.

Al incrementar más la dosis de irradiación, a 400 kGy, la superficie se vuelve más homogénea, como se observa en la figura 3.25, haciendo que el material disminuya el módulo de Young y en consecuencia tener un material más ductil.

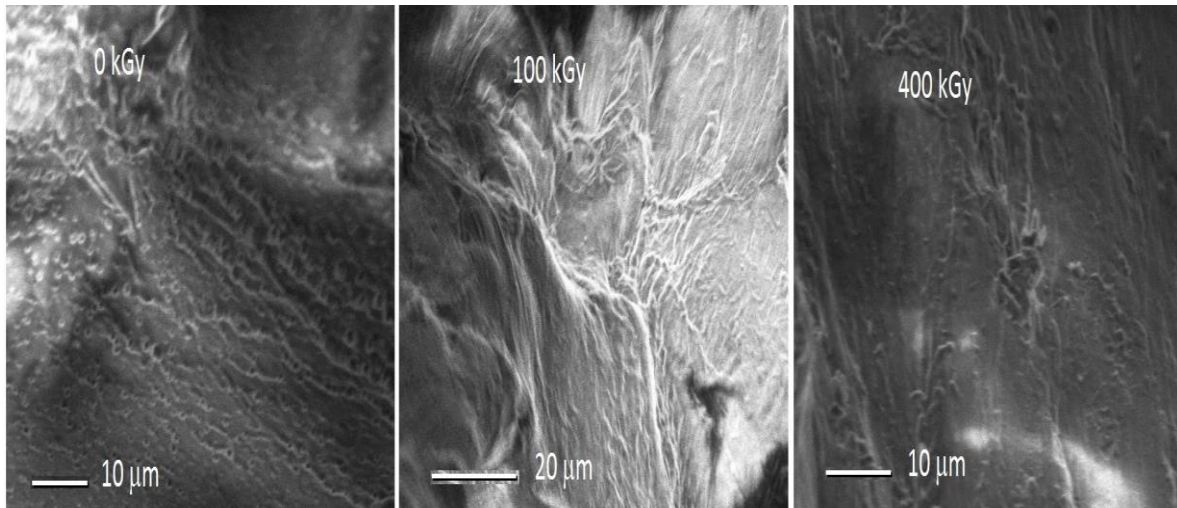


Fig. 3.25. Imágenes SEM de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada a 600 kGy.

En la figura 3.26 se muestran los resultados del esfuerzo a flexión de las mezclas. Se observa un incremento máximo del 3% para las mezclas irradiadas de 100 kGy a 400 kGy, respecto de la mezcla sin irradiar. Para dosis mayores a 400 kGy, los valores disminuyen. Esto se debe al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas provocado por la radiación gamma, por lo cual se incrementa el valor, posteriormente al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y se inicia el rompimiento de las mismas, provocando que el material sea menos resistente.

El aumento se debe al efecto provocado por la radiación gamma, es decir se provoca mayor entrecruzamiento de cadenas poliméricas y en consecuencia mayor resistencia a la tensión.

Sin embargo, a dosis mayores a 300 kGy, los valores disminuyen. Es decir, después del punto de saturación de entrecruzamiento de cadenas, se va generando rompimiento de las mismas, generándose un material menos resistente.

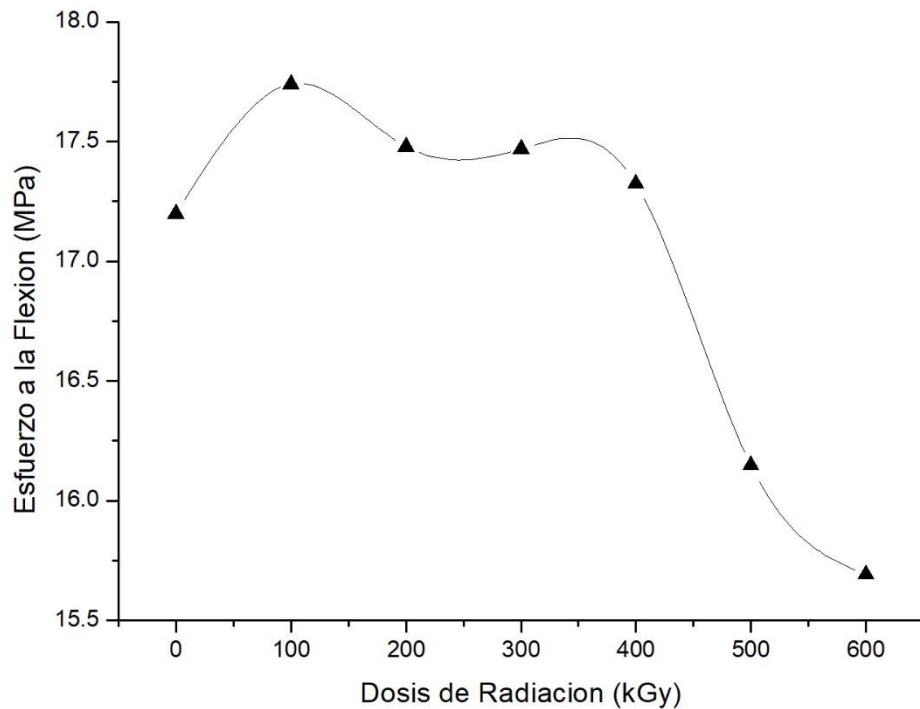


Fig. 3.26 Esfuerzo a la Flexión de las mezclas (PLA/PP) sin irradiar e irradiadas.

En la figura 3.27 se muestran los valores del Módulo en Flexión de las mezclas. Se observa un incremento del 10% para las mezclas irradiadas a 400 kGy, respecto de las mezclas sin irradiar. Este fenómeno se debe al efecto provocado por la radiación gamma, es decir se provoca mayor entrecruzamiento de cadenas poliméricas y en consecuencia mayor resistencia a la flexión. Sin embargo, para dosis mayores a 400 kGy se observa disminución en los valores. Es decir, después del punto de saturación de entrecruzamiento de cadenas, se va generando rompimiento de las mismas, generándose un material menos resistente.

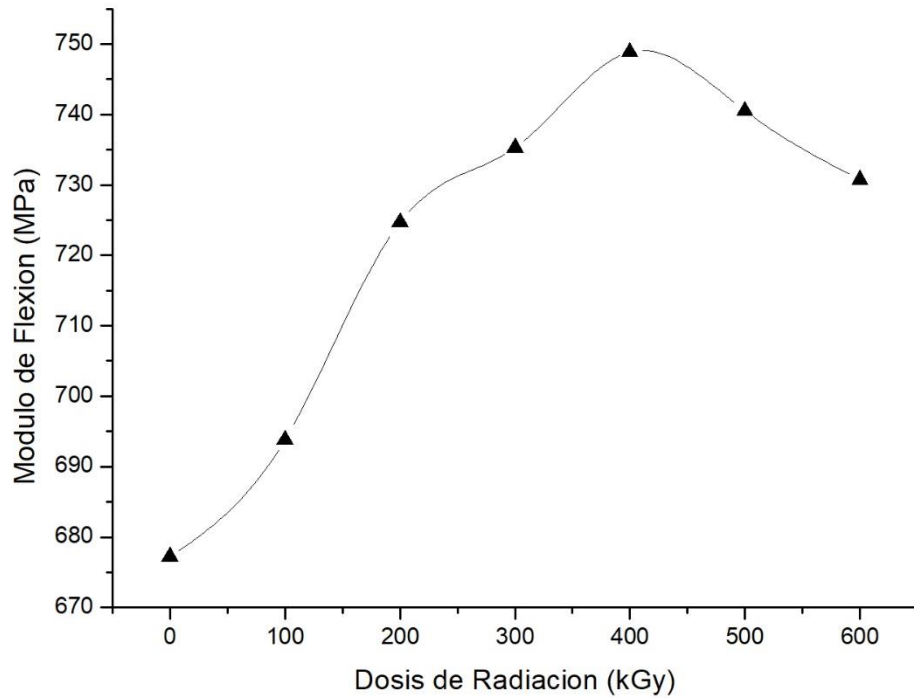


Fig. 3.27 Módulo en Flexión de las mezclas (PLA/PP), sin irradiar e irradiadas.

El módulo en flexión de las mezclas de PLA+PP se puede relacionar con la morfología que se muestra en la figura 3.28, a una escala de 200 μm . Se observa cambio en: a) la homogeneidad de la superficie, ya que la mezcla sin irradiar presenta más regiones homogéneas que las mezclas irradiadas a 600 kGy, b) las partículas dispersas o embebidas (recubiertas), ya que existe mayor número de partículas embebidas cuando se irradia a 600 kGy. Estas características permiten mayor endurecimiento de las mezclas, es decir se tienen mayores valores del módulo.

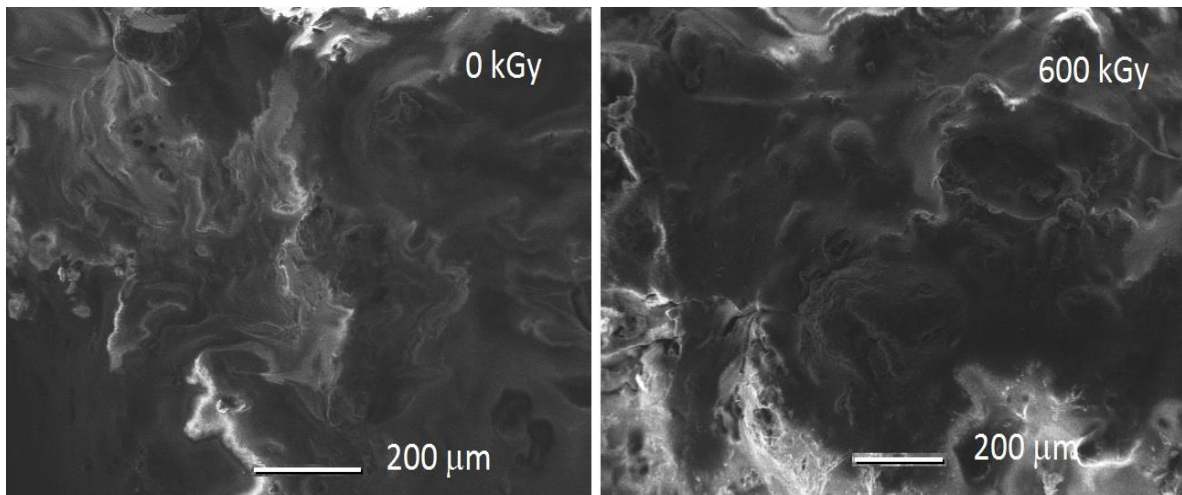


Fig. 3.28. Imágenes SEM de la mezcla PP+PLA sin irradiar e irradiada a 600 kGy.

En la figura 3.29 se muestran los resultados de la prueba de impacto de las mezclas. Se observa disminución progresiva de la energía adsorbida (impacto), conforme aumenta la dosis de irradiación gamma. Para la mezcla sin irradiar se tiene un valor de 0.49 J, mientras que para una dosis de 400 kGy se tiene una reducción del 57%, respecto a la mezcla sin irradiar, es decir, el efecto de la radiación gamma genera un rompimiento de las cadenas poliméricas generando radicales libres que provocan una degradación de la mezcla y por consecuencia una reducción de sus propiedades.

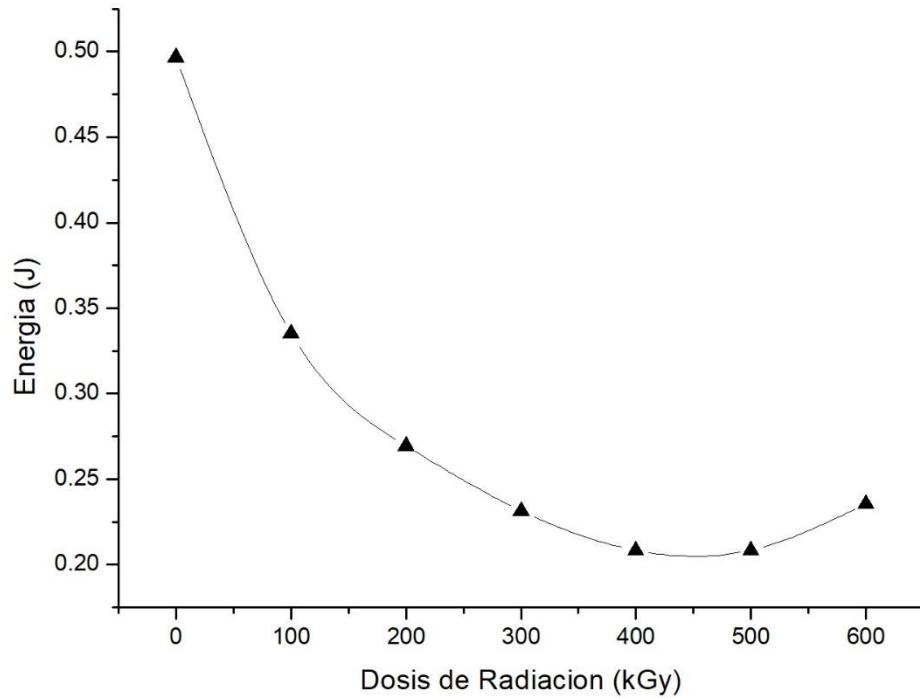


Fig. 3.29 Energía absorbida de las mezclas (PLA/PP), sin irradiar e irradiadas.

- *Mezclas de (PLA) y (PP/PLA) irradiadas y sometidas a intemperismo*

En esta sección se muestran los resultados de las propiedades mecánicas de las mezclas de (PLA)+(PP/PLA) sin irradiar e irradiadas, que posteriormente se sometieron a intemperismo acelerado, que consiste en aplicar radiación solar a las probetas. Las mezclas están constituidas por 20% de PLA y 80% de (PP/PLA), y las pruebas mecánicas realizadas fueron de tensión y flexión.

Los análisis de las propiedades mecánicas se realizaron de acuerdo a los siguientes parámetros: a) Exposición de intemperismo, y b) Dosis de radiación.

Respecto a la exposición de intemperismo acelerado, en la figura 3.30 se muestran los valores del esfuerzo a la tensión de las mezclas. Se observa que para la mezcla sin irradiar y sin sometimiento al intemperismo, el esfuerzo máximo es de 20.7 MPa, y que conforme se incrementa la exposición solar (intemperismo, KJ/m²), los valores del esfuerzo van disminuyendo gradualmente, siendo de hasta 73% menor. Esta disminución se da para todas las mezclas (sin irradiar o irradiadas), esto es debido a que la radiación gamma genera un rompimiento de las cadenas poliméricas generando radicales libres que provocan una degradación de la mezcla y por consecuencia una reducción de sus propiedades.

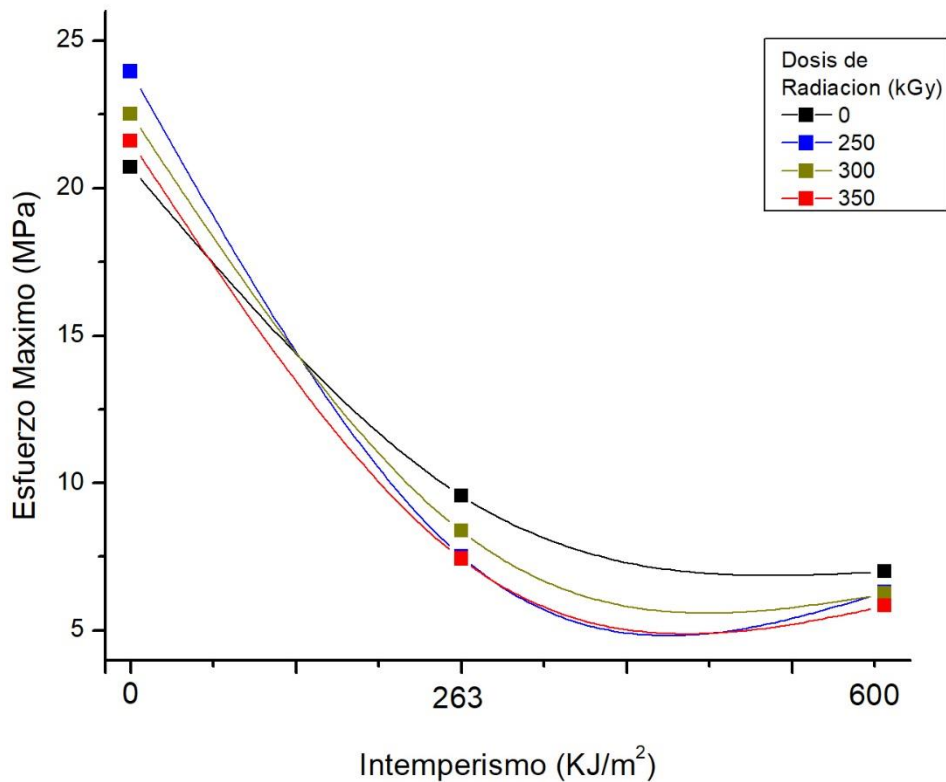


Fig. 3.30 Tensión de las mezclas (PLA)+(PP/PLA), sin irradiar e irradiadas, sometidas a intemperismo acelerado.

Conforme a las dosis de radiación, se observa que para mezclas irradiadas a 250 kGy el máximo valor del esfuerzo, 23.9 MPa; el cual disminuye drásticamente hasta los 7.5 MPa, lo cual significa una disminución del 68%.

Cuando se incrementa la dosis de radiación (300 kGy), los valores del esfuerzo disminuyen ligeramente, hasta un 6% respecto a las mezclas irradiadas a 250 kGy. Lo mismo sucede para la mezclas a 350 kGy. Es decir, el efecto de la dosis de radiación en todas las mezclas es casi nulo. Esto es debido a que a estas tres dosis de irradiación el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de la mezcla todavía no ha llegado a su punto de saturación, en el cual la degradación se nota considerablemente conforme se incrementa la dosis de irradiación. En la tabla 3.6 se muestran los porcentajes de reducción de los valores de resistencia a la tensión de las mezclas sin irradiar e irradiadas a un valor de intemperismo de 600 KJ/m².

Tabla 3. 6. Tensión de las mezclas a intemperismo de 600 KJ/m².

Dosis (kGy)	Porcentaje de reducción (%)
0	66
250	74
300	72
350	73

La figura 3.31 se muestra el análisis del Módulo de Young de las mezclas expuestas a intemperismo y las dosis de irradiación.

Con respecto a la exposición de intemperismo acelerado, se observa que la muestra sin irradiar y sin sometimiento a intemperismo el modulo máximo es de 817 MPa, y conforme se incrementa la exposición solar (intemperismo, KJ/m²), los valores del módulo van incrementado hasta un 27% mayor que la mezcla sin intemperismo. Este incremento se presenta en todas las mezclas (sin irradiar o irradiadas), esto es debido a que la energía absorbida durante el intemperismo provoca que el material se haga menos dúctil y resistente.

Por otro lado, para las dosis de irradiación se observa para las mezclas irradiadas a 250 kGy un valor máximo del módulo de 1050 MPa, el cual se incrementa hasta 1198 MPa, es decir un incremento del 14%. Cuando se incrementa la dosis de irradiación a 300 kGy, los valores disminuyen ligeramente un 2% con respecto a las mezclas sin irradiar a 250 kGy. Esto indica que el efecto de la radiación en todas las mezclas es casi nulo. Esto es debido a que estas tres dosis de irradiación el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de la mezcla todavía no ha llegado a su punto de saturación, en el cual la degradación se nota considerablemente conforme se incrementa la dosis de irradiación. En la tabla 3.7 se muestran los porcentajes de reducción de las mezclas irradiadas a un valor de intemperismo de 600 KJ/m².

Tabla 3. 7. Módulo de Young después de intemperismo a 600 KJ/m².

Dosis (kGy)	Porcentaje de reducción (%)
0	-- *
250	6
300	6
350	2

*Para las mezclas sin irradiar y sometidas a intemperismo, se obtuvo aumento en el valor del módulo de Young, en lugar de disminución.

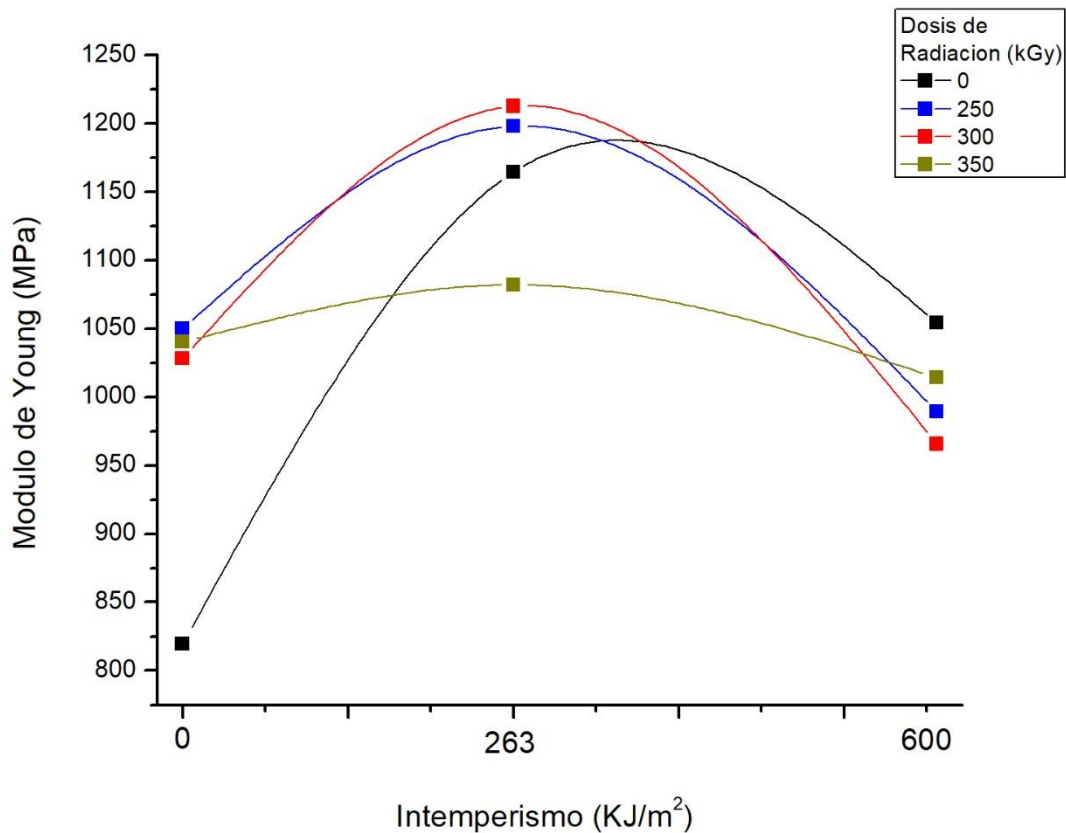


Fig. 3.31 Módulo de Young de las mezclas (PLA)+(PP/PLA), sin irradiar e irradiadas.

En resumen si se requiere de una probeta de características rígidas, se debe someter a 263 KJ/m² de intemperismo y ser irradiarla a 300 kGy; en caso contrario si se desea una probeta con características de flexibilidad entonces se debe irradiar a 350 kGy y someterse a 600 KJ/m² de intemperismo.

En la figura 3.32 se observa el esfuerzo a flexión obtenidos en muestras de diferente dosis de irradiación antes y después de la prueba de intemperismo. Se observa que las mezclas sin intemperismo presentan un esfuerzo máximo a flexión de 35 MPa y conforme se incrementa la exposición solar (intemperismo, KJ/m²), los valores del esfuerzo van disminuyendo hasta un 22%, siendo menores que las mezclas sin intemperismo. Lo mismo sucede para todas las mezclas (sin irradiar e irradiadas).

Esto es debido a que la radiación gamma genera un rompimiento de las cadenas poliméricas generando radiales libres que provocan una degradación de la mezcla y por consecuencia una reducción de sus propiedades.

Conforme a las dosis de radiación, se observa que para mezclas irradiadas a 300 kGy el máximo valor del esfuerzo a flexión es 23 MPa; el cual disminuye a 18 MPa, lo cual significa una disminución del 28%. Algo similar sucede para la mezclas a 250 y 350 kGy. Esto es debido a que el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas causado por la irradiación no ha llegado a su punto de saturación. La degradación se nota conforme se incrementa la dosis de irradiación. En la tabla 3.8 se muestran los porcentajes de reducción de las mezclas irradiadas a un valor de intemperismo de 600 KJ/m².

Tabla 3. 8. Reducción del Esfuerzo a Flexión después de intemperismo a 600 KJ/m².

Dosis (kGy)	Porcentaje de reducción (%)
0	57
250	25
300	29
350	33

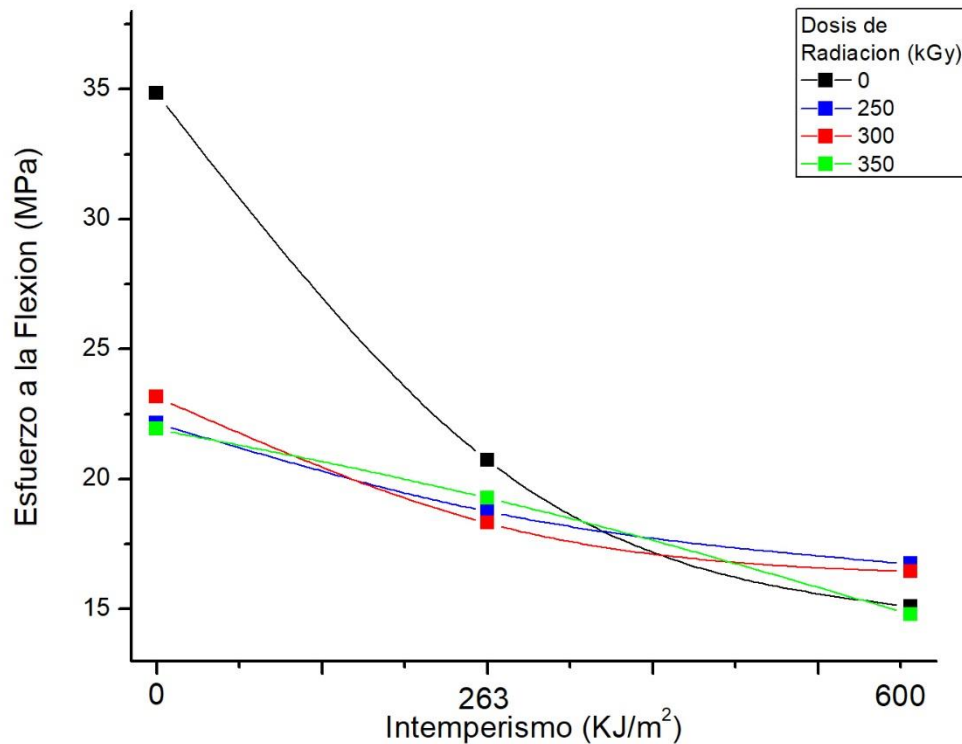


Fig. 3.32 Esfuerzo a la Flexión de las mezclas (PLA)+(PP/PLA), sin irradiar e irradiadas.

En la figura 3.33 se muestra el Módulo a flexión obtenido de las mezclas expuestas a intemperismo y la dosis de irradiación. Se observa que las mezclas antes de ser sometidas a intemperismo acelerado el Módulo máximo a flexión es de 1828 MPa y conforme se incrementa la exposición solar (intemperismo, KJ/m²), los valores del Módulo van disminuyendo hasta 1237 MPa, es decir un 32%, siendo menores que las mezclas sin intemperismo. Lo mismo sucede para las mezclas independientemente si fueron irradiadas o no. Esto es debido a que la radiación gamma genera un rompimiento de las cadenas poliméricas generando radicales libres que provocan una degradación de la mezcla y por consecuencia una reducción de sus propiedades.

Conforme a las dosis de radiación, se observa que para mezclas sin irradiadas a 300 kGy el máximo valor del Módulo a Flexión es 1602 MPa; el cual disminuye a 1238 MPa, lo cual significa una disminución del 23%. Algo similar sucede para la mezclas a 250 y 350 kGy. Es decir, el efecto de la dosis de radiación en todas las mezclas es casi nulo. Esto es debido a que a estas tres dosis de irradiación el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de la mezcla todavía no ha llegado a su punto de saturación, en el cual la degradación se nota considerablemente conforme se incrementa la dosis de irradiación. En la Tabla 3.9 se muestran los porcentajes de reducción de las mezclas irradiadas a un valor de intemperismo de 600 KJ/m².

Tabla 3. 9. Reducción del Esfuerzo a Flexión después de intemperismo a 600 KJ/m².

Dosis (kGy)	Porcentaje de reducción (%)
0	43
250	26
300	30
350	33

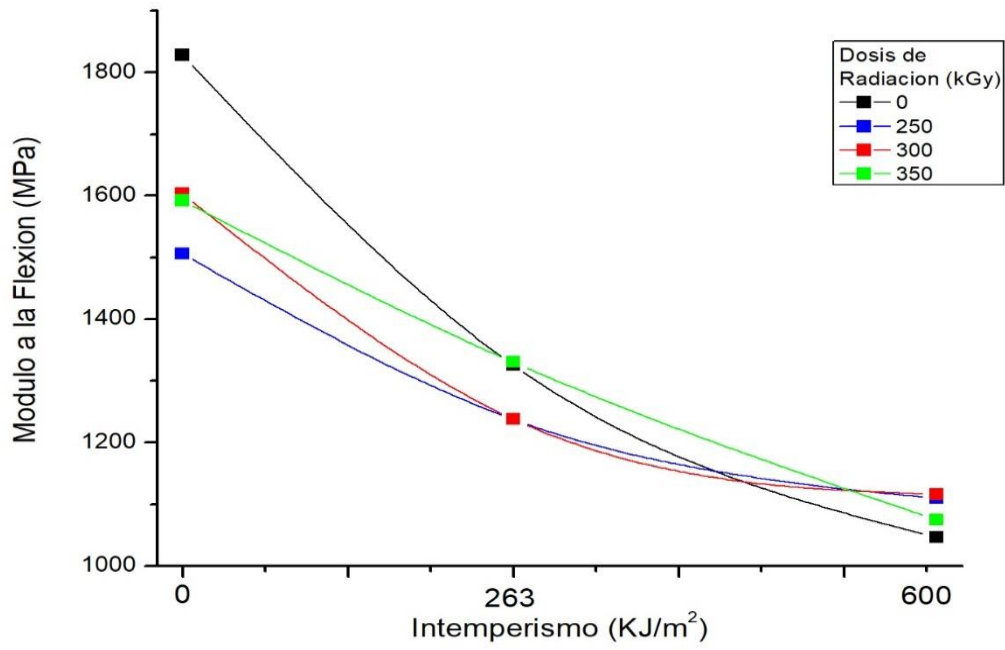


Fig. 3.33 Modulo de Flexión de las mezclas (PLA)+(PP/PLA), sin irradiar e irradiadas.

Conclusiones

Con base en los análisis de los resultados de la presente investigación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Se logró obtener un material compuesto biodegradable utilizando 20% de PLA de desecho y 80% de PP+PLA, y caracterizar las propiedades mecánicas de los mismos. El PLA de desecho fue recolectado de vasos biodegradables, mientras que el PP+PLA es utilizada para elaborar platos desechables biodegradables.

Mediante el uso de la radiación gamma se lograron modificar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de PLA y PP, en algunos casos se mejoraron y en otros parcialmente. En términos generales, a cierta dosis de radiación las propiedades se incrementan, pero a mayores dosis de dicha dosis las propiedades mecánicas disminuyen, esto debido a la degradación (scission), provocada por el rompimiento de las cadenas poliméricas.

Para el caso del esfuerzo a la tensión, los compuestos irradiados presentaron un incremento del 20% cuando se irradió a 100 kGy; a esta misma dosis el módulo de Young se incrementó 15%. El módulo de flexión se incrementa solo 10% a una dosis de 400 kGy. El incremento de estas propiedades, se debe al entrecruzamiento (cross-linking) de las cadenas poliméricas provocado por la radiación gamma. Sin embargo, la resistencia al impacto de los compuestos irradiados disminuyó hasta 57% para dosis de 400 kGy.

Mediante técnicas analíticas se pudieron identificar los cambios en la estructura química, la morfología superficial y el comportamiento térmico. En particular con la espectroscopía FT-IR se pudieron identificar los grupos funcionales tanto del PLA, como del PP y de las mezclas PP/PLA; las intensidades de estos grupos disminuyeron conforme se incrementó la dosis de radiación. Mediante la termogravimetría (TGA) se cuantificó la degradación a través del porcentaje de pérdida de masa con respecto a la temperatura. Se observó que el incremento en la dosis de radiación hace que la temperatura de transición vítrea disminuya; se tuvo una diferencia de hasta 27°C respecto a las mezclas sin irradiar.

Con la técnica DSC se analizaron varios picos endotérmicos y exotérmicos que corresponden a las temperaturas T_g , T_m y T_d tanto del PLA, PP como de la mezcla de PLA+PP/PLA, observándose que conforme aumenta la dosis de irradiación la temperatura de fusión T_m y degradación T_d disminuyen con respecto a las mezclas sin irradiar.

Los cambios en las propiedades mecánicas pudieron ser relacionados con los cambios en la morfología superficial de los compuestos, observadas por microscopía de electrónica de barrido (SEM), a cierta dosis se observaron regiones homogéneas y partículas dispersas; pero conforme se incrementó la dosis las superficies se tornaron más rugosas y en consecuencia disminuyeron los valores de las propiedades mecánicas.

Finalmente, los compuestos de (PLA)+(PP/PLA) fueron irradiados y sometidos a la prueba de intemperismo acelerado (exposición solar), con la finalidad de observar el grado de resistencia mecánica. Se observa que el esfuerzo a la tensión disminuye hasta un 73%, el módulo de Young 27%, el esfuerzo de flexión 22%, y el módulo de flexión 32%, para los compuestos expuestos a intemperismo acelerado, es decir se logró obtener un compuesto menos resistente y más dúctil.

ANEXO A

1. Técnicas de caracterización

Para analizar los cambios en los materiales biodegradables irradiados y sin irradiar es necesario utilizar diferentes técnicas de caracterización para determinar las propiedades de interés como sus propiedades mecánicas, morfología, temperaturas de fusión, degradación, cristalización, los grupos funcionales entre otras. A continuación se describen las técnicas de caracterización que se utilizarán durante la investigación.

1.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La Espectroscopia de Infrarrojo (IR) se aplica para hacer un análisis estructural e identificar los grupos funcionales presentes en un compuesto y analizar la composición de una muestra. Es una de las técnicas analíticas más importantes en la actualidad.

La espectroscopia de infrarrojo se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo comúnmente se obtiene pasando radiación infrarroja a través de una muestra y determinando qué fracción de la radiación incidente se absorbe a una energía en particular. La energía a la cual aparece un pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de la muestra.

1.1.2 Absorción en Infrarrojo

Para que una molécula presente absorciones en infrarrojo debe poseer una característica específica: el momento de dipolo eléctrico de la molécula debe cambiar durante la vibración. La figura A.1 ilustra un ejemplo de una molécula “activa al infrarrojo”, una molécula diatómica heteronuclear. El momento dipolar de dicha molécula cambia conforme el enlace se expande y se contrae. En contraste, para ejemplificar una molécula “inactiva al infrarrojo”, podemos tomar una molécula diatómica homonuclear cuyo momento dipolar es cero sin importar el cambio de longitud del enlace.

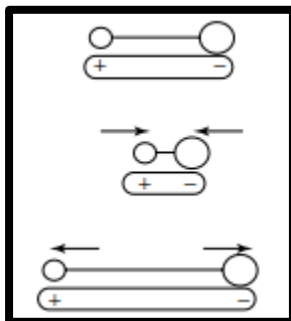


Figura A.1. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.

1.1.3 Modos normales de vibración

La interacción de la radiación infrarroja con la materia puede comprenderse en términos de los cambios en los dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones. Para comenzar con un modelo básico, podemos considerar una molécula como un sistema de masas unidades mediante enlaces con propiedades semejantes a las de un resorte.

Tomando como ejemplo el caso de las moléculas diatómicas, dichas moléculas poseen tres grados de libertad traslacional y dos grados de libertad rotacional. Los átomos en las moléculas también pueden moverse uno con relación a otro, es decir, las longitudes de enlace pueden variar o un átomo puede moverse fuera del plano en el que está presente. Lo anterior es una descripción de los movimientos de estiramiento (stretching) y doblamiento (bending) a los que colectivamente se les llama “vibraciones”. Para una molécula diatómica solamente es posible una vibración, que corresponde al estiramiento y compresión del enlace. Es decir, posee un grado de libertad vibracional.

Las moléculas poliatómicas que contienen muchos átomos (N) tendrán $3N$ grados de libertad. Si exploramos el caso de moléculas que contienen tres átomos, podemos distinguir dos grupos: moléculas lineales y no-lineales. Dos ejemplos simples son las moléculas de CO_2 y H_2O , respectivamente (fig. A.2). Ambas moléculas poseen tres grados de libertad traslacional.

El agua posee tres grados de libertad rotacional, pero la molécula lineal del dióxido de carbono solo tiene dos, porque no hay energía involucrada en la rotación alrededor del eje $O=C=O$.

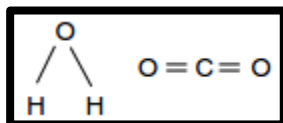


Figura A.2. Moléculas de agua y dióxido de carbono.

Una molécula solamente puede absorber radiación cuando la radiación infrarroja incidente posee la misma frecuencia que alguno de los modos fundamentales de vibración de la molécula. Esto significa que el movimiento vibracional de una pequeña parte de la molécula aumenta mientras que el resto de la molécula permanece sin alteración.

Las vibraciones pueden involucrar un cambio en la longitud del enlace (estiramiento) o en el ángulo de enlace (doblamiento). Algunos enlaces pueden estirarse en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento asimétrico). Si la molécula tiene diferentes átomos terminales como HCN, ClCN, ONCl, entonces los dos modos de estiramiento ya no serán vibraciones simétricas o asimétricas de enlaces semejantes, sino que tendrá proporciones variables del movimiento de estiramiento de cada grupo. Es decir, el acoplamiento variará (fig. A.3 y A.4).

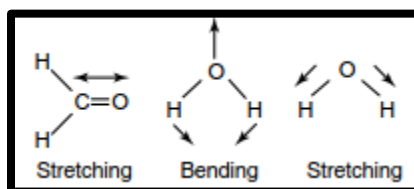


Figura A.3. Vibraciones de estiramiento y doblamiento.

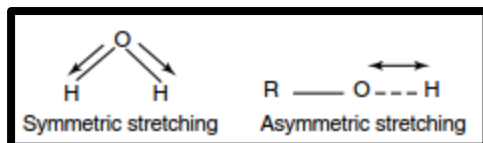


Figura A.4. Vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica.

Las vibraciones de doblamiento también contribuyen con el espectro de infrarrojo y se presentan en la figura A.5. Para facilitar la comprensión, se considera un corte en la molécula entre el átomo de carbono y los átomos de hidrógeno. Los hidrógenos pueden moverse en la misma dirección o en dirección opuesta con respecto al plano.

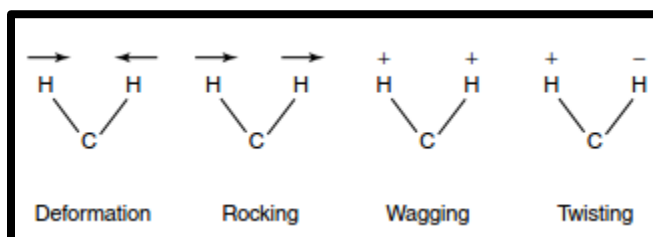


Figura A.5. Diferentes tipos de vibraciones de doblamiento.

Para moléculas más complejas, el análisis es más simple ya que los átomos de hidrógeno se consideran aislados porque usualmente están unidos con átomos más grandes, es decir con las partes más rígidas de la molécula. Esto resulta en vibraciones de doblamiento en el plano y fuera del plano (fig. A.6).

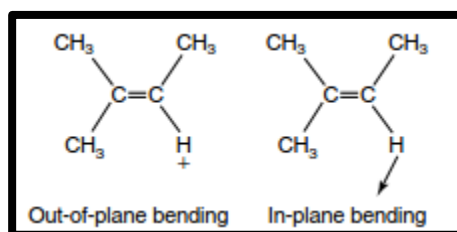


Figura A.6. Vibraciones de doblamiento fuera del plano y en el plano.

El espectro infrarrojo se puede dividir en tres regiones principales: la de infrarrojo lejano ($<400 \text{ cm}^{-1}$), el infrarrojo medio ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano ($13000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$). La mayoría de las aplicaciones rutinarias emplean la región del infrarrojo medio, pero las regiones de infrarrojo cercano y lejano también proporcionan información importante acerca de ciertos materiales.

En general, hay pocas bandas en la región de $4000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ y muchas bandas entre 1800 y 400 cm^{-1} .

A veces, se cambia la escala de manera que la región entre 4000 y 1800 cm^{-1} se contrae y la región entre 1800 y 400 cm^{-1} se expande para enfatizar las características de interés.

La escala de ordenadas se puede presentar en % de transmitancia con 100% en la parte superior del espectro.

1.1.4 Análisis Espectral

Una vez que se obtiene un espectro de infrarrojo, la siguiente etapa de la técnica es la interpretación. Afortunadamente, la interpretación del espectro se simplifica por el hecho que las bandas que aparecen pueden asignarse a partes específicas de una molécula, produciendo lo que se conoce como frecuencias de grupo.

Frecuencias de Grupo en Infrarrojo Medio Esta región (4000-400 cm^{-1}) puede dividirse en cuatro regiones y la naturaleza de una frecuencia de grupo puede determinarse, de manera general, por la región en la que se localiza. Las regiones se generalizan de la siguiente forma:

- Estiramiento X-H (4000-2500 cm^{-1})
- Triple enlace (2500-2000 cm^{-1})
- Doble enlace (2000-1500 cm^{-1})
- Huellas digitales (1500-600 cm^{-1})

Las vibraciones fundamentales en la región de 4000-2500 cm^{-1} se deben a estiramientos O-H, C-H y N-H. El estiramiento O-H produce una banda ancha que se encuentra en el intervalo de 3700-3600 cm^{-1} . En comparación, el estiramiento N-H usualmente se observa entre 3400 y 3300 cm^{-1} ; esta vibración es más aguda que la de O-H y por lo tanto puede diferenciarse. Las bandas del estiramiento C-H de compuestos alifáticos aparecen en el intervalo 3000-2850 cm^{-1} . Si el enlace C-H es adyacente a un doble enlace un anillo aromático, el número de onda aumentará y absorberá entre 3100 y 3000 cm^{-1} .

Las absorciones del estiramiento de triple enlace caen en la región de 2500-2000 cm^{-1} por las altas constantes de fuerza de los enlaces. El enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ absorbe entre 2300 y 2050 cm^{-1} , mientras que el $\text{C}\equiv\text{N}$ lo hace entre 2300 y 2200 cm^{-1} . Estos grupos se diferencian porque la intensidad del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ es muy débil, mientras que el $\text{C}\equiv\text{N}$ presenta intensidad media.

Las bandas principales en la región de 2000-1500 cm^{-1} se deben a los estiramientos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$. El estiramiento del carbonilo es una de las absorciones más fáciles de reconocer en un espectro. Usualmente es la banda más intensa y dependiendo del tipo de enlace, aparece en la región 1830-1650 cm^{-1} . El estiramiento $\text{C}=\text{C}$ es más débil y aparece alrededor de 650 cm^{-1} , sin embargo esta banda normalmente está ausente por razones de simetría. El estiramiento $\text{C}=\text{N}$ también aparece en esta región y usualmente es intenso.

Hemos asumido que para cada banda en un espectro de infrarrojo se puede asignar una deformación en particular de la molécula, el movimiento de un grupo de átomos, o el doblamiento o estiramiento de un enlace. Esto es posible para muchas bandas, particularmente para vibraciones de estiramiento de enlaces múltiples de “buen comportamiento”. Sin embargo, muchas vibraciones no se comportan siempre igual y pueden variar por centenas de números de onda, aún en moléculas semejante. Lo anterior aplica para la mayoría de las vibraciones de estiramiento y de esqueleto, mismas que absorben en la región de 1500-650 cm^{-1} , en estos casos si hay pequeños efectos estéricos o electrónicos entonces pueden ocurrir grandes desplazamientos de las bandas. Un espectro puede presentar cientos de bandas, pero no es necesario asignar la mayoría. Esta parte del espectro puede considerarse como una “huella digital” de la molécula y por eso se le conoce como “región de huellas digitales”.

1.2 Microscopia Electrónica de Barrido - SEM

Es una técnica utilizada en la caracterización de la morfología del material, en principio es utilizada para muestras conductoras, sin embargo en muestras no conductoras se puede utilizar un recubrimiento con algún material conductor como oro.

La muestra es bombardeada con un haz de electrones emitidos por una fuente de tungsteno o hexaboruro de lantano.

Este haz es dirigido hacia la muestra mediante lentes electromagnéticas, cuando este haz incide sobre la muestra dispersa electrones y rayos X gracias al efecto Compton. La intensidad de estos electrones se usa para generar una imagen de alta resolución.

El microscopio electrónico de barrido, (SEM por sus siglas en inglés), es un instrumento versátil para el análisis microestructural de objetos sólidos. La principal razón de la aplicación del SEM radica en la resolución tan grande que llega a obtenerse, de 1 nm (10 \AA) en los microscopios comerciales.

Con esta resolución se llega a examinar la distancia de enlace de los átomos con magnificaciones mayores a 100, 000 X. Tales magnificaciones suelen compararse con las obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión.

Otra característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de las imágenes que se pueden obtener. Este aspecto tridimensional se logra, gracias a una extensa profundidad de análisis. Aún y cuando al momento del análisis se observan diferentes planos, al estar éstos enfocados al mismo tiempo, se logra producir el efecto tridimensional [18].

1.2.1 Instrumentación del SEM

La figura A.7 muestra un microscopio moderno de emisión de campo, que consiste de una columna óptica de electrón que genera y enfoca el haz de electrones, dónde se hace el barrido superficial del espécimen. Esta columna opera a bajo vacío porque a diferencia de la luz, los electrones son absorbidos en el aire. La pistola de electrones es la fuente generadora de electrones, la cual puede ser de filamento de tungsteno o hexaboruro de Lantano. La fuente de electrones más brillante, la cual produce las imágenes de más alta resolución, opera usando una pistola de electrones de emisión de campo a ultra vacío dentro de la cámara de la pistola.

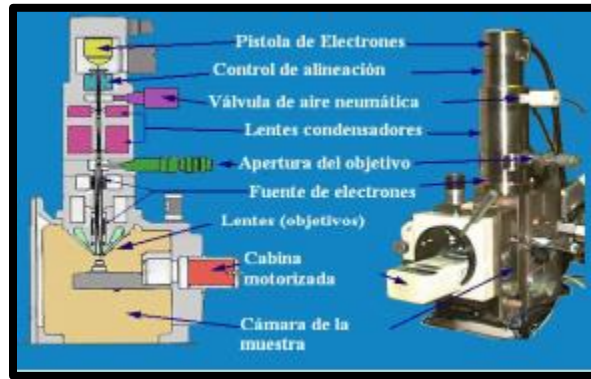


Figura A.7. Microscopio electrónico de barrido.

La fuente de luz en el microscopio óptico o en el microscopio electrónico de transmisión, ilumina toda el área del espécimen, sin embargo en el SEM, el haz de electrones es enfocado sobre un área muy fina, la cual es barrida para producir la imagen. Los lentes condensadores son usados para producir un haz fino de electrones de un tamaño menor a 10^{-5} cm.

1.2.2 Electrones en el SEM

El espécimen es colocado en una cabina llamada gonómetro, que permite un ajuste vertical (ZV) y horizontal (X, Y). La muestra tiene la ventaja de poder ser rotada dentro de la cámara de vacío. Existen dos tipos de electrones que son generados a partir del barrido horizontal, X-Y, de la muestra:

- a) Electrones secundarios de baja energía (SE) de menos de 10 eV que provienen de las capas más superficiales de la muestra ($\approx 50 \text{ \AA}$).
- b) Electrones de alta energía, los cuales son retrodispersados (B_E) con una profundidad nominal de $\approx 0.5 \text{ \mu m}$.

Los electrones de retrodispersión de alta energía son generados a partir de mayores profundidades que los electrones secundarios. Los electrones secundarios revelan características de la topografía superficial, mientras que los electrones retrodispersados son proporcionales al número atómico de la muestra.

Estos dos tipos de electrones, **SE** y **B_E**, son medidos por los detectores de electrones que se encuentran dentro de la cámara de vacío. La Figura 1.6b muestra un detector de electrón Everhart-Thornley para medir de forma más precisa los SE. Los electrones acelerados pierden su energía en el brillantador (**S**) y la luz emitida por éste se dirige al tubo fotomultiplicador (**PM**). La detección de los **SE** provenientes de todas las direcciones permite la apariencia tridimensional del espécimen.

1.2.3 Función del Equipo SEM

El microscopio electrónico de barrido combina aplicaciones del microscopio electrónico de transmisión con las del microscopio óptico. En el primero, se utilizan conceptos de resolución y de operación analítica para desarrollar los límites de detección del SEM, mientras que del segundo microscopio, se utilizan conceptos de operación e interpretación para el manejo del SEM. Se pueden producir imágenes con el SEM de materiales como metales, cerámicos, semiconductores y polímeros. Todos estos materiales pueden ser examinados con electrones secundarios de baja energía que muestran la topografía superficial de la muestra, mientras que con los electrones retrodispersados de alta energía se producen imágenes atribuidas a heterogeneidades químicas dentro de la muestra. La alta profundidad análisis de las imágenes del SEM lo hace especial para el estudio de fracturas de superficie y microestructuras complejas como las que se pueden encontrar en los compositos. Todas las imágenes del SEM se toman en tiempo real debido a la accesibilidad que tiene éste para estudiar los fenómenos *in situ*.

1.3 Calorimetría Diferencial de Barrido -DSC

El fundamento de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, (DSC por sus siglas en inglés), radica en el registro de las variaciones de flujo de calor o de la temperatura, entre la muestra a estudio y una referencia. La muestra se coloca en una cápsula igual a otra vacía que actúa como referencia y se someten al mismo programa de temperatura. Durante el

experimento se aplica el principio de balance nulo, es decir, que cualquier cambio en el valor de la entalpía que experimente la muestra, implica una adición energética, bien sea al crisol de referencia o a la muestra, con el objeto de mantenerlos a la misma temperatura. Como la energía térmica es exactamente igual en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporcionará una medida calorimétrica directa de la energía de transición. Por lo tanto, la técnica de DSC mide la energía suministrada necesaria para mantener muestra y referencia a la misma temperatura. Generalmente el material de referencia es un material inerte que no experimenta ninguna transición o transformación en el intervalo de temperaturas a estudio [17].

Como todos los cambios físicos o químicos de una sustancia van asociados con un cambio de energía, con esta técnica se pueden determinar, entre otras, las temperaturas a las que se produce un cambio de estado, un cambio estructural o un proceso degradativo, además, permite determinar la magnitud energética de éste cambio.

Normalmente estos equipos constan de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga para mantener una atmósfera controlada, inerte o no y un procesador para el control del instrumento y adquisición de datos. Este equipo puede operar de dos modos posibles; modo dinámico y modo estático. En el dinámico la muestra se somete a procesos de calentamiento o enfriamiento a velocidad constante, obteniéndose la variación del flujo de calor en función de la temperatura. Mientras que en el modo isoterma la muestra permanece a una temperatura constante durante cierto tiempo, en este caso se obtendrá la variación del flujo de calor en función del tiempo.

El termograma obtenido muestra el flujo de calor o entalpía frente al tiempo. Como la velocidad de calentamiento o enfriamiento es constante, el termograma equivale a una representación de flujo de calor frente a la temperatura.

Con esta técnica se pueden determinar calores específicos, así como puntos de ebullición, fusión y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En el caso de materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes que pueden presentarse en un termograma son la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c).

1.4 Análisis Termogravimétrico -TGA

En un análisis termogravimétrico se registran de manera continua las variaciones de la masa de una muestra colocada en atmósfera controlada, en función del tiempo o de la temperatura. Al igual que con la técnica DSC, se puede operar tanto en modo dinámico como isoterma. En el modo dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de forma controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo) mientras que en el modo isoterma la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o temperatura se denomina termograma [18].

Los cambios de peso (fundamentalmente pérdidas) que se producen en la muestra durante el experimento, pueden ser debidos a varias causas, implicando cada una de ellas un tipo de estudio diferente y una información específica de la muestra. Dentro de los estudios más importantes se puede citar: Estabilidad térmica en atmósfera inerte y oxidación en atmósfera rica en oxígeno. En el caso de los polímeros, el análisis de ATG representa una forma fácil y rápida de estudiar la estabilidad térmica de los polímeros, y puede ser utilizada para conocer las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero.

Generalmente un equipo TGA consta de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera deseada, inerte o reactiva y un microprocesador para el control y adquisición de datos. La balanza analítica será el elemento crucial de esta técnica. Un cambio de la masa de la muestra produce una desviación en el brazo de la balanza, que se traduce en información sobre la masa. Al igual que para la técnica DSC, las muestras se colocan en el horno dentro de un portamuestras o cápsula hecho de aluminio, platino ó alúmina.

1.5 Ensayo de Tensión

En muchos de los polímeros se emplea el ensayo tensión conocido como esfuerzo-deformación. Las propiedades mecánicas de los polímeros son altamente sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.)[19][20][21].

Si una carga axial que cambia con el tiempo de manera relativamente lenta es aplicada uniformemente sobre una superficie transversal o sobre la superficie de una pieza, el comportamiento mecánico puede estimarse mediante un simple ensayo de esfuerzo-deformación.

En los materiales poliméricos se observan tres tipos diferentes de comportamiento esfuerzo-deformación, como se muestra en la figura A.8. La curva A ilustra el comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil (termoestables, los termoplásticos debajo de T_g y los termoplásticos formados por cadenas que se hayan alineadas por su eje de tensión antes de su ensayo, a cualquier temperatura), el cual se rompe al tiempo que se deforma elásticamente. El comportamiento del material plástico, curva B, donde la deformación inicial es elástica (zona que refleja el aumento de esfuerzo necesario para superar los enlaces secundarios intermoleculares), después de la cual sigue la fluencia (zona en la cual las esferulitas se fragmentan y aparece un cuello, la curva esfuerzo-deformación permanece casi horizontal, indicando que se requiere una fuerza constante, necesaria para prolongar la región de cuello a través de toda la muestra del polímero) y una región de deformación plástica (zona con un aumento de esfuerzo mayor que en la primera zona, lo cual refleja la resistencia de los enlaces primarios dentro de las celdas alineadas). Por último, la deformación exhibida por la curva C es totalmente plástica; este tipo de curva es exhibida por los elastómeros.

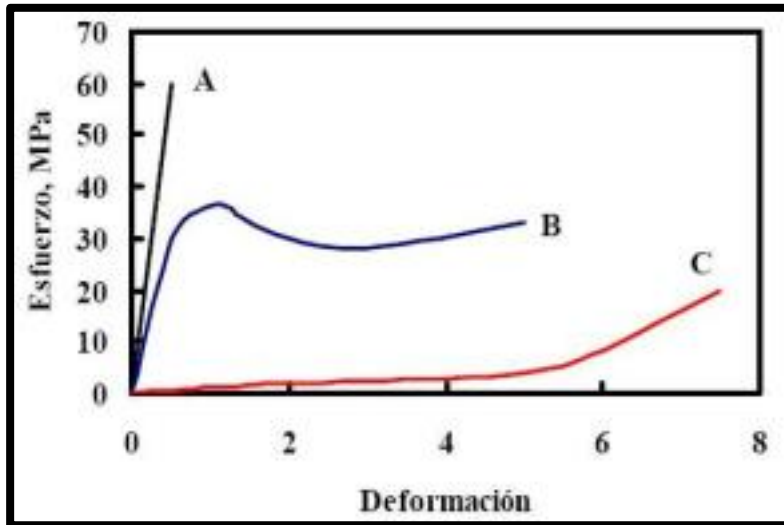


Figura A.8. Curva esfuerzo - deformación, a) material frágil (curva A), b) plástico (curva B), elevada elasticidad (curva C).

En la figura A.9 se muestra la geometría que recomienda para pruebas de tensión para polímeros, sin embargo, la elección de la geometría y del tamaño del espécimen, muestra o probeta, depende con frecuencia de las formas del producto en que se va a usar el material, o de la cantidad de material disponible para la muestra.

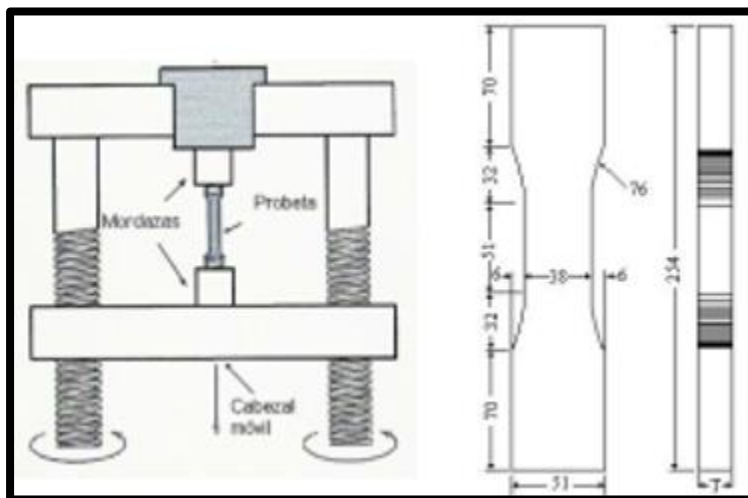


Figura A.9. Máquina universal y probeta estandarizada [22].

La prueba consiste en sujetar un extremo del espécimen por un soporte fijo el extremo estacionario de la máquina. El otro extremo se sujeta en un soporte fijo o actuador, y en esta forma aplica carga al espécimen. Se acostumbra continuar la prueba hasta que el espécimen se rompe.

Durante la prueba se mide la carga en el espécimen mediante un transductor, que se llama celda de carga. La deformación se mide con un extensómetro (aparato para medir el cambio de longitud) fijo a la longitud calibrada del espécimen. Se anotan las cargas y los alargamiento, sea en forma digital con una computadora, o en forma analógica para después obtener la curva esfuerzo-deformación a partir de estas.

Las propiedades mecánicas de los polímeros que son importantes en ingeniería y que se puede obtener del ensayo de tensión son:

1. Módulo de elasticidad o módulo de Young (E).
2. Punto de cedencia.
3. Limite elástico.
4. Resistencia a la tracción (TS).
5. Tenacidad

Pero antes de poder definir estas propiedades, es necesario entender y definir el concepto de esfuerzo y deformación. El esfuerzo σ se define mediante la relación:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Donde F es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección transversal de la probeta y A_0 es el área de la sección transversal original antes de aplicar la carga.

La deformación E- se define como:

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Donde l_0 es la longitud original antes de aplicar la carga y l_i es la longitud instantánea. Algunas veces el segmento $l_i - l_0$ se denota simplemente mediante Δl , y es el alargamiento producido por deformación o cambio de longitud en un instante determinado con respecto a la longitud inicial.

Un polímero amorfo puede comportarse como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoelástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea), y como un líquido viscoso cuando la temperatura se eleva aún más. Ante deformaciones relativamente pequeñas el comportamiento mecánico a baja temperatura puede ser elástico; es decir, cumple la ley de Hooke, $\sigma = E\epsilon$. A temperaturas más elevadas, prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias el polímero es un sólido gomoelástico que presenta las características mecánicas combinadas de estos dos extremos, esta condición se denomina viscoelasticidad.

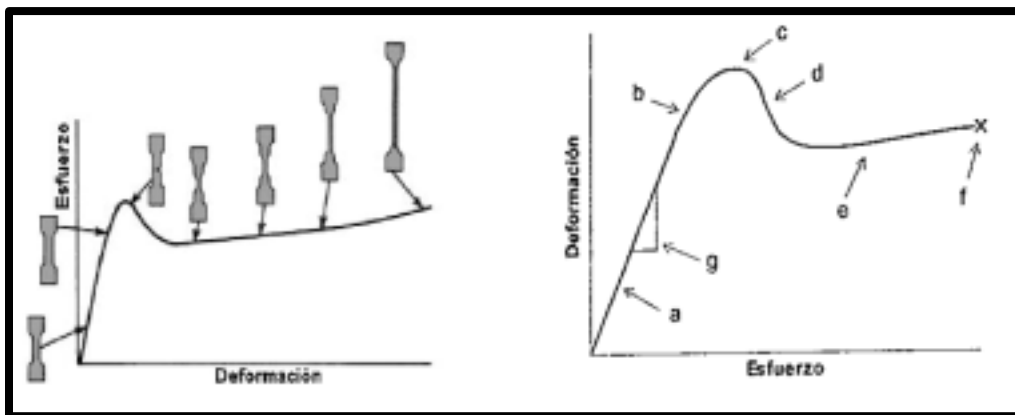


Figura 2.10. Curva esfuerzo-deformación de un polímero [23].

Un polímero amorfo puede comportarse como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoeelástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea), y como un líquido viscoso cuando la temperatura se eleva aún más. Ante deformaciones relativamente pequeñas el comportamiento mecánico a baja temperatura puede ser elástico; es decir, cumple la ley de Hooke, $\sigma = E\varepsilon$. A temperaturas más elevadas, prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias el polímero es un sólido gomoeelástico que presenta las características mecánicas combinadas de estos dos extremos, esta condición se denomina viscoelasticidad.

En la figura 10 se muestra el comportamiento de un polímero semicristalino, con los diversos puntos que lo caracterizan, de acuerdo a ella tenemos que:

- Punto (a) representa la zona de deformación elástica.
- Punto (b) representa el punto de cedencia, los enlaces moleculares empiezan a separarse de forma permanente de tal manera que al dejar de ejercer el esfuerzo sobre el material este no regresa a su longitud original.
- Punto (c) esfuerzo máximo a partir de este punto la deformación es completamente plástica y el material comienza a ceder.
- Punto (d) región de ablandamiento, en esta región el material está cediendo.
- Punto (e) región de endurecimiento, en este punto el material comienza a generar micro fracturas.
- Punto (f) punto de ruptura o fractura, en este punto el material cede por completo y presenta una fractura a nivel macroscópico.
- Punto (g) representa el módulo de elasticidad o módulo de Young.

Cuando el esfuerzo y la deformación son proporcionales se habla de deformación elástica (deformación no permanente); correspondiente a el punto (a) de la figura A.10. La pendiente de este segmento lineal corresponde al módulo de elasticidad o módulo de Young, el cual se define como:

$$\text{Módulo de Young } (E) = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Este módulo puede ser interpretado como la rigidez, o sea, la resistencia de un material a la deformación elástica. Cuanto mayor es el módulo, más rígido es el material, es decir, menor es la deformación elástica que se origina al aplicársele un determinado esfuerzo. A escala atómica, la magnitud del módulo de elasticidad es una medida de la resistencia a la separación de los átomos vecinos, es decir, de las fuerzas de enlace interatómicas.

Muchos polímeros no presentan esta porción lineal, por tanto, no es posible determinar el módulo de elasticidad como anteriormente se mencionó. Para este comportamiento no lineal, normalmente se utiliza el módulo tangente o el módulo secante. El módulo tangente se toma como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación a algún nivel de esfuerzo determinado, mientras que el módulo secante representa la pendiente de una secante trazada desde el origen hasta un punto determinado de la curva σ - ϵ .

La transición de la región elástica a plástica es gradual en los polímeros semicristalinos; al comienzo de la deformación plástica se empieza a notar cierta curvatura en la gráfica esfuerzo-deformación que aumenta más rápidamente al aumentar el esfuerzo.

Desde una perspectiva atómica, la deformación plástica corresponde a la ruptura de enlaces entre los átomos vecinos y a la formación de nuevos enlaces con otros átomos, mientras un gran número de átomos o moléculas se mueven unos con respecto a otros; al eliminar el esfuerzo los átomos no vuelven a sus posiciones originales.

Un material que se ha deformado plásticamente o que ha experimentado un cambio permanente en su forma, tal vez ya no puede dar el servicio deseado. Por ello, es conveniente conocer el nivel de esfuerzos necesarios para llegar al punto de deformación plástica, es decir, cuando se presenta el fenómeno de fluencia. El punto de fluencia puede determinarse como el punto donde la curva esfuerzo-deformación empieza a desviarse de la linealidad; a menudo este punto se denomina límite de proporcionalidad o punto de cedencia punto (b) de la figura A.10.

La posición del punto de cedencia no puede determinarse con precisión. Por este motivo, se ha establecido una convención según la cual se traza una línea recta paralela a la región

elástica de la curva esfuerzo-deformación que marca una deformación plástica (deformación remanente) dada, usualmente a 0.002. El esfuerzo correspondiente a la intersección de esta recta con la curva esfuerzo-deformación a medida que se inclina hacia la región plástica se denomina límite elástico, σ_y .

En los polímeros plásticos (curva B, Figura A.9), el punto de fluencia se toma como el punto máximo de la curva, el cual se presenta junto al terminar la región elástica lineal, el esfuerzo en este punto máximo es el límite elástico (σ_y). La resistencia a la tracción (TS, esfuerzo al cual se inicia el encuellamiento o estricción en los materiales dúctiles) corresponde al esfuerzo al cual ocurre la ruptura; la TS puede ser mayor o menor que σ_y . La resistencia mecánica en los polímeros plásticos normalmente se toma como la resistencia a la tracción.

La ductilidad es otra propiedad mecánica importante. Es una medida del grado de deformación plástica que puede soportar un material antes de llegar a la fractura. Un material que se fractura con poca o ninguna deformación plástica se denomina frágil.

La ductilidad puede expresarse cuantitativamente como alargamiento relativo o porcentual, o bien mediante el porcentaje de reducción de área. El alargamiento relativo porcentual a rotura, $\%EL$, es el porcentaje de deformación plástica a rotura, o bien:

$$\%EL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100$$

Donde l_f es la longitud en el momento de la fractura y l_0 es la longitud de prueba original.

El porcentaje de reducción de área $\%AR$ se define como:

$$\%AR = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100$$

Donde A_0 es el área de la sección inicial y A_f es el área de la sección en el momento de la fractura.

Resulta útil conocer si una mezcla es, a la vez, resistente y dúctil. Una mezcla de elevada resistencia que además sea frágil puede resultar tan poco útil como una mezcla deformable con una resistencia inaceptablemente baja. La tenacidad se emplea para describir esta combinación de propiedades. Esta propiedad puede definirse convenientemente como el área total bajo la curva esfuerzo- deformación y representa la energía total que absorbe un material antes de alcanzar la rotura.

1.6 Ensayo de Impacto

Cundo se somete un material a un golpe súbito e intenso, en el cual la velocidad de aplicación del esfuerzo es extremadamente grande, el material puede tener un comportamiento más frágil comparado con el que se observa en el ensayo de tensión [24]. El ensayo de impacto a menudo se utiliza para evaluar la fragilidad de un material bajo estas condiciones. Estos valores se obtienen mediante ensayos Izod o Charpy. Los materiales poliméricos pueden presentar rotura dúctil o frágil cuando se someten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga. La probeta puede o no tener una muesca; la que tiene muesca en V mide mejor la resistencia del material a la propagación de grietas.

Durante el ensayo, un péndulo pesado, que inicia su movimiento desde una altura h_o describe un arco y posteriormente golpea y rompe la probeta; llega a una altura final h_f menor (fig.A.11). Si se conocen las alturas inicial y final del péndulo, se puede calcular la diferencia de energía potencial. Esta diferencia es la energía de impacto absorbida durante la falla o rotura de la probeta.

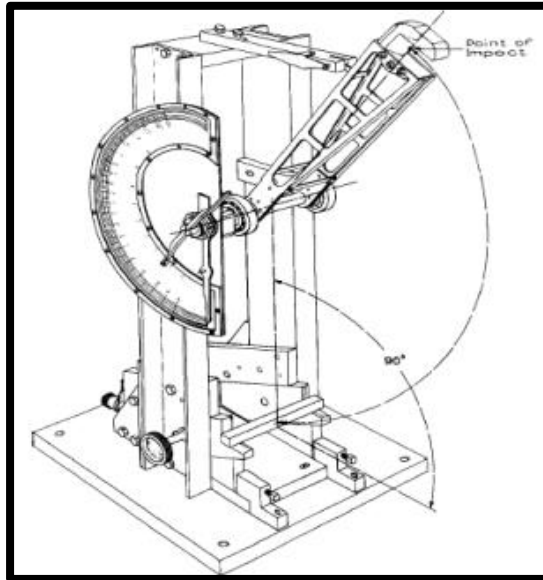


Figura A.11. Máquina para prueba de impacto

La energía potencial perdida por el martillo se puede cuantificar mediante la siguiente expresión:

$$E_p = hWg$$

La diferencia básica entre los ensayos Charpy e Izod es la posición en que se coloca el espécimen. La barra de material tiene longitud de 55 mm y sección transversal de 10 X 10 mm con una muesca en forma de V de 2 mm de profundidad con un ángulo de inclusión de 45° y radio en la raíz de 0.25 mm, para el ensayo Charpy, y longitud 75 mm y sección transversal de 10 X 10 mm con una muesca en forma de V de 2 mm de profundidad con un ángulo de inclusión de 45° y radio en la raíz de 0.25 mm para el ensayo Izod.

1.7 Ensayo de Flexión

La resistencia a la flexión o también conocida como resistencia a la ruptura transversal, es una medida a la resistencia al doblado o a la rigidez de una probeta de ensayo utilizada como viga simple.

La muestra es colocada siendo apoyada en dos soportes y se le aplica una carga en el centro de la probeta en un tiempo determinado la carga de ruptura se denomina resistencia a la flexión.

En caso que el material no se rompa, se utiliza el cociente de esfuerzo y deformación cuando la deformación es 5 % como medida a la resistencia a la flexión [25].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vázquez Morillas A., Espinosa Valdemar R.M., Beltrán Villavicencio M., Velasco Pérez M., Bioplásticos y plásticos degradables. Asociación Nacional de Industrias del Plástico A.C. (ANIPAC). 2014, paginas, 11.
- [2] Bioplásticos. Red Energía y Medio Ambiente (REMAR), www.redremar.com, consultado en septiembre de 2016.
- [3] Bastioli, Handbook of Biodegradable Polymers. 2nd Edition, 2014.
- [4] Ponce Cahuasqui D.S., Obtención de materiales compuestos de matriz polimérica biodegradable reforzada con fibra natural, Tesis, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2011.
- [5] Sin T.L., Rahmat A.R., Polylactic Acid – PLA Biopolymer Technology and Applications. Synthesis and Production of Poly(lactic Acid). Elsevier, 2013, pp. 358.
- [6] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G., Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites. *Macromol Mater Eng* 1 (2000) 276-277.
- [7] Mohanty A., Misra M., Drzal L., Natural fiber, Biopolymers and Biocomposites, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [8] Schnabel W. Polymer Degradation, Principles and Practical Applications. Hanser, München, 1981.
- [9] Mohee R., Unmar G.D., Mudhoo A., Khadoo P., Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions, *Waste Management* 28 (2008) 1624.
- [10] Tucker N., Johnson M. editors. Low Environmental Impact Polymers. Shrewsbury, 2004.
- [11] Martínez Pardo M.E., Benavides Cantú R., Carrasco Ábrego H., Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México, 2010.
- [12] Rodríguez G., Marlene C., Efecto de los rayos gamma sobre el comportamiento mecánico, térmico y morfológico de las mezclas de PS/PP, 2001. Tesis.

- [13] Yildirim Yeliz, Oral Ayhan. The influence of γ -ray irradiation on the thermal stability and molecular weight of Poly(L-Lactic acid) and its nanocomposites, *Radiation Physics and Chemistry* 96 (2014) 69-74.
- [14] Dorati R., Colonna C., Serra M., Genta I., γ -irradiation of PEG d, LPLA and PEG-PLGA Multiblock Copolymers: I. Effect of Irradiation Doses. *Pharm. SciTech.* 9 (2) (2008) 1- 8.
- [15] Loo J., Chye S., Ping O.Ch., Boey F., Chiang Y., Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(l-lactide) (PLLA), (2003) 1-7.
- [16] Dorati R., Colonna C., Tomasi C., Genta I., Modena T. γ -irradiation of PEGd, IPLA and PEG-PLGA Multiblock Copolymers: II. Effect of Oxygen and EPR Investigation. *Pharm. SciTech.* 9 (4) (2008) 1-9.
- [17] Skoog y Leary, Principios de Análisis Instrumental, sexta edición, México, 2008.
- [18] Williams D.B., Pelton A.R., Gronsby R., Images of Materials, Oxford University Press, New York, 1990.
- [19] Callister D., William Jr., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Limusa Wiley, Segunda edición.
- [20] Smith W.F., Fundamentos de las ciencias e ingeniería de los materiales. Mc Graw Hill, Segunda edición.
- [21] Shackelford J.F., Ciencia de materiales para ingenieros. Pearson Education, Tercera edición, 2005.
- [22] Hernandez Muñoz J., Estudio del efecto de nanopartículas de arcilla atapulgita en compuestos de base de politereftalato de etileno, 2011. Tesis.
- [23] Propiedades de los materiales. Programa de Tecnología Mecánica. Universidad Tecnológica de Pereira. Disponible en: <http://www.buenastareas.com/ensayos/Ensayos-De-Las-Propiedades -Química-De/752673.html>. Consultado en noviembre de 2016.
- [24] Soto C.E., Estudio de la mezcla polimérica PET-EPDM. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México 2000.
- [25] Esquivel G., Jair A., Estudio de la mezcla de politereftalato de etileno y polietileno de alta densidad compatibilizada por medio de grupos funcionales anhídridos. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México 2009.