



Saltillo Coahuila a 19 de septiembre de 2023

Coordinación de posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de caso de estudio preparado por MARÍA DEL CARMEN MACÍAS ÁNGELES titulado METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE INESTABILIDADES EN EL EXTRUIDO: FRACTURA DE FUNDIDO (MELT FRACTURE) Y PIEL DE TIBURÓN (SHARK SKIN) MEDIANTE REOMETRÍA CAPILAR el cual fue presentado el día 25 de agosto de 2023 ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias realizadas por el comité evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del Caso de Estudio.

Atentamente.

SINODALES

M.C. Jesús Olivo Padilla

Dr. José Alberto Rodríguez

Vo. Bo. De asesor

Dr. Javier Gudiño Rivera

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE
INESTABILIDADES EN EL EXTRUIDO: FRACTURA DE
FUNDIDO (MELT FRACTURE) Y PIEL DE TIBURÓN
(SHARK SKIN) MEDIANTE REOMETRÍA CAPILAR”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:


MARÍA DEL CARMEN MACÍAS ÁNGELES

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2023

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE
INESTABILIDADES EN EL EXTRUIDO: FRACTURA DE
FUNDIDO (MELT FRACTURE) Y PIEL DE TIBURÓN
(SHARK SKIN) MEDIANTE REOMETRÍA CAPILAR”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

MARÍA DEL CARMEN MACÍAS ÁNGELES

ASESOR:

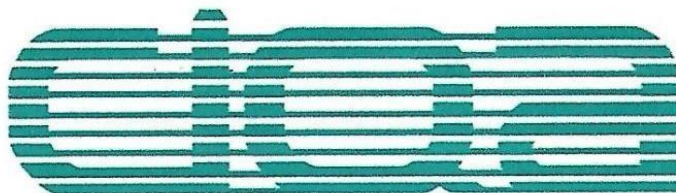
A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Javier', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat abstract.

DR. JAVIER GUDIÑO RIVERA

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2023

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE
INESTABILIDADES EN EL EXTRUIDO: FRACTURA DE
FUNDIDO (MELT FRACTURE) Y PIEL DE TIBURÓN
(SHARK SKIN) MEDIANTE REOMETRÍA CAPILAR”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

MARÍA DEL CARMEN MACÍAS ANGELES

EVALUADORES

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Olivo Padilla', written over a horizontal line.

M. C. Jesús Olivo Padilla

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'José Alberto Rodríguez González', written over a horizontal line.

Dr. José Alberto Rodríguez González

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2023

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Esmeralda Monserrat Saucedo Salazar, jefa del Laboratorio Central de Instrumentación Analítica, por las facilidades que me otorgó para la obtención de las imágenes de los extruidos con el estereomicroscopio y a la M.C. Myriam Lozano Estrada por enseñarme a utilizar el equipo y por su ayuda para obtener las imágenes. A CONACYT por el recurso otorgado para realizar una especialidad y al mismo tiempo ser parte de CIQA.

A mi asesor el Dr. Javier Gudiño Rivera por el conocimiento compartido, mi respeto y admiración a una persona tan dedicada que como asesor siempre estuvo disponible para dudas. siempre encuentra la forma de explicar y de transmitir conocimiento, facilitando el entendimiento de cada duda en el área trabajada.

A mi esposo y mi hija por brindarme la oportunidad de cumplir otra meta en mi vida, pero en esta ocasión a su lado, por el tiempo de comprensión en los momentos más difíciles, por cada abrazo brindado en esos días que se siente que no se puede, haciéndome sentir que vale la pena no darse por vencido.

A mi suegra que ha sido mi apoyo y compañía desde el inicio de procesos hasta el fin de esta etapa, porque siempre me da su comprensión y apoyo cuando más la necesito y por tener fe en lo que puedo lograr sin dudarle ni un minuto.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVO	2
3. JUSTIFICACIÓN	2
4. REVISION BIBLIOGRAFICA	3
4.1 CONCEPTOS BÁSICOS EN REOLOGÍA EN POLÍMEROS	3
4.1.1 Introducción a la reología	3
4.1.2 Viscoelasticidad	4
4.1.3 Comportamiento reológico de los polímeros.	7
4.1.4 Dependencia de la viscosidad de la velocidad de corte y la temperatura.	8
4.1.5 Dependencia de la viscosidad del peso molecular y la estructura del polímero.	12
4.2 REÓMETRIA CAPILAR	15
4.2.1 Equipo y funcionamiento.....	15
4.2.2 Determinación del esfuerzo cortante y la viscosidad	16
4.2.3 Curvas de flujo y de viscosidad	18
4.3 INESTABILIDADES QUE SE PRESENTAN EN EL FLUJO DE POLÍMEROS.	19
4.3.2 Piel de tiburón (shark skin)	23
4.3.3 Adherencia y deslizamiento (stick-slip)	26
4.3.4 FRACTURA DE FUNDIDO (MELT FRACTURE)	28
5. ESTADO DEL ARTE	31
5.1 Estudio de inestabilidades de flujo en polímeros termoplásticos sintéticos	31
5.1.1 Mejoramiento de las propiedades reológicas en termoplásticos sintéticos que disminuyen inestabilidades.	35
5.2 Estudio de inestabilidades de flujo en polímeros termoplásticos biodegradables	40
6. METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DE INESTABILIDADES EN EL EXTRUIDO.	55
6.1 DATOS GENERALES DEL EQUIPO	55
6.1.1 EQUIPO	55
6.1.2 ACCESORIOS	55
6.1.3 MATERIALES	57
6.2 FRACTURA DE FUNDIDO (MELT FRACTURE)	57

6.2.1 Polietileno de baja densidad (LDPE).....	57
6.2.2 Polietileno de alta densidad (HDPE)	59
6.3 PIEL DE TIBURON (SHARK SKIN)	64
7. AREAS DE OPORTUNIDAD	69
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
9. INDICE DE FIGURAS	71
10. LISTA DE ABREVIATURAS	74
11. APENDICE 1. HOJAS TÉCNICAS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS.	75
12. APENDICE 2. ARTÍCULO DE DIVULGACIÓN	77
13. REFERENCIAS	82

1. INTRODUCCIÓN

En la mayoría de procesos en los cuales se requiere un suministro continuo de material plastificado es necesario someter al plástico a un proceso de extrusión en los cuales este se ve afectado por diferentes tipos de inestabilidades de flujo que se manifiestan como distorsiones en la superficie y el volumen de los extruidos, como son la fractura del fundido (melt fracture), la adherencia y deslizamiento (stick-slip) y la piel de tiburón (shark skin), por lo cual es importante analizar el comportamiento reológico del polímero y las variables involucradas durante el procesamiento [1].

Debido a que los plásticos se han ido apoderando cada vez más del mercado del empaque, envase y embalaje, resulta de gran importancia analizar las fallas que pudieran presentarse en estos, provocadas por estos defectos superficiales [2], [3].

La importancia de estudiar el comportamiento visco-elástico de un material es debido a que los plásticos cada vez son más requeridos dentro de diferentes áreas de la industria y se podrían ver afectados algunos procesos dando como resultado un producto que no cumpla con las especificaciones requeridas ya sea simplemente por apariencia, por normatividad o hasta por su funcionamiento y desempeño mecánico.

En este trabajo se realizó una breve revisión bibliográfica de los conceptos básicos de reología considerados de mayor importancia para una mejor comprensión de cada uno de los puntos desarrollados; así como una revisión del estado del arte del estudio de las inestabilidades de flujo en polímeros sintéticos y biodegradables. También se realizaron pruebas por medio de un reómetro capilar en polietilenos comerciales en los cuales se detectaron dos diferentes tipos de inestabilidades de flujo las cuales se conocen como piel de tiburón (shark skin) y fractura de fundido (melt fracture) buscando la identificación de las variables que las pudieran producir y la localización de los parámetros dentro de los procesos en los cuales se pueden encontrar, así como el análisis de posibles soluciones para esta problemática en el área de los polímeros termoplásticos. Estos estudios nos permitieron elaborar una metodología experimental para la detección de inestabilidades de flujo en polímeros termoplásticos utilizando un reómetro capilar.

2. OBJETIVO

Elaborar un procedimiento para detectar inestabilidades en extruidos de polímeros termoplásticos como son la fractura de fundido y la piel de tiburón, utilizando herramientas acopladas a un reómetro capilar y software especializado.

3. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo tiene como finalidad conocer más a fondo los conceptos básicos que se manejan dentro del estudio reológico de los materiales poliméricos termoplásticos, así como su comportamiento de acuerdo a las propiedades viscoelásticas de los mismos, pudiendo así identificar el tipo de inestabilidades de flujo que se pueden llegar a presentar en un proceso de extrusión de acuerdo con la elaboración de una metodología de detección de las mismas por medio de herramientas acopladas a un reómetro capilar.

Con esta metodología se podrán detectar oportunamente las condiciones en las cuales podrían ocurrir las inestabilidades en el extruido al procesar un material polimérico, proporcionando así información útil para los procesadores de plástico para que puedan optimizar sus procesos y evitar retrabajos y desperdicio de material por la aparición de estos defectos.

En la planta piloto de procesos de transformación de plásticos del CIQA, se cuenta con un reómetro capilar de última generación (Rheograph 25, Goettfert) que cuenta con diversos accesorios adicionales, entre ellos un dado con apertura de 0.3 mm, medidores de carga y software especializado para la detección de inestabilidades de flujo (fractura de fundido y piel de tiburón) con el cual se trabaja en función de cumplir con el objetivo principal ya mencionado con anterioridad.

4. REVISION BIBLIOGRAFICA

4.1 CONCEPTOS BÁSICOS EN REOLOGÍA EN POLÍMEROS

4.1.1 Introducción a la reología

A lo largo de la historia conforme surgen problemas tanto en la industria como en la vida diaria por encontrar nuevos y mejores materiales, se busca encontrar la solución con su respectiva respuesta del por qué a estos y es así como se da la aparición de nuevos materiales con un comportamiento de flujo considerándose fuera de lo normal en su tiempo sin poder ser explicado por las leyes clásicas del momento y es así como en 1920 el estudio de estos materiales provocan que Eugene Bingham acuñara el termino reología proveniente del griego $\rho\epsilon\iota\nu$, que significa estudio del flujo, el cual fue aceptado en 1929 cuando se fundó la Sociedad de Reología (Society of Rheology).

Así es como nace la reología como la ciencia que estudia el comportamiento de los fluidos mediante la deformación que se produce por el flujo. Uno de los parámetros más utilizados dentro de la reología es la viscosidad siendo el parámetro más importante dentro de la clasificación de un producto por su comportamiento durante el flujo y de acuerdo con esta propiedad se puede observar también el comportamiento de un material en diferentes etapas como lo son antes, durante y al finalizar su procesamiento [2,4].

De acuerdo a lo antes mencionado es muy importante tener en claro los conceptos de fluido y viscosidad. Un fluido es todo material que presenta facilidad para desplazarse sobre una superficie, carece de rigidez, presenta elasticidad y tiene la propiedad de adaptarse al recipiente que lo contenga (puede ser líquido o gas) ahora bien la viscosidad se podría definir como la oposición de un fluido a la deformación, este efecto es debido a las fuerzas de cohesión molecular (resistencia al flujo de las capas de un fluido) [4].

En 1678 Robert Hooke publicó “True Theory of elasticity” estableciendo en este documento una proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado en un muelle y es así como los sólidos se han venido clasificando como sólidos de Hooke por la capacidad de recuperación después de ser sometidos a una fuerza aplicada. Un tiempo después surge el interés

de Isaac Newton por el concepto de viscosidad siendo una constante de proporcionalidad entre esfuerzo aplicado y velocidad de deformación causada. Así es como por muchos años se clasificaron los materiales como líquidos de Newton o sólidos de Hooke hasta que en 1835 Wilhelm Weber realizó experimentos demostrando la invalidez de la ley de Hooke en algunos casos y en 1867 James Clerk Maxwell estableció un modelo matemático para justificar el comportamiento de dichos materiales, en este modelo se propuso que las propiedades de una sustancia pueden llegar a presentar la combinación de una parte elástica y una viscosa es así como surge el concepto de material viscoelástico [4].

4.1.2 Viscoelasticidad

La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado (Figura 1a). Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación (Figura 1b), pero independiente de la deformación misma [5].

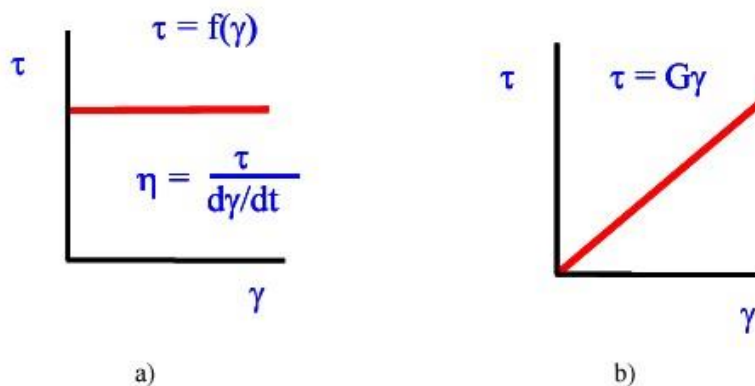


FIGURA 1. Modelos que representan la a) ley de Newton y la b) ley de Hooke. [5]

Un parámetro utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo con su comportamiento elástico/viscoso/viscoelástico es el número de Deborah, parámetro que se define como:

$$De = \frac{\tau}{t} \quad (1)$$

En donde:

t es el tiempo característico del proceso de deformación al que se ve sometido una determinada sustancia.

τ es el tiempo de relajación característico de dicha sustancia (el tiempo de relajación es infinito para un sólido de Hooke y cero para un fluido de Newton).

De acuerdo con el valor del número de Débora todas las sustancias pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

$De < 1$ Comportamiento viscoso.

$De > 1$ Comportamiento elástico.

$De \approx 1$ Comportamiento viscoelástico.

Esta es una clasificación cualitativa del comportamiento de los materiales de acuerdo con su comportamiento a la deformación. Algunos materiales con bajos número de De , los cuales corresponden a un comportamiento viscoso, otros ubicados en una zona con números de De elevados, correspondientes a materiales con un comportamiento puramente elástico y otros materiales ubicados en una zona intermedia correspondiente a un comportamiento viscoelástico. Sin embargo, a su vez dentro de cada zona podrían observarse diferentes comportamientos en los sólidos elásticos y en los fluidos viscosos atendiendo a la linealidad existente entre la relación esfuerzo/deformación y la relación esfuerzo/velocidad de deformación [5].

Muchos sólidos elásticos dejan de seguir la relación lineal dada por la ley Hooke por encima de un cierto valor de deformación y de igual modo, muchos fluidos viscosos dejan de seguir la ley de Newton por encima de un cierto valor de velocidad de deformación.

Para los materiales viscoelásticos, el comportamiento es algo parecido, para deformaciones muy bajas, casi cercanas al equilibrio en el cual existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación, encontrándose en la zona denominada como de "viscoelasticidad lineal" (ver Figura 2). Para deformaciones mayores, dicha relación deja de ser lineal y se alcanza la denominada zona de "viscoelasticidad no lineal" [6].

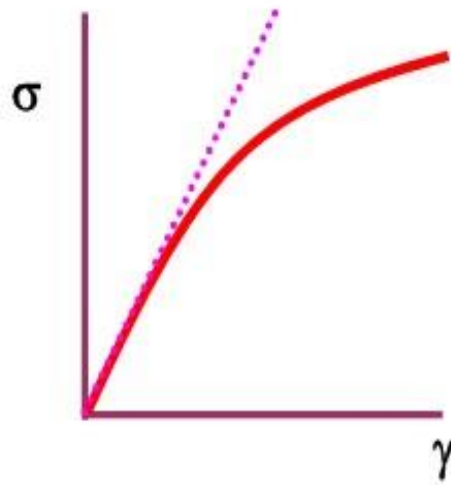


FIGURA 2. Relación entre esfuerzo y deformación de un material viscoelástico [5].

4.1.3 Comportamiento reológico de los polímeros.

Los siguientes modelos son frecuentemente usados para predecir la viscosidad de los fluidos no Newtonianos

- **Ley de potencia (Ostwald De Waele).** La ley de potencia es uno de los modelos más conocidos para expresar el comportamiento no-Newtoniano de los polímeros fundidos. La ley de potencia en

su forma básica relaciona el esfuerzo de corte en el fluido con la velocidad de deformación de la siguiente manera:

$$\tau = K\gamma^n \quad (2)$$

En donde:

τ es el esfuerzo cortante, K es una constante del material llamada factor de consistencia, γ la velocidad de deformación, y n es el exponente de la ley de potencia. La viscosidad del fluido puede ser expresada entonces como:

$$\mu = K\gamma^{n-1} \quad (3)$$

En donde:

μ es la viscosidad aparente del fluido a una velocidad de deformación específica.

-Modelo de Carreau. Este modelo constitutivo se representa por la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{A}{(1+B\gamma)^C} \quad (4)$$

En donde:

A, B y C son constantes, A describe la viscosidad del fluido a una velocidad de deformación igual a cero, B es la velocidad de transición recíproca y C es la pendiente de la curva de viscosidad cuando $\gamma \rightarrow \infty$.

- **Modelo de Bingham.** Este modelo describe el comportamiento de fluidos tales como alimentos y algunos polímeros, especialmente los elastómeros, en los cuales es necesario vencer un esfuerzo inicial, o de fluencia, antes de que se produzca movimiento.

Estos fluidos son llamados fluidos de Bingham. Para esfuerzos por debajo del esfuerzo de fluencia requerido para iniciar el movimiento (τ_0), no se observa deformación aparente en el fluido.

El esfuerzo cortante y la viscosidad en un fluido de Bingham están dados por:

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad (5)$$

$$\mu = (\tau - \tau_0)/\dot{\gamma} \quad (6)$$

Este modelo es una función regresiva de la viscosidad normalizada, la cual está en función de una velocidad de deformación normalizada y es independiente de la temperatura, presión y estructura de material [6].

4.1.4 Dependencia de la viscosidad de la velocidad de corte y la temperatura.

Desde los ensayos oscilatorios es posible obtener una serie de parámetros o funciones viscoelásticas dinámicas para la caracterización del comportamiento viscoelástico de los polímeros, por lo que es necesario definir algunos conceptos.

G' es el módulo elástico o de almacenamiento. Es el índice del componente elástico, el cual es directamente proporcional a la energía almacenada por el material en un ciclo de deformación.

G'' es el módulo viscoso o de pérdida. Es el índice del comportamiento viscoso, el cual es directamente proporcional a la energía disipada por el material en un ciclo de deformación.

G^* es el módulo complejo, el cual representa la resistencia total de una sustancia frente a la deformación aplicada y está definido como:

$$G^* = G' + iG'' \quad (7)$$

δ es el ángulo de desfase o índice de la viscoelasticidad. Nos da una primera idea de la naturaleza reológica del material ya que mientras en los sólidos elásticos el desfase es muy próximo a cero, en los líquidos newtonianos el desfase es 90° .

Los materiales viscoelásticos poseen un desfase intermedio. De acuerdo con lo expresado anteriormente, un material elástico poseerá un elevado módulo elástico y un pequeño módulo viscoso ya que δ se aproximará a cero. Cuanto mayor sea el carácter viscoso del material, el desfase δ aumentará y el módulo viscoso irá aumentando en detrimento del módulo elástico.

La tangente del ángulo de desfase, denominada tangente de pérdida es una función viscoelástica dinámica generalmente dependiente de la frecuencia, que indica la razón entre la componente viscosa y elástica, lo que permite tener un conocimiento en términos relativos del comportamiento elástico y viscoso de la muestra.

$$\text{Tan } \delta = G'' / G' \quad (8)$$

En los polímeros, mediante los ensayos reológicos dinámicos donde se aplica de forma oscilatoria una pequeña deformación o velocidad de deformación sobre un fluido, se mide la amplitud de la respuesta del esfuerzo cortante y del ángulo de fase entre el esfuerzo cortante y la deformación. Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material.

Estos ensayos corresponden al estado de viscoelasticidad lineal si el esfuerzo es linealmente proporcional a la deformación aplicada y si la respuesta del esfuerzo es en forma de una onda sinusoidal. En el caso de un sólido elástico esta onda está en fase con la velocidad de deformación aplicada. Para un líquido viscoso ideal existe un desfase de 90° entre ellos. En fluidos viscoelásticos el ángulo de desfase está comprendido entre 0 y 90° (ver Figura 3).

Este tipo de ensayo permite cuantificar en qué medida un sistema se comporta como sólido o como líquido. De hecho, se necesita conocer una serie de parámetros o funciones viscoelásticas dinámicas para la caracterización del comportamiento viscoelástico del material.

En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente y con el tiempo de acuerdo con la expresión: $\gamma = \gamma \sin \omega t$ mientras que el esfuerzo (σ) varía con la misma frecuencia (ω), pero presentando un desfase δ con respecto a la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \omega \quad (9)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones que describen el comportamiento de la deformación y el esfuerzo de cizalla, es posible desarrollar la ecuación constitutiva hasta llegar a la siguiente expresión:

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (10)$$

Entre sus ventajas hay que destacar que trabajan en el dominio de la viscoelasticidad lineal y que se trata de técnicas no destructivas, es decir, las medidas se realizan sin ocasionar daño estructural de la muestra, por lo que los parámetros reológicos dinámicos pueden relacionarse con la estructura molecular de la misma [7], [8], [5].

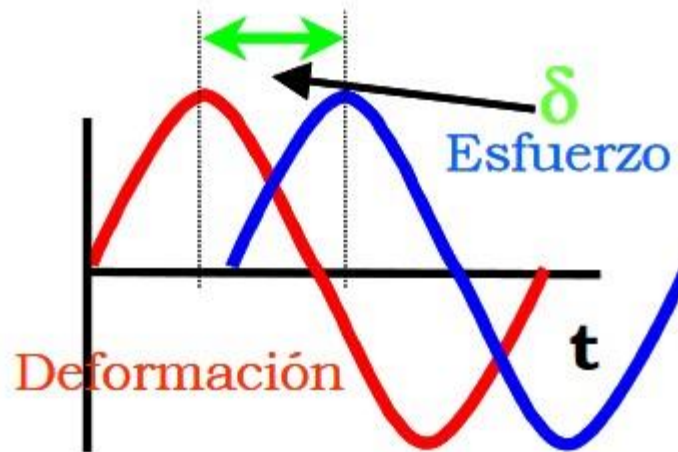


FIGURA 3. Respuesta de un material viscoelástico en un ensayo oscilatorio [5].

Otro parámetro importante que se considera dentro de la reómetría es la temperatura, siendo una de las variables importantes dentro del estudio del desempeño de los materiales y de la cual depende la variación en la viscosidad en cualquier material polimérico, ya que todos presentan diferentes propiedades en la variación de esta.

Un aspecto a considerar durante el procesamiento de los polímeros es su reblandecimiento al estar sometidos a un flujo de calor; esta característica, así como su temperatura de fusión dependen de la estructura y el tipo de plástico que se desea procesar.

La velocidad de cizalla se ve muy relacionada con la temperatura y son de los parámetros más importantes a considerar dentro del procesado de cualquier polímero ayudando a la procesabilidad del material y a la eliminación de defectos ya que al implicar un incremento en el flujo de calor el material se vuelve maleable por la disminución de la viscosidad, por efecto del aumento de temperatura que produce movimiento en las moléculas generando mayor espacio entre ella y al aplicar una fuerza estas se orientaran más fácilmente en el sentido del esfuerzo aplicado [9].

Ya que la dependencia de la viscosidad con la temperatura es exponencial la ecuación de Arrhenius es comúnmente utilizada para relacionar la dependencia de la viscosidad con la temperatura, de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\eta = ke^{Ea/RT} \quad (11)$$

Donde T es la temperatura absoluta, K es una constante de acuerdo con el tipo de polímero, Ea es la energía de activación del polímero (KJ/mol) y R es la constante de los gases ideales (0.008314 J/K·mol).

Esta ecuación es adecuada para polímeros fundidos y disoluciones cuando se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg) y para polímeros que se encuentran cerca de su Tg o soluciones concentradas se puede emplear la ecuación de Williams-Landel-Ferry [9].

4.1.5 Dependencia de la viscosidad del peso molecular y la estructura del polímero.

Hasta este punto se ha mencionado la importancia de la temperatura y velocidad de corte siendo de las variables de procesamiento consideradas como fundamentales para los estudios reológicos sin mencionar hasta el momento las variables que están relacionadas con la estructura química del polímero, como es el peso molecular promedio, que es también un factor importante del cual también depende el comportamiento reológico de cualquier material polimérico, teniendo como efecto final dificultad de procesamiento para pesos moleculares altos con buenas propiedades mecánicas y el contrario para pesos moleculares bajos [10].

Se ha determinado experimentalmente que la viscosidad de un líquido polimérico depende de la masa molecular del mismo. Para polímeros de bajo peso molecular, es decir, menor a un peso molecular crítico (M_{crit}), la viscosidad aumenta linealmente con el peso molecular.

En este caso, se considera que estos fluidos se comportan casi como fluidos newtonianos. Para polímeros con un peso molecular superior al valor crítico esta dependencia puede expresarse de la siguiente forma [10].

$$\mu = K \cdot M_w^{3.4} \quad (12)$$

En donde K es una constante y M_w es el peso molecular promedio en peso.

En la Figura 4 observamos la dependencia de la viscosidad con el peso molecular promedio en peso (M_w).

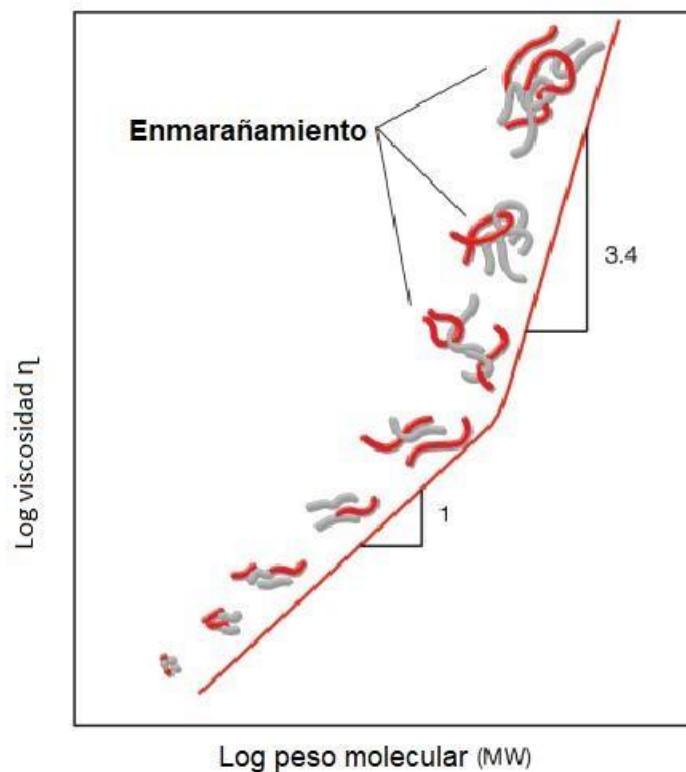


FIGURA 4. Dependencia del peso molecular con la viscosidad [12].

Considerando el peso molecular promedio como uno de los parámetros con gran importancia para determinar el comportamiento viscoso de un material es importante recordar que el grado y tipo de ramificaciones son variables que se encuentran en estrecha relación con el peso molecular dándole forma a la curva de distribución de pesos moleculares en la cual se grafica el

tamaño de las moléculas (eje y) contra el peso molecular (eje x) observándose que tan homogéneo es el tamaño de las cadenas poliméricas.

De acuerdo con la figura 5, cuando se presenta una distribución de peso molecular angosta el tamaño de las cadenas monoméricas se encontrara más homogéneo y esto genera enmarañamientos provocando una viscosidad elevada, por el contrario una curva de distribución muy amplia significa que existe una gran variedad de tamaño en las cadenas poliméricas dando como resultado a que las moléculas puedan orientarse con mayor facilidad ya sea por si solas o al ejercer alguna fuerza sobre el material [10], [12].

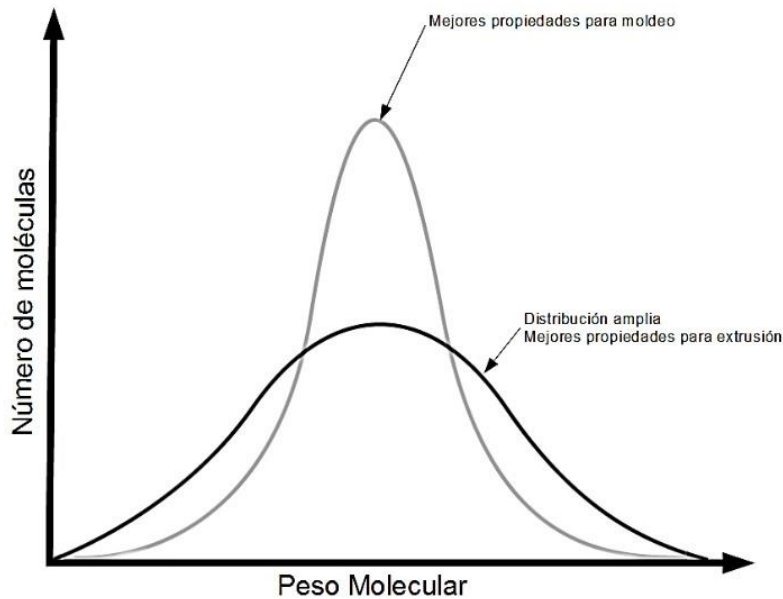


FIGURA 5. Distribución de peso molecular en polímeros [10].

4.2 REÓMETRIA CAPILAR

4.2.1 Equipo y funcionamiento

El reómetro capilar es un instrumento utilizado para estudiar las propiedades reológicas (comportamiento de flujo o comportamiento reológico de un material fundido) y el equipo más

adecuado cuando se desea realizar el análisis de la relación que existe en esfuerzo y deformación de un material fundido.

Con un reómetro capilar es posible describir el comportamiento de un material durante su procesamiento sometiendo a esfuerzos cortantes indicados en el equipo; el cual es muy utilizado en procesos de extrusión e inyección de plásticos para determinar las condiciones en las que podrá ser procesado un material al aplicar diferentes velocidades de corte a una temperatura constante.

Este equipo tiene un flujo impulsado por presión para el cual la tasa de deformación será máxima en la pared y cero en el centro del flujo [11], [13], [14].

En la siguiente figura se pueden observar los principales componentes de un reómetro capilar.

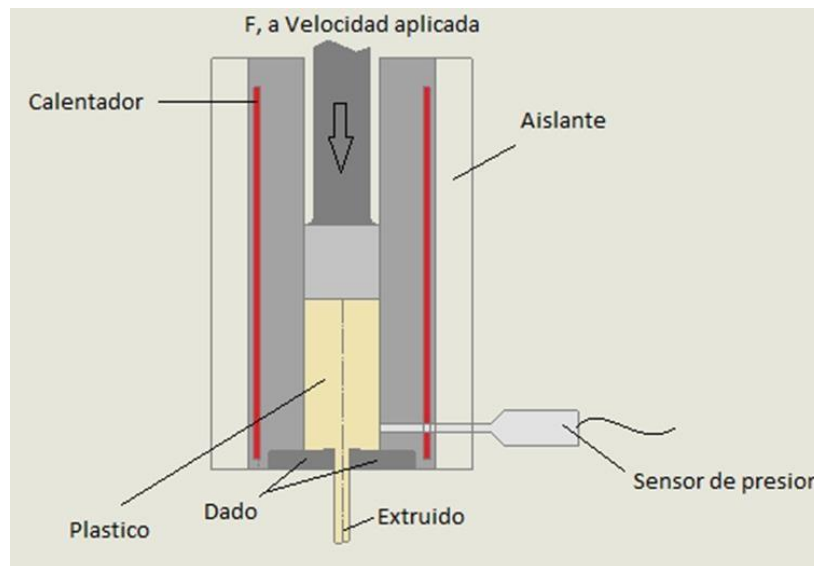


FIGURA 6. Componentes principales de un reómetro capilar.

El reómetro capilar se encuentra conformado por un cilindro el cual se calienta a partir de resistencias eléctricas y paredes aislantes que permitirán el control de la temperatura a la cual se trabajará al igual que inducirá caídas de presión durante el proceso, al inicio del cilindro se le aplica una fuerza al material ya fundido por medio de un pistón para producir su salida a través de un dado que se encuentra colocado en la parte inferior.

El viscosímetro capilar opera de 10 a 10 000 seg^{-1} , cubriendo los parámetros de velocidad de corte utilizados dentro de los procesos de extrusión e inyección. En este equipo la viscosidad se mide a partir del flujo medio y velocidad aplicada [13].

4.2.2 Determinación del esfuerzo cortante y la viscosidad

Teniendo en cuenta el concepto de viscosidad como se ha mencionado anteriormente se sabe que es una propiedad del fluido en movimiento y el esfuerzo de corte es la presión que se ejerce sobre una superficie y también es conocido como fuerza de deformación o fuerza de cizallamiento [11].

La ley de newton de la viscosidad establece que la rapidez del esfuerzo de corte por unidad de área es directamente proporcional al gradiente negativo de la velocidad local, es por eso que al observarse que no todos los fluidos cumplen con la ley de newton se consideran dos tipos de fluidos los cuales ya se han mencionado con anterioridad (newtonianos y no newtonianos) la diferencia entre el comportamiento newtoniano y el no newtoniano es la longitud del tamaño de la molécula presentándose en fluidos con moléculas de menor tamaño en contraposición de los que poseen moléculas de mayor tamaño [11].

La Figura 7 presenta un esquema representativo de las capas de un fluido y de las fuerzas que actúan sobre ellas durante el flujo.

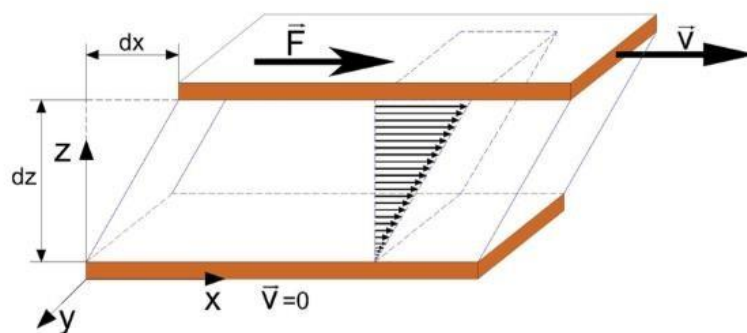


FIGURA 7. Esquema representativo de las capas de un fluido durante el flujo [15].

De acuerdo con la figura anterior, la viscosidad está definida por la ley de newton donde se muestran dos superficies X, separadas por una distancia Z; una de las superficies se encuentra sometida a una fuerza (F) que le produce una velocidad (V) [15].

Los fluidos newtonianos son aquellos cuya viscosidad es constante presentando una relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad, dando como resultado un comportamiento lineal al graficar, y la viscosidad se encuentra representada por la letra μ , por otra parte los fluidos no newtonianos no presentan una viscosidad constante y esta varía con el esfuerzo cortante aplicado y para estos fluidos la viscosidad aparente se encuentra representada por la letra η , los fluidos newtonianos se pueden describir mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \mu \left(\frac{dv}{dz} \right) \quad (13)$$

Donde τ es el esfuerzo cortante, μ es la viscosidad y dv/dz es el gradiente de velocidades que se crea en paralelo a la superficie de contacto.

Para los fluidos newtonianos, la viscosidad también se denomina coeficiente de viscosidad. En otros casos este coeficiente deja de ser constante y pasa a ser una función de la velocidad de deformación para el fluido, este comportamiento es mejor conocido como viscosidad aparente dependiente de la velocidad de corte dentro de este tipo de fluidos podemos encontrar los fluidos pseudoplásticos y dilatantes; es así como se presenta un caso particular de la ley de la potencia en donde se define la viscosidad de un fluido de forma genérica sin importar el origen del fluido, esta se encuentra representada por la siguiente ecuación [9], [11].

$$\tau = k\gamma^n \quad (14)$$

Donde τ es el esfuerzo cortante, K es el índice de consistencia, $\dot{\gamma}$ es velocidad de corte y n es el índice de flujo. El índice de flujo (n) nos indica si el comportamiento de flujo del fluido puede considerándose newtoniano o no newtoniano (dilatante o pseudoplástico) [11].

$n=1$ newtoniano $n<1$
 fluido pseudoplástico
 $n>1$ fluido dilatante

4.2.3 Curvas de flujo y de viscosidad

Dependiendo de la variación que presenta la viscosidad sabiendo que el factor de mayor importancia en su comportamiento ya sea en aumento o disminución es el esfuerzo cortante desde el punto de vista reológico, debido a que una gran parte de los fluidos presentan una desviación ante la ley de newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de corte. Este comportamiento se puede observar más claramente cuando se realizan los gráficos de viscosidad (η) contra la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$); y esfuerzo de corte (τ) contra velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), estos gráficos son mejor conocidos como curvas de flujo y de viscosidad, los cuales se representan en la Figura 8 [9], [11].

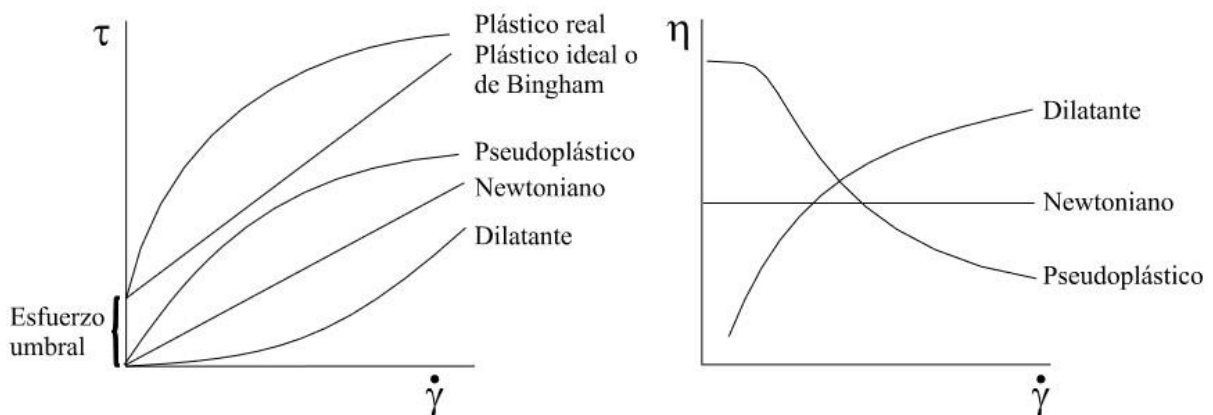


FIGURA 8. Curvas de flujo para el comportamiento de los materiales [9].

El valor numérico del índice de la ley de la potencia es una medida de la desviación del comportamiento newtoniano, entre más grande es la diferencia menos newtoniana es el sistema. Es decir, aquellos materiales cuya viscosidad disminuye cuando la velocidad de corte aumenta se les denomina pseudoplásticos. Cuando la velocidad de corte aumenta, las cadenas moleculares del polímero en un fundido o en una solución se desenredan, se estiran y se orientan de forma paralela en dirección del flujo. En cambio, la viscosidad en sustancias dilatantes a diferencia de los pseudoplásticos, se incrementa con el aumento de la velocidad de corte [11].

4.3 INESTABILIDADES QUE SE PRESENTAN EN EL FLUJO DE POLÍMEROS.

La estabilidad de flujo es un tema de suma importancia dentro de la industria de los plásticos debido a que lo que se busca en toda empresa es estandarizar cada uno de sus procesos para lograr un resultado con lo menos posible de fallas y que cumpla con los requerimientos aplicables en los parámetros requeridos por normatividad como la funcionalidad del producto fabricado. Una limitante dentro de la producción se puede presentar como inestabilidad de flujo.

Las inestabilidades ocurren en una variedad de operaciones comerciales de procesamiento de polímeros que incluyen extrusión, soplado de películas, hilado de fibras y recubrimiento [16].

En el caso de los plásticos, cuando se someten a procesos de transformación pueden presentar inestabilidades de flujo debido a diferentes factores, ya sean ambientales o variaciones dentro del proceso. Las inestabilidades se refieren a las alteraciones causadas por el efecto de diversas variantes presentes en la manipulación de los polímeros, modificando su viscosidad dentro del proceso ya sea por un cambio de temperatura, presión o incluso en el ambiente. A diferencia de los defectos, las inestabilidades pueden llegar a estar dentro de los requerimientos de calidad de un producto obtenido, y estas se encuentran cuando el material aún está dentro del proceso de transformación mientras que el defecto en todo caso son condiciones de rechazo presentes en un producto; esto no significa que las inestabilidades dejen de ser una problemática ya que debido a estos cambios se pueden llegar a producir los defectos.

Algunos de los métodos utilizados para realizar el análisis de las inestabilidades en polímeros fundidos son por medio de técnicas de caracterización reológicas ya que de acuerdo con

las características del material y de las condiciones de proceso se puede realizar una descripción del comportamiento reológico que se tendrá durante su manipulación dentro del ciclo de transformado y se podría prevenir inestabilidades tales como piel de tiburón, adherencia y deslizamiento, fractura de fundido, entre otras, siendo estas tres las inestabilidades más comunes de encontrar.

En la siguiente figura se observan una curva de flujo en la cual se representa el esfuerzo cortante crítico (σ_c) en el cual se presentan las inestabilidades de flujo mencionadas anteriormente.

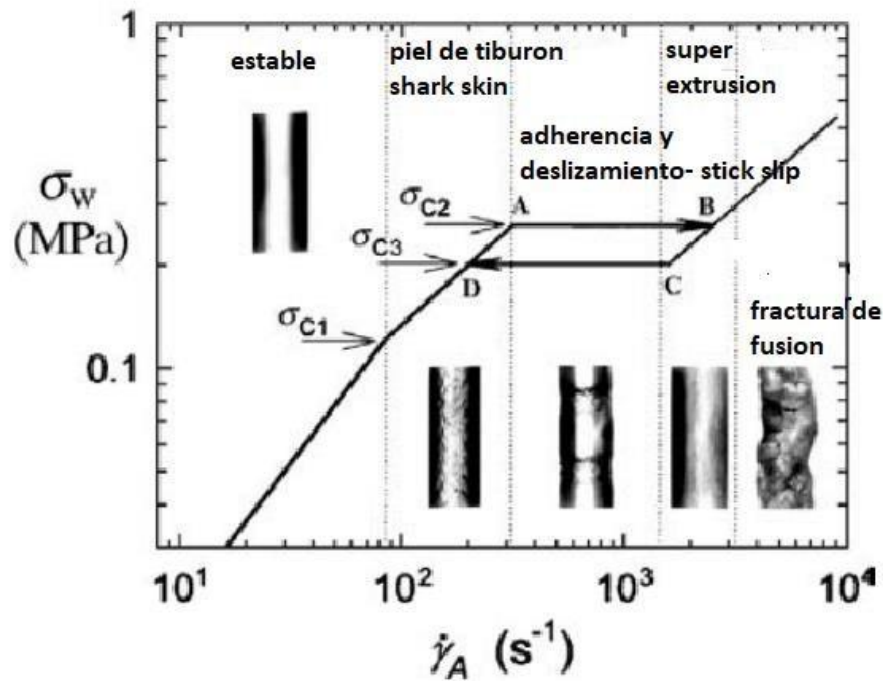


FIGURA 9. Curva de flujo aparente típica y regímenes de inestabilidad para un polímero lineal fundido [17], [18].

Cuando se aplican velocidades de corte relativamente pequeñas la viscosidad del polímero sigue la relación de la ley de la potencia y el extruido es suave, brillante y en ocasiones puede ser transparente. Estos parámetros de estabilidad persisten hasta que se alcanza una tasa de corte correspondiente a un esfuerzo cortante crítico de la pared σ_{c1} (punto A en el gráfico de la figura 9), en el que el extruido comienza a perder gradualmente su brillo y transparencia y desarrolla una

perturbación periódica de pequeña amplitud y longitud de onda corta en su superficie que comúnmente se denomina fractura de piel de tiburón o superficie fundida.

Se observa piel de tiburón hasta la tensión crítica superior σ_{c2} donde se observa un salto del punto A al punto B en el gráfico donde se presentan zonas rugosas, y aumenta en intensidad a medida que aumenta la velocidad de corte se llega a un punto donde surge otra inestabilidad sin embargo al reducir gradualmente las velocidades aplicadas tenemos un efecto de histéresis donde nuevamente surge la inestabilidad y se puede regresar a una estabilidad en la muestra [17] [18].

De acuerdo a las velocidades de corte y el proceso al cual se encontrará sometido un material se podrá considerar el método reológico a utilizar para prevenir inestabilidades o identificar los parámetros a los cuales podrían suceder

En la siguiente figura se observa un esquema de los intervalos de velocidades de corte más comunes utilizados en los diferentes procesos de transformación de plásticos.

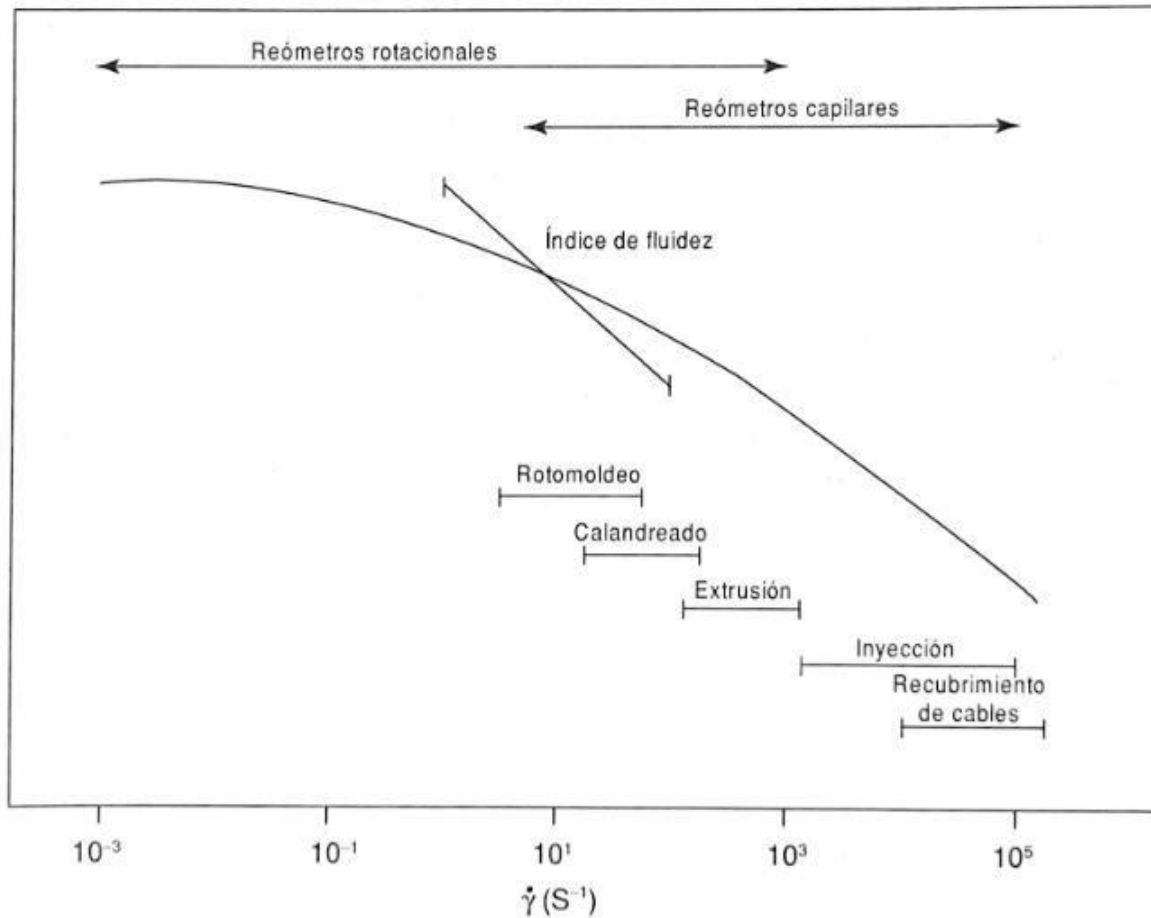


FIGURA 10.Esquema de las diferentes velocidades de corte utilizadas en el procesamiento de plásticos [11]

4.3.2 Piel de tiburón (shark skin)

La aparición de inestabilidades en la producción comercial de plásticos por lo general es inaceptable de acuerdo con los parámetros de calidad de las piezas, y llega a ser una limitante para la velocidad aplicada en polímeros fundidos, la piel de tiburón es la inestabilidad de mayor importancia ya que es la primera en presentarse al momento de que un polímero fundido es sometido a velocidades de corte elevadas hasta llegar a un punto crítico donde las moléculas presentaran una falla en la adhesión de la interfaz pared del dado – polímero.

Si la velocidad de corte es lo suficientemente grande, la tensión acumulada dentro del fluido puede crecer lo suficiente como para dar como resultado una transición de estiramiento en espiral

de estas moléculas, las cadenas cerca de la pared sufren un hinchamiento y eventualmente una contracción repitiéndose cíclicamente.

Esta inestabilidad se presenta en la superficie del polímero de una forma muy característica que se puede visualizar con una amplitud y longitud de ondas dejando una especie de canales y bordes que se presentan en dirección a la extrusión; comúnmente es más fácil de encontrar en polietilenos con distribución de peso molecular muy estrecho ya que al ser materiales semicristalinos sus cadenas tienden a enmarañarse con mayor facilidad cuando estas se someten a un flujo de calor y al estar presentes a esfuerzos cortantes críticos dan como efecto esta inestabilidad, la cual se ve presente cuando el polímero se encuentra sometido a bajas velocidades de corte y su salida es angosta por tal motivo es más común en procesos de extrusión de películas.

La Figura 11 muestra en una curva de flujo (esfuerzo cortante contra velocidad de corte) las regiones en las cuales aparecen las diferentes inestabilidades que pueden presentarse en el flujo de polímeros. La piel de tiburón se presenta a una velocidad de corte relativamente baja comparada con otras inestabilidades [18].

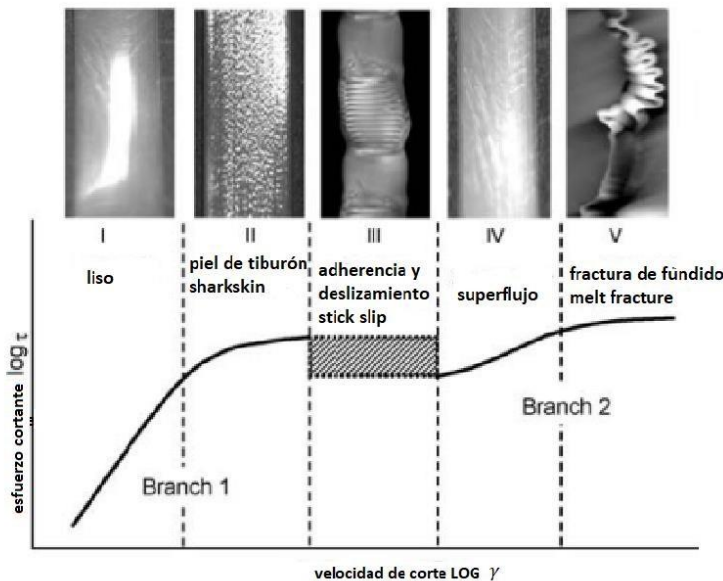


FIGURA 11. Inestabilidades de flujo en polímeros de acuerdo con la velocidad de corte aplicada [18].

El fenómeno de piel de tiburón se determina por los valores de presión ejercidos y velocidad de flujo que se presentan en las curvas de flujo por medio de reómetros capilar, una de las teorías más conocidas en las inestabilidades sobre piel de tiburón (shark skin) consiste en la fractura del polímero extruido al salir de la matriz siendo expuesto a un cambio drástico donde la capa superficial del fundido se acelera desde el reposo hasta su salida.

La aceleración del flujo provoca un estiramiento que se refleja como un hinchamiento del material y al mismo tiempo una contracción provocando el efecto de piel de tiburón por medio de un agrietamiento en la salida del material sometido a bajas velocidades de corte, esta variación se puede observar de forma continua cíclicamente ver Figura 12 [17], [18].

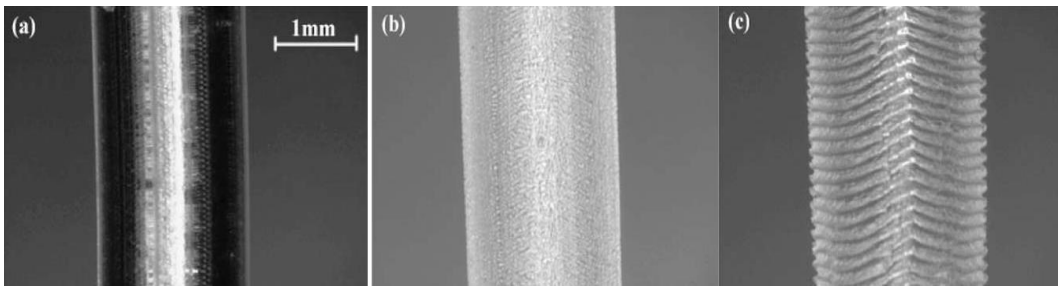


FIGURA 12. Inestabilidad de flujo de tipo piel de tiburón en un polímero extruido (16).

Esta condición se puede clasificar como una inestabilidad elástica donde se ven afectadas las capas superficiales por el aceleramiento del extruido; se puede detectar piel de tiburón a bajas velocidades de corte debido al comportamiento que presenta el polímero al ser analizado por reometría capilar, ya que los parámetros en los que se localiza la inestabilidad de flujo están dentro de los que se usan en los procesos de extrusión, soplado de películas, hilado de fibras, entre otros.

Para el estudio de esta inestabilidad se utiliza un dado largo y de espesor estrecho (en el caso de este trabajo se usó un dado con dimensiones de largo de 30 mm y un diámetro de 0.3 mm). Esta inestabilidad de flujo no se puede detectar con un sensor de presión convencional, por lo que se utiliza un dado que cuenta con tres sensores de mayor sensibilidad a la caída de presión [17], [18].

La Figura 13 muestra un esquema del dado utilizado para detectar la piel de tiburón con los tres sensores de presión acoplados a la salida del dado.

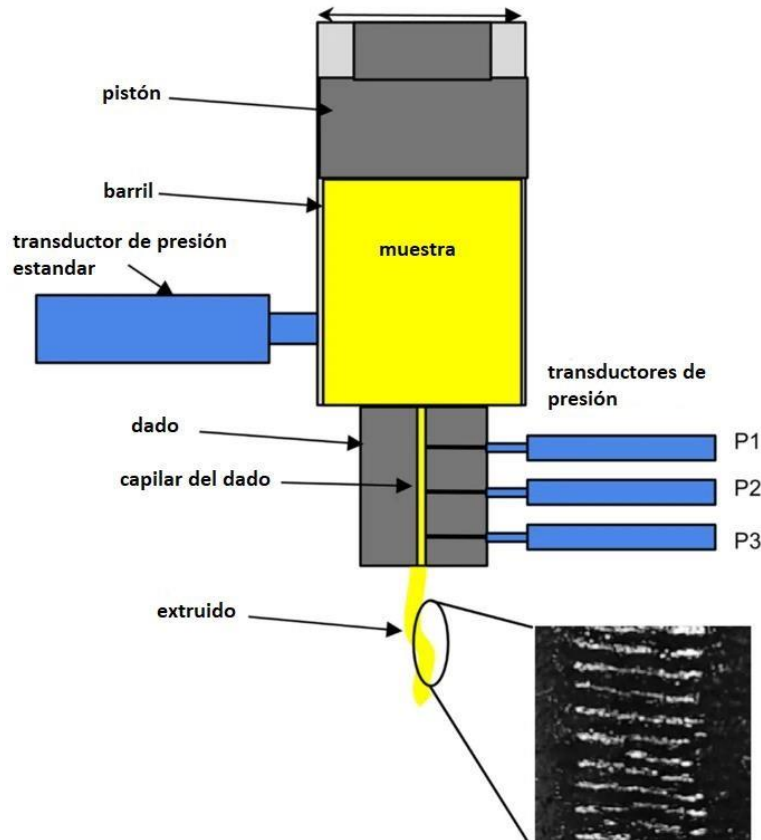


FIGURA 13. Reómetro capilar con equipamiento para medir piel de tiburón [19].

4.3.3 Adherencia y deslizamiento (stick-slip)

Para poder relacionar la inestabilidad de stick-slip con cualquier otra se considera que se produce a velocidades de corte aparentes por encima de la inestabilidad de piel de tiburón. Este fenómeno, como su nombre lo dice, se caracteriza por una mala adherencia y deslizamiento del flujo en las paredes, se produce una inestabilidad en la presión del caudal y es característico por generar zonas rugosas y suaves, este efecto ocurre muy de la mano del de piel de tiburón.

Teóricamente se sabe que la piel de tiburón se inicia en la zona de salida del troquel, considerándose un agrietamiento del fluido en su salida debido a las altas tensiones de tracción y un efecto pegajoso a causa del desenredo de las moléculas del polímero. Los parámetros en los que aparece la adherencia y deslizamiento suceden dentro de la misma región que en la piel de tiburón, es decir, por medio de una transición en donde pasa de un tipo de inestabilidad a otra.

Como ya se mencionó anteriormente, se observan oscilaciones de la presión y del flujo instantáneo, aunque el flujo medio se mantenga constante. El extruido emerge del capilar a velocidades rápidas y se caracteriza por alternar zonas rugosas y relativamente suaves. Como se analiza a continuación, estas oscilaciones se atribuyen al perímetro al cual se encuentra inducido el polímero por la compresibilidad. Stick-slip es una distorsión de volumen iniciada en la región del troquel, a lo largo de la rama derecha de la curva de flujo, cesan las oscilaciones de presión y se obtienen nuevamente soluciones estables [18].

La Figura 14 muestra las oscilaciones detectadas en el sensor de presión de un reómetro capilar provocadas por la inestabilidad de tipo stick-slip.

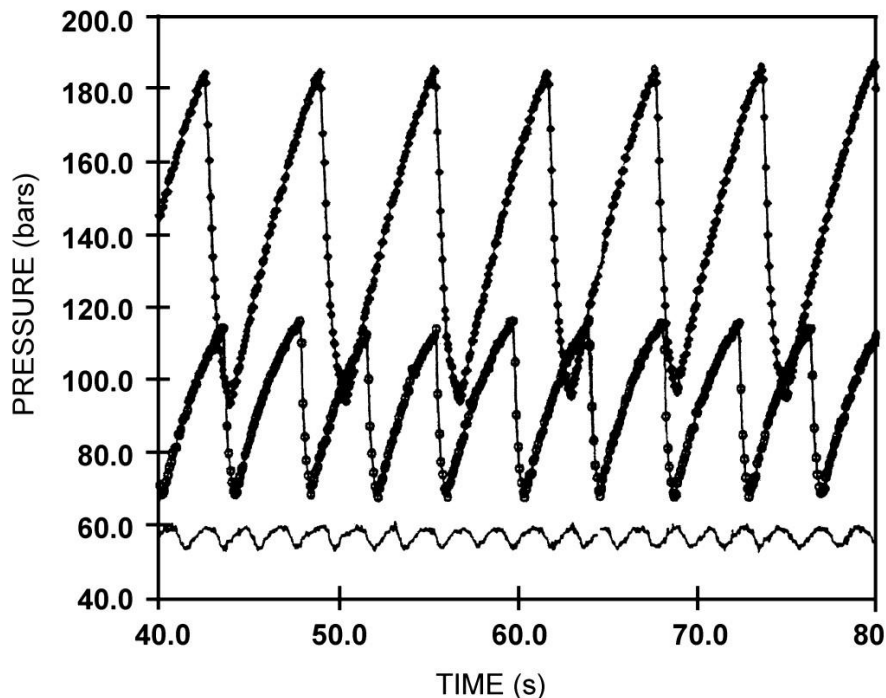


FIGURA 14. Oscilaciones de presión típicas en el régimen de inestabilidad stick-slip obtenidas con un HDPE lineal, $D= 1.3 \text{ mm}$ y $L/D = 16$ (de amplitud grande, $\dot{\gamma} A = 177 \text{ S}^{-1}$), $L/D = 8$ (amplitud media $\dot{\gamma} A = 117 \text{ S}^{-1}$) y $L/D = 4$ (amplitud pequeña $\dot{\gamma} A = 140 \text{ S}^{-1}$) [18].

4.3.4 FRACTURA DE FUNDIDO (MELT FRACTURE)

Para describir este fenómeno que normalmente se encuentra en los extruidos y es raíz de inestabilidad del flujo en la entrada a una matriz convergente. Este fenómeno afecta a toda la sección transversal del extruido y, por lo tanto, a veces se denomina fractura por fusión de volumen (gross melt fracture) para distinguirlo de la piel de tiburón, es importante recordar que esta se presenta en frecuencias bajas a comparación de la fractura de fundido y puede llegar a no ser notoria a comparación con fractura de fundido, otro detalle que cabe resaltar es que la piel de tiburón afecta solo a la superficie del extruido y a menudo se denomina fractura por fusión superficial.

Sin embargo, la fractura de fundido (ver figura 15) también incluye el extruido helicoidal que se produce por un movimiento giratorio de la masa fundida cuando entra en la sección convergente de la matriz [18].

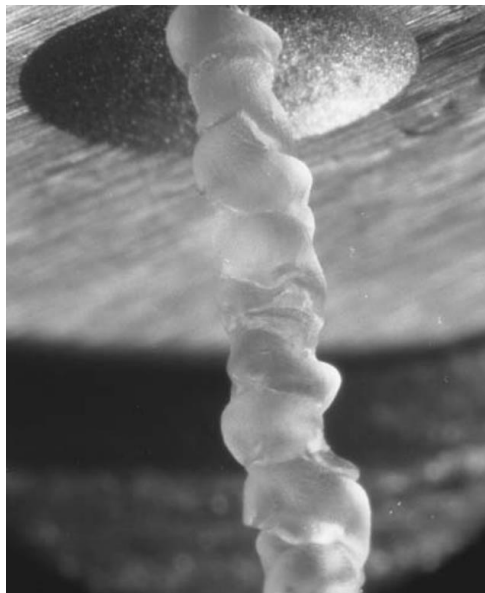


FIGURA 15. Fractura de fundido presente en un extruido [18].

Si se aumenta la velocidad del pistón este alcanzará parámetros de velocidades en los que no le será posible mantener un flujo estable produciendo oscilaciones periódicas en la presión impulsora como en la tasa de flujo. Este comportamiento de oscilaciones puede describirse tomando en cuenta que tan newtoniano es el polímero. En el capilar, la presión crítica es algo que no se puede describir y tendría que determinarse experimentalmente.

Dentro de diversos trabajos de investigación se ha observado que la cinemática llega a ser compleja para un flujo capilar ya que varía mucho entre el depósito y el punto del capilar donde el flujo se desarrolla por completo. Además de la variación que se puede presentar en la presión a lo largo del capilar, viscosidad y velocidad de deslizamiento.

En la figura 16 se observan distintas zonas de deformación mediante un estudio de ruptura para una serie de elastómeros mono dispersos y se concluyó que para estirar a una velocidad de deformación constante es la deformación recuperable la que gobierna la ruptura. En la zona I, a tasas de deformación más bajas, la deformación recuperable es pequeña y el polímero es líquido y capaz de deformarse sin límite. En la zona II, hay una transición de comportamiento viscoso a elástico, y la ruptura ocurre en respuesta al nivel creciente de deformación recuperable. En la zona III, la deformación es completamente elástica, no hay flujo y la deformación recuperable es igual a la deformación total.

Finalmente, en la zona IV, la deformación ocurre tan rápidamente que los movimientos moleculares son demasiado lentos para responder a la tensión y el comportamiento se vuelve vítreo, lo que lleva a una fractura frágil a deformaciones muy pequeñas. En las zonas III y IV, el comportamiento de los fundidos y elastómeros sin curar se aproxima al del caucho curado. Como resultado de la alta velocidad de deformación involucrada, es probable que en la mitad derecha de la zona II y en la zona III, donde la mayor parte de la deformación es recuperable, la ruptura está directamente relacionada con la energía elástica almacenada.

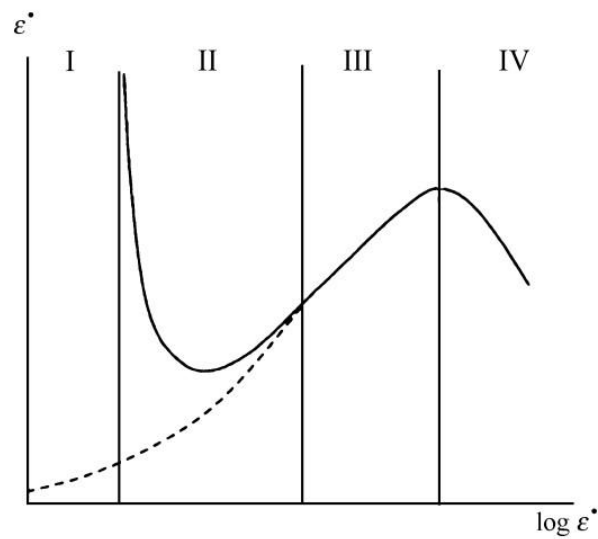


FIGURA 16. Comportamiento de ruptura de líquido polimérico. La línea discontinua muestra la tensión recuperable [18].

Teóricamente se cree que al momento de que un material fundido a condiciones críticas de esfuerzos cortante, la tasa de deformación incrementa y el efecto en el material se podría describir como la formación de pequeños remolinos que serían la causa de la fractura o mejor dicho las oscilaciones observadas en el extruido [18].

5. ESTADO DEL ARTE

5.1 Estudio de inestabilidades de flujo en polímeros termoplásticos sintéticos

El impacto de los plásticos dentro del mercado es fundamental para la vida diaria ya que a lo largo de la historia han ido desplazando a otros materiales debido a la versatilidad que estos presentan a la hora de ser procesados dándole vida a un sinnúmero de productos tanto de uso personal (artículos de decoración, ropa, accesorios, muebles entre otros) como productos enfocados en actividades como construcción, transporte, almacenamiento, etc [3]. Los plásticos se han ido apoderando del mercado por la reducción de costo en materia prima que representan en comparación con otros materiales siendo más rentable para distintas industrias, la producción mundial anual de plástico, que asciende a 350 millones de toneladas, se basa en los siguientes plásticos, por orden de peso producido: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PU), y polietileno tereftalato (PET) siendo estos los más utilizados y los más conocidos [19].

Sin embargo, una de las limitantes que se tiene en la mayoría de los procesos de fabricación son las inestabilidades de flujo disminuyendo el rendimiento de la producción. Estos defectos generalmente aparecen con velocidades de cizallamiento crecientes y pueden clasificarse aproximadamente como piel de tiburón, stick-slip y fractura de fusión bruta entre otros. Por lo tanto, el análisis y la comprensión de las inestabilidades de fusión son de gran interés para las empresas que hacen un uso intensivo de termoplásticos, es por eso que ya hace varios años se encuentran en estudio debido a que son muy conocidas, pero se desconoce tanto sus orígenes como sus mecanismos [19], [20].

Se han realizado diversos estudios sobre las propiedades de flujo de diversos materiales, uno de ellos fue de plaza y colaboradores (2010) donde se pudo dejar en claro la relación que tienen las inestabilidades con la estructura del polímero con respecto a su M_w , M_wD , y la forma estructural de la molécula para polietilenos industriales, Para estudiar toda la gama de inestabilidades se eligieron cuatro polietilenos comerciales de diferentes topologías. PE-L es un polietileno lineal de alta densidad y PE-LCB es un polietileno de baja densidad ramificado de cadena larga, ambos de Lyondell BASSELL.

También se estudiaron dos copolímeros de etileno/1-octeno de Dow con una incorporación de ramificación de cadena corta (SCB) de 7 (PE-7SCB) y 13 mol % (PE-13SCB). El índice de fluidez ($190^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$) de cada resina fue: 0.10, 0.75, 3.0 y 5.0 g/10 min para las muestras PE-L, PE-LCB, PE-7SCB y PE-13SCB, se muestran en la tabla 1 [20].

Tabla 1. Principales características de los polietilenos estudiados [20].

muestra	topología estimada	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	punto de fusión (°C)	tiempo de relajación(s)	inicio de inestabilidad		inestabilidad principal
						T (1/s)	γ (MPa)	
PE-L	lineal	193	20	128.4	0.2	140	0.22	super flujo
PE-LCB	ramificación de cadena larga	186	20	114.4	0.32	< 100	< 0.1	fractura de fundido
PE-7SCB	ramificación de cadena corta	100	45	99.8	< 0.01	155	0.25	piel de tiburón
PE-13SCB	ramificación de cadena corta	85	37	64.2	< 0.01	65	0.11	piel de tiburón

La finalidad de este trabajo es estudiar la teoría de que las inestabilidades también pueden presentarse desde el interior del dado y no solo a la salida, abriendo un panorama más amplio y crear bases para el futuro diseño de un prototipo de extrusión el cual pueda detectar las inestabilidades de manera oportuna y realice la corrección de estas mismas logrando un proceso óptimo.

La evaluación de estas muestras se llevó a cabo por reometría capilar y oscilatoria para observar la relación que se tiene entre las inestabilidades con respecto a la distribución de pesos moleculares en un material por medio del análisis de barrido de frecuencia y diagramas de flujo como se puede ver a continuación (figura 17 y 18).

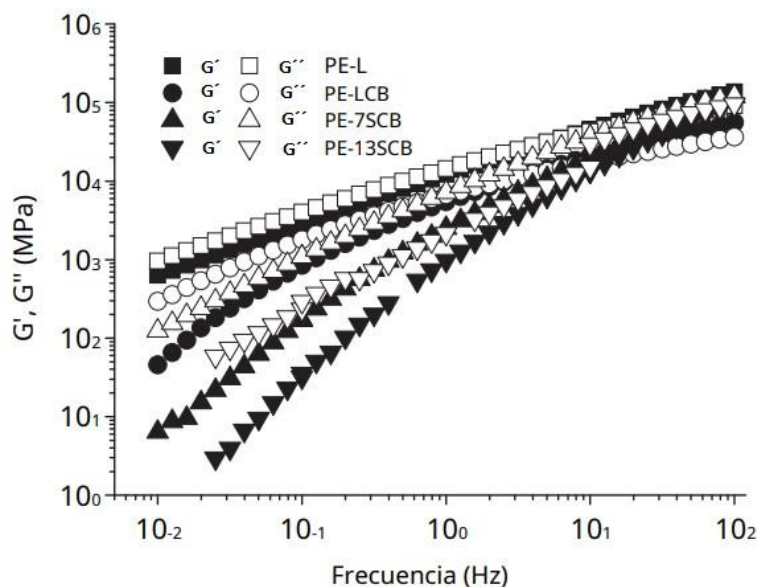


FIGURA 17. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') para las diferentes muestras estudiadas. [20].

Para poder realizar el análisis del efecto que tienen las ramificaciones de cadena larga se comenzó por analizar el PE-L ya que este material es un polímero lineal con menor grado de ramificaciones. Un ejemplo de las oscilaciones de presión en los transductores T1, T2 y T3 para esta muestra se presenta en Figura 18 a una velocidad de corte aparente de 283 s^{-1} .

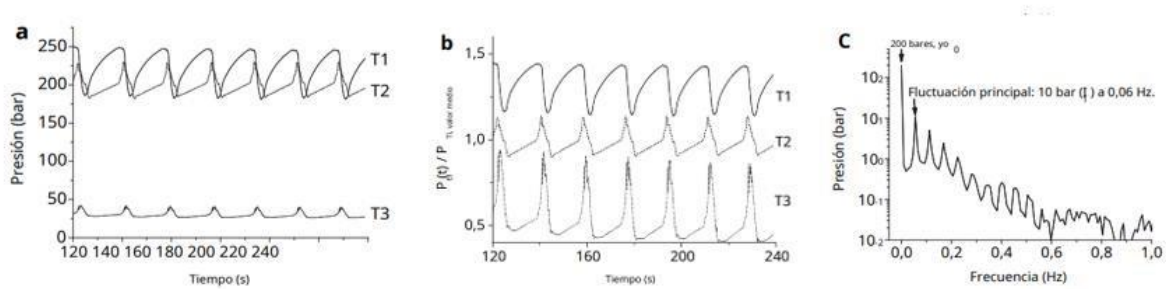


FIGURA 18. Datos de la muestra PE-L a una velocidad de corte de 283 s^{-1} donde se desarrolla la inestabilidad del chorro. (a) Señales de presión detectadas dentro del dado. (b) fluctuaciones de presión normalizadas asociadas, (c) La respectiva transformada de Fourier para la señal T1.

Las señales de presión originales después del sobre muestreo (Figura 18a), la presión normalizada por su valor medio (Figura 18b) Se detectan grandes pero lentas fluctuaciones de presión (alrededor del 10% con respecto al valor medio) En estas condiciones el PE-L desarrolla una inestabilidad de tipo adherencia y deslizamiento (Figura 18c). Estas distorsiones masivas están relacionadas con la aparición de regiones alternas lisas-ásperas en el extruido. De esta forma, se puede observar un comportamiento singular para esta muestra debido a la inestabilidad como se observa en la curva de flujo obtenida Figura 19.

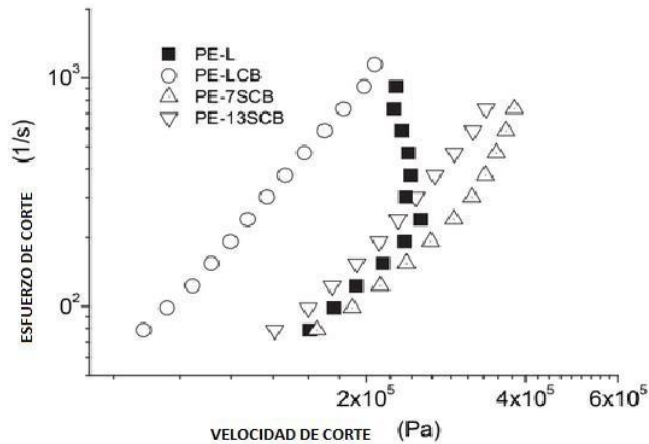


FIGURA 19. Curvas de flujo para las diferentes muestras. Temperaturas de 190°C para PE-L y PE-LCB y 140°C para PE-7SCB y PE-13SCB [20].

Con estas pruebas se demostró que la muestra con poca cantidad de ramificación de cadena larga desarrolla una inestabilidad de impulso que se caracteriza por bajas frecuencias (alrededor de 0,05 Hz) y fluctuaciones de presión relativa altas (alrededor del 10 %), según lo medido. Se observó además que esta inestabilidad comienza en una región del interior de la matriz y se propaga a lo largo de ella. Al aumentar la cantidad de ramificación de cadena larga, desaparece la inestabilidad de adherencia y deslizamiento y se observa la fractura de fundido en todo el rango de velocidades de corte estudiadas. En general, esta inestabilidad tiene frecuencias más altas (entre 1 y 30 Hz) e inferior las frecuencias de los 3 transductores (entre 0,1 y 0,05%) que la inestabilidad repentina. En la muestra con un alto contenido de ramificación de cadena larga, la inestabilidad de la fractura de fundido se vuelve menos regular que en el polímero lineal. La inestabilidad de piel de tiburón se desarrolla en muestras con ramificación de cadena corta y se caracteriza por frecuencias altas (entre 10 y 100 Hz) junto con frecuencias bajas (alrededor de 0,01%) [20].

5.1.1 Mejoramiento de las propiedades reológicas en termoplásticos sintéticos que disminuyen inestabilidades.

Los polímeros más utilizados como referencia para realizar estudios sobre inestabilidades son los polietilenos ya que son materiales donde se pueden llegar a localizar con más frecuencia,

como ya se ha mencionado anteriormente estos defectos son muy conocidos pero se desconoce su origen, por tal motivo se han encontrado formas y parámetros que ayudan mejorando las propiedades de flujo de los termoplásticos en el procesado, algunas formas de disminuir defectos como fracturas son ajustando algunas variables del sistema, mejorando propiedades por medio de formación de copolímeros, agregando cargas, entre otros métodos que posiblemente nos darán un mejor rendimiento en la producción [21].

Se ha encontrado en trabajos de investigación como se puede lograr el mejoramiento de propiedades de flujo incorporando nanotubos de carbono (CNT) en Polietilenos. La incorporación de nanopartículas en matrices poliméricas es una vía para preparar materiales plásticos con propiedades mejoradas; uno de los motivos por los cuales se muestra interés en utilizar los CNT es por sus características de alta flexibilidad, baja densidad de masa, presentándose como buenos candidatos para la formación de nanocompuestos viéndose influenciado el comportamiento del compuesto por varios factores, por ejemplo, la composición química del polímero, la dispersión del relleno, la orientación de los CNT, y las interacciones entre los CNT y la cadena del polímero.

Plaza y colaboradores (2010) estudiaron el efecto de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT) sobre las principales inestabilidades del flujo de fusión de diferentes polietilenos y verificar si en realidad los CNT tienen algún efecto positivo en los polímeros [21].

Para estudiar toda la gama de inestabilidades, se seleccionaron dos polietilenos comerciales de diferentes topologías. Mediante el uso de un reómetro capilar con un novedoso sistema de detección de inestabilidades del flujo de fusión y dos polietilenos que tienen diferentes topologías, podemos caracterizar las inestabilidades de flujo de fractura de fusión bruta (melt flow), piel de tiburón (shark skin) y adherencia deslizamiento (stick-slip) en nanocompuestos con una cantidad de CNT que varía de 0,05 a 12% en peso y de 0,05 a 1% en peso, para MWCNT y SWCNT, respectivamente. La muestra de PE-L es un polietileno lineal de alta densidad con poca ramificación de cadena larga de Lyondell BASSELL y la muestra de PE-SCB es un copolímero de etileno con 7% en moles de 1-octeno (ramificación de cadena corta) de Dow. Los índices de fluidez (190°C/ 2,16 kg) son: 0,10 y 3,0 g/10 min para muestras de PE-L y PE-SCB, respectivamente. Los detalles de topología, peso molecular, inestabilidad de fusión, tiempo de relajación y temperatura de fusión de las muestras se dan en la siguiente tabla. [21].

TABLA 2. Principales características de los polietilenos estudiados. [20].

muestra	topología estimada	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	temperatura de fundido (°C)	tiempo de relajación (s)	inestabilidad principal
PE-L	lineal	193	20	128.4	0.2	super lujo
PE-SCB	cadena corta ramificada	100	45	99.8	< 0.01	piel de tiburón

De acuerdo con la ficha técnica los CNT se caracterizan por una pureza superior al 95 % en peso, un número de paredes entre 2 y 15, un diámetro exterior medio de 13-16 nm, un diámetro interno medio de 4 nm, longitud entre 1 y >10 μm , y una densidad aparente de alrededor de 150 kg/m^3 . Las mediciones de flujo se llevaron a cabo en un reómetro capilar GÖTTFERT Rheotester 2000 a 190°C y 140°C para compuestos basados en PE-L y PE-SCB, respectivamente, tanto el esfuerzo cortante como la velocidad de corte se midieron sin ninguna corrección también se analizaron las propiedades viscoelásticas de las muestras en un reómetro ARES de TA Instruments utilizando configuración de placas paralelas de 25 mm de diámetro a temperaturas de 140 y 190°C, para PE-L y PE-SCB respectivamente, tanto en el esfuerzo cortante como la velocidad de corte se midieron sin ninguna corrección también se analizaron propiedades viscoelásticas de las muestras en un reómetro ARES de TA Instruments utilizando configuración de placas paralelas de 25 mm de diámetro a temperaturas de 140 Y 190° C para PE-L y PE-SCB respectivamente, se realizaron experimentos de corte oscilatorio en el régimen lineal en un rango de frecuencia de 10^{-2} a 10^2 rad s^{-1} , bajo atmósfera de nitrógeno. En los compuestos a base de PE-L y PE-SCB con MWCNT, al aumentar la cantidad de MWCNT se observa un ligero aumento en los módulos en los compuestos PE-L. cómo se puede observar en los gráficos que se muestran a continuación (figura 20) [21].

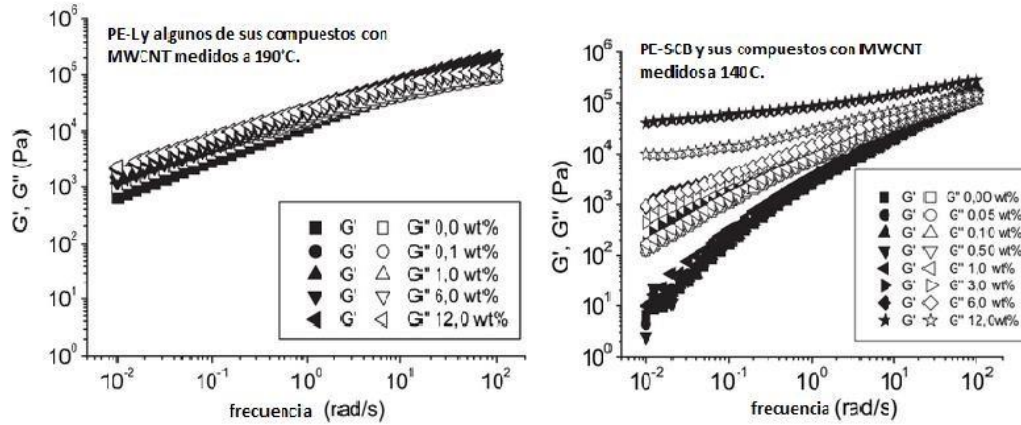


FIGURA 20. Comparación de los compuestos en cuanto a sus módulos con respecto a la frecuencia [21].

Los compuestos a base de polietileno lineal presentan inestabilidad de adherencia deslizamiento y la cantidad de MWCNT disminuye la velocidad de cizallamiento crítica para el inicio de esta inestabilidad, aunque el umbral de tensión de cizallamiento no se altera, el aumento de MWCNT reduce la tasa de cizallamiento crítica ya que se generan fuerzas más altas en el polímero debido al nano relleno observándose una disminución de piel de tiburón a concentraciones menores de 1% en peso de MWCNT pero a mayores concentraciones reaparece de forma más drástica de igual manera ocurre con SWCNT. Realizando observaciones por medio de SEM se logró analizar las muestras con más claridad en las figuras 21 y 22.

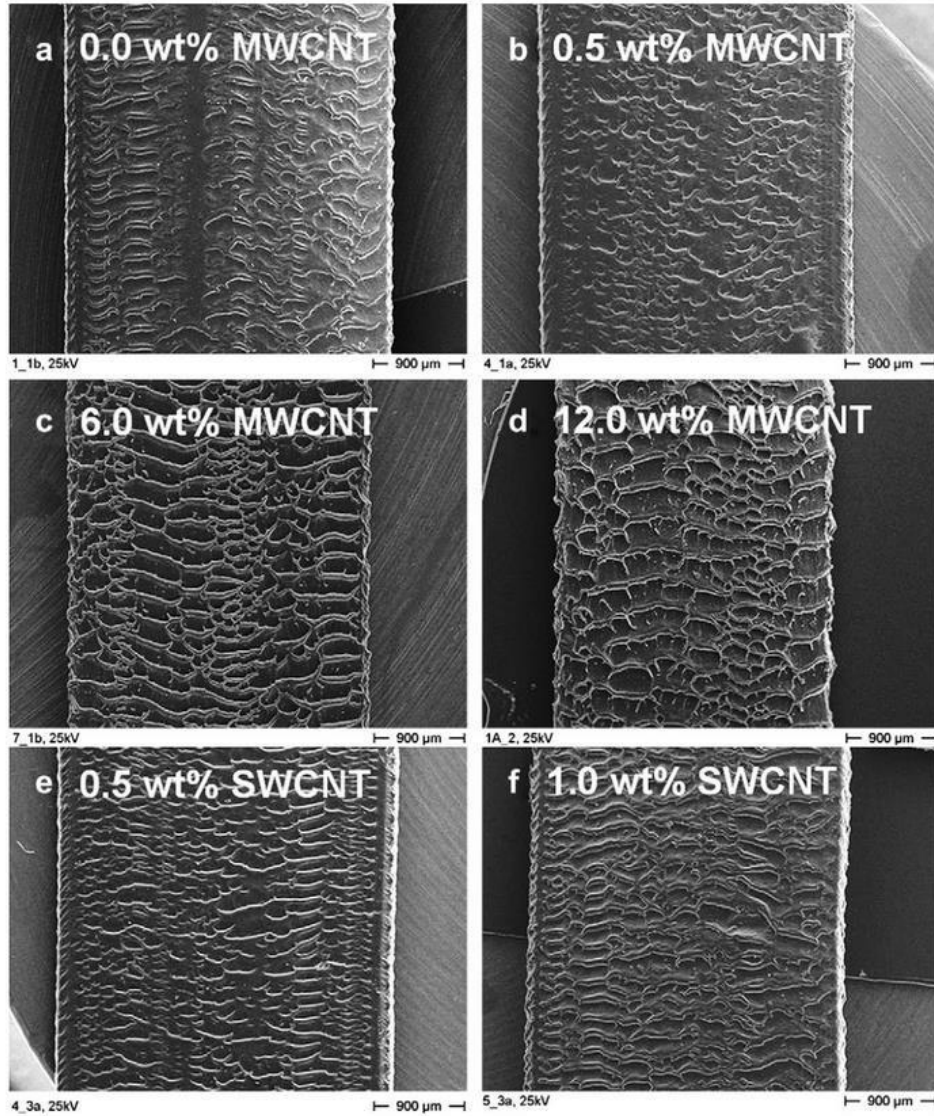


FIGURA 21. Imágenes de SEM que muestran el efecto de los nanotubos de carbono en la morfología de la superficie de los compuestos PE-SCB procesados a una velocidad de corte de 472 s^{-1} [21].

En estas condiciones las muestras desarrollan inestabilidad de piel de tiburón.

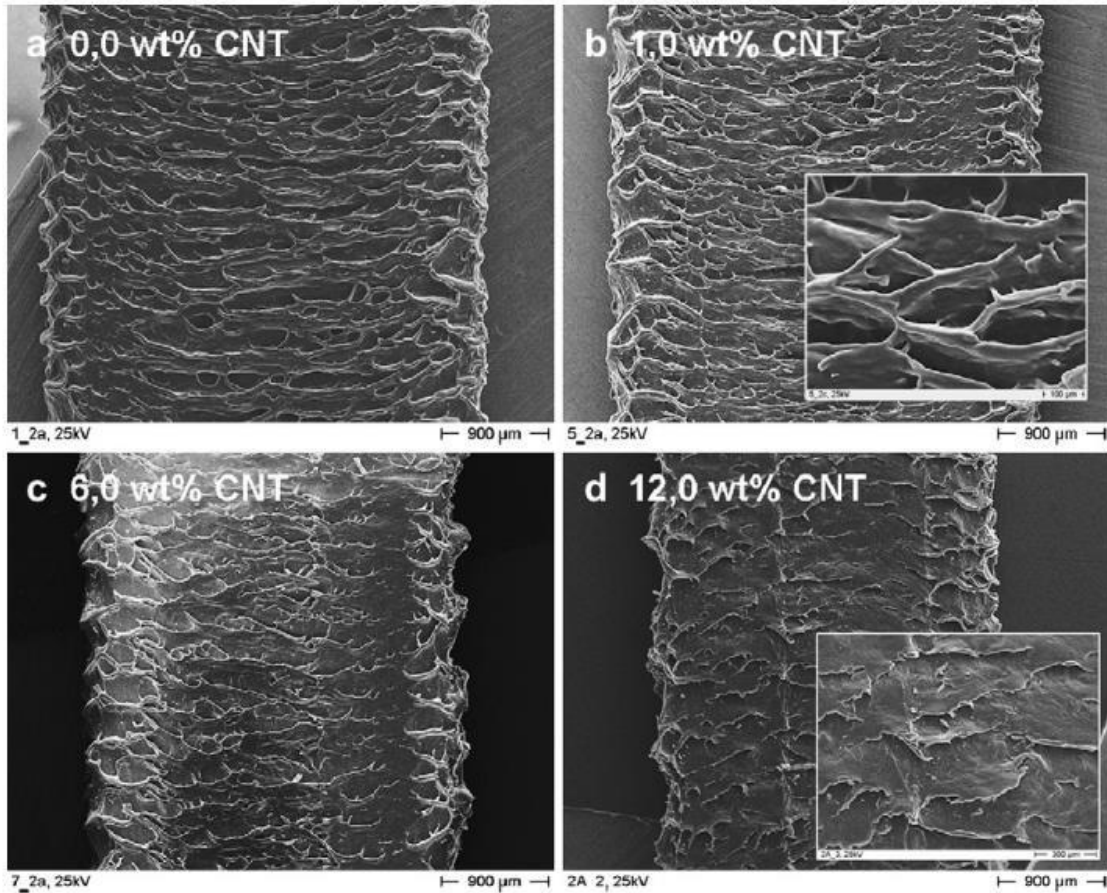


FIGURA 22. Imágenes SEM que muestran el efecto de la cantidad de MWCNT en la morfología de la superficie de compuestos PE-SCB procesados a una velocidad de corte de 1054 s^{-1} [21].

En estas condiciones las muestras desarrollan una fractura de fundido brusca. Los recuadros en la figura 22b y 22d muestran cambios morfológicos detallados que ocurren con el aumento de la cantidad de MWCNT.

Como resultado de este trabajo de investigación se puede comprobar que una pequeña cantidad de CNT de una o varias paredes puede reducir la inestabilidad de la piel de tiburón en PE-SCB a bajas concentraciones, sin embargo, a contenidos más altos se desarrolla una distorsión más drástica. Esta tendencia es un comportamiento general de los nanotubos de carbono, ya que se muestra el mismo efecto en los dos casos [21].

Por otra parte, en PE-L lineal esta inestabilidad se borra completamente con altas cantidades de relleno y no se encuentran evidencias de esta distorsión en el extruido. Por lo tanto, los MWCNT puede aumentar el rendimiento de los procesos de extrusión [21].

5.2 Estudio de inestabilidades de flujo en polímeros termoplásticos biodegradables

Así como los polímeros presentan muchas ventajas dentro de la industria y la vida diaria, también es bien sabido que son una gran problemática ya que son una gran fuente contaminante así que actualmente se siguen buscando soluciones para esta problemática y hasta el momento la más aceptable es la sustitución de algunos productos poliméricos sintéticos por algunos termoplásticos biodegradables, pero no cuentan con las mismas condiciones de procesado que los plásticos convencionales, ya que estos muestran mayor facilidad de degradación a temperaturas más bajas, complicando el control de variables de flujo dentro de un proceso, es por eso que dentro del área de investigación se trabaja en la mejora de propiedades reológicas en los polímeros biodegradables, ya que en la vida diaria se genera un acumulado de plásticos en nuestro medio ambiente generando fuentes de contaminación atmosférica y visual, además de suelos y medios marítimos [22].

Algunos de los termoplásticos biodegradables más conocidos son el PLA, PC, PCL, PHA, entre otros, dentro de la literatura se pueden encontrar distintos trabajos donde se estudia su comportamiento reológico del polímero solo o en conjunto con algún otro con la intención de definir las condiciones a las que puede ser procesado o algún método por el cual pueda mejorar sus propiedades de acuerdo a la utilidad que se le dé sin dejar de ser un plástico biodegradable.

Noroozi y colaboradores (2012) llevaron a cabo una investigación sobre comportamiento reológico de policaprolactona lineal (PCL) para una variedad de pesos moleculares que oscilan entre 23.000 y 72.000 g/mol con una polidispersidad aproximadamente constante de 1.23, estos datos se mencionan en la Tabla 3.

Tabla 3. Pesos moleculares y polidispersidades de las muestras de PCL estudiadas [23].

muestra	M_n (10^5 g.mol $^{-1}$)	M_w (10^5 g.mol $^{-1}$)	M_w/M_n
JT-3-87-PCL	0.668	0.971	1.453
Capa 6800	0.722	0.884	1.224
JT-4-15-PCL	0.363	0.657	1.812
Capa 6500	0.456	0.555	1.219
Capa 6430	0.379	0.465	1.227
Capa 6250	0.236	0.289	1.225

Se estudiaron mediante un reómetro capilar accionado por presión, equipado con un cilindro que tenía un diámetro de 0,9525 cm y una serie de dados que tienen un diámetro fijo de 0,43 mm y varias relaciones de longitud a diámetro L/D de 15, 30 y 47 que se utilizaron para corregir los efectos de entrada y evaluar el efecto de la presión sobre la viscosidad. Se aplicaron las correcciones de Bagley y Rabinowitch a los datos para obtener la viscosidad real de las muestras y para poder compararlos con los datos de viscosidad del reómetro de platos paralelos [23].

Se evaluó el procesamiento del PCL en reometría capilar y se estudian en cierta medida las distintas inestabilidades que se producen durante el flujo. Además, se sintetizaron varias distribuciones de pesos moleculares relativamente estrechas mediante nuevos compuestos homolépticos creados a partir de métodos de polimerización por apertura de anillo a temperatura ambiente que también se encuentran dentro de la tabla 3 [23].

Las características térmicas del PCL fueron analizadas por medio de DSC (tabla 4) observándose que Las temperaturas y entalpías de cristalización y fusión aumentan ligeramente con la disminución del peso molecular al menos para las resinas comerciales.

Tabla 4. Datos térmicos de muestras de PCL enumerados en orden descendente de M_w [23].

muestra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
JT-3-87-PCL	32.1	54.2	54.8	41.5
Capa 6800	26.1	51.3	55.0	39.0
JT-4-15-PCL	32.3	62.7	54.4	50.0
Capa 6500	26.5	51.5	55.4	41.6
Capa 6430	28.4	57.0	55.6	48.7
Capa 6250	31.4	60.1	56.0	51.4

Esta información muestra que el grado de cristalización es mayor a pesos moleculares más pequeños. Se llevó a cabo la comparación de dos muestras comerciales con una de las muestras sintetizadas a 100 °C observándose estabilidad en hasta 1000 s⁻¹ en las muestras comerciales debido a que contienen estabilizadores térmicos mientras que la muestra sintetizada resultó ser térmicamente estable hasta al menos 1.700 s⁻¹ como se observa en la figura 23.

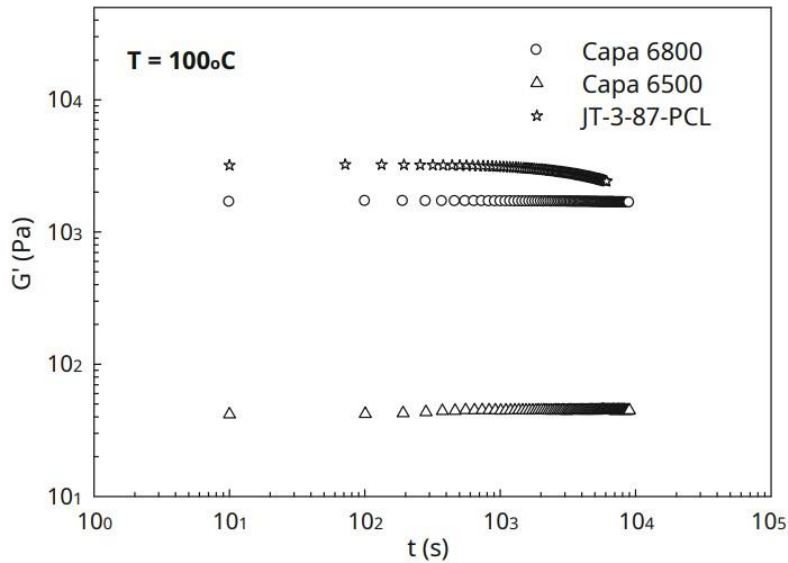


FIGURA 23. Estabilidad térmica de dos PCL comerciales y uno sintetizado a 100°C [23].

Al realizar el análisis por reometría capilar se consideraron los datos que se arrojan en el equipo para poder realizar las curvas de flujo y poder identificar las propiedades reológicas que presenta el PCL donde se puede ver que superposición de los datos implica que el efecto de la presión sobre la viscosidad es insignificante figura 24 [23].

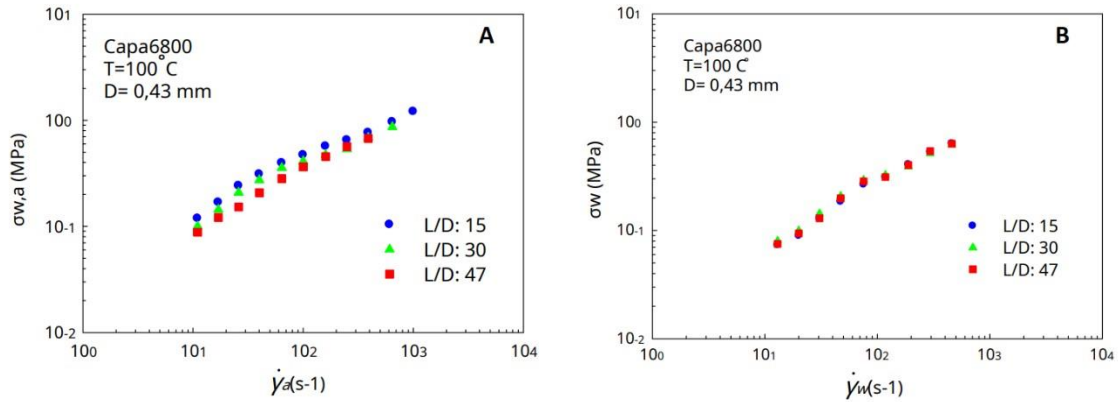


FIGURA 24. Curvas de flujo de esfuerzo cortante contra velocidad de corte donde el grafico A se muestra sin corrección y el grafico B se encuentra con corrección de Bagley para PCL [23].

Después se realizaron reometrías a varias temperaturas que van desde 80 a 160°C . En la figura 25 muestra las curvas de flujo a $80, 100, 115, 130, 145$ y 160°C . Los símbolos completos representan extruidos sin distorsiones pudiendo observarse en la curva de flujo a 80°C que la cristalización inducida por cizallamiento provoca un aumento del esfuerzo de corte y una desviación de la regla de Cox-Merz a altas velocidades de cizallamiento [23].

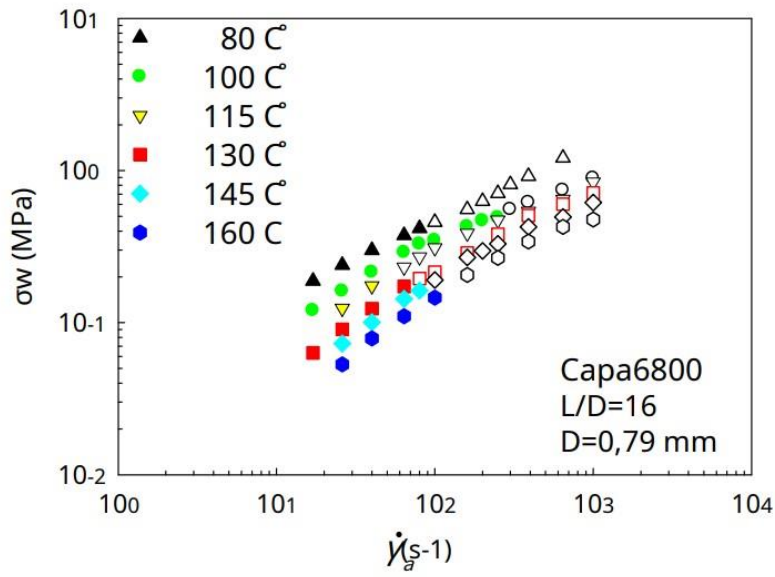


FIGURA 25. Curvas de flujo de PCL a diferentes temperaturas [23].

Las diversas inestabilidades observadas en la superficie de los extruidos incluyeron la pérdida de brillo, piel de tiburón, fractura de la masa fundida superficial, fractura por adherencia-deslizamiento y finalmente la fractura gruesa de la masa fundida. Aparecieron pérdidas de brillo y fracturas por piel de tiburón con tensiones de cizallamiento críticas entre 0,17 y 0,21 MPa para los extruidos a temperaturas superiores a 115°C. Para las mediciones a 100°C los fenómenos de piel de tiburón se obtuvieron sorprendentemente a valores de tensión crítica mucho más altos de más de 0,48 MPa. A la temperatura más baja de 80°C el esfuerzo cortante crítico para la aparición de inestabilidades fue de 0,41 a 0,45 MPa, comparable al obtenido a 100°C, la procesabilidad de esta resina es mejor a bajas temperaturas. Al observar estos resultados se procedió a realizar un comparativo de capa 6800 y capa 6500 con respecto a la respuesta de viscosidad contra velocidad de corte (figura 26) [23].

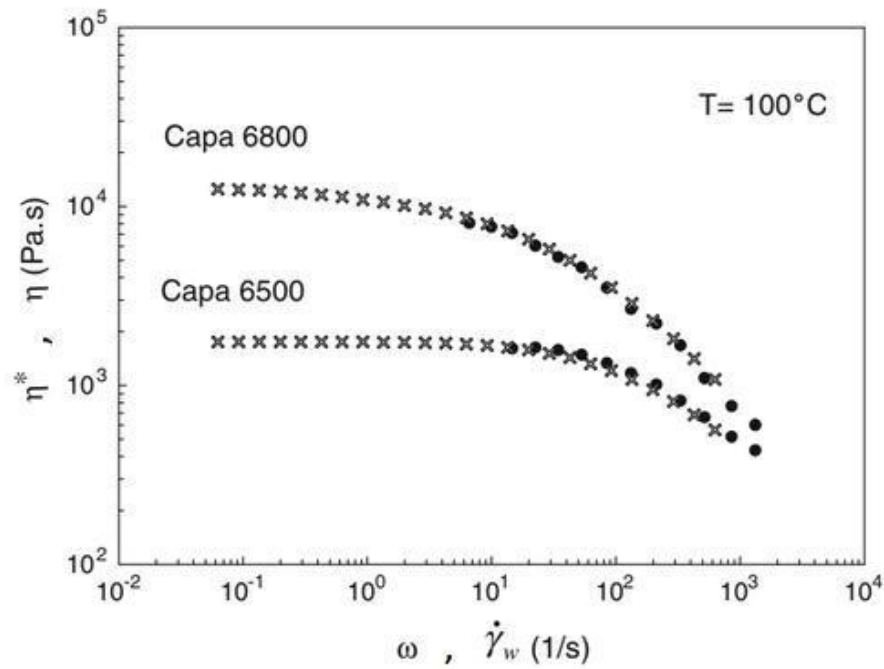


FIGURA 26. Curvas de flujo comparativas de Capa 6800 y Capa 6500 al 100°C.

La buena concordancia de cizalla y viscosidad compleja de Capa 6800 y Capa 6500 al 100°C implicaba la validez de la regla de Cox-Merz. Los símbolos de cruz y los símbolos completos representan la viscosidad compleja y la viscosidad de cizallamiento capilar, respectivamente. Se tomaron fotos de los extruidos obtenidos y en los experimentos capilares se encontró que el PCL comercial de mayor peso molecular exhibe fenómenos de fractura por fusión mientras que todos los demás PCL comerciales siempre exhibieron extruidos suaves y brillantes como se observa en la figura 27 [23].





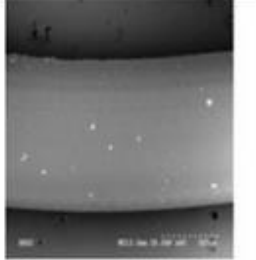
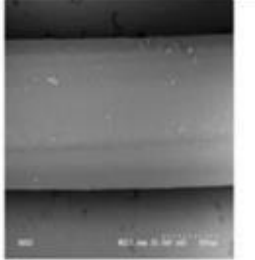
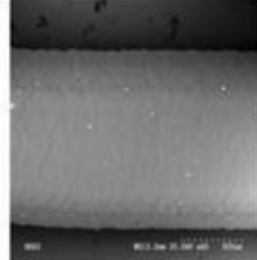
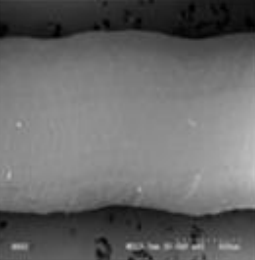
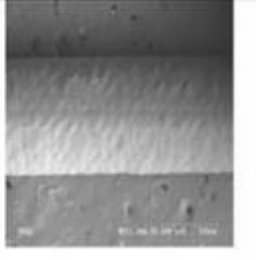
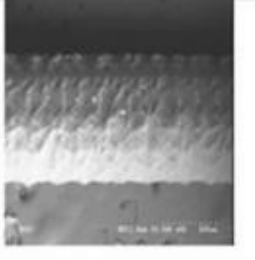
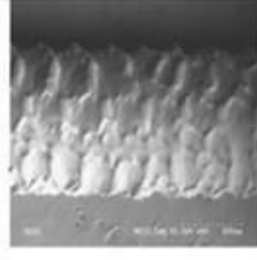

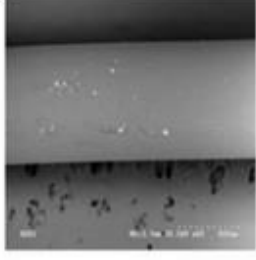
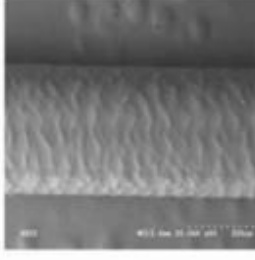
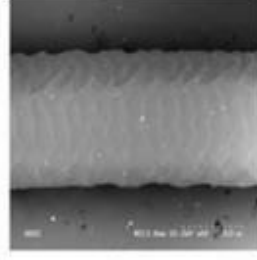
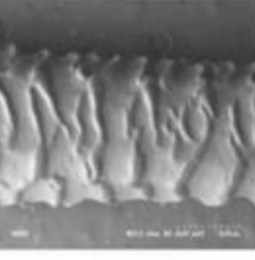
T	Images of Extrudates			
80°C	 $\dot{\gamma}_a = 100s^{-1}, \sigma_w = 0.46$	 $\dot{\gamma}_a = 250s^{-1}, \sigma_w = 0.71$	 $\dot{\gamma}_a = 390s^{-1}, \sigma_w = 0.91$	 $\dot{\gamma}_a = 645s^{-1}, \sigma_w = 1.21$
100°C	 $\dot{\gamma}_a = 100s^{-1}, \sigma_w = 0.35$	 $\dot{\gamma}_a = 250s^{-1}, \sigma_w = 0.49$	 $\dot{\gamma}_a = 390s^{-1}, \sigma_w = 0.61$	 $\dot{\gamma}_a = 1000s^{-1}, \sigma_w = 0.88$
130°C	 $\dot{\gamma}_a = 100s^{-1}, \sigma_w = 0.22$	 $\dot{\gamma}_a = 160s^{-1}, \sigma_w = 0.29$	 $\dot{\gamma}_a = 390s^{-1}, \sigma_w = 0.51$	 $\dot{\gamma}_a = 1000s^{-1}, \sigma_w = 0.71$
160°C	 $\dot{\gamma}_a = 100s^{-1}, \sigma_w = 0.15$	 $\dot{\gamma}_a = 250s^{-1}, \sigma_w = 0.27$	 $\dot{\gamma}_a = 390s^{-1}, \sigma_w = 0.34$	 $\dot{\gamma}_a = 1000s^{-1}, \sigma_w = 0.48$

FIGURA 27. Microscopias de los extruidos a diferentes temperaturas y velocidades de corte en capa 6800[23].

En este estudio se determinó que la temperatura de procesado más adecuada para el PCL es a 100°C debido a que arriba de 115°C se encontraron todo tipo de inestabilidades y se determinó que los esfuerzos de corte críticos en PCL lineales [23].

Otro de los termoplásticos biodegradables muy conocidos y quizá más que el anterior es el poliácido láctico (PLA). Este polímero ya se encuentra en funcionamiento dentro del mercado en la fabricación de películas para embalaje siendo este uno de sus aplicaciones principales y sus propiedades son comparables con las de algunos plásticos derivados del petróleo, por estos motivos es requerimiento conocer más sobre las propiedades reológicas de estos materiales.

Kenev y colaboradores (2007) compararon tres resinas, dos resinas de poliácido láctico comerciales de NatureWorks: PLA Polymer 4042D y PLA Polymer 7000D, y una resina comercial de copoliéster alifático-aromático (AAC) Ecoflex™ F BX 7011. Para simplificar, las resinas se denominaron PLA 4042D, PLA 7000D y Ecoflex™, en la tabla se muestran las propiedades de los materiales estudiado [24].

Tabla 5. Propiedades materiales de los polímeros biodegradables [24].

Material	Fabricante	Densidad g/cm ³	T _g °C	T _m °C	MFI g/10 min
PLA 4042 D	Natureworks LLC, USA	0.919	60	130–160	–
PLA 7000 D	Natureworks LLC, USA	1.25–1.28	55–60	145–155	5–15 (210 °C)
Ecoflex™ F BX 7011	BASF AG, Germany	1.25–1.27	–30	110–115	2.7–4.9 (190 °C, 2.16 kg)

Se presentan los resultados de mediciones de viscosidad complejas realizadas en un reómetro de placas paralelas operado en modo oscilatorio junto con la viscosidad de cizallamiento, que se midió en un reómetro capilar a altas velocidades de cizallamiento por medio de curvas de flujo (Figura 28).

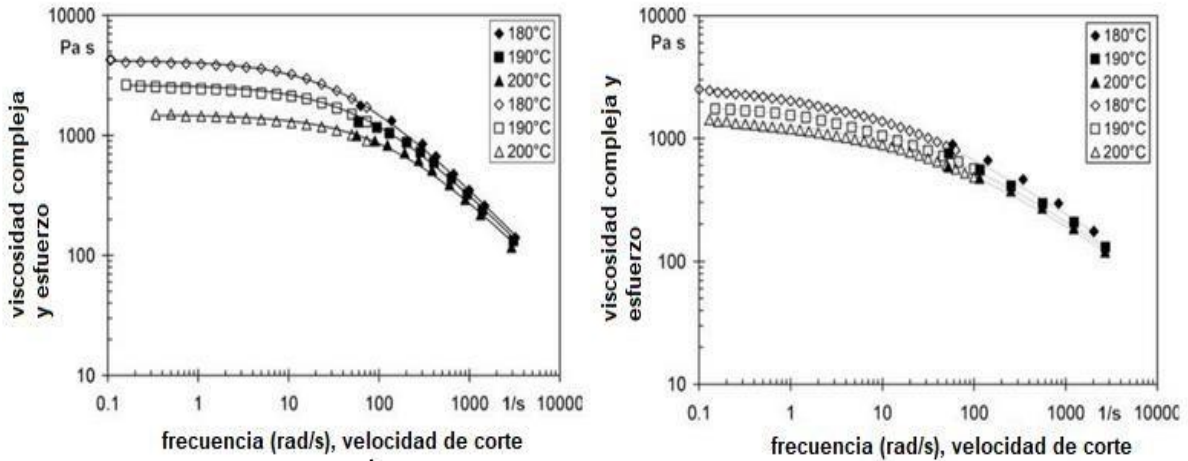


FIGURA 28. Curvas de viscosidad compleja y de corte para PLA 7000D Y Ecoflex TM F BX 7011 obtenidas correspondientemente en reómetros capilares y de placas paralelas a 180, 190 y 200° C. Los símbolos sólidos representan capilares y los símbolos abiertos representan datos dinámicos. Las líneas representan los valores ajustados del modelo cruzado [24].

Se realizó una recopilación de fotos de los extruidos para poder detectar visualmente desde donde aparece la inestabilidad y hacer una relación con las curvas de flujo obtenidas en la figura 29.

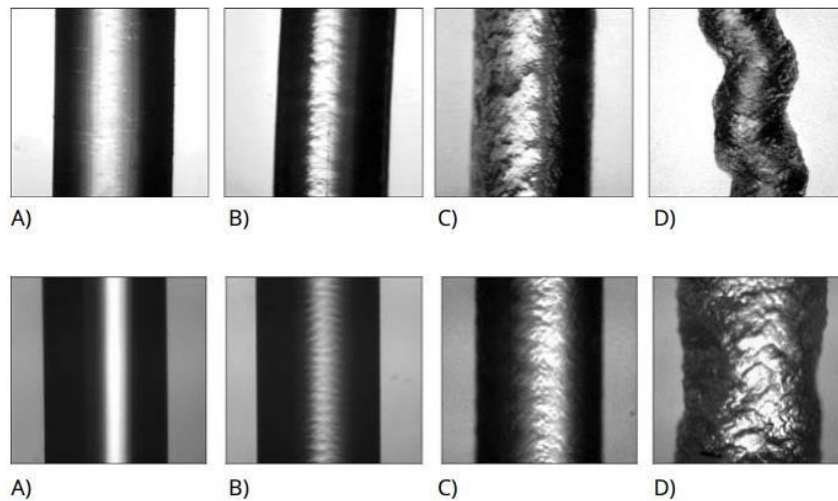


FIGURA 29. Micrografías de extruidos de PLA 4042D y PLA 7000D (fotos de A-D) a diferentes velocidades de corte [24].

Se obtuvieron los extruidos a diferentes velocidades de corte y tensiones de corte de pared. De izquierda a derecha los valores de $\dot{\gamma}$ van de 100, 200, 600 y 2500 s^{-1} y sus valores correspondientes de τ_w , son de 0.16, 0.22, 0.33 y 0.45 MPa. Por otra parte, los extruidos de PLA 7000D se extruye a diferentes velocidades de corte y tensiones de corte de pared. De izquierda a derecha los valores de aplicación son 50, 100, 1000 y 2000 s^{-1} mientras que los valores correspondientes en τ_w , son 0.11, 0.27, 0.39, 0.49 MPa [24].

Gracias a este análisis se pudo llegar a la conclusión de que las inestabilidades de extrusión de polímeros biodegradables se incrementan con el aumento de la velocidad de cizallamiento, el PLA exhibe fractura de piel de tiburón y de fusión gruesa, mientras que AAC solo fractura de fusión gruesa. Los valores de la tensión de cizallamiento crítica para la aparición de piel de tiburón resultaron de 0,14 - 0,18 MPa y fractura de fusión gruesa de 0,36 a 0,4 MPa. Se observa que el PLA están muy cerca de los valores de LLDPE y HDPE, que se informan en la literatura [24].

Retomando lo ya mencionado sobre la problemática de la poca degradación de los polímeros convencionales y las ventajas que presentan los polímeros biodegradables como poli ácido láctico (PLA) y policaprolactona (PCL) han atraído una atención cada vez mayor en las últimas décadas como materiales que pudieran remplazar a algunos polímeros sintéticos o ser una opción como solución para esta problemática, sin embargo es importante identificar los parámetros críticos para estos polímeros y buscar algunas mejoras que ayuden a la optimización del proceso al cual se verán sometidos es por eso que también es importante mencionar algunos estudios encontrados en algunas investigaciones sobre como agregar ayudas de procesamiento para estos polímeros [25].

Bashar y colaboradores (2012) se dieron a la tarea de analizar ayudas de procesamiento para PLA Y PCL en donde se realizó el estudio de cada uno así como el de los dos polímeros en conjunto por medio de reometría capilar y de los datos obtenidos se pueden ver los esfuerzos cortantes críticos y las velocidades para el inicio de las distorsiones en el extruido a 180°C en PLA7001D y 2002D observándose que las velocidades criticas depende significativamente el diámetro ya que estas disminuyen con el aumento del diámetro, como se observa en la tabla 6.

Tabla 6. Esfuerzo de cizallamiento crítico y tasas de cizallamiento aparentes críticas para la aparición de piel de tiburón de PLA 7001D (a) y PLA PLA2002D (b) a 180°C en función de las características geométricas de las matrices capilares [25].

a				b			
diametro de dado (mm)	L/D	esfuerzo de corte critico (MPa)	velocidad de corte critica γ s^{-1}	diametro de dado (mm)	L/D	esfuerzo de corte critico (MPa)	velocidad de corte critica γ s^{-1}
0.43	16	0.33	914	0.43	16	0.31	1285
0.76	1.8	0.30	463	0.76	1.8	0.26	914
0.76	5.3	0.29	463	0.76	5.3	0.26	914
0.76	16	0.29	463	0.76	16	0.25	914
0.76	33	0.30	463	0.76	33	0.26	914
1.22	16	0.20	119	1.22	16	0.23	463

Se obtuvieron datos de caída de presión para la extrusión capilar de PLA7001 puro mediante el uso de un dado que tiene un diámetro igual a 0,76 mm y L/D=16. La caída de presión aumento lentamente y después de cierto tiempo presento un valor de estado estable cuando la mezcla de PLA más 0.5% PCL se extruyo a través del dado (ver figura 30).

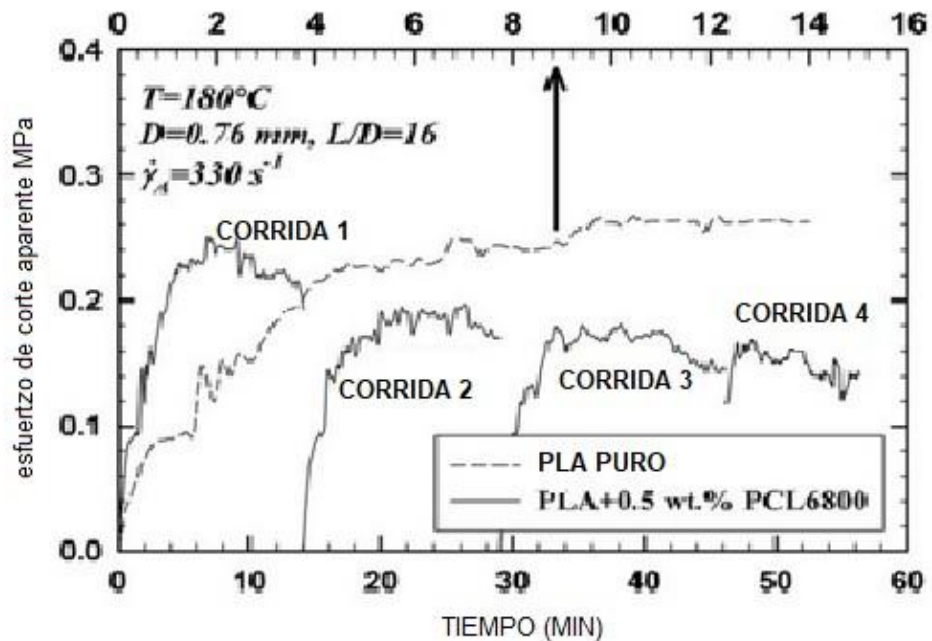


FIGURA 30. Efecto de la adición de 0,5% en peso de una policaprolactona (PCL6800) sobre la respuesta transitoria en la extrusión capilar de PLA7001D a 180°C, ($\dot{\gamma} = 330\text{ s}^{-1}$, $L/D = 16$, y $D = 0.76\text{ mm.}$) [25].

El valor de estado estacionario se obtuvo después de llenar el barril varias veces (cuatro veces). El valor de estado estacionario de la tensión de cizallamiento aparente en presencia de 0,5 % en peso de PCL6800 es significativamente menor que en ausencia de PCL. Esto se debe a la aparición de deslizamiento. El tiempo requerido para obtener el estado estacionario se define como el tiempo de inducción y este suele ser el tiempo necesario para eliminar la fractura de la masa fundida (tiempo para obtener el efecto total del auxiliar de procesamiento).

Se obtuvieron las curvas de caudal aparente obtenidas a 180°C para PLA7001D puro y de una mezcla de PLA7001D con 0,5 % en peso de PCL6800 finamente disperso. La presencia de PCL redujo drásticamente el esfuerzo cortante prácticamente en todo el rango de velocidades aparentes de corte hasta 5000 s^{-1} . La presencia de PCL elimina completamente la fractura de fundido. Por lo tanto, los extruidos parecen relativamente suaves hasta velocidades de corte de 5000 s^{-1} cómo se puede ver en la figura 30 y visualmente en los extruidos en la figura 31 [25].

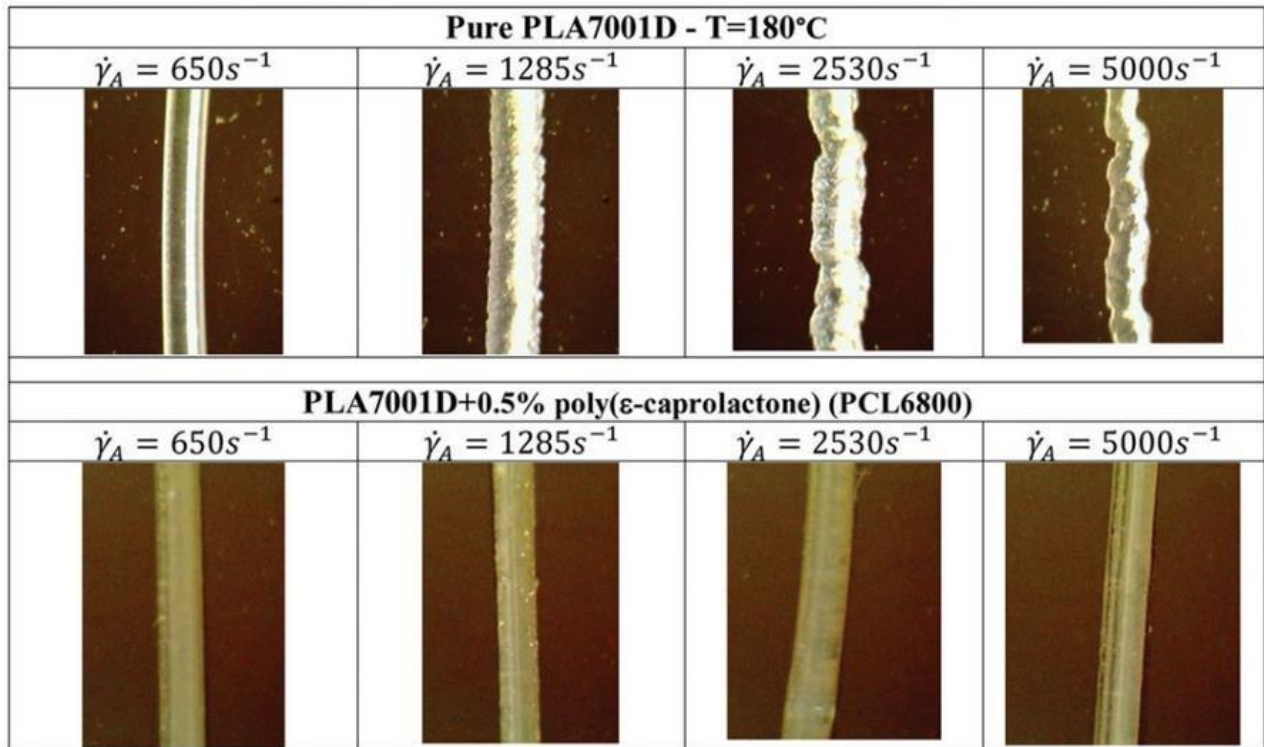


FIGURA 31. Imágenes de extruidos PLA7001D a diferentes velocidades de corte aparentes extruidos con y sin 0,5 % en peso de un policaprolactona (PCL6800) a 180° C [25].

También se estudió el efecto de agregar una pequeña cantidad de PLA7001 para extruirlo con PCL6800. La extrusión de PCL puro fue seguida por la adición de una pequeña cantidad de PLA7001D al 0,5 %. Para permitir la comparación entre el uso de PCL como aditivo y el uso de PLA como aditivo, la extrusión se realizó a una temperatura de 180°C (por encima del punto de fusión del PLA) y un dado de 0,76 mm de diámetro y $L/D = 16$. El PLA recubrió la pared de la matriz para actuar como una ayuda de procesamiento, por lo que promueve el deslizamiento y, por lo tanto, provoca una caída significativa en la presión de extrusión. Por lo tanto, se puede demostrar una mejora en la procesabilidad. En la figura 32 se muestran las curvas en relación del esfuerzo cortante con el tiempo y la visualización de los extruidos en la figura 33 [25].

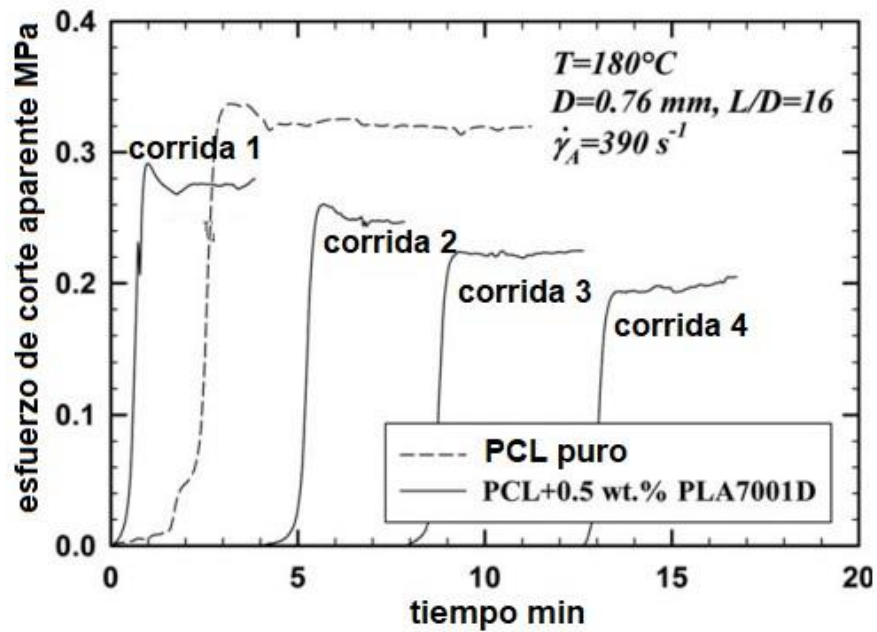


FIGURA 32. El efecto de la adición de 0,5 % en peso de un PLA7001D sobre la respuesta transitoria en la extrusión capilar de PCL6800 a 180°C , $\dot{\gamma} = 390\text{ s}^{-1}$, $L/D = 16$, y $D = 0,76\text{ mm}$. [25].

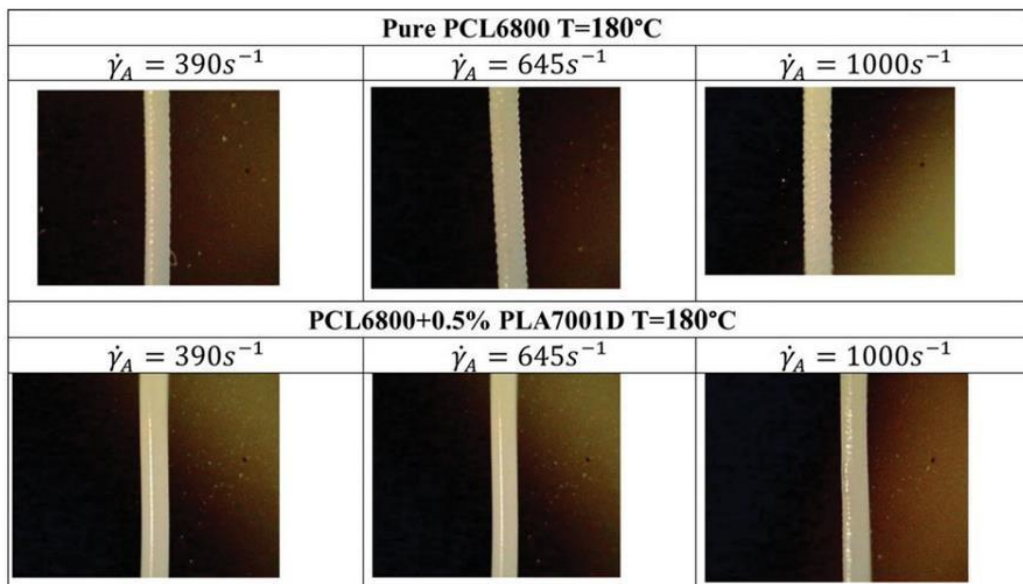


FIGURA 33. Imágenes de PCL6800 extruidos a diferentes velocidades de corte aparentes extruidos con y sin 0,5 % en peso de un PLA7001D a 180°C [25].

Los efectos obtenidos en el efecto de añadir una pequeña cantidad de 0,5 % en peso de PCL en PLA y viceversa sobre su procesabilidad mostraron que se produce una caída de presión considerable, acompañada de la eliminación de defectos de procesamiento y el aplazamiento a tasas de cizallamiento más altas, demostrando el mejoramiento de procesado en estos dos biopolímeros sin la necesidad de afectar su biodegradabilidad pudiendo ser una nueva opción considerada para futuros trabajos [25].

6. METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DE INESTABILIDADES EN EL EXTRUIDO.

6.1 DATOS GENERALES DEL EQUIPO

6.1.1 Equipo

REOMETRO CAPILAR		
MARCA	MODELO	NO. DE SERIE
GÖTTFERT	Rheograph 25	10001117

Para el funcionamiento de este equipo se necesitan el software LabRheo con el cual es posible ejecutar un programa con las condiciones de prueba como son temperatura y velocidades de corte y al mismo tiempo nos permita observar las curvas de flujo y viscosidad desde el monitor de forma precisa y en el momento que se van obteniendo los datos.

6.1.2 ACCESORIOS

El equipo cuenta con diversos accesorios con los cuales se pueden realizar diversos análisis de comportamiento reológico en algunos materiales poliméricos, algunos de los componentes que se estuvieron utilizando para realizar este trabajo fueron:

-Pistón de 14.99 mm (figura 34-1) el cual realiza la función de ejercer una presión en el material fundido provocando la salida por un dado (L/D 30:1) (figura 34-2) el cual permite realizar la extrusión del material plastificado en conjunto con los demás accesorios.

-Transductor de presión 0-2000 bar (figura 34-3) que detecta los cambios en la presión cuando la velocidad de corte cambia.

-Barril 15 mm (figura 34-4) en el cual se introduce el material y se funde por medio de resistencias eléctricas que mantienen la temperatura en el equipo.

-Tornillos (4), soporte para el dado y sujetador que dan la función de sostener el dado en la parte baja del barril y mantiene fijo el equipo ya acondicionado.

-Matraca mecánica para poder ajustar los tornillos con una fuerza definida para no dañar el equipo, pinzas como accesorio de seguridad por las temperaturas elevadas y accesorios de resultados.

-Dado para realizar la detección de la piel de tiburón (Figura 34-5) con una relación L/D de 30:1 y una apertura rectangular de 0.3 mm de ancho.

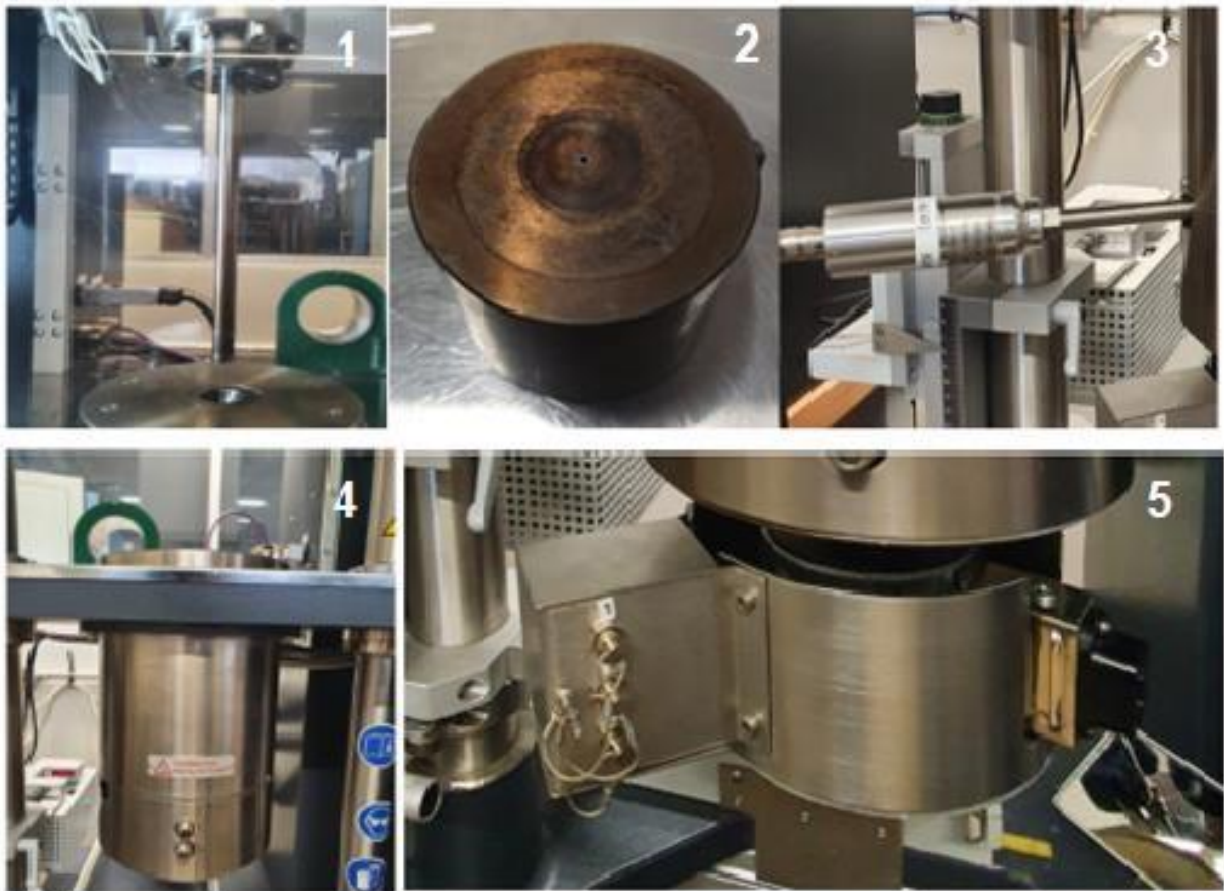


FIGURA 34. Accesorios del reómetro capilar RG-25 de Gottfert.

6.1.3 MATERIALES

De acuerdo con lo mencionado en la literatura se sabe que existen polímeros con diferente estructura molecular (grado de ramificaciones y distribución de pesos moleculares) la cual le dará algunas propiedades reológicas que permitirán establecer un parámetro de velocidades a los cuales se podrá procesar una resina. Cuando los polímeros presentan distribución de pesos moleculares angostas se tiene mayor dificultad de procesado por la alta viscosidad que presentan como efecto de MwD (distribución de peso molecular) y en comparación de los que presentan MwD amplia, las velocidades de corte a utilizar en el procesamiento podrán ser mayor ya que la viscosidad de estos polímeros será menor.

Para desarrollar la metodología se utilizaron dos tipos de polietilenos comerciales, un LDPE (polietileno de baja densidad) y un HDPE (polietileno de alta densidad con distribución de peso molecular bimodal) considerando que no todos los polímeros presentan inestabilidades de flujo se tomó como referencia el LDPE ya que es un material con una MwD amplia que le da la característica de soportar altas velocidades de corte en comparación con el HDPE que es un material con una MwD angosta por ende presenta una viscosidad elevada la cual provocará una resistencia al fluir cuando el material se encuentre sometido a un esfuerzo por medio del pistón.

Los datos generales de los dos polietilenos utilizados los podemos encontrar en el apéndice 1.

6.2 FRACTURA DE FUNDIDO (MELT FRACTURE)

6.2.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)

Para la detección de inestabilidad fractura de fundido se determinó la temperatura a utilizar con respecto al material. La temperatura requerida para realizar la prueba debe estar por encima de la temperatura de fusión del material a analizar y lo más recomendable es que debe ser la temperatura de procesamiento del plástico.

Después se seleccionó un intervalo de velocidades de corte de acuerdo con los parámetros de procesado del polímero (extrusión, inyección, etc.).

En cuanto al material utilizado no es necesario que se someta a acondicionamiento, este puede introducirse al barril una vez que el equipo alcance la temperatura indicada.

Una vez que se introducen los datos de procesamiento en el software se coloca el transductor para la señal del equipo, y se deja que el equipo alcance la temperatura indicada, posteriormente se procede a introducir el material al barril agregándolo en intervalos para que se comprima el material presionándolo después de añadir y se elimine cualquier atrapamiento de aire existente dentro del barril.

El material utilizado fue un polietileno de baja densidad (LDPE), debido a que no todos los materiales presentan inestabilidades de flujo en relación con su morfología, se busca tener un material de referencia en comparativo con uno que si presente inestabilidades. De acuerdo con lo encontrado en la literatura se seleccionó un material con MwD baja en este caso el LDPE, el cual fue sometido a velocidades de corte ($\dot{\gamma}$) que fueron de los 12- 4800 s^{-1} . Con los datos obtenidos se obtuvieron curvas de flujo donde se grafica η (viscosidad) contra $\dot{\gamma}$ (velocidad de corte), τ (esfuerzo cortante) contra $\dot{\gamma}$ (velocidad de corte) y presión contra tiempo (figura 35).

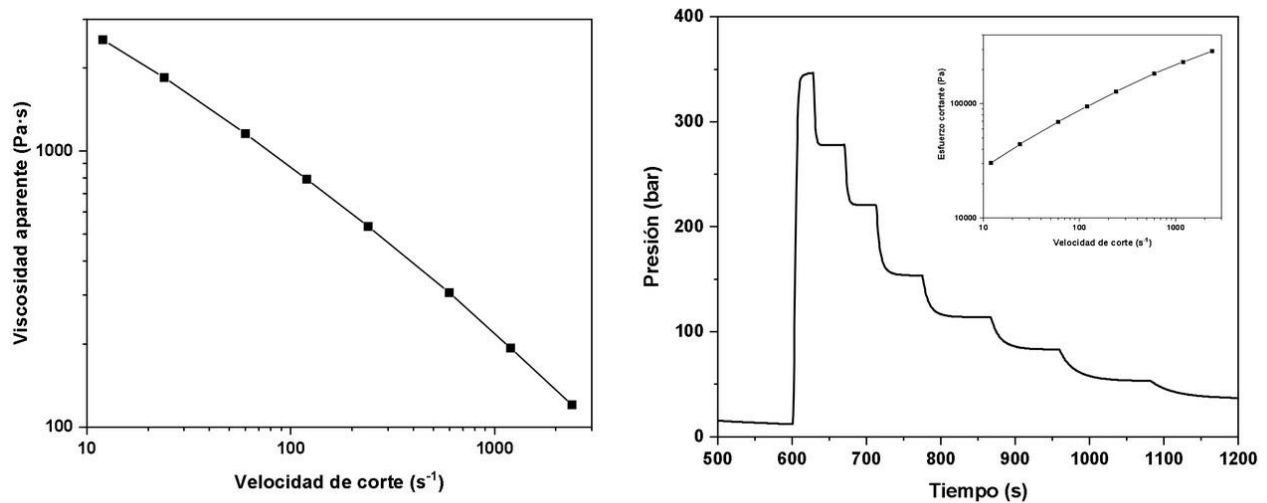


FIGURA 35. Curvas de flujo y grafico de presión contra tiempo de LDPE para detectar inestabilidades o perturbaciones en el polímero fundido.

Con los datos obtenidos por medio de reómetro capilar en un LDPE comercial se observó el comportamiento de la viscosidad (η) del polímero cuando es sometido a diferentes velocidades de corte ($\dot{\gamma}$) y el esfuerzo de corte (τ) contra velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) sin obtener señales de alguna perturbación, también se realizó un gráfico de presión contra tiempo para detectar si existe perturbación en las señales transmitidas durante el tiempo de procesamiento como verificación de los resultados en las curvas de flujo obtenidas teniendo caídas de presión libres de alteraciones dentro de los gráficos.

6.2.2 Polietileno de alta densidad (HDPE)

Se seleccionó un intervalo de $\dot{\gamma}$ (velocidad de corte) de acuerdo con los parámetros de procesamiento del polímero y la temperatura (190°C para polietilenos), estos datos fueron indicados por medio del software que se encuentra vinculado al equipo con su previo acondicionamiento de los accesorios a utilizar, posteriormente se procede a la incorporación del material como previamente ya se mencionó con anterioridad.

Se realizó la prueba tomando un extruido por cada velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) a la que se sometió el polímero fundido, con los datos obtenidos en el reómetro capilar se realizaron las curvas de flujo donde se tiene viscosidad (η) contra velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y esfuerzo cortante (τ) contra velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) como se muestra en la figura 36.

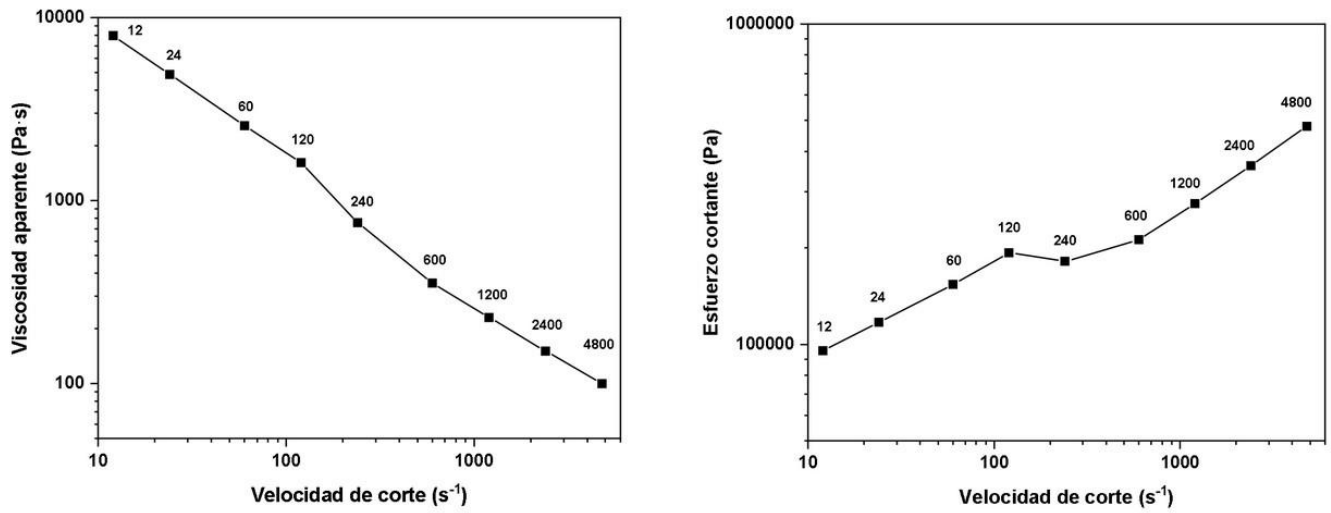


FIGURA 36. Curvas viscosidad y de flujo de HDPE con velocidades de corte de 12 a 4800 s^{-1}

En la curva de flujo y de viscosidad se observa una desviación a una misma $\dot{\gamma}$ en un intervalo a partir de 120 hasta 140 s^{-1} , después las curvas se mantuvieron con un incremento uniforme en el esfuerzo cortante y la disminución gradual en la viscosidad con el aumento en la velocidad de corte.

Por lo tanto, se procedió a realizar el grafico de presión con respecto al tiempo como grafico complementario en donde se puede observar más notoriamente cuando existen perturbaciones en el extruido, donde se puede observar en que intervalo se puede localizar inestabilidad de flujo de fractura de fundido por medio de la perturbación que es notoria a simple vista dentro del grafico a una velocidad de corte 240 s^{-1} (ver figura 37).

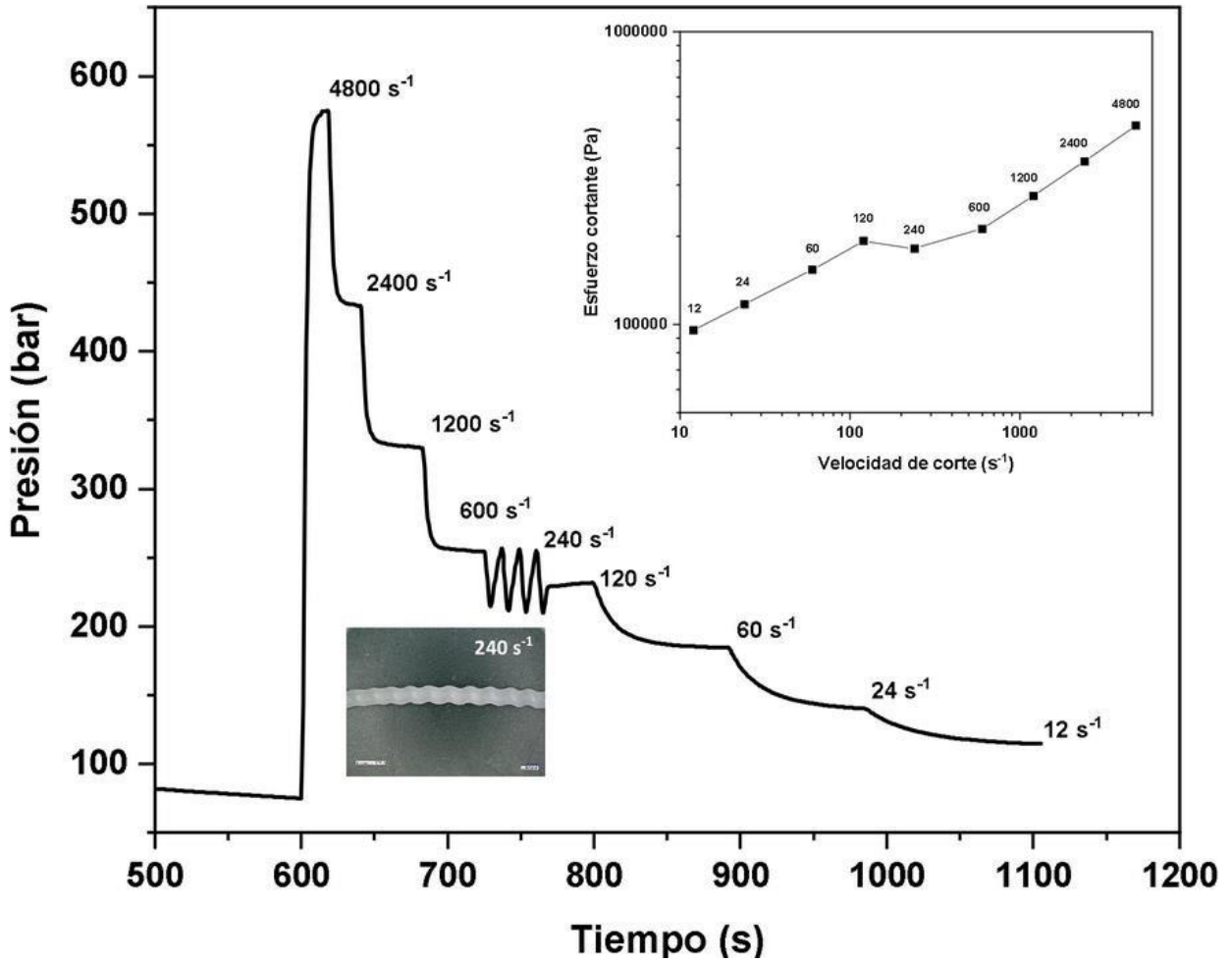


FIGURA 37. gráfico de presión contra tiempo de HDPE

Al tener como resultado las perturbaciones por medio de los datos experimentales se procedió a la obtención de fotos en un estereomicroscopio de los extruidos, donde se pueda detectar visualmente la fractura de fundido como en los parámetros donde se observan señales en las curvas de flujo y presión contra tiempo (ver figura 38).

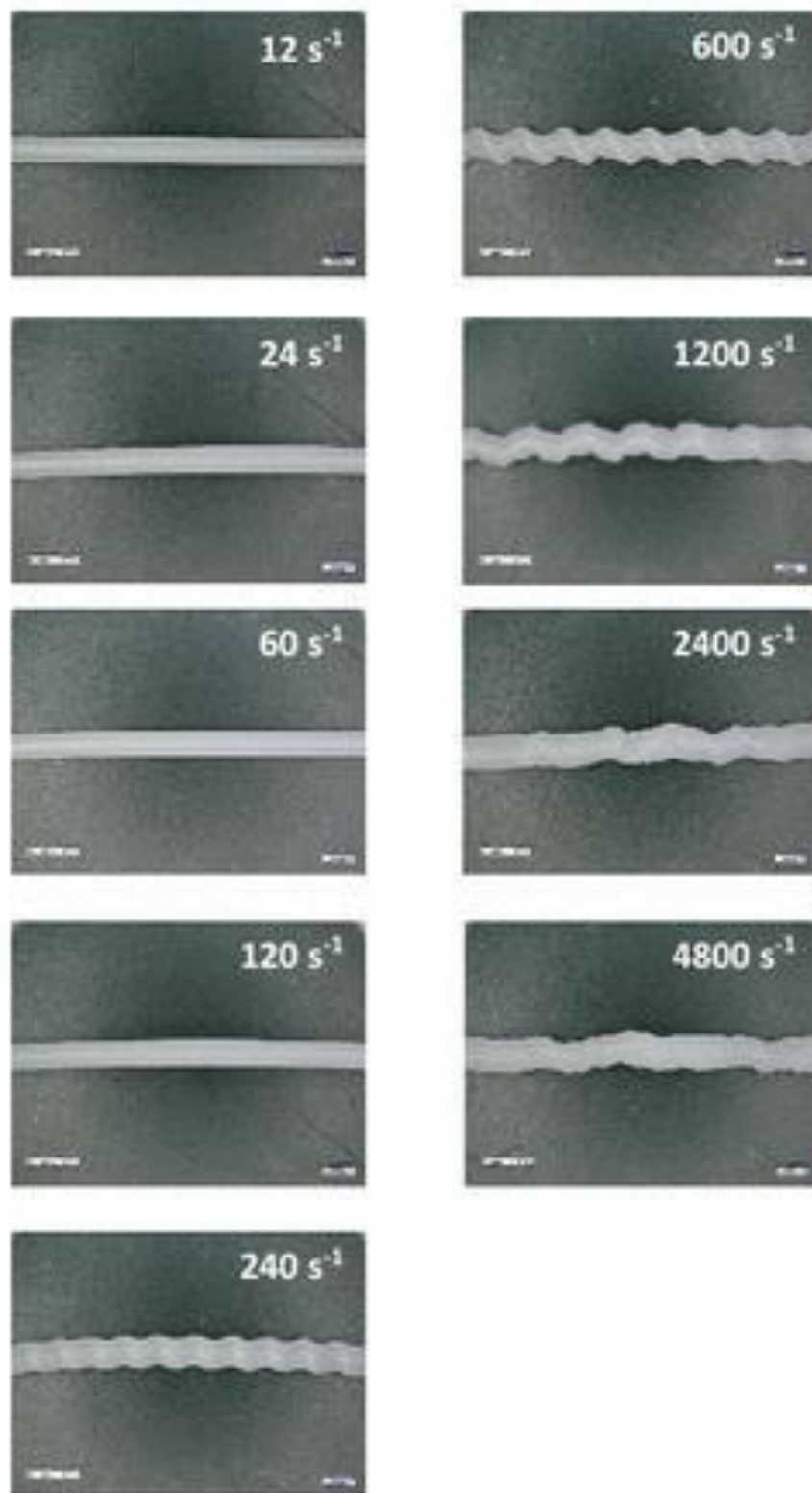


FIGURA 38. Imágenes de los extruidos obtenidas por estereomicroscopio en un intervalo de velocidades de $12\text{-}4800 \text{ s}^{-1}$.

Como resultado de la serie de fotos que se encuentran en la figura 37 se puede observar la inestabilidad de fractura de fundido a una velocidad de 240 s^{-1} y se decidió realizar otra serie de fotos que fueran en incrementos de 10 s^{-1} por cada extruido utilizando un intervalo de $80 - 150 \text{ s}^{-1}$, las cuales se encuentran en las figuras 39 y 40.

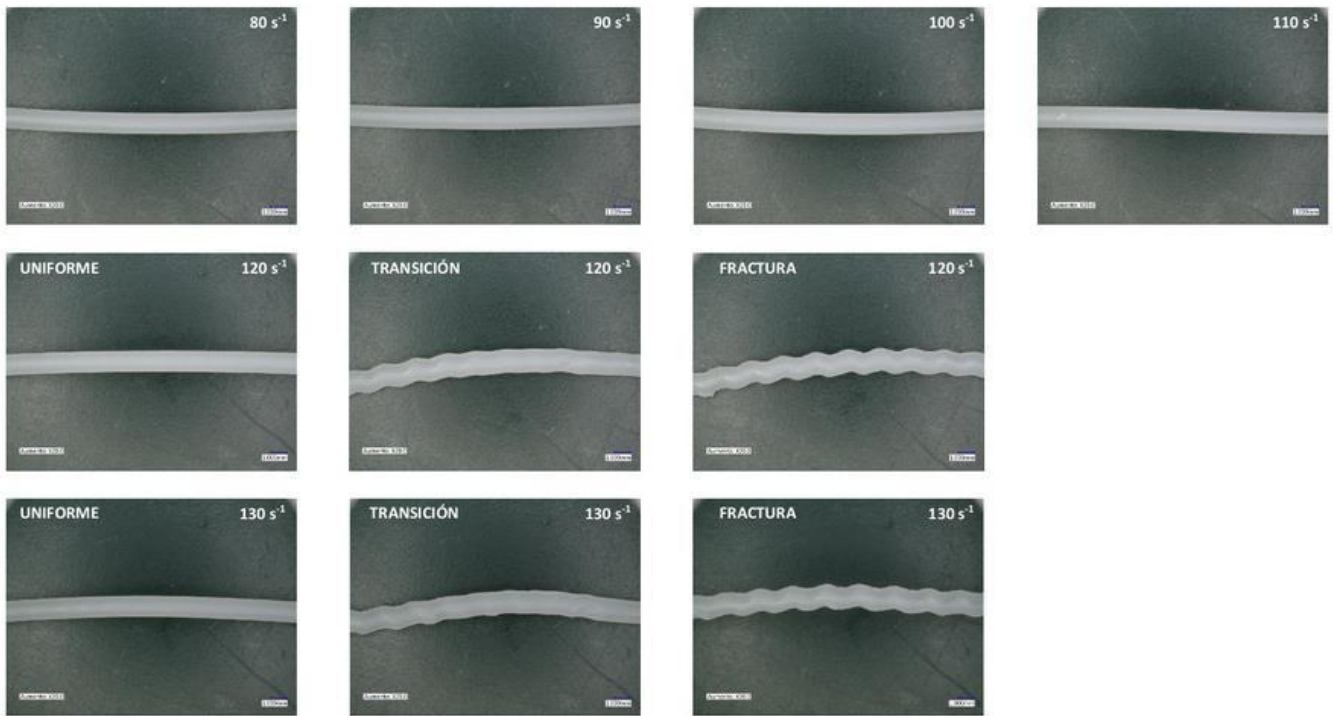


FIGURA 39. Imágenes de extruidos sometidos a velocidades de corte de 80 a 130 s^{-1} en un reómetro capilar tomadas por estereomicroscopia.

En la figura 39 se puede notar como la inestabilidad está presente a una velocidad de corte de 120 s^{-1} de forma transitoria por eso es que en la primer serie de fotos no es tan notoria hasta que a 130 s^{-1} se presenta la fractura de fundido por completo sin embargo a velocidades de corte más altas se observó el mismo fenómeno como se aprecia en la primer serie de fotos (figura 38) ya que a 140 s^{-1} aparece la inestabilidad, pero de forma transitoria hasta presentarse de forma más completa a 150 s^{-1} (fig. 40).

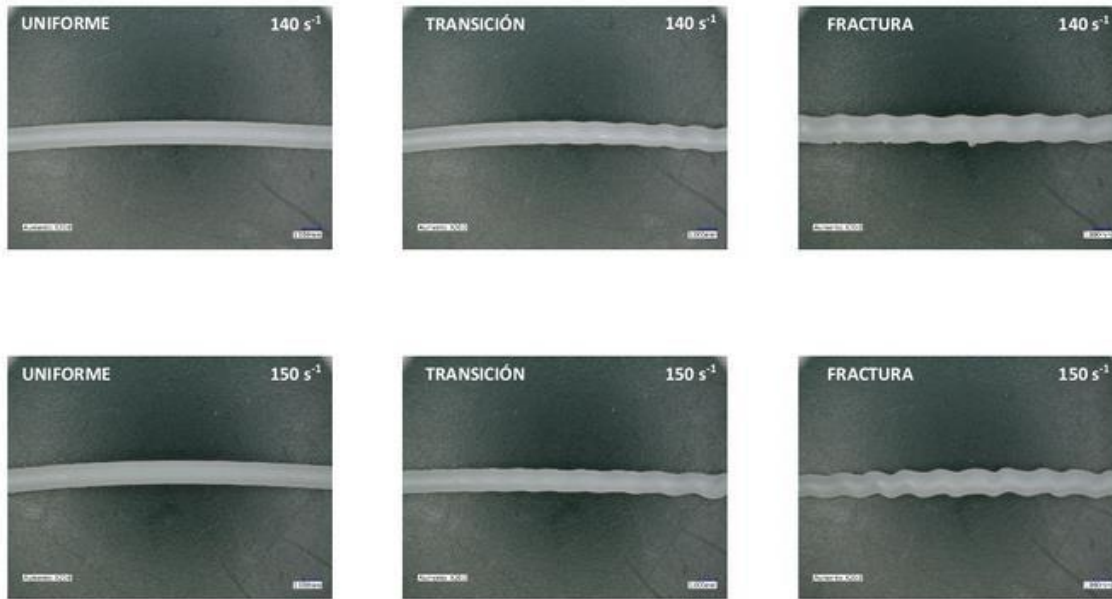


FIGURA 40. Imágenes de extruidos sometidos a velocidades de corte de 140 a 150 s^{-1} en reómetro capilar tomadas por estereomicroscopia.

La inestabilidad que aparece en forma transitoria a partir de una velocidad de corte de 120 s^{-1} se puede considerar como una inestabilidad de tipo adherencia y deslizamiento (stick-slip), mientras que la inestabilidad de flujo detectada en forma continua a lo largo del extruido se le considera fractura de fundido. Esta inestabilidad se presenta en todas las inestabilidades de corte superiores a 240 s^{-1} , como se observa en la figura 38.

6.3 PIEL DE TIBURON (SHARK SKIN)

En este apartado se realizó una prueba con el mismo material HDPE utilizado en la detección de fractura de fundido, sin embargo como es una prueba de mayor sensibilidad se utiliza otro accesorio en el equipo el cual consta de 3 sensores de presión (figura 41) junto con el sensor convencional y un dado de dimensiones más estrechas ($L/D= 30:0.3$) para encontrar la inestabilidad de piel de tiburón, que normalmente la encontramos en el proceso de extrusión de película plana donde se utilizan plásticos con altas viscosidades.

Esta metodología se basa en la detección de fluctuaciones de presión altas y frecuentes para la determinación de esfuerzos de corte y deformación máxima donde se presenta piel de tiburón cuando aún no es visible por medio de los sensores de presión con los datos arrojados que se pueden visualizar en gráficos de frecuencia contra presión.

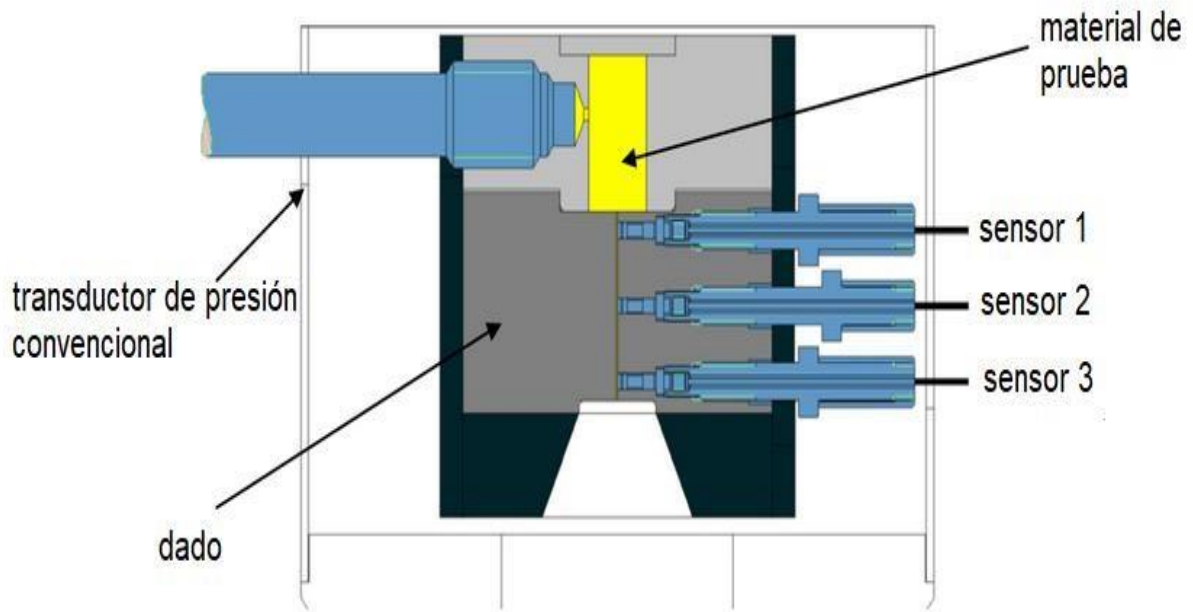


FIGURA 41. transductor para detección de inestabilidad piel de tiburón equipado con 3 sensores de frecuencia.

Se realizó el análisis de un polímero comercial HDPE con alto peso molecular y MWD bimodal por medio de reometría capilar con sus respectivos accesorios adecuados para detección de inestabilidad piel de tiburón, primeramente, se seleccionó una temperatura adecuada a su procesamiento como se indica en la literatura (190°C para polietilenos) y un intervalo de velocidades de corte en función de los procesos para los que se utiliza el polímero.

Una vez acondicionado el equipo con los parámetros señalados se procede a introducir el material por partes para poder comprimirlo y eliminar todo atrapamiento de aire que pudiera afectar el análisis reológico del polímero y se le da un tiempo de plastificación (tiempo aproximado de 10 min) para que el material logre pasar a estado fundido.

Ya que tanto el equipo como el material se encontró en condiciones adecuadas se procede a realizar la extrusión y se tomaron cortes del extruido por cada velocidad de corte aplicada, con los datos obtenidos de realizaron gráficos de frecuencia (eje x) contra amplitud (eje y) en donde se pueden detectar perturbaciones debido a las fluctuaciones del material como se observa en las figuras 42 y 43.

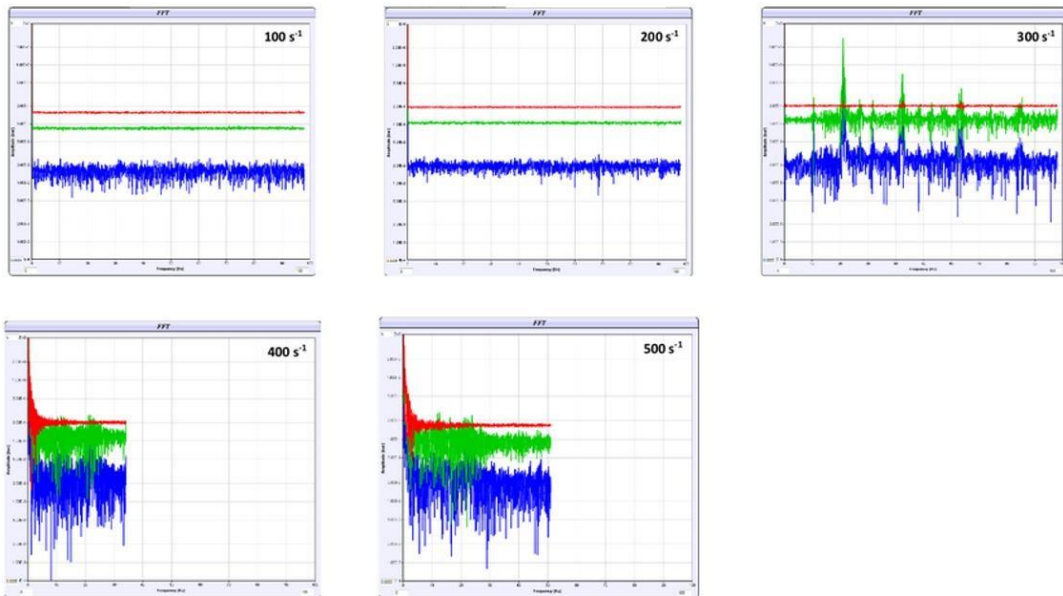


FIGURA 42. Gráficos de frecuencia (Hz) contra amplitud (bar) obtenidos con los extruidos en reómetro capilar Göttfert a velocidades de corte de 100 a 500 s-1 en intervalos de 100 en 100.

En los gráficos obtenidos en la figura 42 se observan perturbaciones en velocidades de 300 s⁻¹ y para verificar el punto exacto donde aparecen estas señales que indican la presencia de inestabilidad piel de tiburón se procedió a realizar nuevamente la prueba, pero en esta ocasión con $\dot{\gamma}$ que van de 200 a 300 en intervalos de 20 (ver figura 43).

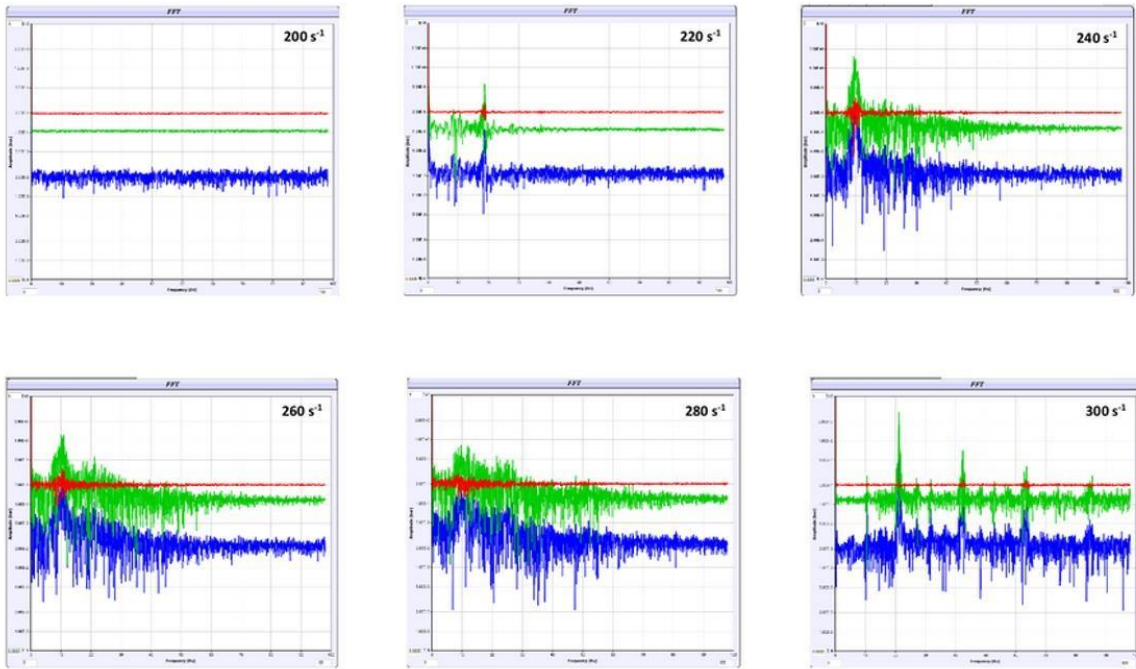


FIGURA 43. Gráficos de frecuencia (Hz) contra amplitud (bar) obtenidos con los extruidos en reómetro capilar Göttfert a velocidades de corte de 200 a 300 s^{-1} en intervalos de 20.

Al observar los resultados de las perturbaciones en la primera serie de gráficos de intervalos de 100 se tomaron fotos de los extruidos por medio de estereomicroscopio para identificar que tan notorio es visualmente en comparación con los datos experimentales (figura 42).

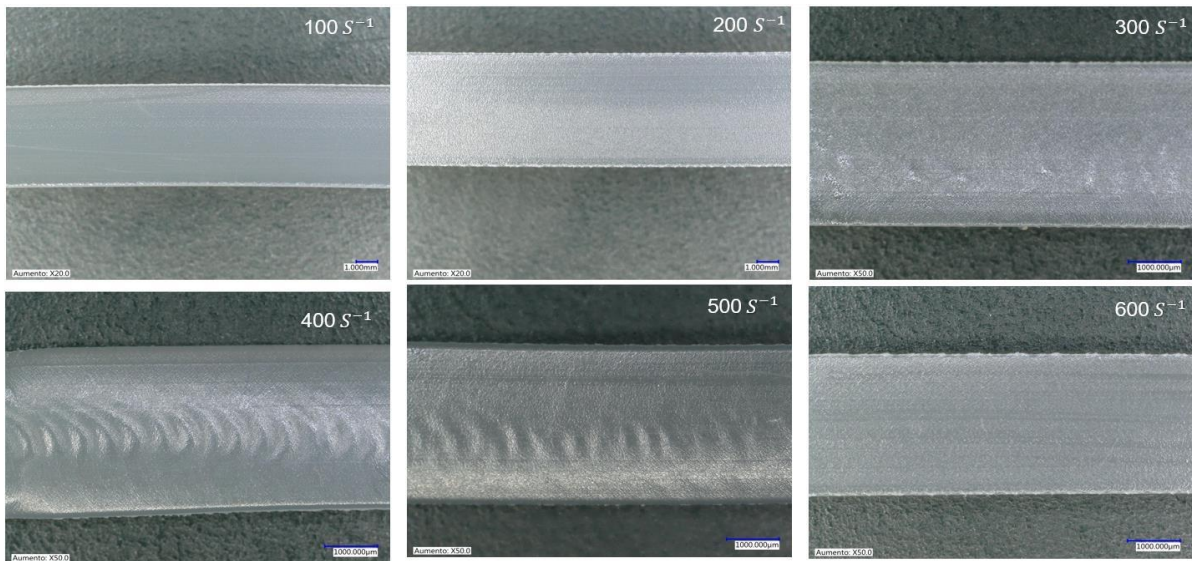


FIGURA 44. Imágenes obtenidas por medio de estereomicroscopio de extruidos obtenidos a Y de 100 a 600 s^{-1} .

En las fotos tomadas se puede ver cómo se percibe lentamente la inestabilidad de piel de tiburón a velocidades de 300 s^{-1} y sigue en incremento gradualmente. Se procedió a realizar la serie de fotos de los extruidos con intervalos de 20 s^{-1} para localizar el punto exacto donde se localizan estas perturbaciones del material observándose la presencia de piel de tiburón a partir de 220 s^{-1} como se observa en la figura 45 y en los gráficos de la figura 43.

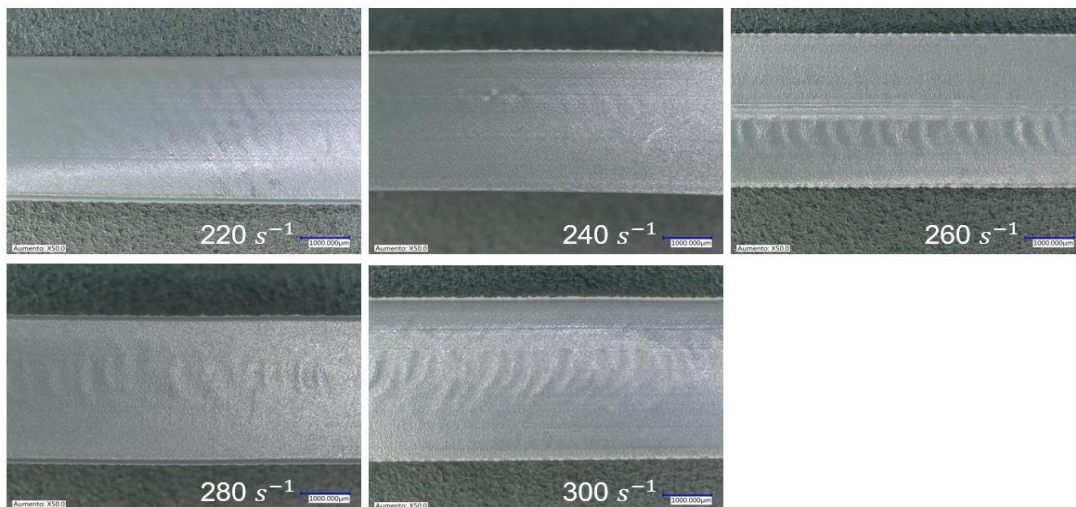


FIGURA 45. Imágenes obtenidas por medio de un estereomicroscopio de extruidos obtenidos a Y de 220 a 300 s^{-1} .

7. AREAS DE OPORTUNIDAD

Descuerdo con las referencias utilizadas en esta revisión bibliográfica se ha encontrado que existe un gran interés por estudiar las inestabilidades de flujo que pueden presentarse en un polímero tanto sintético como biodegradable, tanto para definir mejor los parámetros de procesamiento a los cuales se puede someter o incluso algunas mejoras que se pueden realizar al material por lo que se puede llegar a identificar las siguientes áreas de oportunidad:

- Investigar sobre aditivos que sean amigables con el medio ambiente o para el uso de alimentos para eliminar inestabilidades de flujo en polímeros biodegradables con la finalidad de optimizar los procesos teniendo opciones de materiales que sigan siendo biodegradables y no tóxicos.

- Realizar el análisis estructural de los polímeros por métodos complementarios (reómetro oscilatorio, análisis dinámico mecánico) definiendo propiedades de la resina como distribución de pesos moleculares, estructura molecular y pruebas de biodegradabilidad antes de someterlo a pruebas de reometría capilar para tener parámetros más definidos en cuanto a condiciones de evaluación.

- Realizar el análisis de copolímeros a partir de polímeros biodegradables con sus respectivos estudios comparativos del material solo y en conjunto verificando la obtención de mejoras en combinación.

- Realizar el análisis comparativo con reómetros de diferentes dimensiones para observar el comportamiento reológico de los polímeros analizados a las mismas velocidades de corte, pero con una variación en la caída de presión producida en función del área del barril considerándose como una variable dentro de los procesos de transformación.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La metodología implementada en este trabajo permite detectar, tanto en polímeros sintéticos como biodegradables, los puntos críticos de velocidad de corte, esfuerzo cortante y viscosidad en los que el material se ve afectado por inestabilidades de flujo.

La importancia de la reología dentro del área tanto de investigación como el área industrial se encuentran íntimamente relacionadas ya que dentro de las investigaciones revisadas con anterioridad se ha observado que al escoger cualquier material lo primero que se debe conocer es el alcance que tendrá el polímero al ser sometido a altas temperaturas y esfuerzos cortantes ya que de acuerdo a estas variables el material se verá afectado estructuralmente, estas afectaciones se podrían ver reducidas o eliminadas con la utilización del material modificado estructuralmente en su distribución de peso, grado de ramificación, o incluso creando copolímeros que tengan el alcance en procesamiento y que cumpla con las propiedades mecánicas requeridas.

Es importante el estudio de nuevos materiales biodegradables que lleguen a sustituir algunos de los polímeros más utilizados en la vida diaria ya que en la actualidad una de las problemáticas más importantes es la contaminación por plástico y una alternativa para la reducción es la investigación del mejoramiento en propiedades reológicas de polímeros biodegradables ya que en comparación de uno sintético el alcance en cuanto a procesamiento es menor pero eso no significa que no exista la posibilidad de lograr el mejoramiento de estos plásticos y se logre ampliar su requerimiento dentro del mercado.

Como recomendaciones se podría incluir realizar el análisis en conjunto de otras metodologías y la incorporación de aditivos o ayudas de proceso que pudieran disminuir las inestabilidades sin afectar de manera considerable las propiedades reológicas del material.

9. INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Modelos que representan la a) ley de Newton y la b) ley de Hooke. [5]	4
FIGURA 2. Relación entre esfuerzo y deformación de un material viscoelástico [5].	6
FIGURA 3. Respuesta de un material viscoelástico en un ensayo oscilatorio [5].	11
FIGURA 4. Dependencia del peso molecular con la viscosidad [12].	13
FIGURA 5. Distribución de peso molecular en polímeros [10].	14
FIGURA 6. Componentes principales de un reómetro capilar.	15
FIGURA 7. Esquema representativo de las capas de un fluido durante el flujo [15].	17
FIGURA 8. Curvas de flujo para el comportamiento de los materiales [9].	19
FIGURA 9. Curva de flujo aparente típica y regímenes de inestabilidad para un polímero lineal fundido [17], [18].	21
FIGURA 10. Esquema de las diferentes velocidades de corte utilizadas en el procesamiento de plásticos [11].	22
FIGURA 11. Inestabilidades de flujo en polímeros de acuerdo con la velocidad de corte aplicada [18].	24
FIGURA 12. Inestabilidad de flujo de tipo piel de tiburón en un polímero extruido (16).	25
FIGURA 13. Reómetro capilar con equipamiento para medir piel de tiburón [19].	26
FIGURA 14. Oscilaciones de presión típicas en el régimen de inestabilidad stick-slip obtenidas con un HDPE lineal, $D= 1.3 \text{ mm}$ y $L/D = 16$ (de amplitud grande, $YA = 177 S - 1$), $L/D = 8$ (amplitud media $YA = 117 S - 1$), y $L/D = 4$ (<i>amplitud pequeña</i> $YA = 140 S - 1$), [18].	27
FIGURA 15. Fractura de fundido presente en un extruido [18].	28
FIGURA 16. Comportamiento de ruptura de líquido polimérico. La línea discontinua muestra la tensión recuperable [18].	30
FIGURA 17. Módulos elástico (G') y viscoso (G'') para las diferentes muestras estudiadas. [20].	33
FIGURA 18. Datos de la muestra PE-L a una velocidad de corte de 283 s^{-1} donde se desarrolla la inestabilidad del chorro. (a) Señales de presión detectadas dentro del dado. (b) fluctuaciones de presión normalizadas asociadas, (c) La respectiva transformada de Fourier para la señal T1.	33
FIGURA 19. Curvas de flujo para las diferentes muestras. Temperaturas de 190°C para PE-L y	

PE-LCB y 140°C para PE-7SCB y PE-13SCB [20].	34
FIGURA 20. Comparación de los compuestos en cuanto a sus módulos con respecto a la frecuencia [21].	37
FIGURA 21. Imágenes de SEM que muestran el efecto de los nanotubos de carbono en la morfología de la superficie de los compuestos PE-SCB procesados a una velocidad de corte de 472 s-1 [21].	38
FIGURA 22. Imágenes SEM que muestran el efecto de la cantidad de MWCNT en la morfología de la superficie de compuestos PE-SCB procesados a una velocidad de corte de 1054 s- [21].	39
FIGURA 23. Estabilidad térmica de dos PCL comerciales y uno sintetizado a 100°C [23].	42
FIGURA 24. Curvas de flujo de esfuerzo cortante contra velocidad de corte donde el grafico A se muestra sin corrección y el grafico B se encuentra con corrección de Bagley para PCL [23].....	43
FIGURA 25. curvas de flujo de PCL a diferentes temperaturas [23].	44
FIGURA 26. curvas de flujo comparativas de Capa 6800 y Capa 6500 al 100°C.	45
FIGURA 27. microscopias de los extruidos a diferentes temperaturas y velocidades de corte en capa 6800[23].	46
FIGURA 28. Curvas de viscosidad compleja y de corte para PLA 7000D Y Ecoflex TM F BX 7011 obtenidas correspondientemente en reómetros capilares y de placas paralelas a 180, 190 y 200° C. Los símbolos sólidos representan capilares y los símbolos abiertos representan datos dinámicos. Las líneas representan los valores ajustados del modelo cruzado [24].	48
FIGURA 29. Micrografías de extruidos de PLA 4042D y PLA 7000D (fotos de A-D) a diferentes velocidades de corte [24].	48
FIGURA 30. El efecto de la adición de 0,5% en peso de una policaprolactona (PCL6800) sobre la respuesta transitoria en la extrusión capilar de PLA7001D a 180°C, ($\dot{\gamma} = 330 \text{ s}^{-1}$, L/D = 16, y D = 0.76 mm.) [25].	51
FIGURA 31. Imágenes de extruidos PLA7001D a diferentes velocidades de corte aparentes extruidos con y sin 0,5 % en peso de un policaprolactona (PCL6800) a 180° C [25].	52
FIGURA 32. El efecto de la adición de 0,5 % en peso de un PLA7001D sobre la respuesta transitoria en la extrusión capilar de PCL6800 a 180°C, $\dot{\gamma} = 390 \text{ s}^{-1}$, L/D = 16, y D= 0,76 mm. [25].	53
FIGURA 33. Imágenes de PCL6800 extruidos a diferentes velocidades de corte aparentes extruidos con y sin 0,5 % en peso de un PLA7001D a 180°C [25].	53

FIGURA 34. Accesorios del reómetro capilar RG-25 de Gottfert.	56
FIGURA 35. Curvas de flujo y grafico de presión contra tiempo de LDPE para detectar inestabilidades o perturbaciones en el polímero fundido.	58
FIGURA 36. Curvas viscosidad y de flujo de HDPE con velocidades de corte de 12 a 4800 s – 1	60
FIGURA 37. gráfico de presión contra tiempo de HDPE	61
FIGURA 38. Imágenes de los extruidos obtenidas por estereomicroscopio en un intervalo de velocidades de 12-4800 s-1.	62
FIGURA 39. Imágenes de extruidos sometidos a velocidades de corte de 80 a 130 s-1 en un reómetro capilar tomadas por estereomicroscopio.	63
FIGURA 40. Imágenes de extruidos sometidos a velocidades de corte de 140 a 150 s – 1 en reómetro capilar tomadas por estereomicroscopio.	64
FIGURA 41. transductor para detección de inestabilidad piel de tiburón equipado con 3 sensores de frecuencia.	65
FIGURA 42. Gráficos de frecuencia (Hz) contra amplitud (bar) obtenidos con los extruidos en reómetro capilar Göttfert a velocidades de corte de 100 a 500 s-1 en intervalos de 100 en 100.	66
FIGURA 43. Gráficos de frecuencia (Hz) contra amplitud (bar) obtenidos con los extruidos en reómetro capilar Gottfert a velocidades de corte de 200 a 300 s – 1 en intervalos de 20. ...	67
FIGURA 44. Imágenes obtenidas por medio de estereomicroscopio de extruidos obtenidos a $\dot{\gamma}$ de 100 a 600 s-1.....	68
FIGURA 45. Imágenes obtenidas por medio de un estereomicroscopio de extruidos obtenidos a $\dot{\gamma}$ de 220 a 300 s – 1	68

10. LISTA DE ABREVIATURAS

CIQA: Centro de Investigación en Química Aplicada

De: Deborah

Tg: Temperatura de transición vítrea

Mw: Peso molecular promedio

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad

LDPE: Polietileno de baja densidad

HDPE: Polietileno de alta densidad

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

PVC: Poli cloruro de vinilo

PS: Poliestireno

PU: Poliuretano

PET: Polietilentereftalato

PE-L: Polietileno lineal de alta densidad

PE-LCB: Polietileno lineal de baja densidad, ramificado de cadena larga

PE-SCB: Polímero de etileno 7% en moles de 1-octeno con ramificación de cadena corta

CNT: Nanotubos de carbono

SwCNT: Nanotubos de carbono de pared simple

MwCNT: Nanotubos de carbono de pared múltiple

SEM: Microscopía electrónica de barrido

PLA: Poliacido láctico PC:

Policarbonato

PCL: Policaprolactona

PHA: Polihidroxialcanoatos

L/D: Longitud/ diámetro

AAC: Copoliéster alifático-aromático

11. APENDICE 1. HOJAS TÉCNICAS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS.

Polietileno baja densidad grado PX-20020X

Identificación: PPQ-042

Parámetro	Unidad	Método de prueba	Valor
Índice de fluidez	g/10 min.	ASTM D-1238	1.8 – 2.3
Densidad	g/cm ³	ASTM D-1505 ALKATHENE-25-1968	0.9195 – 0.9220
Propiedades			Valor Típico
Propiedades de la película (50 micras)			
Módulo de elasticidad en Tensión (Secante al 2%)	MPa	ASTM D-882	167/156 (1)
Resistencia a la Tensión	MPa	ASTM D-882	17.8/15.2 (1)
Resistencia a la Punción	Kg-mm	ASTM D-1306	4.4
Elongación (ruptura)	%	ASTM D-882	460/500 (1)
Resistencia al Impacto por Dardo (método A)	g	ASTM D-1709	104.5
Resistencia al rasgado	N/mm	ASTM D-1004	65.6/90.5 (1)
Claridad	%	ASTM D-1003	98.3
Nebulosidad (en película de 0.0015 pulgadas de espesor)	%	ASTM D-1003	5
Brillo (ángulo de incidencia 60°)	- -	ASTM D-2457	104
Temperatura de fusión	°C	ASTM D-3418	112

Cumplimiento FDA y EEC: Este material cumple con los requerimientos de la Food and Drug Administration de los Estados Unidos de América, Título 21.CFR177.1520 y con las Directivas Europeas 2002/72/EC, 85/572/EEC y 97/48/EC que permiten el uso y aplicación del producto en "Artículos y Componentes de Artículos que estén en contacto con alimentos"

Polietileno de Alta Densidad DH001

Descripción:

La resina DH001 es un polietileno de alta densidad copolímero con alto peso molecular con distribución de peso molecular bimodal ancho diseñado para el segmento de película soplada. Las películas fabricadas con este grado ofrecen alta rigidez, buena respuesta de termosellado y resistencia a la propagación del rasgo.

Aplicaciones:

Película muy delgada en línea de alta velocidad, de bajo calibre

Procesos:

Planes de Extrusión de Película

Propiedades de control:

Característica	Método	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	ASTM D 1238	g/10 min	0.06
Índice de fluidez (190°C/5kg)	ASTM D 1238	g/10 min	0.30
Índice de fluidez (190°C/21,6kg)	ASTM D 1238	g/10 min	9.5
Densidad	ASTM D 792	g/cm ³	0.949

Propiedades típicas¹

Característica	Método	Unidades	Valores
Esfuerzo en el punto de cedencia, DM	ASTM D882	MPa	ND
Esfuerzo en el punto de cedencia, DT	ASTM D882	MPa	28
Esfuerzo en el punto de rotura DM	ASTM D882	MPa	60
Esfuerzo en el punto de rotura DT	ASTM D882	MPa	48
Deformación en el punto de cedencia DM	ASTM D882	%	ND
Deformación en el punto de cedencia DT	ASTM D882	%	7
Deformación en el punto de rotura DM	ASTM D882	%	328
Deformación en el punto de rotura DT	ASTM D882	%	332
Modulo de elasticidad (secante 1%) DM	ASTM D882	MPa	673
Modulo de elasticidad (secante 1%) DT	ASTM D882	MPa	763
Rasgo Elmedorf DM	ASTM D1922	gF	18
Rasgo Elmedorf DT	ASTM D1922	gF	47
Resistencia al Impacto por caída de dardo	ASTM D1709	gF	416

¹ Propiedades de película realizados en película soplada a 12 µm de espesor, relación de sopleo de 4.5, abertura del dardo 1.2 mm, DM= Dirección máquina, DT= Dirección transversal. Las condiciones óptimas de procesamiento variarán de acuerdo con el tipo de equipo utilizado y no podrán considerarse como garantía de rendimiento.

12. APENDICE 2. ARTÍCULO DE DIVULGACIÓN

Detección oportuna de inestabilidades en extruidos mediante reometría capilar: I. Introducción*

Javier Guidño Rivera¹, Eduardo Ramírez Vargas¹, Jesús Francisco Lara Sánchez¹, María del Carmen Macías Angeles²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos, 25294, Saltillo Coahuila

²Estudiante de la especialidad en Química Aplicada del CIQA

*Publicado en la revista Ambiente Plástico No. 115 2023

En los procesos de extrusión de polímeros termoplásticos pueden llegar a presentarse inestabilidades de flujo las cuales se manifiestan como distorsiones en la superficie o el volumen de los extruidos. Estas distorsiones pueden provocar en algunos casos defectos superficiales que afecten las propiedades ópticas de los materiales extruidos, como en el caso de las películas, o inclusive pueden llegar a alterar sus propiedades mecánicas por lo cual es importante detectar las condiciones de procesamiento en las cuales pueden ocurrir para evitar que disminuya la calidad de los productos obtenidos, se desperdicie la materia prima y se presenten retrabajos.

Las inestabilidades de flujo ocurren debido a una combinación de varios factores, principalmente la viscoelasticidad del polímero y a esfuerzos de corte que provoquen elevadas deformaciones por el incremento en la velocidad de extrusión¹.

Algunos fenómenos asociados a estos factores se han estudiado ampliamente con fines académicos y prácticos, los cuales pueden visualizarse en forma general en la Figura 1, y entre ellos se encuentra el hinchamiento del extruido (*die swell*) el cual se presenta cuando el plástico sale del dado y sus cadenas poliméricas experimentan una relajación de los esfuerzos a las cuales fueron sometidas, manifestándose en una expansión en dirección radial y una contracción en dirección longitudinal paralela al flujo.

Después a bajas velocidades de corte la superficie de los extruidos es lisa y sin defectos, pero al alcanzar una velocidad de corte crítica ocurre un defecto llamado piel de tiburón (*shark skin*) que consiste en una fina distorsión en la superficie del extruido la cual se presenta en forma perpendicular a la dirección de extrusión del polímero. A mayores velocidades de flujo los extruidos presentan secciones lisas y distorsionadas, efecto que se conoce con el nombre de flujo de adherencia y deslizamiento (*stick-slip flow*) y al incrementar aún más la velocidad de flujo las irregularidades en el extruido son más severas y a este defecto se le conoce como fractura de fundido (*melt fracture*)².

La inestabilidad de flujo conocida como resonancia de estiramiento (*draw resonance*) se presenta en diferentes procesos de extrusión y consiste en fluctuaciones periódicas en el diámetro de la burbuja de película soplada en

el momento que es jalada por los rodillos, en el diámetro de filamentos o en el ancho de la película plana. La resonancia de estiramiento se produce cuando se rebasa un valor crítico en la relación de jalado, es decir, en la relación entre la velocidad lineal del extruido durante su estiramiento y la velocidad de extrusión del plástico a la salida del dado³.



¡ Inestabilidades de flujo que se presentan durante el procesamiento de plásticos por extrusión.

El reómetro capilar es un equipo que se utiliza para caracterizar el comportamiento reológico de los polímeros termoplásticos y nos permite determinar las curvas de viscosidad y de esfuerzos cortantes en función de la velocidad de corte y la temperatura.

En la Figura 2 se observa un esquema básico de las partes principales del reómetro capilar. En este equipo el polímero se coloca en un barril en el cual se funde y se extruye mediante un pistón a través de un dado capilar de dimensiones conocidas. El esfuerzo cortante se determina a partir de la medición de la caída de presión que sucede a lo largo del capilar y la velocidad de corte se relaciona con el flujo volumétrico que sale del dado y con estos datos se puede calcular la viscosidad del polímero a diferentes velocidades de corte⁴.

Este equipo nos permite determinar el esfuerzo cortante crítico (σ_c) en el cual se produce el cambio en el régimen de flujo entre un extruido liso a bajas velocidades de corte y un extruido con distorsiones en su superficie a mayores velocidades de corte.

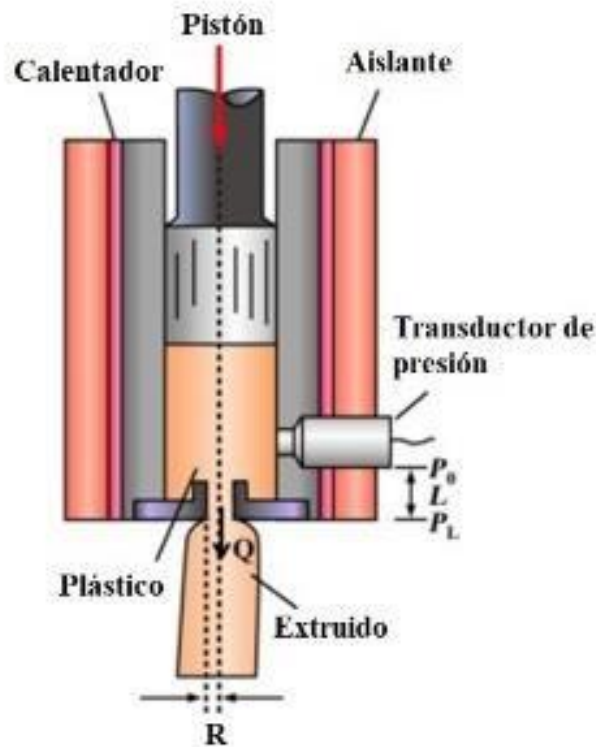


Figura 2. Esquema de los componentes principales de un reómetro capilar.

En la Figura 3 observamos la curva de flujo de una muestra de un polietileno de alta densidad con índice de fluidez fraccional evaluada a una temperatura estándar de 190 °C, en la cual se fue incrementando progresivamente la velocidad de corte hasta que se detecta a una velocidad de corte de 120 s⁻¹ un cambio en el régimen de flujo y observamos en la superficie del extruido una inestabilidad de flujo de tipo adherencia y deslizamiento, mientras que a la velocidad de corte siguiente (a 240 s⁻¹) se presenta en el extruido una fractura de fundido.

A mayores velocidades de corte (superiores a 240 y hasta 4,800 s⁻¹) tenemos un régimen de *superflujo* donde el extruido vuelve a ser liso nuevamente y libre de defectos.

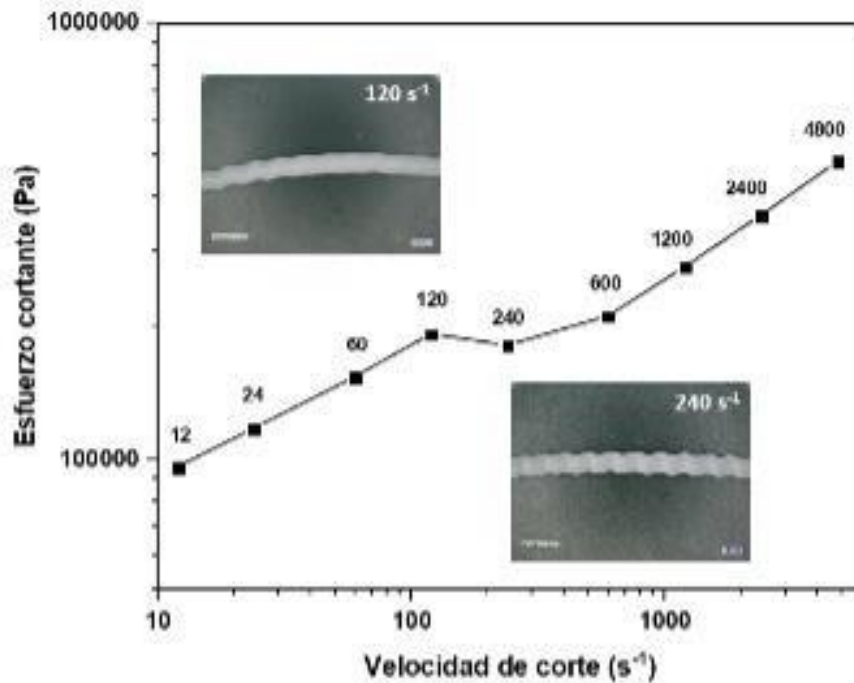


Figura 3. Curva de flujo de una muestra de polietileno de alta densidad.

Graficando los datos de la caída de presión contra tiempo, obtenidos con esta misma muestra en el reómetro capilar (Figura 4), observamos una perturbación en la presión provocada por la fractura de fundido a $240 s^{-1}$.

Las principales ventajas de esta técnica es que pueden utilizarse condiciones de velocidad de corte y de temperatura semejantes a las que se usan en el procesamiento de plásticos y la cantidad de material requerido para la prueba es pequeña comparada con la que se utiliza en la puesta a punto del proceso, por lo que puede utilizarse como control de calidad de la materia prima y a su vez para observar variaciones en el comportamiento reológico que pudieran suceder al sustituir el material con contratipos, al incorporar materiales reciclados o con cargas minerales o fibras.

En esta serie de artículos se analizará cómo podemos utilizar el reómetro capilar y las técnicas adecuadas para determinar el hinchamiento del extruido y detectar las condiciones en las cuales se presentan la piel de tiburón, la fractura de fundido y la resonancia de estiramiento.

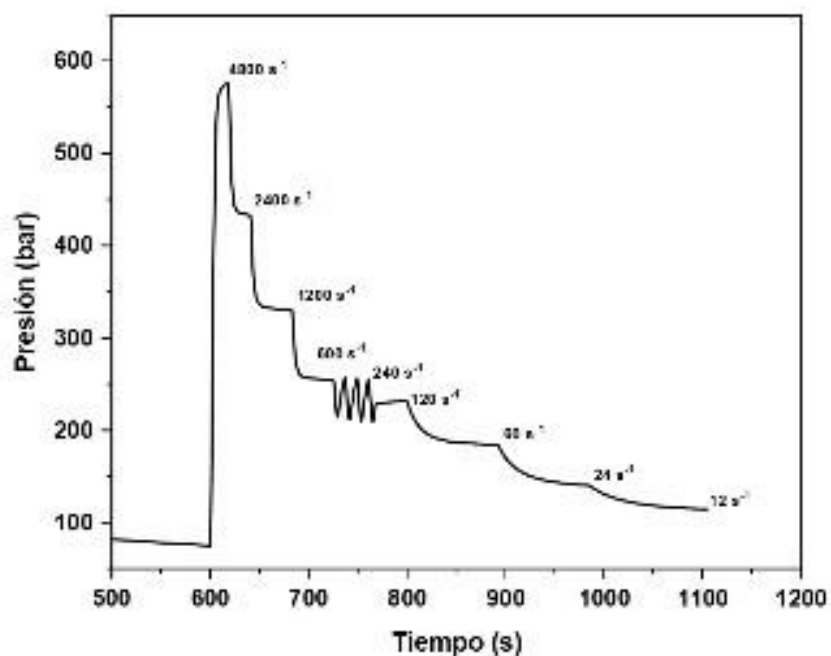


Figura 4. Detección de la fractura de fundido en la curva de presión contra tiempo.

Referencias

1. Polymer processing instabilities control and understanding (2005) Savvas G. Hatzikiriakos y Kalman B. Mingler. Editorial Marcel Dekker. Nueva York.
2. Polymer processing extrusión instabilities and methods for their elimination or minimization (2006) J. F. Agassant y col. Intern. Polymer Processing. 21(3), 239-255.
3. Melt rheology and its role in plastics processing theory and applications (1990) J. M. Dealy. Ed. Van Nostrand Reinhold. New York.
4. Extrusión de plásticos principios básicos (1993) Luis Ramos De Valle. Ed. Limusa. México.

13. REFERENCIAS

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ramírez Moreno M.J. (2007) “Medición de propiedades reológicas en corte y extensión de propileno reforzado con fibras de vidrio” (25-29).
- [2] Osswald T. and Menges G. (2003) “Materials science of polymers for engineers”. Hanser Gardner publications, inc., Cincinnati (2^a ed) (129-163).
- [3] Góngora Pérez Juan Pablo. (2014). la industria del plástico en México y el mundo. Comercio exterior, 64 #5, <http://www.freeimages.com/browse.phtml?f=download&id=248748> (6-9).
- [4] García Quesada, J. C. (2007, octubre 2). Tema 1. Introducción. Reología. Handle Proxy. Marzo 14, 2023, <http://hdl.handle.net/10045/2003> (1-10).
- [5] García Quesada, J.C. (2008, enero 8). RUA: Tema 3. Viscoelasticidad lineal. <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/>, (1-31).
- [6] Uribe Velasco M. (2007) “Los Polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología” Instituto Politécnico Nacional (vol. 1, 4^a ed) (349- 368).
- [7] Shaw, M. T. (2012). Introducción to Polymer Rheology (English Edition) (1a. Ed.) Wiley (8283).
- [8] E. Alvarez, C. M.A., and R. Maceiras, “Effect of temperature on rheological properties of different jams,” Int. J. Food Prop., vol. 15, 2006, (135–146).
- [9] García Quesada, J. C. (2007, octubre 2). Tema 2 fluidos viscosos. Handle Proxy. Marzo 14, 2023, <http://hdl.handle.net/10045/3623>, (1-19).
- [10] Seymour B.R., Carraher C.E. (1995). “Introducción a la química de los polímeros”. Marcel Dekkerf, Inc. New York (59-115).
- [11] Sánchez Valdés, Yáñez flores, & Rodríguez Fernández. (2001). Moldeo por inyección de termoplásticos (35-39, 41-54).

- [12] Rudolph T. O. (2015) *Polymer Rheology fundamentals and applications*, Hanser publication, Cincinnati.
- [13] Ramos de Valle L. F. (2012). *Extrusión de plásticos*, México, Limusa (57-67)
- [14] Macosko C.W. (1994). *principles and measurements*. VCH PUBLISHERS Inc. (237-265).
- [15] Guillén Masoliver I.M., Pérez-Sánchez M. & López-Jiménez, P. A. (2017). Modelo experimental para estimar la viscosidad de fluidos no newtonianos: ajuste a expresiones matemáticas convencionales. *Modelling in Science Education and Learning*, 10(1), 5. <https://doi.org/10.4995/msel.2017.5901>, (5-17).
- [16] Miller E. Rothstein J.P., (julio 28,2004). Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradients. Springer-Verlag (160-172)
- [17] Agassant J.F. Arda D.R. (2003) *Polymer processing extrusion instabilities and methods for their elimination or minimisation*. Hanser Munich, www.polymer-process.com, (1-17)
- [18] Hatzikiriakos S., Miguler K. (2005) *Polymer processing instabilities control and understanding*, Marcel Dekker, (137-248).
- [19] Gansen A., Rehor M. (noviembre 23,2022) Experimental separation of the onset of slip and sharkskin melt instabilities during the extrusion of silica-filled, styrene-butadiene rubber. *Reo acta*, (15-30).
- [20] Palza H., Felipea S., Nauea I. & Wilhelma M. (2010). Correlation between polyethylene topology and melt flow instabilities by determining in-situ pressure fluctuations and applying advanced data analysis, *Polymers*, 51, <https://doi.org/10.1016/j.polímero.2009.11.050>, (522–534).
- [21] Palza H., Reznik B., Kappes M., Hennrich F., Naue I. F. C. & Wilhelm M. (2010). Characterization of melt flow instabilities in polyethylene/carbon nanotube composites. *Polymers*, 51, (3753-3761).
- [22] Aradilla Zapata D., Pujol R.O. y Estrany Coda F. (marzo 2012) *Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente técnica industrial*, 297, <https://www.tecnicaindustrial.es/wp-content/uploads/Numeros/82/889/a889.pdf>, (76-80).

[23] Noroozi N., Thomson J. A., Noroozi N., Schafer L. L. & Hatzikiriakos S. G. (septiembre 10, 2012). Viscoelastic behaviour and flow instabilities of biodegradable poly (ϵ -caprolactone) polyesters, 51, DOI 10.1007/s00397-011-0586-6, (179-192).

[24] Kanev D., Takacs E., & Vlachopoulos J. (2007). Rheological evaluation and observations of extrusion instabilities of biodegradable polyesters. Departamento de Ingeniería Química, Universidad McMaster, Hamilton, Canadá. DOI: 10.3139/217.2053, (395-401).

[25] Bashar J., Nazbanoo N., Mahmoud A., Savvas G. Hatzikiriakos (septiembre 30, 2012) Processing Aids for Biodegradable Polymers DOI: 10.1002/app.38562 J. APPL. POLYM. SCI., (3592-3600).