

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA  
DIVISION ESTUDIOS DE POST-GRADO



IRRADIACION DE TERMOPLASTICOS MEDIANTE  
MICROONDAS Y SU EFECTO SOBRE LA ADHESION  
EN MATERIALES COMPUESTOS

T E S I S

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

POR  
ING. ANTONIO FRANCISCO GARCIA LOERA

CD. UNIVERSITARIA

SEPTIEMBRE DE 1997

99  
99  
99  
97

1977

1975

1972

1975

1973

1975

1973

IRRADIACION DE TERMOPLASTICOS MEDIANTE  
MICROONDAS Y SU EFECTO SOBRE LA ADHESION  
EN MATERIALES COMPUESTOS



1020119964



# UANL

---

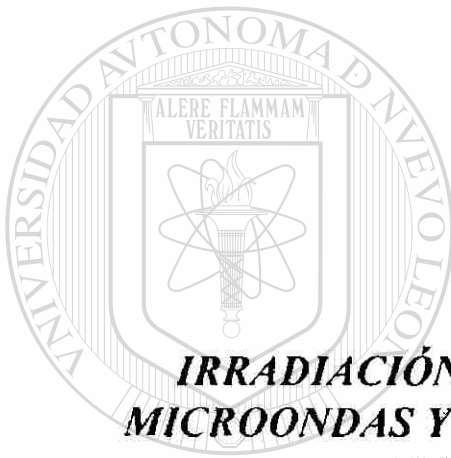
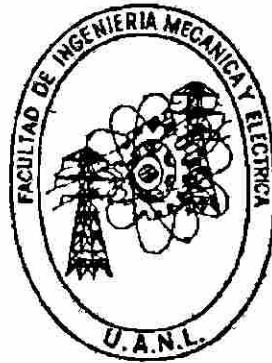
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



***IRRADIACIÓN DE TERMOPLÁSTICOS MEDIANTE  
MICROONDAS Y SU EFECTO SOBRE LA ADHESIÓN EN  
MATERIALES COMPUESTOS***

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**T E S I S**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

**POR:**

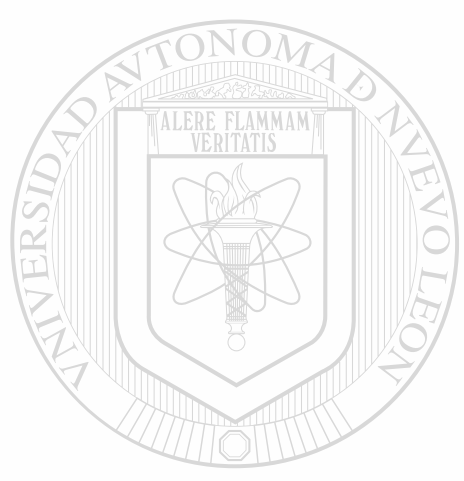
**ING. ANTONIO FRANCISCO GARCÍA LOERA**

AN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

SEPTIEMBRE DE 1997

0119-50866

TM  
25853  
M2  
FINE  
1997  
93



# UANL

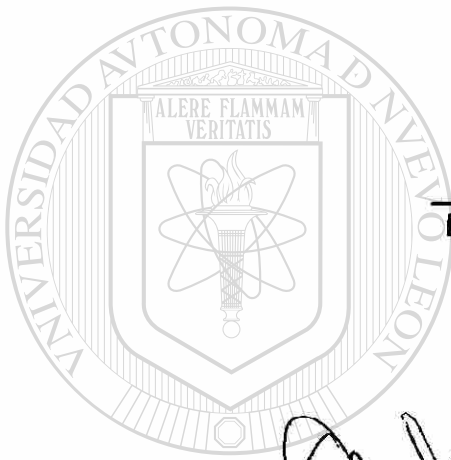
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO TESIS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Irradiación de termoplásticos mediante microondas y su efecto sobre la adhesión en materiales compuestos" realizada por el Ing. Antonio Francisco García Loera, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias De la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.



Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar  
Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib  
Revisor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez  
Revisor

M.C. Roberto Villarreal Garza  
Sub-director de Postgrado

San Nicolás de los Garza Nuevo León, Septiembre de 1997



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

*La simple conciencia de mi propia existencia,  
aunque empíricamente determinada, prueba la  
existencia de objetos fuera de mí.*

KANT

A MI MADRE *Francisca*

CUANDO EL SENTIMIENTO Y AMOR DE UNA MADRE  
SUSTENTA LOS PASOS DE UN HOMBRE  
EL LIMITE NO EXISTE.  
gracias mamá.



A MI PADRE *Armando*

LA ENTEREZA Y CARACTER QUIZAS NO SEAN  
TAN IMPORTANTES COMO LA MANO DE UN PADRE  
CUANDO LEVANTA A UN HIJO.  
gracias papá.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

A MIS HERMANOS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
RESULTA INDESCRIPCIÓN TODO EL AMOR  
QUE UN HOMBRE LE PUEDE EXPRESAR A SUS  
HERMANOS.

gracias *angelica, luis, norma, patricia y claudia*



# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico que me otorgó.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindar la oportunidad a los estudiantes de superarse.

Al Doctorado en Ingeniería de Materiales por permitirme desarrollar las inquietudes y deseos de investigación.

Al Dr. Carlos A. Guerrero Salazar por enseñarme el valor de realizar una investigación científica.

Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez por mostrarme una perspectiva integral de los sucesos cotidianos.

Al Dr. Juan A. Aguilar Garib por la confianza e interés que me sirvieron para fijarme una meta.

Al Dr. Rafael Colás por su desinteresada y siempre cordial ayuda profesional.

Al Dr. Alberto Pérez por su amistad y buena disposición para atender los problemas.

A la Dra. Patricia Rodríguez y a la Dra. Martha Guerrero por su apoyo y disposición.

Quiero expresar mi sincera gratitud a todas aquellas personas que son o fueron parte de el DIMAT.

A Juan y Claudia compañeros de generación, porque las platicas con un amigo esclarecen los sentimientos.

A los 4 Fanáticos (Hugo, Mario, Nahum y Chuy) todos ellos excelentes amigos, además quiero agradecer a Hugo sus consejos y enseñanzas aún y cuando escucha a G&R y sobre todo que nunca quizó comprender los motivos de la razón crítica.

A Doris, Esperanza, Ana Maria, Idalia, Cavazos, Moy, el Licensioso, Palafox, Efrén, Carlos Martinez, Cupich y Pablo por todo el apoyo y buenos momentos que hicieron posible que me adaptara rápidamente al DIMAT.

A Paty Guerrero, Chuy Garza, Tomy, Domy, Quique, el Químico, Javier, Agustín y los Chilangos por su grata convivencia.

A Omar Garza y Cheque por todas las facilidades prestadas para la finalización de mi tesis.

*El conocimiento es una fuente inagotable de superación, sin embargo es necesario que la sensibilidad sea la guía de nuestros pensamientos; gracias Claudia.*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2 ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS</b>	<b>5</b>
2.1 Introducción	5
2.2 Fotones	7
2.3 Microondas	8
2.4 Interacción microondas - materia	9
2.4.1 Introducción	9
2.4.2 Polarización de materiales dieléctricos	9
2.4.3 Rotación dipolar	10
2.4.4 Rotación dipolar	12
2.5 Aplicación de las microondas en los polímeros	11
<b>CAPÍTULO 3 FOTOQUÍMICA</b>	<b>13</b>
3.1 Introducción	13
3.2 Efectos de los fotones sobre las moléculas	14
3.3 Leyes de la fotoquímica	15
3.4 Cinética fotoquímica	16
3.5 Consideraciones químicas para la absorción de fotones en materiales orgánicos	17
<b>CAPÍTULO 4 POLÍMEROS</b>	<b>20</b>
4.1 Introducción	20
4.2 Grupos funcionales	21

4.3	Tipos de enlaces en polímeros	21
4.4	Energía de los enlaces	23
4.5	Estructura de los polímeros termoplásticos	24
4.6	Generalidades sobre el peek	26
<b>CAPÍTULO 5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>		<b>28</b>
5.1	Introducción	28
5.2	Material utilizado	29
5.3	Equipo experimental	29
5.4	Descripción de la prueba	31
5.5	Medición de temperatura	33
<b>CAPÍTULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>36</b>
6.1	Introducción	36
6.2	Consideraciones para el análisis de las muestras	36
6.3	Resonancia electroparamagnética (EPR)	37
6.4	Espectroscopia de infrarrojo	40
6.5	Análisis de potencias y temperaturas	46
6.6	Difracción de rayos X	53
6.7	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	56
6.8	Microscopía óptica	58
<b>CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		<b>61</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>		<b>63</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>		<b>66</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>		<b>67</b>

## RESUMEN

El buen desempeño de los materiales compuestos (matriz polimérica con refuerzo de fibra) depende primordialmente de la adhesión existente entre sus componentes. Una buena adhesión está caracterizada por la formación de una interfase entre la matriz y el refuerzo, por lo que una gran cantidad de trabajo de investigación están orientados hacia el mejoramiento de dicha interfase.

Teniendo en mente lo anterior, en este trabajo se pretende contribuir al esclarecimiento del fenómeno de adhesión fibra-matriz plástica. Para lograr lo anterior, nos fijamos como objetivo el obtener un material modificado químicamente al irradiar con microondas. Esto creemos, favorecerá la formación de radicales libres, los cuales pueden actuar como nuevos sitios de adhesión entre los componentes del material compuesto. Al incrementar el número de radicales libres en la matriz plástica, se incrementa la posibilidad de obtener una mayor adhesión entre la fibra y la matriz.

El material plástico irradiado fue el PEEK el cual se utiliza ampliamente<sup>®</sup> como matriz en materiales compuestos. La irradiación del PEEK hasta su fusión se realizó en un horno de microondas de 3000 Watts de potencia máxima. Para el análisis de las muestras se utilizaron técnicas tales como Resonancia ElectroParamagnética, Calorimetría Diferencial de Barrido, Espectroscopía de Infrarojo mediante Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X y Microscopía Óptica. Los resultados obtenidos muestran que efectivamente el número de radicales libres se incrementa por la acción de las microondas, lo cual conduce a pensar en un posible mejoramiento de la adhesión fibra-matriz plástica. El tipo de radicales corresponde al grupo de los carbonilos.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Hasta mediados del siglo pasado, se conocía un buen número de moléculas de dimensiones finitas y de un número de átomos limitados. Dentro de la química orgánica se encontraban compuestos más elaborados como la sacarosa  $C_{12}H_{22}O_{11}$  y el caroteno  $C_{40}H_{56}$ , sin embargo el número de átomos de estas sustancias no pasaba de una o dos centenas.

Por otra parte, se había visto que algunas sustancias de origen natural como la celulosa, el almidón y el hule, que a pesar de corresponder a composiciones moleculares muy simples, tenían propiedades físico-químicas diferentes de aquellas que tenían fórmulas similares o idénticas.

Para explicar estas anomalías se les atribuirían a la celulosa y al hule, una estructura micelar, es decir las pequeñas moléculas de  $C_5H_8$  o  $C_6H_{10}O_5$ , se encontraban, según esta teoría, agrupadas en partículas mucho más voluminosas e indisociables, esto debido a fuerzas intensas pero indeterminadas, lo que era difícil de explicar, ya que éstas debían de ser de la misma magnitud que las uniones ordinarias entre átomos para que aún en solución mantuvieran sus propiedades de cohesión [1].

Ya en 1900, Weber[2] suponía que el hule natural era una verdadera macromolécula sin embargo, no contó con el apoyo de los investigadores de la

época; fue solamente hasta 1922 con los trabajos de Herman Staudinger que se comenzó a debatir seriamente sobre la estructura de estos compuestos.

A partir de 1933, aproximadamente, se empezó a desarrollar la teoría macromolecular de tal forma que aunque en 1891 se produjo por primera vez el rayón en Francia, y en 1919 se inició la producción de baquelita a partir de resinas fenólicas, no fue sino hasta los años 30's cuando se produjo un desarrollo explosivo de la industria de los polímeros precedida de una intensa investigación. Así en 1931 se produce el hule sintético (Neopreno), en 1933 se descubre el polietileno (*Imperial Chemical Industries*) en Inglaterra, en 1935 Carothers descubre el Nylon, en 1936 Rohm and Haas comercializa el polimetacrilato; en fin, sería difícil enumerar todos los adelantos logrados a la fecha en el estudio de los polímeros.

Actualmente existe una amplia variedad de polímeros, los cuales se han desarrollado de acuerdo a los requerimientos de la industria, en los últimos años se ha desarrollado nuevos polímeros denominados de alto desempeño, la particularidad de este tipo de polímeros, es la de contar con propiedades físicas (punto de fusión) y mecánicas (resistencia a la tensión y compresión) superiores a la de los demás polímeros, algunos ejemplos de estos polímeros son el PEEK® (Poly ether ether ketone), PEKK (Poly ether ketone ketone) y el PEK (Poly ether ketone).

En la industria, el procesado de los polímeros generalmente se realiza por calentamiento ya sea por conducción o por convección; las nuevas líneas de investigación están tratando de desarrollar formas alternas de calentamiento, una de las cuales consiste en la radiación electromagnética. En los últimos 15 años la radiación de rayos infrarrojos se ha utilizado para el curado de pinturas, sin embargo en el área de polímeros termoplásticos, el uso

de ondas electromagnéticas como medio para calentar y posteriormente procesar el material, se encuentra actualmente en periodo de investigación.

El objetivo principal de este trabajo es demostrar que la fusión mediante microondas estimula la formación de radicales libres, lo cual creemos incidirá directamente en la mejora de la adhesión fibra-matriz. Paralelamente se analizó el efecto de las microondas sobre la estructura, cristalinidad y morfología del PEEK.

El estudio del PEEK resulta de particular importancia, sobre todo en la industria de transporte, ya que debido a su bajo peso y buenas propiedades mecánicas, representa una alternativa para la sustitución de partes metálicas, las cuales son considerablemente más pesadas que las fabricadas de polímeros. Es por demás interesante el hecho de que los resultados obtenidos en el presente trabajo nos indiquen un aumento en la cantidad de radicales libres, ya que estos últimos representan de alguna manera nuevos puntos de unión en la fabricación de materiales compuestos (matriz polimérica con refuerzo de fibra), que es una de las principales aplicaciones de los polímeros de alto desempeño.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# CAPÍTULO 2

## ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS

### 2.1 INTRODUCCIÓN

Al estudiar la electricidad y el magnetismo es fácil enterarse del hecho de que hay un número de relaciones que se describen por productos vectoriales. En otras palabras un suceso de un tipo produce una respuesta afín perpendicularmente dirigida. De interés inmediato es el hecho de que un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  variable en el tiempo, genera un campo magnético  $\mathbf{B}$  que es en todas partes perpendicular a la dirección en la que  $\mathbf{E}$  cambia (fig. 1). En la misma forma, un campo magnético  $\mathbf{B}$  variable con el tiempo genera un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  que es perpendicular a las direcciones en la que  $\mathbf{B}$  cambia.

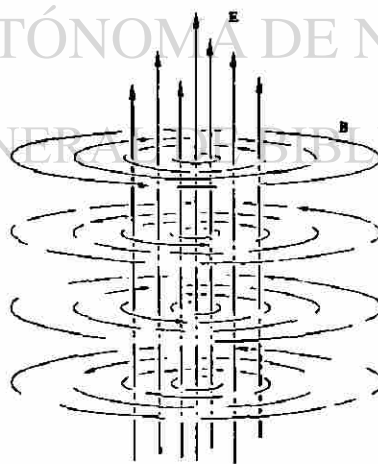


Figura 1. Campo magnético inducido por la acción de un campo eléctrico variable con el tiempo

Considerando una carga que de alguna manera se acelera desde el reposo, cuando la carga está sin movimiento tiene asociada a ella un campo eléctrico uniforme radial que se extiende hasta el infinito. En el instante en que la carga comienza a moverse, el campo  $\mathbf{E}$  se altera en la vecindad de la carga y esta alteración se propaga hacia el espacio con velocidad finita [3]. El campo eléctrico variable con el tiempo induce un campo magnético  $\mathbf{B}$ . Pero la carga está acelerándose,  $\partial \mathbf{E}/t$  en sí no es constante y así el campo  $\mathbf{B}$  inducido es dependiente del tiempo. El campo  $\mathbf{B}$  variable con el tiempo genera un campo  $\mathbf{E}$ , y el proceso continúa con  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  acoplados uno al otro en la forma de un pulso. (fig. 2).



Figura 2. Onda electromagnética

Podemos trazar una analogía muy mecanicista, pero muy descriptiva, si imaginamos las líneas del campo eléctrico como una densa distribución radial de cuerdas. Cuando de alguna manera se sacude, cada cuerda individual se distorsiona para formar un pliegue que viaja alejándose de la fuente. Todos se

combinan en cualquier instante para producir un pulso tridimensional, expandiéndose [2].

## 2.2 FOTONES

En 1905, basándose en la teoría de los fenómenos submicroscópicos propuesta por Max Planck, Albert Einstein propuso una nueva forma de teoría corpuscular, en la cual aseguraba que la luz consistía de "partículas" energéticas. Cada uno de los cuantos o fotones (como se les llamaría posteriormente), tenían una energía proporcional a su frecuencia  $\nu$ , es decir  $E = h\nu$  donde  $h$  es conocida como la constante de Planck [4].


Las leyes que rigen la propagación de las ondas electromagnéticas son las mismas para todas las longitudes de onda, algunas son suficientemente generales para aplicarse igualmente a la mayoría de las distintas clases de onda. La naturaleza cuántica de una onda, que es responsable de las diferencias obvias entre un rayo gamma y una onda de radio, sólo se revela cuando interactúan las ondas y la materia. Se sabe que las ondas intercambian energía e impulso (ímpetu) con sus generadores y absorbedores sólo en paquetes discretos, de acuerdo con las leyes cuánticas. Esos paquetes discretos de energía (cuantos), son fotones. No es necesario considerar su existencia en absoluto durante la propagación de una onda, sino sólo como una limitación de las posibles maneras en que la radiación interactúa con la materia [5].

La relación del tamaño del cuanto a niveles comunes de energía en la materia, determina su importancia relativa en las distintas partes del espectro: los rayos gamma, con fotones cuya energía e impulso son muy altos, pueden actuar explosivamente en la materia, como una bola de billar a alta velocidad, en tanto que las onda largas de radio o rayos infrarrojos, con fotones de baja energía, interactúan con la materia a mayor escala (por ejemplo macromoléculas), esta interacción se realiza a través del la inducción eléctrica y magnética clásica.

### 2.3 MICROONDAS

Las microondas se pueden definir como ondas electromagnéticas, las cuales tienen un rango de longitud de onda comprendido entre 1m y 0.001m (una frecuencia desde 300MHz hasta 300GHz). Dentro del espectro electromagnético (tabla 1), las microondas se encuentran en la sección menos energética, es decir la energía por fotón es menor que la de la mayor parte del espectro.

Tabla 1. Espectro electromagnético.

	Frecuencia (Ciclos/seg)	Longitud de onda (m)	
Rayos $\gamma$	$3 \times 10^{20}$ en adelante	$10^{-12}$ y menores	 Energía por fotón
rayos X	$3 \times 10^{17}$ en adelante	$10^{-9}$ y menores	
Ultravioleta	$3 \times 10^{15}$ a $5 \times 10^{17}$	$4 \times 10^{-7}$ a $8 \times 10^{-9}$	
Luz visible	$9 \times 10^{14}$ a $3 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{-6}$ a $3 \times 10^{-7}$	
Infrarrojo	$3 \times 10^{11}$ a $2 \times 10^{15}$	$10^{-3}$ a $10^{-7}$	
Microondas	$3 \times 10^8$ a $3 \times 10^9$	$10^0$ a $10^{-3}$	
Radio frecuencia	$3 \times 10^4$ a $2 \times 10^9$	$10^4$ a $10^{-2}$	

## 2.4 INTERACCIÓN MICROONDAS - MATERIA

### 2.4.1 Introducción

El nivel energético de los fotones en la longitud de onda de las microondas es de  $h\nu = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{seg} \cdot 3 \times 10^8 - 3 \times 10^9 \text{ seg}^{-1} = 1.986 \times 10^{-25}$  a  $1.986 \times 10^{-24}$  Joules.

Tomando en cuenta que las microondas tienen una longitud de onda que está en el orden de los centímetros, es muy poco probable que exista una interacción a nivel atómico, ya que para que se produzca este tipo de interacción es necesario que las ondas sean de una longitud de onda en el orden de los nanómetros o menores, no obstante las características electromagnéticas de este tipo de ondas así como las propiedades dieléctricas de ciertos materiales, hacen posible la interacción a nivel molecular.

### 2.4.2 Polarización de materiales dieléctricos

Cuando un dieléctrico se somete a la acción de un campo eléctrico, la distribución interna de carga se distorsiona bajo su influencia. Esto corresponde a la generación de momentos eléctricos dipolares los cuales, a su vez, contribuyen al campo interno total. De una manera más clara, el campo eléctrico separa las cargas positivas de la negativas (cada una de las cuales es un dipolo) y éstas entonces contribuyen con una componente de campo adicional [6].

El momento dipolar resultante por unidad de volumen se denomina la polarización eléctrica  $\mathbf{P}$ . Para la mayor parte de los materiales  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{E}$  son proporcionales y se pueden relacionar satisfactoriamente por

$$(\epsilon - \epsilon_0)\mathbf{E} = \mathbf{P}$$

donde:

$\epsilon$  es la permitividad eléctrica

$\epsilon_0$  es la permitividad en el espacio libre ( $8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ )

### 2.4.3 Rotación dipolar

Uno de los efectos principales que resultan de irradiar materiales dieléctricos con dipolos permanentes mediante microondas, es la absorción de energía y consecuentemente la rotación dipolar.

Debido a que la energía de una molécula está cuantizada es necesario que la energía proporcionada por los fotones sea igual a la energía requerida para cambiar a un nivel tal que permita la rotación. En principio, para que una molécula realice una rotación pura, es necesario que posea un momento dipolar permanente; sin embargo el hecho de que éste exista o no, no limita la existencia de una rotación [7]. Para el caso de moléculas simétricas o neutras la rotación dependerá en gran medida del tipo de vibración que se produzca, es decir si la vibración es simétrica o asimétrica (fig. 3).

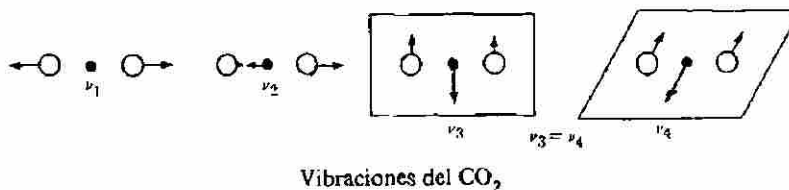


Figura 3. Modos vibracionales de una molécula de CO<sub>2</sub>:  $\nu_1$  vibración de alargamiento simétrica,  $\nu_2$  vibración de alargamiento asimétrica,  $\nu_3$   $\nu_4$  vibraciones de flexión simétricas degeneradas

Aunque para determinar el modo vibracional es necesario un análisis cuántico, es posible hacer una simplificación en base a la física clásica, ya que se puede suponer que cada vibración corresponde a un armónico simple, el cual está caracterizado por una masa  $m$  y una constante de la ley de Hooke. La función de onda está caracterizada por un número cuántico simple  $n$ , por lo que la energía del oscilador será: [8]

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu_0$$

donde:  $\nu_0 = (\frac{1}{2} \pi) \sqrt{k/m}$

Si la energía vibracional se modifica, y el nuevo modo vibracional fuese asimétrico, entonces la absorción y por tanto rotación dipolar, podrían ser posibles.

Una posible causa para que la rotación no se lleve a cabo sería el tamaño de las moléculas, ya que si éstas son relativamente grandes, tendrán un momento de inercia apreciable, por lo que a altas frecuencias impulsoras las moléculas serían incapaces de seguir las alteraciones del campo eléctrico, dando como resultado la ausencia de rotación.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 2.5 APLICACIÓN DE LAS MICROONDAS EN LOS POLÍMEROS

El uso de la radiación de microondas en el procesado de polímeros ofrece un gran número de beneficios comparado con el procesado convencional, esto debido a que la penetración de las microondas en la mayoría de los polímeros es de 30 cm o más[9], y por tanto es posible obtener una temperatura uniforme a lo largo de la muestra, esto a su vez trae como resultado una disminución en los esfuerzos residuales.

Aunque las ventajas son significativas, las aplicaciones comerciales en el procesado de polímeros son escasas, encontrándose entre estas últimas, el vulcanizado de algunos polímeros termofijos, el precalentamiento de hule para el sellado y la polimerización de muy pocos polímeros. Algunas razones por las cuales no se utiliza la tecnología del procesado por medio de microondas son:

- 1) La falta de conocimientos sobre el fenómeno.
- 2) El equipo inadecuado para la aplicación y generación de las microondas [10].



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# CAPÍTULO 3

## FOTOQUÍMICA

### 3.1 INTRODUCCIÓN

La fotoquímica comprende el estudio de los fenómenos químicos producidos directa o indirectamente por radiaciones[11]. La causa por la cual las reacciones químicas comunes se efectúan, se debe a que reciben la cantidad de energía necesaria (energía de activación), para que se lleve a cabo el proceso.

Es posible activar las moléculas mediante una fuente externa de energía, como por ejemplo introduciendo un haz de luz (la interpretación de luz abarca todo el espectro electromagnético) que posea la frecuencia adecuada para ser absorbida y una cantidad de energía suficiente en cada fotón para efectuar la reacción.

La influencia de la luz en un sistema químico puede ser trivial o profunda. Si los cuantos de luz no tienen la energía suficiente para generar un efecto significativo, como por ejemplo la disociación de la molécula, la energía simplemente se puede transformar en energía térmica. Cualquiera que sea el efecto, ya sea trivial o profundo, puede producirse sólo por la luz absorbida por el sistema [12].

El objeto del presente capítulo es el de mostrar los principios de las reacciones fotoquímicas en moléculas orgánicas. Considerando que la radiación de microondas involucra reacciones fotoquímicas, la comprensión de dichos fenómenos representa las bases para el estudio de los efectos ocasionados por la irradiación mediante microondas.

### 3.2 EFECTOS DE LOS FOTONES SOBRE LAS MOLÉCULAS

La energía de un cuanto ( $h\nu$ ) puede transformarse de varias maneras distintas:

- 1) Calor: se aumenta el movimiento caótico de átomos y moléculas.
- 2) Disociación: la molécula sufre una ruptura química.
- 3) Molécula excitada: la molécula retiene su energía hasta que puede utilizarla químicamente (a) combinándose con alguna otra molécula o (b) transfiriendo su energía a otra molécula, la cual la utilizará para producir un cambio químico.
- 4) Disociación y excitación: uno de los fragmentos de la disociación aumenta su energía interna.
- 5) Fluorescencia: la molécula excitada reirradia inmediatamente parte de la energía a una  $\lambda$  distinta.
- 6) Interacción Física: el cuanto de radiación no es absorbido y reemitido, pero puede (a) comunicar algo de su energía a un electrón

como el efecto Compton[13] o (b) ceder parte de su energía a una acción atómica o molecular como lo explica el fenómeno Raman[14].

### 3.3 LEYES DE LA FOTOQUÍMICA

F. J. Grotthus, en Rusia (1817), y Draper, en los E.U. (1839), formularon independientemente la ley siguiente: *rayos químicamente activos son sólo aquellos que absorbe la mezcla reaccionante.*

En 1760 Lambert estableció que *el debilitamiento de la intensidad,  $dl$ , de la luz que pasa a través de una capa de espesor  $dx$ , es directamente proporcional al espesor de ésta y a la intensidad incidente.* Beer (1833) demostró que la absorción por una capa delgada es directamente proporcional al número de partículas (moléculas) o a su concentración en la capa[15].

Ley de Lambert - Beer

$$I = I_0 e^{-knL}$$

donde:

$I_0$ : es la intensidad del flujo energético.

$I$ : es la intensidad después de la absorción.

$k$ : es un factor proporcional o coeficiente molecular de absorción.

$n$ : número de moléculas que absorben luz por  $1 \text{ cm}^3$ .

$L$ : espesor de la capa.

Dentro de la fotoquímica la ley más importante y de mayor interés que permite descifrar el mecanismo de las reacciones fotoquímicas es la ley de equivalencia fotoquímica establecida por Stark-Einstein (1912) esta ley establece que por cada cuanto de radiación  $h\nu$  que se absorba, se modificará una molécula.

$$n_a = E / h\nu = n_m$$

donde:

$n_a$ : número de cuantos absorbidos

$E$ : energía emitida

$n_m$ : número de moléculas modificadas

### 3.4 CINÉTICA FOTOQUÍMICA

La cinética de las reacciones fotoquímicas es más complicada que la de las reacciones térmicas debido a que comprende más variables. La intensidad de la luz y el tamaño y forma del recipiente, pueden afectar grandemente la rapidez de la reacción. Una reacción fotoquímica puede estar acompañada por una reacción térmica idéntica a la reacción fotoquímica u opuesta a ella, o bien enteramente diferente en carácter.

Una reacción fotoquímica puede producir una catálisis, la que efectúa entonces una reacción térmica, la cual posee una rapidez medible, además de que dicha reacción continúa, posteriormente de que la irradiación terminó, por lo cual existen efectos posteriores atribuibles a la temperatura.

No sólo se encuentran reacción de segundo y primer orden en las reacciones fotoquímicas, sino también reacciones de orden cero. Una reacción de orden cero es aquella en la cual la rapidez es enteramente independiente de la concentración; por ejemplo si la concentración es elevada y la intensidad de la luz es débil, esta última puede ser el factor limitante en la rapidez de reacción y la concentración puede no tener influencia sobre ella.

### 3.5 CONSIDERACIONES QUÍMICAS PARA LA ABSORCIÓN DE FOTONES EN MATERIALES ORGÁNICOS

Los compuestos orgánicos saturados debido a que se encuentran firmemente unidos requieren de una energía elevada para efectuar una vibración o rotación. En los compuestos saturados que contienen elementos heteroatómicos (oxígeno, nitrógeno, todos los halógenos, azufre, fósforo y silicio) aparecen absorciones en longitudes de onda más largas. Los átomos como el yodo, bromo y azufre que pierden electrones con facilidad absorben en longitudes de onda todavía más largas.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los electrones de los grupos no saturados se pueden excitar fácilmente a orbitales  $\pi$  más energéticos, transición  $\pi \Rightarrow \pi^*$  (fig. 4). Excepto en algunos casos se encuentra que en los compuestos con gran simetría las transiciones  $\pi \Rightarrow \pi^*$  son muy intensas (tienen elevados coeficientes de absorción,  $k$ ). Además, existe una notable semejanza entre las transiciones  $\pi \Rightarrow \pi^*$  de todos los compuestos no saturados, independientemente de los átomos que contengan [16].

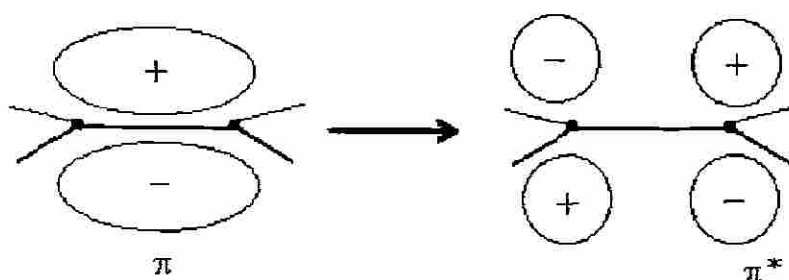


Figura 4 transición  $\pi \Rightarrow \pi^*$

Las transiciones  $\pi \Rightarrow \pi^*$  ocurren en todos los compuestos con enlaces dobles como los alquenos ( $>C = C<$ ), alquinos ( $-C \equiv C-$ ) y compuestos carboxílicos ( $>C = O$ ).

Además de las transiciones  $\pi \Rightarrow \pi^*$ , los compuestos que contienen dobles enlaces en heteroátomos, tienen a menudo mayor número de bandas de absorción débiles para longitudes de onda relativamente largas. Las transiciones se conocen como  $n \Rightarrow \pi^*$  (fig. 5), ya que llevan consigo la excitación de electrones no enlazantes ( $n$ ) desde los heteroátomos hacia los orbitales  $\pi^*$  de alta energía del sistema no saturado.



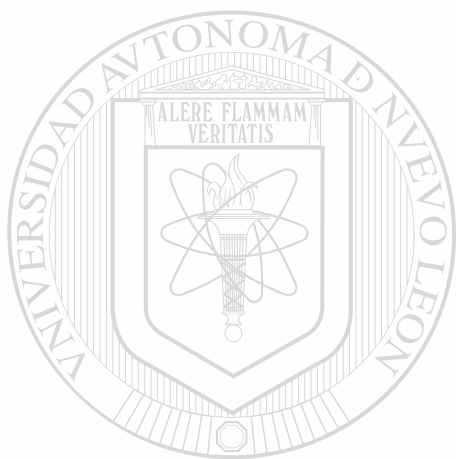
Figura 5 Transición  $n \Rightarrow \pi^*$

Algunos compuestos que experimentan la transición  $n \Rightarrow \pi^*$  son los haluros de alquilo ( $>C-\ddot{Cl}$ ), alcoholes ( $>C-\ddot{O}H$ ), éteres ( $>C-\ddot{O}R$ ) y cetonas alifáticas ( $>C=O$ ).

Los hidrocarburos aromáticos absorben longitudes de onda similares a las absorbidas por los polienos de cadena abierta que tienen sus mismas dimensiones. Debido a la simetría que existe en los sistemas aromáticos, así

como las restricciones cuánticas (regla de la selección) [17], algunas de las transiciones están prohibidas y por consiguiente tienen lugar con muy pequeña intensidad.

En una transición  $\pi \Rightarrow \pi^*$  de un sistema conjugado, los electrones tienden a separarse del núcleo al cual pertenecen. Así, el estado excitado será más polar que el estado fundamental [18].



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# CAPÍTULO 4

## POLÍMEROS

### 4.1 INTRODUCCIÓN

Un polímero puede definirse simplemente como una molécula muy grande formada por la unión de muchas moléculas más pequeñas llamadas monómeros[19]; las propiedades del polímero dependerán tanto del tamaño de la cadena, así como del tipo de monómero o unidad repetitiva que conforme a la cadena.

Es posible hacer una clasificación de los polímeros aún y cuando no se tenga conocimiento de la estructura molecular, dicha clasificación se realiza de acuerdo a distinciones fenomenológicas basadas en el comportamiento del polímero al calentarse y posteriormente al enfriarse[20].

Dicho lo anterior, los polímeros se pueden dividir en (1) termoplásticos o polímeros que pueden fundirse y enfriarse en varias ocasiones sin que sufran alteraciones importantes en sus propiedades y (2) termofijos, polímeros que únicamente pueden fundirse y enfriarse una sola vez ya que al calentarse de nuevo se quemarán.

El presente capítulo tiene como finalidad, mostrar algunas características de los polímeros termoplásticos tales como tipos de enlaces, grupos funcionales y estructura de las cadenas, la razón por la cual se reportan únicamente los termoplásticos obedece a que la investigación se realizó con un material de este tipo.



## 4.2 GRUPOS FUNCIONALES

Para la formación de una cadena polimérica es necesario que existan los denominados grupos funcionales o grupos reactivos, los cuales representan los eslabones de una cadena.

La funcionalidad se define como el número de enlaces que un elemento o grupo de elementos pueden formar con otros en una reacción (fig. 6) [21].

GRUPOS FUNCIONALES	SÍMBOLO
ALCOHOL	HO-
ACIDO CARBOXILICO	HO-C-    O
AMINO	-NH <sub>2</sub>
ALDEHÍDO	-C=O   H
ÉSTER	-C-O    O
ISOCIANATO	-N=C=O

Figura 6. Selección de algunos grupos funcionales comunes

Las características de los grupos funcionales son las responsables en gran medida del comportamiento físico del polímero, por tanto el diseño de un polímero tiene como factor importante la selección de los grupos funcionales que lo conformarán, en ocasiones las restricciones químicas, cinéticas o cuánticas impiden que ciertos grupos reaccionen entre sí, con lo cual se dificulta la conjunción de algunas propiedades.

## 4.3 TIPOS DE ENLACES EN POLÍMEROS

Existen varios tipos de enlaces que mantienen unidos a los átomos en los materiales poliméricos, a diferencia de los metales donde existe uno solo. Los tipos de enlaces son (1) covalente primario (2) enlace hidrógeno (3) interacción

con dipolos (4) fuerzas de Van der Waals y (5) el enlace iónico (fig 7). El enlace hidrógeno, la interacción con dipolos, fuerzas de Van der Waals y el enlace iónico, son conocidos colectivamente como enlaces secundarios [22].

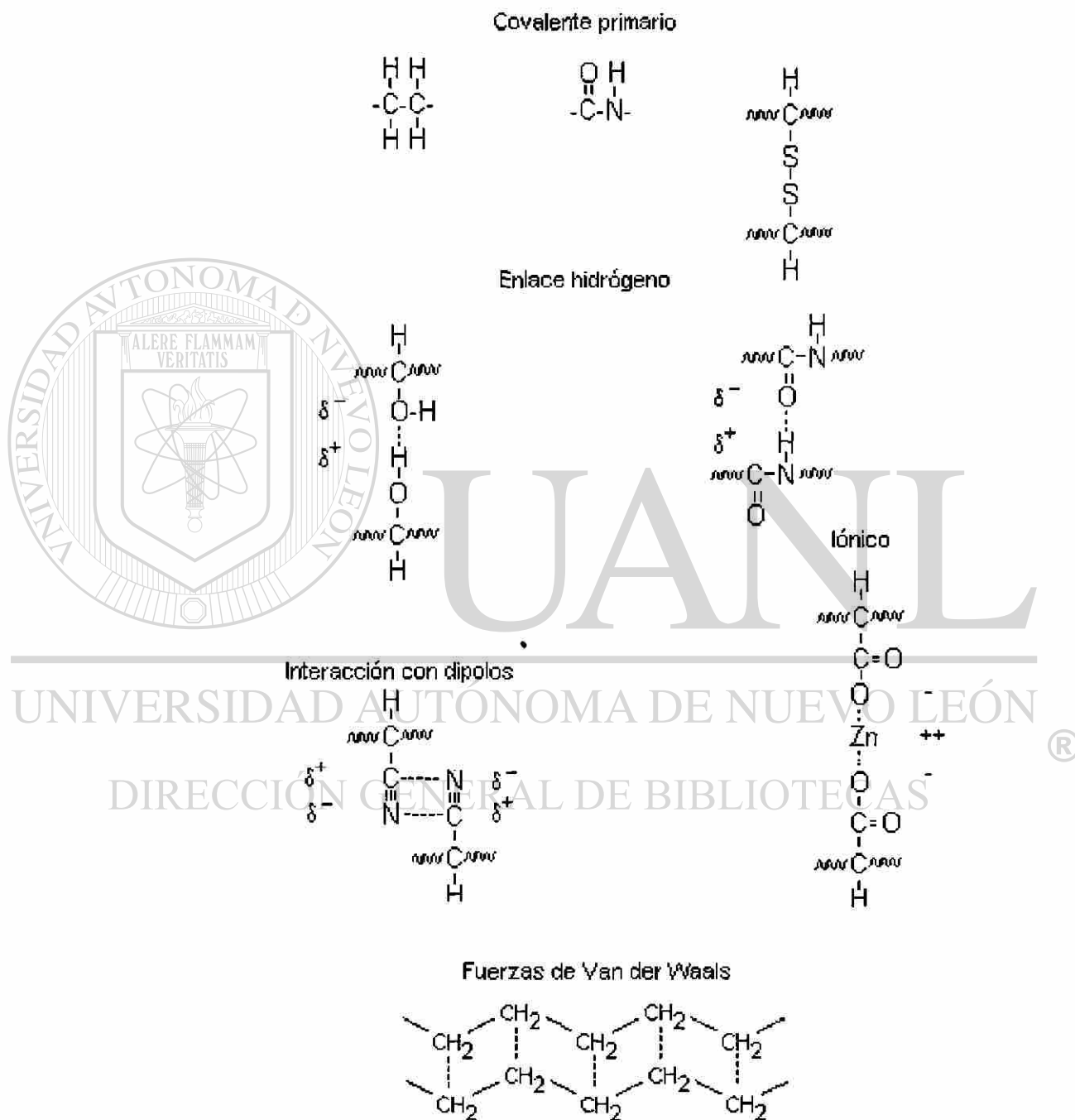


Figura 7. Tipos de enlaces en polímeros

#### 4.4 ENERGÍA DE LOS ENLACES

Sin importar el tipo de enlace, la energía potencial de los átomos que interactúan en el enlace es función de la separación entre dichos átomos (fig 8). A medida que los núcleos se acercan desde una gran separación, se produce un incremento en la atracción, sin embargo, más allá de un radio o separación determinada ( $r_m$ ), las cargas empiezan a interactuar y se producen fuerzas de repulsión. A la distancia  $r_m$  el sistema se encuentra con su menor energía, por tanto se dice que está en equilibrio; la energía de equilibrio es la energía necesaria para disociar un enlace.

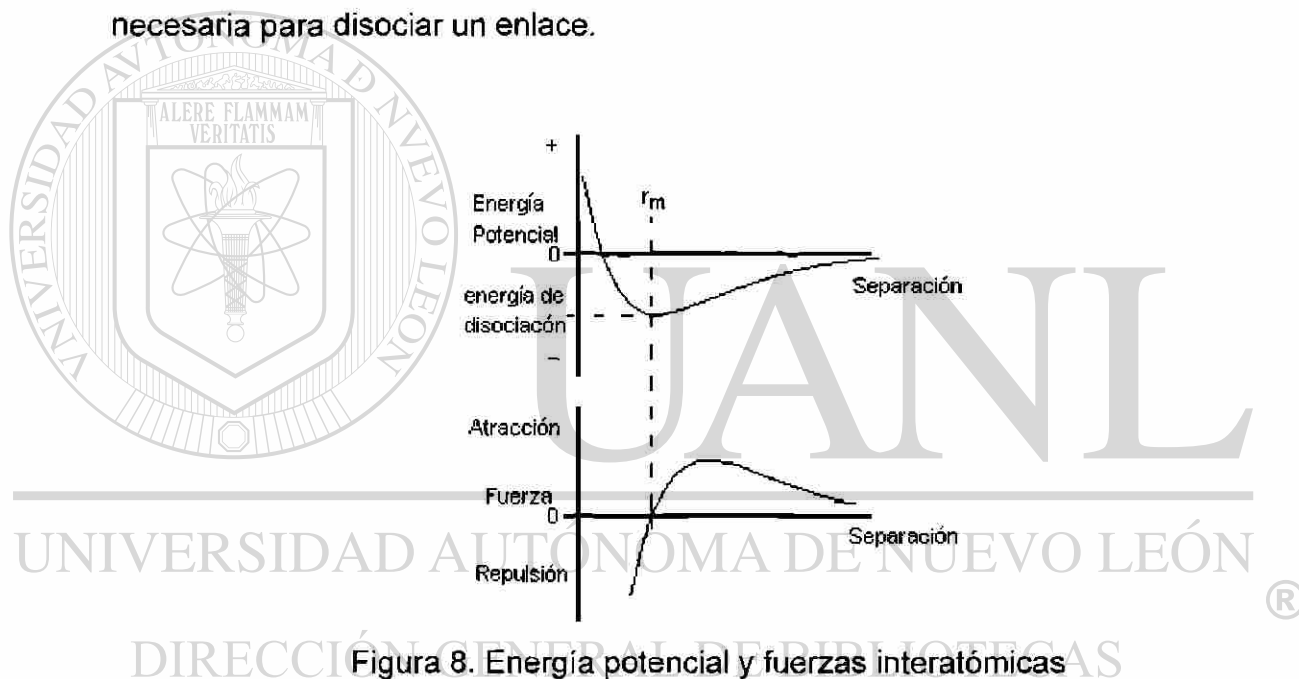


Figura 8. Energía potencial y fuerzas interatómicas

La tabla 2 [23] nos muestra cuales son aproximadamente las energías de disociación, así también como las distancias interatómicas de varios tipos de enlaces. Cabe destacar de dicha tabla que el enlace covalente primario es el más fuerte de todos, no obstante, en una molécula con varios tipos de enlaces la disociación del enlace covalente primario puede que se efectúe, mientras que la de los demás enlaces se mantenga, se incremente o inclusive se promueva un enlace no presente; esto debido al tipo de energía que se introduce en la molécula.

Tabla 2. Distancias interatómicas y energías de disociación de los diferentes tipos de enlaces que se presentan en los polímeros[23]

Tipo de enlace	Distancia interatómica	Energía de disociación
	$r_m$ (nm)	(kcal/mol)
Covalente primario	0.1 - 0.2	50 - 200
Enlace Hidrógeno	0.2 - 0.3	3 - 7
Interacción con dipolos	0.2 - 0.3	1.5 - 3
Fuerzas de Van der Waals	0.3 - 0.5	0.5 - 2
Enlace iónico	0.2 - 0.3	10 - 20

#### 4.5 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Después de solidificar, los polímeros termoplásticos pueden tomar dos diferentes estructuras: amorfa y semi-cristalina. Los polímeros amorfos son todos aquellos en donde las moléculas solidifican con una ausencia de orden, mientras que las moléculas de los semi-cristalinos se alinean con las moléculas cercanas para formar regiones ordenadas en 2 y 3 dimensiones [24].

Los termoplásticos amorfos (fig. 9), pueden compararse con una bola de hilos enredados entre sí, y ya que las cadenas se encuentran en desorden estos son generalmente transparentes y presentan propiedades físicas y mecánicas inferiores a las de los polímeros cristalinos.

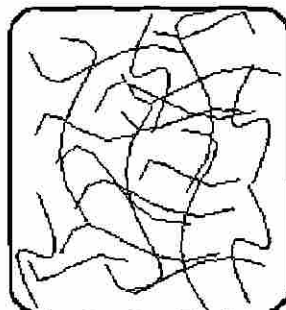


Figura 9. Termoplástico amorfo

Comparadas con las de los amorfos las moléculas en los termoplásticos semi-cristalinos se encuentran de una manera más ordenada. La estructura cristalina es parte de una *crystal lamelar*, los cuales forman una esferulita (fig 10). Las estructuras esferulíticas tienen un tamaño de aproximadamente 10 a 500 $\mu\text{m}$ , este tamaño es mucho mayor a la longitud de onda de la luz visible, lo cual provoca que los termoplásticos semi-cristalinos sean translúcidos o no transparentes.

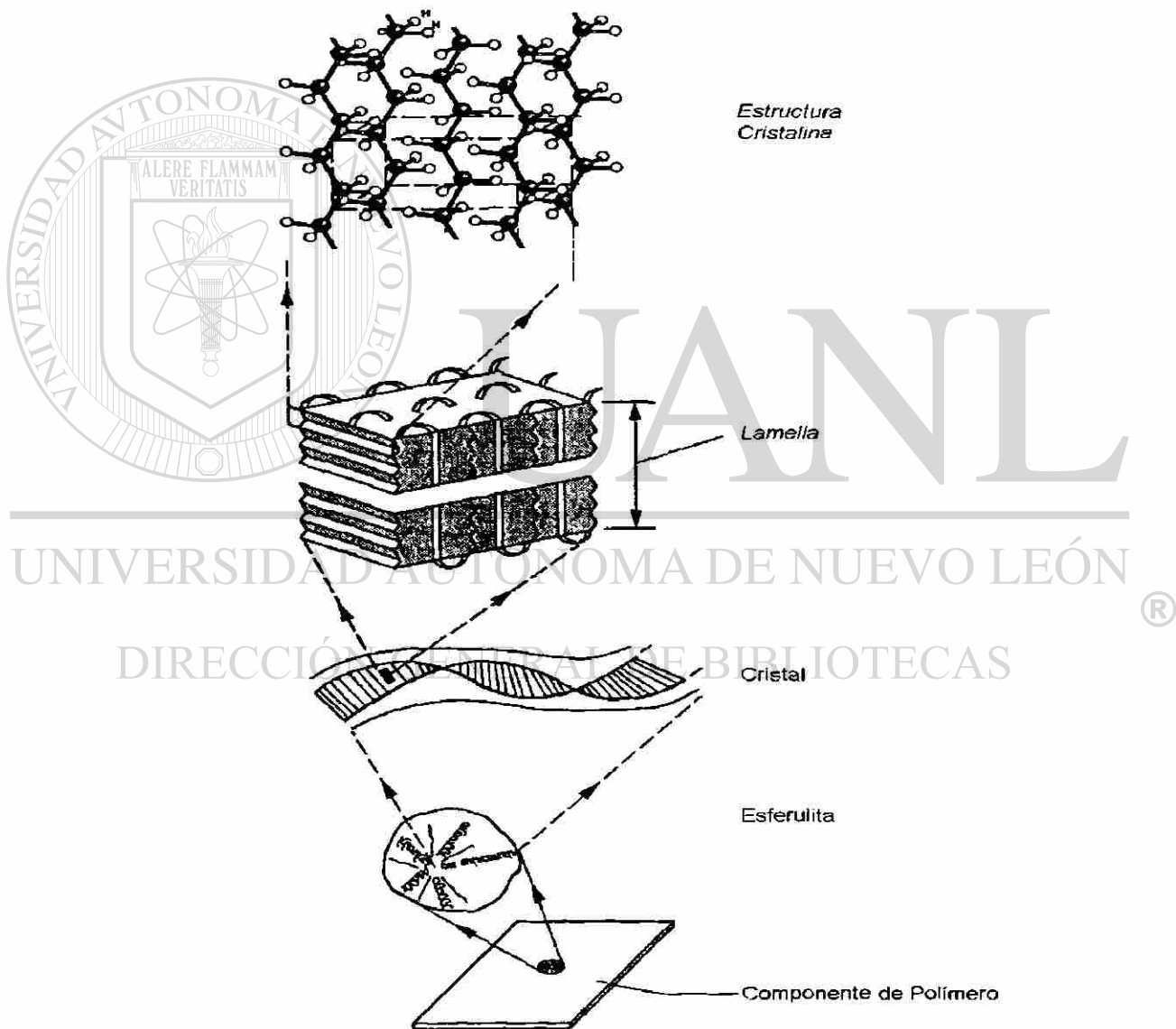


Figura10. Representación esquemática de una estructura molecular y arreglo típico de un termoplástico semicristalino

La cantidad y tipo de cristalinidad dependen tanto del polímero, como del tratamiento o procesado que se le proporcionó [25], generalmente un polímero tendrá una cristalinidad o arreglo mayor si se funde y posteriormente se enfría de manera lenta, ya que así las cadenas tendrán más tiempo para ordenarse; sin embargo es posible inducir un arreglo el cual no dependa exclusivamente de la temperatura.

La cristalización se ve favorecida por la presencia de grupos funcionales que promuevan la interacción intermolecular. Los grupos con dipolos o polarizables son los que contribuyen a incrementar la cristalización. Algunos ejemplos son los grupos: carbonil, amino, amida y alcohol. Los grupos metil y fenil, tienden a disminuir la movilidad de la cadena, pero a su vez producen dipolos que contribuyen a la cristalización [26].

#### 4.6 GENERALIDADES SOBRE EL PEEK

El PEEK (poly ether ether ketone) se comenzó a producir a partir de 1978 por los Laboratorios de *Imperial Chemical Industries* en Inglaterra.

Inicialmente el PEEK fue concebido para satisfacer los requerimientos de la industria de los conductores eléctricos, esto debido a su alta resistencia a la temperatura ( $T_f = 343^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas así como su facilidad de procesado, sus aplicaciones se diversificaron hacia industrias tales como: la automotriz (cojinetes, sellos de pistones), aeroespacial (componentes estructurales), química (platos de válvulas para compresores, *ph* metros).

El PEEK es un polímero termoplástico y debido a sus propiedades físicas y mecánicas (tabla 3), se le considera también como un *polímero de alto desempeño*. La cristalinidad promedio es aproximadamente del 35%, siendo su temperatura de transición vítrea ( $t_g$ ) de aproximadamente 143°C.

Tabla 3. Propiedades mecánicas del PEEK [27]

Propiedad	Unidades
<b>Resistencia a la tensión</b>	<b>MPa</b>
a 23 °C	100
a 100 °C	66
a 150 °C	35
<b>Porcentaje de Elongación</b>	>40%
<b>Módulo de Flexión</b>	<b>GPa</b>
a 23 °C	3.9
a 100 °C	3.0
a 150 °C	2.0
<b>Resistencia al Impacto Izod</b>	<b>M / mm</b>
con muesca	0.09
sin muesca	no hay rompimiento

La unidad repetitiva del PEEK es ilustrada en la figura 11, el PEEK puede obtenerse mediante la polimerización de 4,4 difluorbenzofenona e hidroquinona condensadas a una temperatura superior a los 320°C, en la presencia de difenil sulfona y carbonato de potasio anhidro[28].

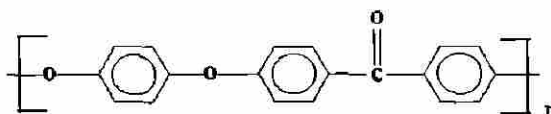


Figura 11. Unidad repetitiva del PEEK

# CAPÍTULO 5

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 INTRODUCCIÓN

La fusión y/o procesamiento de materiales mediante microondas aun no es comprendida del todo, por tal motivo y con el fin de explicar de una manera más acertada los fenómenos ocurridos durante la irradiación, se han empezado a utilizar equipos más sofisticados y sensibles, sin embargo, estos equipos tienen que ser adaptados a las características del material a procesar.

El estudio del fenómeno de las microondas, resulta complicado, sobre todo en lo que respecta a la medición de temperaturas, ya que cualquier objeto que se introduzca dentro de la cavidad de un horno, produce alteraciones en la trayectoria de las ondas y por tanto representa un posible error en las mediciones. Aunque existen modelos comerciales para la medición de temperaturas en hornos de microondas, éstos no aseguran que los sensores utilizados no interfieran por completo con la onda.

Con la finalidad de estudiar los efectos de la fusión del PEEK mediante microondas, se realizaron pruebas a diferentes potencias y durante un tiempo predeterminado, las muestras obtenidas fueron posteriormente analizadas mediante diferentes técnicas de caracterización.



## 5.2 MATERIAL UTILIZADO

El material utilizado, para realizar las pruebas fue PEEK (Victrex®), el cual fue procesado tal y como se recibió, solamente fue secado al vacío durante 24 horas para evitar algún efecto debido a la humedad. Se decidió utilizar un desecador de vacío ( $1 \times 10^{-2}$  atm), el cual trabaja a temperatura ambiente, esto con el fin de no provocar un efecto colateral debido a un precalentamiento. La tabla 3 nos muestra algunas características del PEEK.

Tabla 4. Características del PEEK

Grado Comercial	150P
Temperatura de fusión	$\cong 334^{\circ}\text{C}$
Temperatura de transición vítrea	$\cong 143^{\circ}\text{C}$
Peso Molecular * $M_n$	14000
Tamaño promedio del <i>pellet</i>	4mm

\* Dato proporcionado por el proveedor

## 5.3 EQUIPO EXPERIMENTAL

Las pruebas se realizaron en un equipo de microondas marca Gerling Laboratoires®, los componentes del equipo son los siguientes: (1) una fuente de poder de una potencia máxima de 3000 Watts y 2.45 Ghz de frecuencia de operación, (2) un circulador, que desvía las ondas reflejadas, (3) un *dummy* o receptor de ondas no absorbidas, (4) una guía de onda con sintonizador, (5) dos sensores para registrar potencia transmitida y reflejada, (6) una cavidad resonante de 4 nodos, (7) una interfase para recibir la señal de las potencias registradas, (8) una consola para controlar la fuente de poder, (9) cuatro

termopares para monitorear temperaturas, (10) un sistema de enfriamiento para la fuente y el *dummy* y (11) dos computadoras equipadas con interfases las cuales guardan y grafican los datos obtenidos de potencia y temperatura. La figura 12 muestra un esquema del equipo experimental.

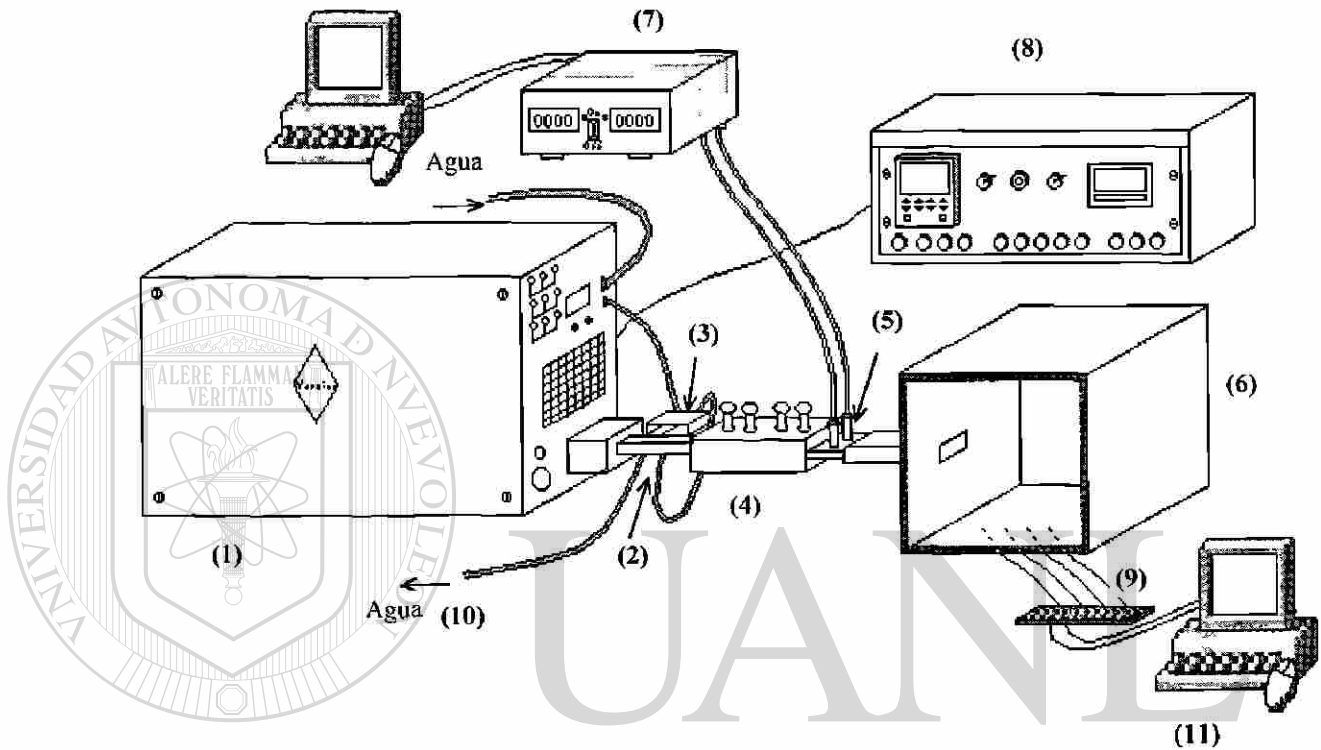


Figura 12. Arreglo experimental del equipo de microondas utilizado.

La cavidad utilizada presenta 4 nodos y cuatro antinodos (fig 13).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

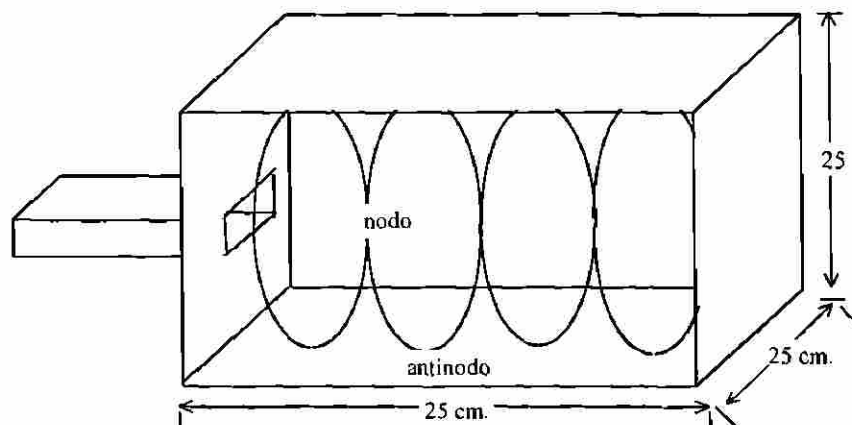


Figura 13. Cavidad resonante del equipo de microondas.

## 5.4 DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA

Para la realización de las pruebas, se utilizaron como medida estándar 80gr. de PEEK, los cuales tienen en promedio un volumen de 200ml.

La selección de la potencia a utilizar se determinó en base a pruebas preliminares, las cuales consistieron en irradiar el material en un rango de 400 a 2500 Watts, observando si se efectuaba la fusión, los tiempos de exposición variaron respecto a las potencias utilizadas, en cuanto a los demás parámetros, se procuró que fueran los mismos (sintonización de las ondas y enfriamiento del equipo).

El monitoreo de temperatura, potencia reflejada y transmitida, indicaban los cambios sufridos por el material o bien la ausencia de estos últimos, ya que una disminución en la potencia reflejada se podía interpretar como un incremento en la potencia absorbida con el subsecuente aumento en la temperatura. La medición de la potencia se realizó de manera directa, ya que el equipo cuenta con los sensores correspondientes, los cuales por su ubicación no interfieren con la señal de las microondas, sin embargo la medición de temperatura fue realizada de manera indirecta, tema que abordaremos más adelante.

Los resultados de las pruebas preliminares mostraron que para potencias en el rango de 400 a 1200 Watts, no se obtendrá la fusión del material, aun y cuando los tiempos de exposición fueron considerablemente largos (hasta 60 minutos), y se decidió no incrementar más el tiempo de exposición debido a que la mayor parte de la potencia transmitida se reflejaba, ocasionando que el *dummy* se sobrecalentara.

Para el rango de 1300 a 1400 Watts, la fusión del material si se llevó a cabo, solamente que la cantidad fundida en el tiempo permitido por el sistema de enfriamiento (para evitar el sobrecalentamiento del dummy), era insuficiente impidiendo la realización de análisis posteriores.

El rango de potencia de 1500 a 2000 Watts, fue suficiente como para poder fundir el PEEK en un tiempo tal que el equipo no se sobrecalentara. Las pruebas que se realizaron con potencias superiores a los 2000 Watts, ocasionaban que el material se degradara en períodos de tiempo muy cortos, por lo cual era difícil controlar el proceso.

De las muestras preliminares obtenidas en el rango de 1500 a 2000 Watts, se decidió trabajar únicamente con 2 tipos, las que fundieron a 1500 Watts y a 2000 Watts, esto debido a que: (1) las curvas de potencia y de temperatura presentaban una misma tendencia, y (2) las morfologías observadas en el microscopio óptico eran similares.

Una vez seleccionada la potencia bajo la cual se efectuaría la prueba y en base a las temperaturas observadas durante los ensayos preliminares, se decidió irradiar las muestras durante 16 y 25 minutos. La duración de las pruebas se determinó de forma tal que la temperatura alcanzada no degradase al polímero.

Tanto en las pruebas preliminares, como en las definitivas, el material en forma de pellets, se colocó a lo largo de la parte central de la cavidad, como se ilustra en la figura 14.

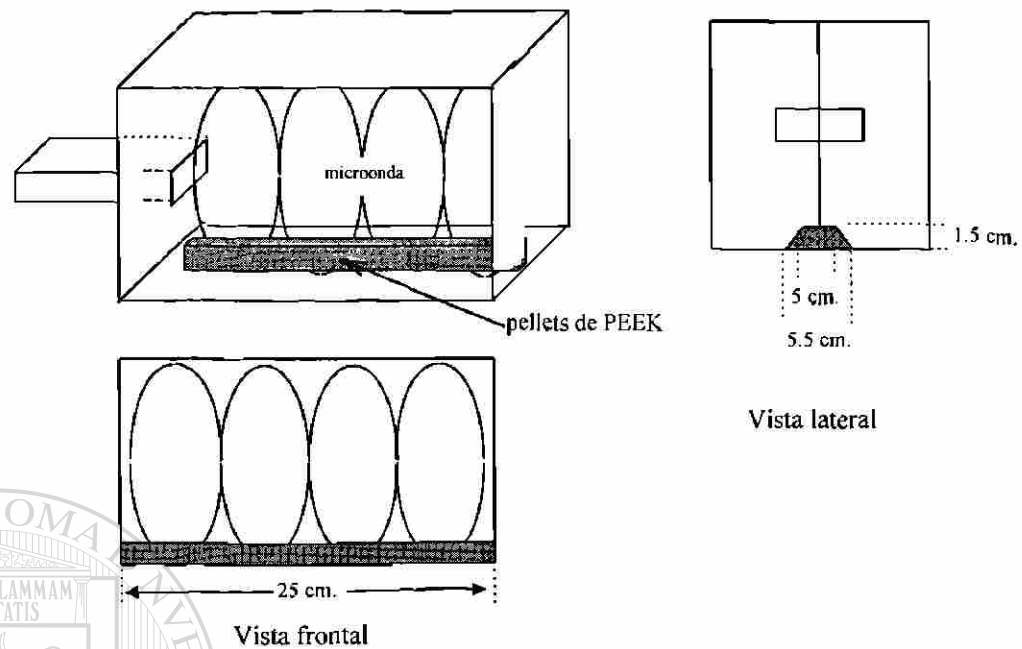


Figura 14. Distribución del material dentro de la cavidad.

## 5.5 MEDICIÓN DE TEMPERATURA

El monitoreo de temperatura dentro de un horno de microondas, sobre todo temperaturas inferiores a los 500 °C, representa una dificultad ya que por un lado implica la utilización de equipo especializado (entre estos se encuentran los equipos láser), y por el otro se tiene que recurrir a mediciones por medio de termopares que tiene que colocarse dentro del horno o en la parte externa del mismo; ambas posibilidades en esta última opción presentan un cierto porcentaje de error, ya que por ejemplo si se introduce el termopar dentro de la cavidad, aquel generará un calentamiento inducido por su naturaleza metálica. La realización de experimentos realizadas en un horno multinodos demostraron que el error de medición puede llegar a ser de hasta 100°C[29], el cual representaría un 20% en un rango de 500°C.

Además del error en las mediciones de temperatura el introducir un termopar o cualquier objeto dentro de la cavidad, puede ocasionar que las ondas se desvien o bien sean absorbidas por este, dando como resultado que parte de la potencia se pierda, la utilización de equipos laser consituyen una buena opción sin embargo la implementación de dicho equipo representa un costo elevado.

Efectuando la medición de manera indirecta, es decir colocando el termopar fuera de la cavidad, los resultados tendran un error debido a la transferencia de calor entre las paredes, sin embargo no se correra el riesgo de alterar la medición de potencia.

La técnica de medición de temperaturas, utilizada para el presente trabajo fue la medición indirecta, la razón por la cual se eligió esta técnica es debido a que las pruebas se efectuarón en un rango de temperaturas inferior a los 500 °C, de manera que tratar de medir la temperatura introduciendo un termopar dentro de la cavidad generaría un error mayor que el que se obtiene por una medición indirecta( ver capítulo 6 sección 6.5).

La figura 15 muestra la manera en que se colocaron los termopares en la pared exterior de la cavidad.

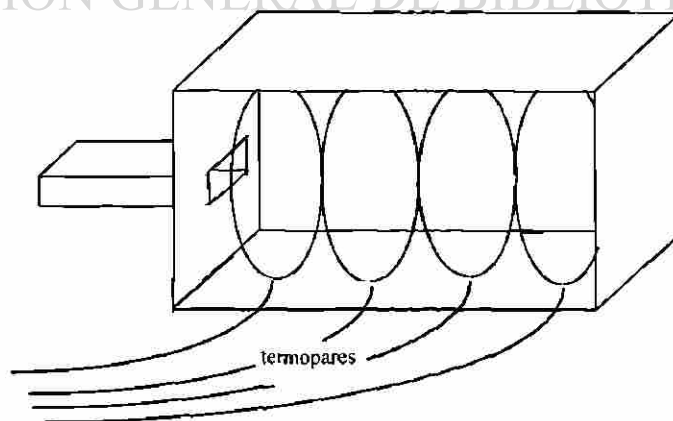


Figura 15. Distribución de los termopares en la cavidad.

Con el fin de disminuir los efectos de la transferencia de calor, se horadó la pared externa colocando los termopares lo más cerca posible de la muestra (fig 16).

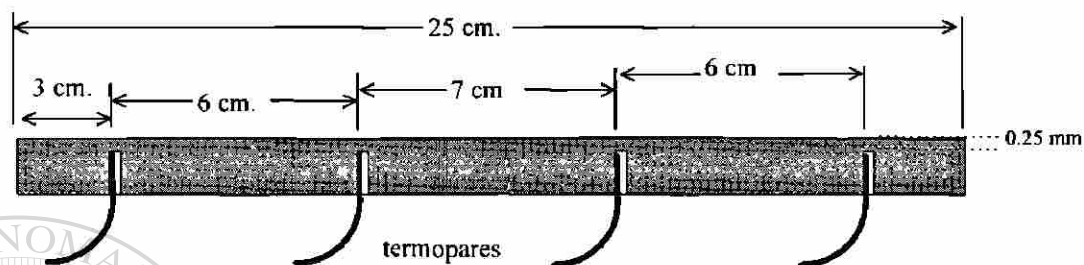
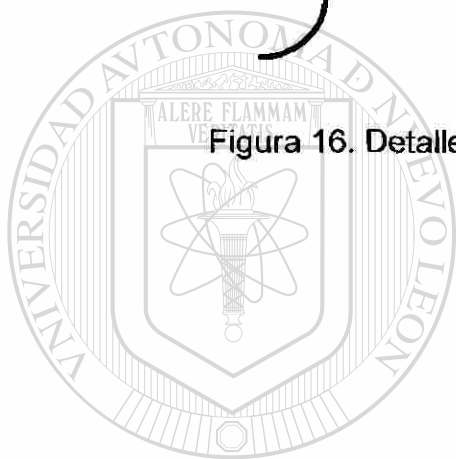


Figura 16. Detalle de la pared en la cual se colocaron los termopares.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# CAPÍTULO 6

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 INTRODUCCIÓN

Las muestras de PEEK fundidas siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior se analizaron mediante las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo mediante Transformada de Fourier (FTIR), Difractometría de rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Resonancia ElectroParamagnética (EPR) y Microscopía Óptica.

Es conveniente señalar que aunque se muestran resultados de pruebas realizadas con hornos convencionales (de convección), este trabajo no tiene como objetivo establecer un estudio comparativo entre técnicas convencionales y el procesado con microondas. El motivo por el cual se incluyeron los resultados de técnicas convencionales, es solamente el de establecer un punto de referencia, así como el de dejar un precedente para investigaciones futuras.

### 6.2 CONSIDERACIONES PARA EL ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Para evitar posibles alteraciones en los especímenes, todos los análisis se efectuaron con muestras sólidas (fig. 17) y con un periodo de fabricación no



mayor a 48 horas, además ninguna de las muestras recibió tratamiento alguno después de haberse procesado.



Figura 17. Fotografía de una muestra obtenida mediante la fusión con microondas

Las secciones de las muestras que se expusieron a las técnicas de microscopía óptica, FTIR y difracción de rayos X, fueron aquellas que no hubieran sido afectadas por un corte, es decir aquellas secciones perpendiculares al corte.

### 6.3 RESONANCIA ELECTROPARAMAGNÉTICA (EPR).

Esta técnica se utiliza con el fin de determinar la presencia de iones y/o radicales libres en la muestra sólida. La técnica consiste en someter dicha muestra a un campo magnético intenso, el cual se alternará con la finalidad de

alinear moléculas con electrones desapareados; al suceder la alternancia en la alineación las moléculas emiten una señal, cuya frecuencia se encuentra entre la de las microondas y la de radio frecuencia.

Se obtuvieron resultados para muestras sin tratar (pellets de materia prima), fundidas en microondas a 1500 y 2000 Watts de potencia transmitida y muestras fundidas de manera convencional.

La figura 18 muestra los espectros obtenidos, en base a éstos es posible hacer una comparación cuantitativa entre ellos. La manera en que se hizo la comparación es tomando como referencia el espectro de la materia prima.

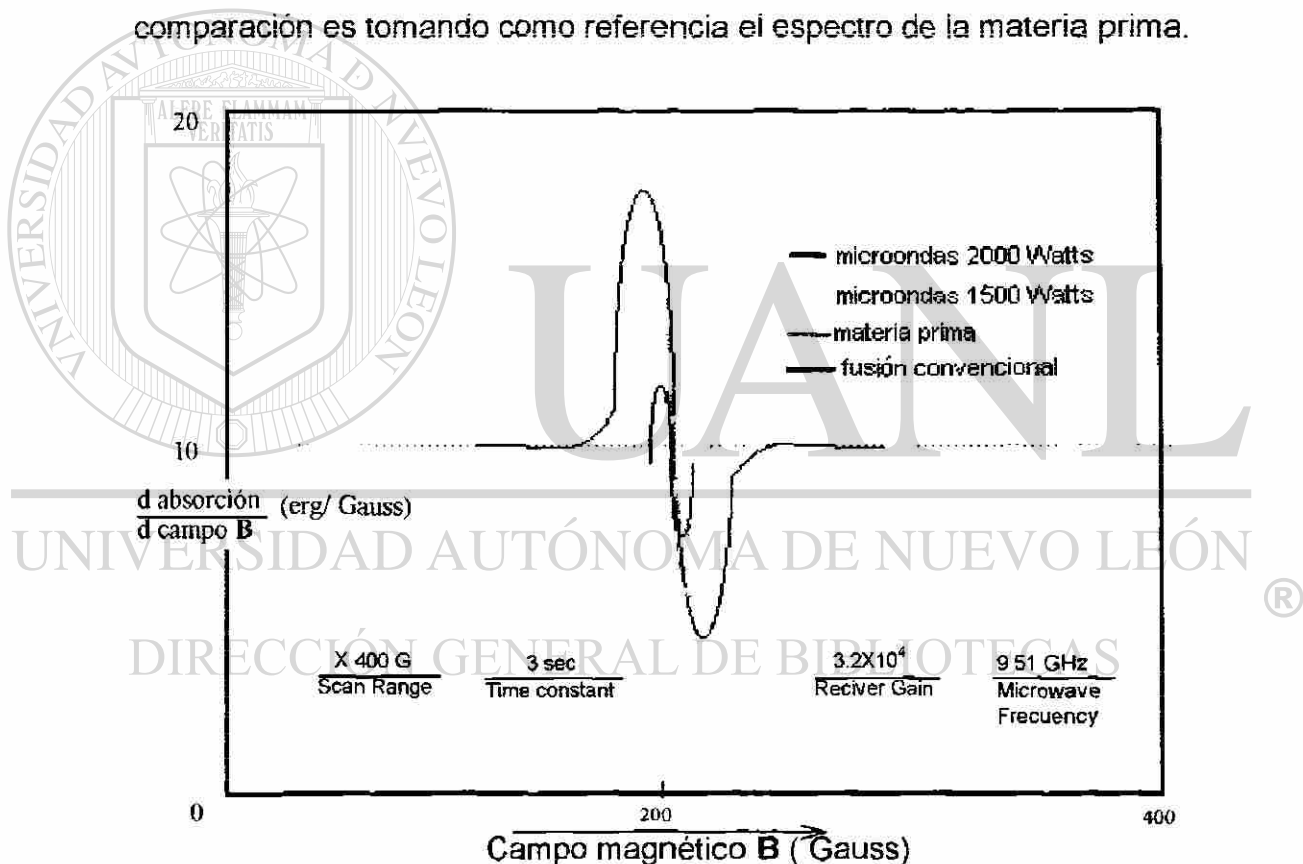


Figura 18. Espectros de Resonancia Electroparamagnética

Para establecer una relación entre la cantidad de radicales libres presentes en cada muestra, se normalizaron los picos o alturas de los espectros, utilizando la ecuación siguiente:

$$I = \log H_m / (H_{est})(W)$$

donde:

I: Intensidad de la señal

$H_m$ : Altura del espectro

$H_{est}$ : Altura estándar del equipo utilizado(10.8 cm.)

W: Peso de la muestra (gr.)

Con los resultados ya normalizados, es posible establecer un porcentaje de cambio respecto a la intensidad del espectro de la materia prima. La figura 19 nos muestra el porcentaje de cambio en la intensidad de los espectros.

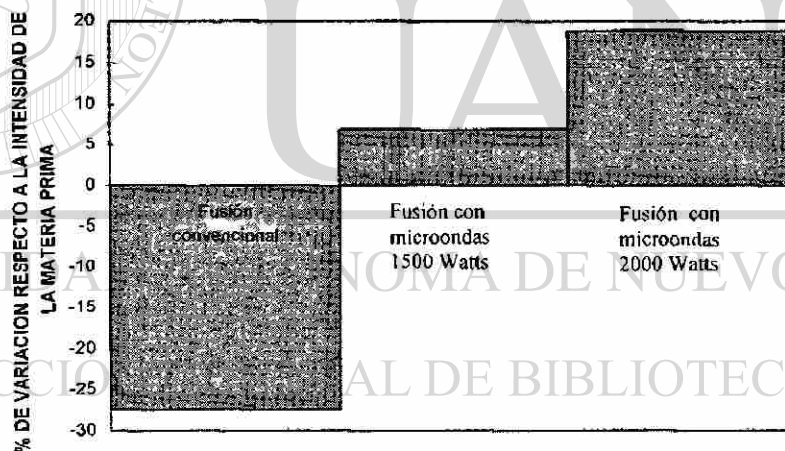


Figura 19. Gráfica de % de variaciones en la intensidad de los espectros de EPR

Al observar la figura 19 es evidente que la fusión con microondas induce la formación de radicales libres, mientras que una fusión convencional tiende a disminuir la cantidad de éstos. El hecho que los radicales libres aumenten con la fusión por microondas, puede explicarse en base a que:

1) El fenómeno del calentamiento por microondas de materiales poliméricos se basa primordialmente en la polaridad de las moléculas, la cual puede inducirse o intensificarse por la acción de las mismas microondas; la polarización de los grupos carboxílicos da como resultado una excitación que puede ser una vibración o bien una rotación dipolar.

2) La disociación de una molécula representa uno de los efectos primarios de una reacción fotoquímica.

Si bien es cierto que la irradiación mediante microondas no necesariamente induce una disociación, ya que depende en gran medida del tipo de material así como de la frecuencia de las microondas, el cálculo de potencias así como los espectros de FTIR, temas que se abordaran más adelante, sirven para justificar y reafirmar de alguna manera el que la disociación sea la causa del incremento en los radicales libres.

La disminución en la cantidad de radicales libres encontradas en las muestras fundidas convencionalmente, puede atribuirse a que la energía aplicada por convección no excita la molécula de la misma forma que las microondas, es decir no se induce una rotación con una consecuente disociación, de manera que la energía promueve la unión entre los radicales libres.

## 6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El equipo utilizado para el análisis de las muestras procesadas con microondas y por horno convencional, contaba con un accesorio denominado ATR (refractancia total atenuada), dicho accesorio nos permite analizar muestras sólidas, sin necesidad de hacer una pastilla translúcida.

Debido al tamaño de los pellets no fue posible utilizar el ATR, por lo cual el análisis de las muestras de materia prima sin procesar se realizó colocando las muestras dentro de una pastilla de bromuro de potasio, la cual por no absorber en el infrarrojo, no emite ninguna señal que pudiera alterar el espectro.

La técnica de espectroscopía de infrarrojo, basa su funcionamiento en el principio de que para hacer pasar una molécula de un estado vibracional a otro es necesario aplicar una cantidad específica de energía (cuantizada), de manera que al hacer un barrido de ésta, es posible determinar de acuerdo a la cantidad absorbida de energía, cuales son los grupos funcionales presentes en un polímero.

Esta técnica, al igual que la calorimetría diferencial de barrido, representan dos de los medios más utilizados para caracterizar polímeros.

Los espectros obtenidos de las muestras fundidas a 1500 y 2000 Watts nos revelan la presencia de los mismos grupos funcionales, por lo cual y debido al carácter cualitativo de la prueba, fue suficiente el analizar sólo un tipo de muestra de las obtenidas por la fusión con microondas.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para el análisis cuantitativo se utilizaron las técnicas de DSC, difracción de rayos X y EPR.

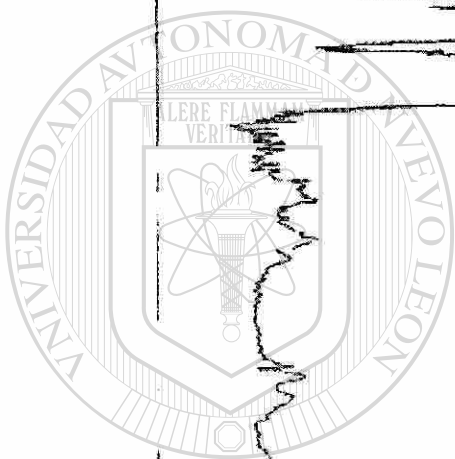
La figura 20 nos muestra el espectro del PEEK sin fundir es decir la materia prima que se utilizó, mientras que la figura 21 son los espectros de una muestra fundida por microondas a una potencia de 1500 Watts y otra fundida en un horno convencional a una temperatura de 420°C y enfriada dentro del horno.



Number of scans= 10 A polidization= 100497 1:35 PM Res=4 cm-1

Transmittance / Wave number (cm<sup>-1</sup>)

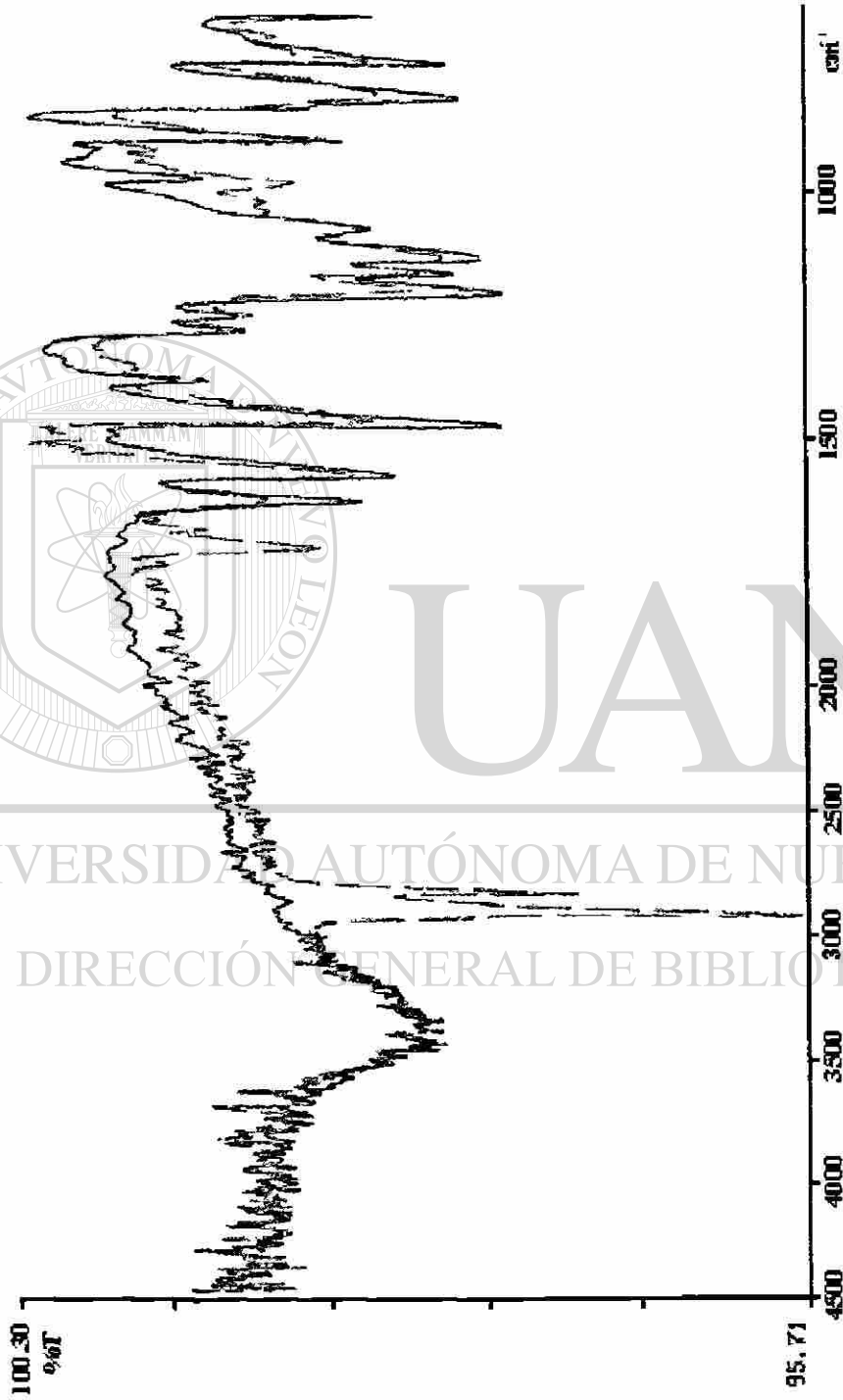
Figura 20. Espectro de FTIR de PEEK sin fundir



UANIL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Y: peek horno convencional  
Z: peek microondas

97/03/19  
97/03/19

Figura 21. Espectro de FTIR de PEEK fundido en microondas y en horno convencional



La banda que se presenta a  $3050\text{ cm}^{-1}$ , en la figura 20, corresponde a los enlaces C-H de los grupos aromáticos, mientras que en la curva correspondiente a la fusión con microondas de la figura 21, aparece una banda a los  $2918\text{ cm}^{-1}$ , región de los enlaces C-H saturados. El espectro de la fusión convencional no muestra una banda apreciable para la región de los  $2900$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ .

El grupo carbonilo se identifica por emitir una señal en la región de los  $1640$  a los  $1800\text{ cm}^{-1}$ , en el caso de la fusión con microondas aparece una banda en los  $1750\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo en la fusión convencional no se aprecia nada en la región antes mencionada.

Considerando que un polímero consta de cientos de miles de moléculas las cuales se enlazan o interactúan de acuerdo a sus valencias, es prudente pensar que en la medida de que existan más uniones y por consiguiente más moléculas agrupadas, las restricciones estéricas impedirán de cierta manera el movimiento vibracional, y por tanto la identificación de los grupos funcionales será más difícil; por otra parte si las moléculas se encuentran con valencias libres (en forma de radicales), serán más susceptibles a realizar una vibración, dando como resultado una señal en el espectro.

Si se consideran los resultados obtenidos por EPR, los cuales nos indican un incremento en los radicales libres al irradiar con microondas, una explicación para la presencia de la banda en la región de los  $1750\text{ cm}^{-1}$  en la fig 21, sería la de suponer que los radicales libres pertenecen al grupo cetona, los cuales debido a su configuración electrónica constituyen el grupo polar del PEEK, siendo por lo tanto los más susceptibles a fragmentarse.



La estabilización por resonancia es una manera en la que un radical puede tener una existencia prolongada, la presencia de grupos aromáticos facilita este tipo de estabilización. En la figura 22 se presenta un caso de estabilización por resonancia.

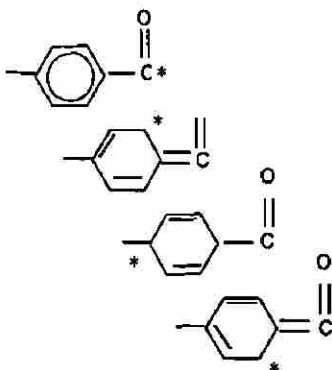


Figura 22. Estabilización de un radical por medio de resonancia.

Como se puede observar en la figura anterior, para que la estabilización se lleve a cabo, es necesario que el grupo arilo pierda en algún momento parte de su carácter aromático, localizándose los enlaces en ciertos puntos fuera de la estructura aromática.

En el espectro de material fundido por microondas (fig. 21), el desfaseamiento en la banda de los enlaces aril-H ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) hacia la región de los enlaces C-H saturados (valores inferiores a los  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), puede deberse a la estabilización del radical.

La ausencia de la banda de enlaces C-H en el espectro del PEEK fundido convencionalmente, podría deberse a la disminución de radicales libres, que serían los causantes en gran medida de la aparición de dicha banda.

## 6.5 ANÁLISIS DE POTENCIAS Y TEMPERATURAS

Como ya se mencionó en el capítulo 5, las temperaturas medidas en la parte exterior de la cavidad se utilizaron para evaluar la temperatura del material dentro de la cavidad.

Para medir la temperatura del material fundido, se realizaron una serie de pruebas en las cuales se fundía el PEEK dentro de la cavidad con una resistencia eléctrica como fuente de calor. La distancia a la cual se colocó el termopar dentro de la muestra, con respecto a la pared interior de la cavidad, corresponde a la mitad del espesor de las muestras obtenidas por microondas (fig 23).

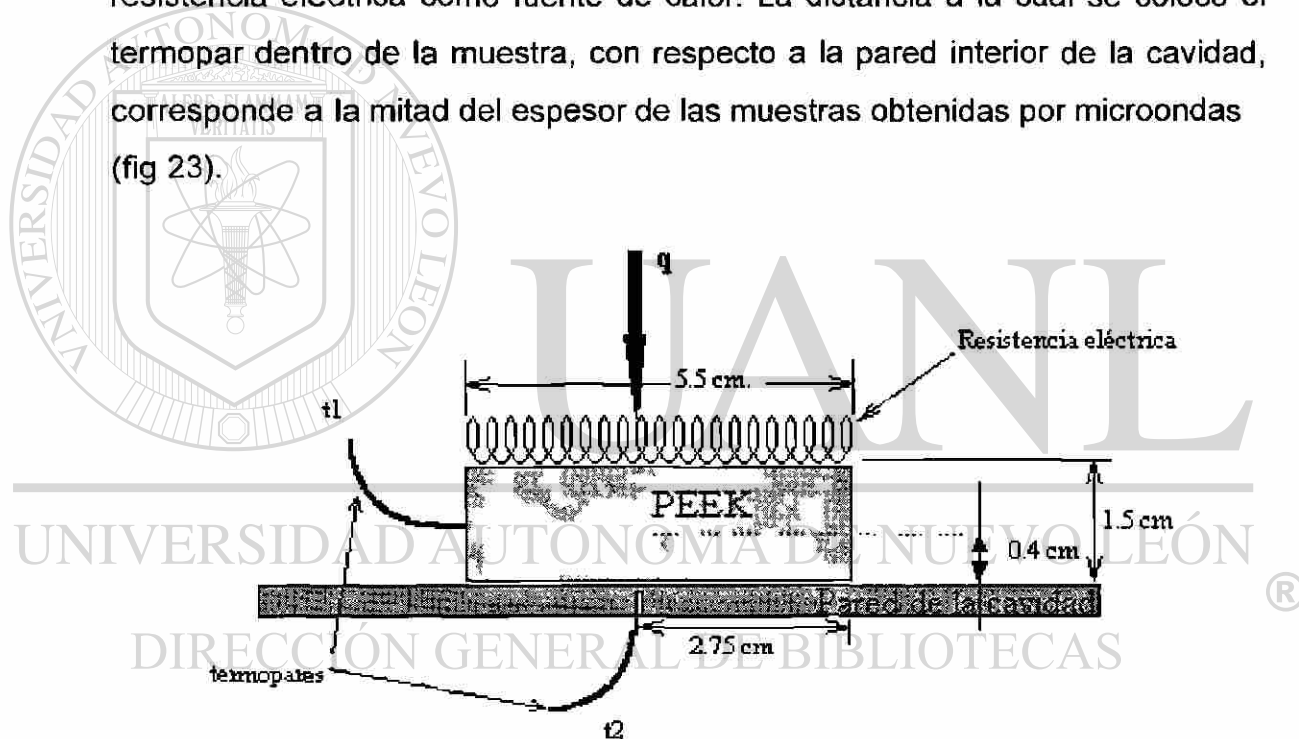
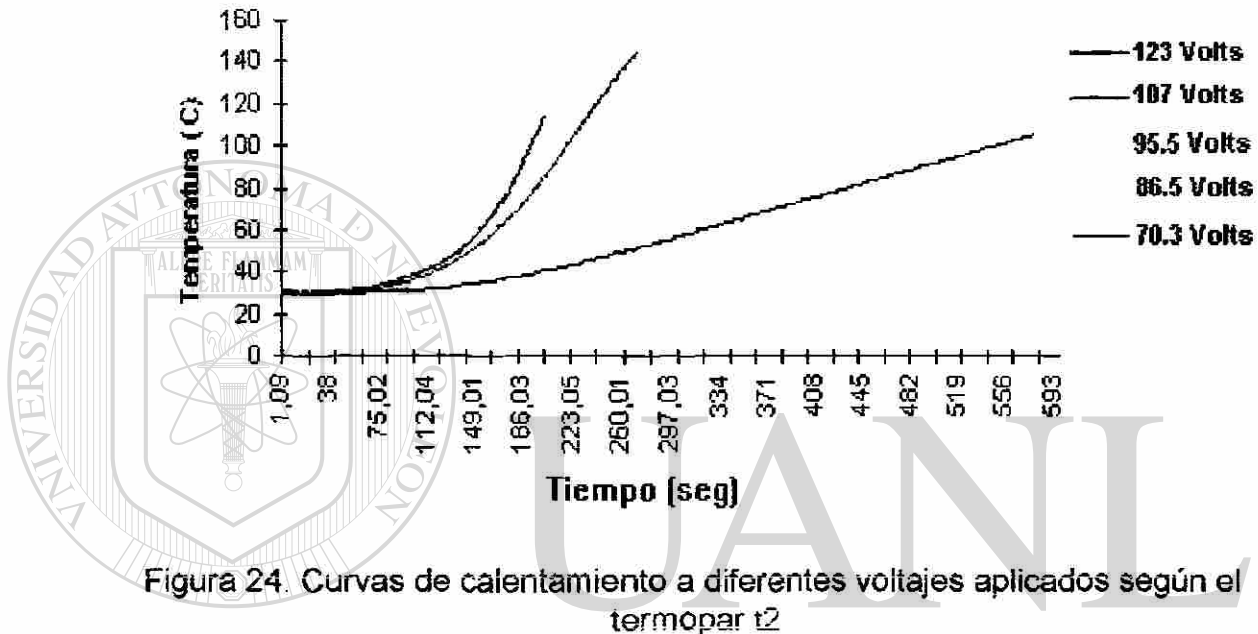


Figura 23. Arreglo de termopares para medir la temperatura del material fundido

El flujo de calor  $q$  se varió mediante cambios en el voltaje aplicado a las resistencias, el cual se escogió aleatoriamente dentro del rango comprendido entre 123 y 70 Volts. La variación en el flujo de calor nos permite observar la tendencia de las temperaturas interior( $t_1$ ) y exterior( $t_2$ ) respecto al flujo de calor aplicado.

La figura 24 nos muestra las lecturas de los termopares colocados en la pared exterior(t2) de la cavidad. Es evidente que al incrementar el voltaje, el flujo de calor se incrementará también.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Tomando sólo la parte recta de las curvas de la figura 24 se efectuó una regresión lineal de T vs t. Sólo se consideraron los datos de la sección recta de cada curva, debido a que los datos anteriores representan la temperatura y tiempo necesarios para que la fuente de calor (resistencia eléctrica) alcanzara el equilibrio.

Una vez con las ecuaciones empíricas producto de la regresión, se procedió a determinar la pendiente de cada una de las curvas, para posteriormente graficarse en contra del voltaje aplicado (fig 25).

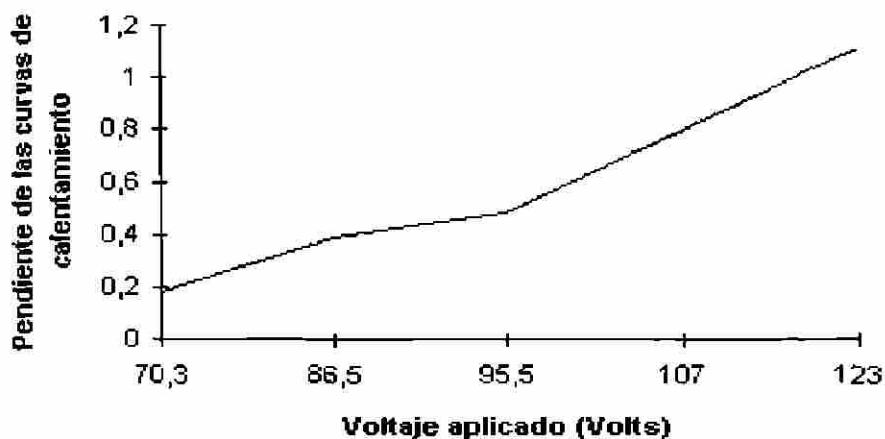


Figura 25. Curva maestra para determinar el flujo de calor aplicado en la cavidad

La curva en la figura anterior puede servirnos como curva maestra para establecer el flujo de calor necesario, para variar temperatura de la muestra en un tiempo dado. Esta misma curva permite hacer una estimación de la temperatura a la cual se encontraba la muestra durante las pruebas con microondas. Si se conoce la pendiente de las curvas T-vs-t obtenidas durante fusión con microondas (fig 26), se puede determinar el flujo de calor aplicado (fig.25) así como la temperatura ( $t_1$ ) interior correspondiente.

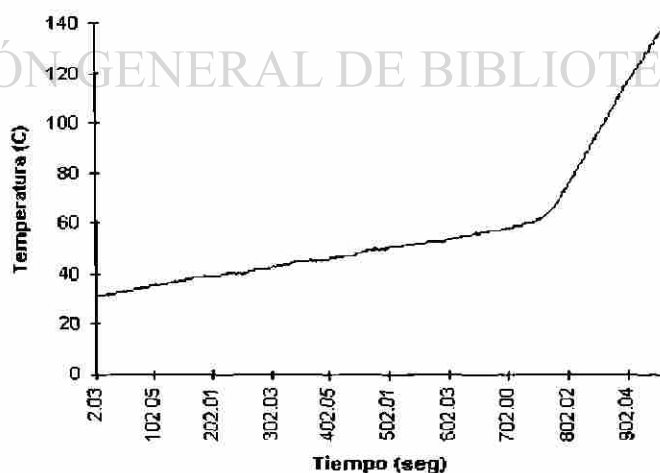


Figura 26. Perfil de temperaturas medido de manera indirecta a través de la pared de la cavidad, para una muestra fundida mediante microondas

El procedimiento para estimar la temperatura a la cual se encontraba el material durante las pruebas con microondas fue el siguiente:

- 1) Se determinó las pendientes de las curvas de la fig. 26
- 2) Trasladando el valor de las pendientes hacia la curva maestra (fig. 25), se obtuvo el valor de voltaje aplicado.
- 3) De acuerdo al voltaje aplicado es posible estimar el valor de la temperatura del material durante las pruebas con microondas, el cual será igual al valor correspondiente de temperatura medido por  $t_1$  durante las pruebas de fusión con resistencias.

La potencia reflejada fue monitoreada simultáneamente a la obtención de temperaturas; con el valor de la potencia reflejada y transmitida fue posible determinar la potencia absorbida por el sistema (paredes de la cavidad y PEEK), dicho valor es igual a la diferencia entre las potencias antes mencionadas.

Las figuras 27 y 28 corresponden a los valores de temperatura estimada de las muestras y potencia absorbida de pruebas realizadas a 1500 y 2000 Watts de potencia transmitida.

Una manera mediante la cual se comprobó que las estimaciones calculadas correspondían a valores cercanos a los reportados, fue la de interrumpir las pruebas antes y después de la temperatura de fusión estimada y observar si el material se había fundido o no, en base a esta prueba fue posible establecer que para la temperatura de fusión existía una diferencia de aproximadamente  $\pm 10$  °C, de tal manera que el error que se obtiene es menor que el que se obtendría por una medición directa (sección 5.5).

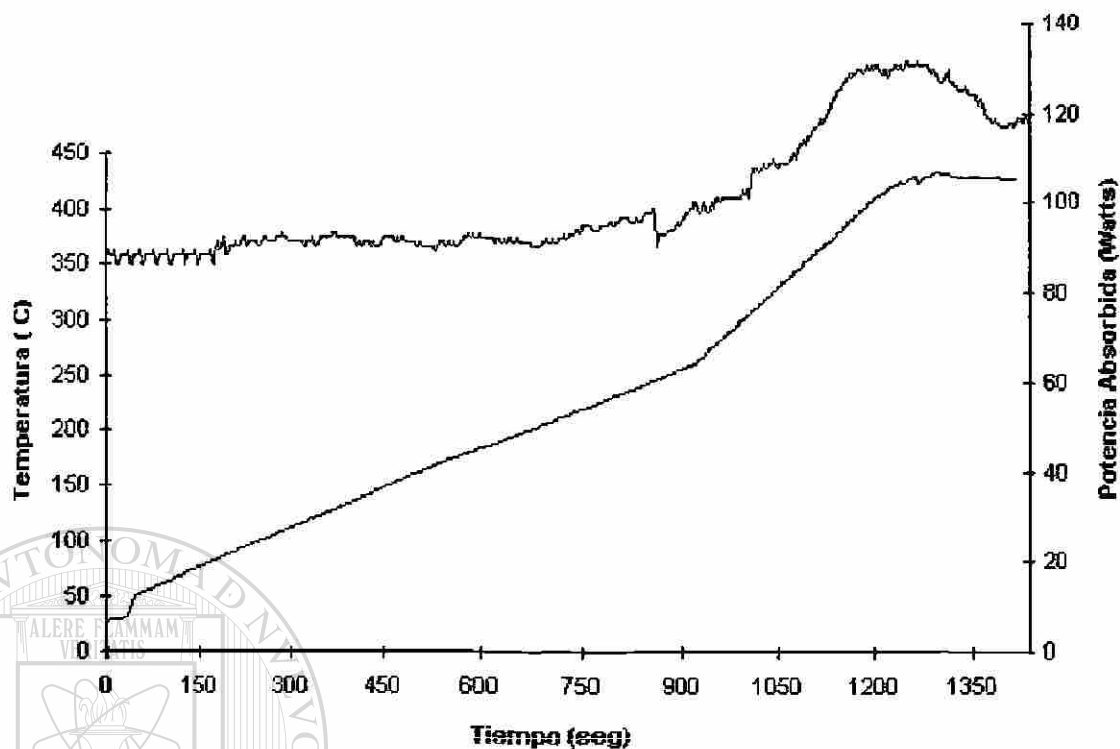


Figura 27. Gráfica de temperaturas y potencias absorbidas, para una muestra irradiada a 1500 Watts

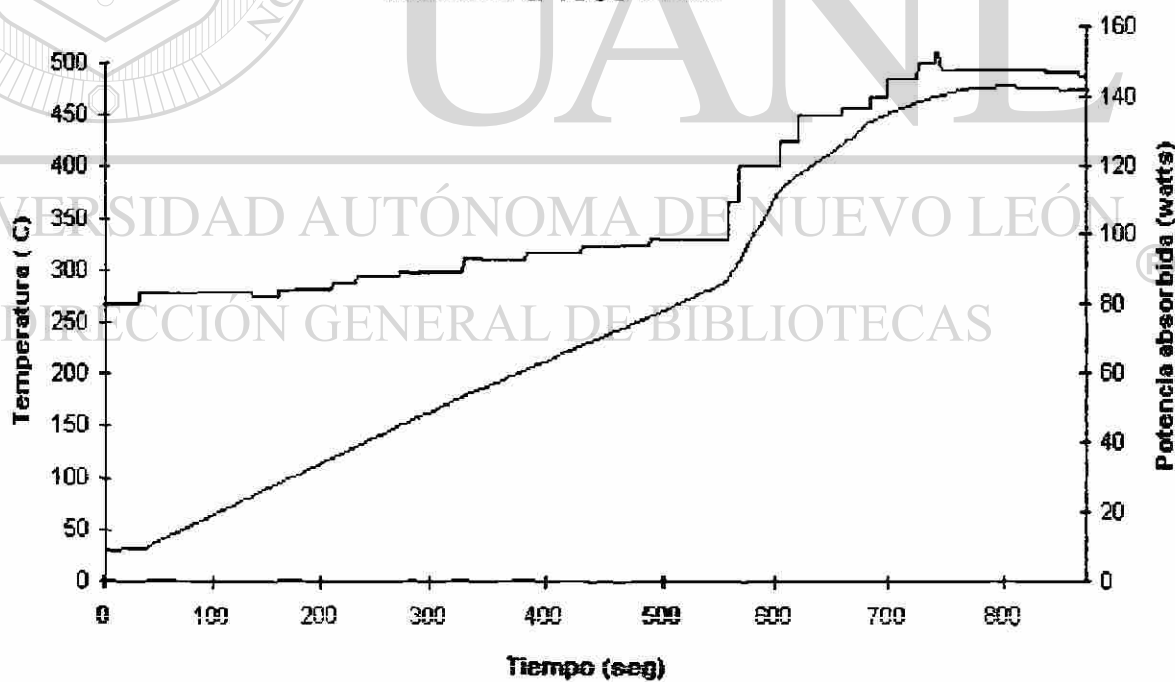


Figura 28. Gráfica de temperaturas y potencias absorbidas, para una muestra irradiada a 2000 Watts

De las figuras anteriores es notorio el cambio de pendientes, de 0.25 a 1.3 en la fig. 27 y de 0.49 a 1.7 en la fig. 28 que se presenta para las curvas temperatura. Este cambio es función del tiempo, apareciendo primero en las potencias mayores.

Es significativo el hecho de que en ambas curvas las temperaturas correspondientes al cambio de pendiente se encuentren en un rango similar (260 - 280 °C), este rango puede considerarse como aquel en el cual el PEEK se "activa", es decir sus propiedades dieléctricas cambian, de tal forma que se llega a un máximo el cual permite una mayor absorción energética y consecuentemente un incremento en el flujo de calor.

La constante dieléctrica de pérdida ( $\epsilon' \tan\delta$ ) de los materiales poliméricos depende en gran medida de la temperatura y frecuencia a la cual se encuentre sometido. Para cada polímero existe una temperatura crítica arriba de la cual el polímero experimentará un incremento en  $dT / dt$  [30].

La ecuación que nos relaciona el flujo de calor con potencia es la siguiente[31]:

$$P = 2 \pi f \epsilon_0 \epsilon'(T) \tan\delta(T) E^2$$

$$dT / dt = P / \rho C_v$$

donde:

- P** : potencia absorbida por unidad de volumen (Watts/cm<sup>3</sup>)
- f** : frecuencia (Hz)
- $\epsilon_0$**  : permitividad del aire (F/m)
- $\epsilon'$**  : constante dieléctrica
- $\tan\delta$**  : factor de disipación
- E** : intensidad del campo eléctrico(V/m)
- $\rho$**  : densidad (kg/cm<sup>3</sup>)
- $C_v$**  : capacidad calorífica (J/kg °K)
- $dT / dt$**  : rapidez de calentamiento ( °C/seg)

En base a la ecuación anterior se realizaron los cálculos para determinar la potencia absorbida de acuerdo al perfil de temperaturas obtenido de la experimentación, además se calculó la potencia requerida para fundir el material de forma convencional; los datos utilizados para dicho cálculo, fueron los obtenidos durante las pruebas realizadas para determinar la temperatura interior de la cavidad.

Para el cálculo de la potencia requerida para fundir el material de manera convencional, se efectuó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P = m C_v dT / dt$$

La tabla 5 nos muestra los resultados obtenidos de los cálculos anteriormente mencionados.

Tabla 5. Resultados de los cálculos realizados para determinar la potencia absorbida por irradiación de microondas y por fusión convencional

Potencia transmitida por el magnetron watts	Rango de Potencia absorbida (Pot. transmitida - Pot. reflejada) watts	Potencia calculada del perfil de temp. experimental watts	Potencia calculada para un sistema de fusión convencional watts
1500 (antes de T <sub>c</sub> )	84 - 90	14.97	17.42
1500 (después de T <sub>c</sub> )	90 -132	77.84	17.42
2000 (antes de T <sub>c</sub> )	83 - 100	29.54	22.78
2000 (después de T <sub>c</sub> )	100 - 143	101.97	22.78

Parte de la diferencia entre la potencia calculada y la potencia medida para una irradiación por microondas es ocasionada por las pérdidas que se tienen en la cavidad, dichas pérdidas se manifiestan como un incremento en la



temperatura de las paredes de la cavidad, en cuanto a la diferencia con respecto a la potencia requerida por una fusión convencional, era de esperarse que fuera mucho mayor, ya que no toda la potencia absorbida por el sistema se utiliza para calentar el material, una gran parte de la potencia se utiliza para activar y disociar parte del polímero.

Investigaciones anteriores[32], concluyen que el efecto anisotrópico de la temperatura es el causante de que no se produzcan otros efectos, tales como la orientación preferencial. Este efecto térmico en las muestras enfriadas por convección natural pero previamente fundidas por microondas podría ser el causante de que una gran cantidad de radicales libres se vuelvan a agrupar, ocasionando que la interacción dipolar se pierda y por tanto como se verá más adelante, el porcentaje de cristalinidad no se incrementa.

## 6.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con la finalidad de detectar posibles cambios en la estructura cristalina del polímero se realizaron pruebas de difracción de rayos X a muestras procesadas por microondas (fig 29) y por horno convencional (fig 30).

Los resultados obtenidos nos revelan que no existen diferencias entre las 2 muestras irradiadas con microondas (1500 y 2000 Watts) y la de fusión convencional. De lo anterior se puede establecer que la estructura cristalina del PEEK no se afectó por la fusión de microondas. El hecho de que la cantidad de radicales libres se incrementara, no impide que al enfriar la muestra el arreglo cristalino se lleve a cabo, la razón por la cual es posible que los radicales libres se incrementen y la estructura cristalina se mantenga, se debe probablemente al alto porcentaje de material amorfo que tienen los polímeros, es decir los radicales libres se formaron a partir de las áreas amorfas, permitiendo que las zonas cristalinas no se vean afectadas.

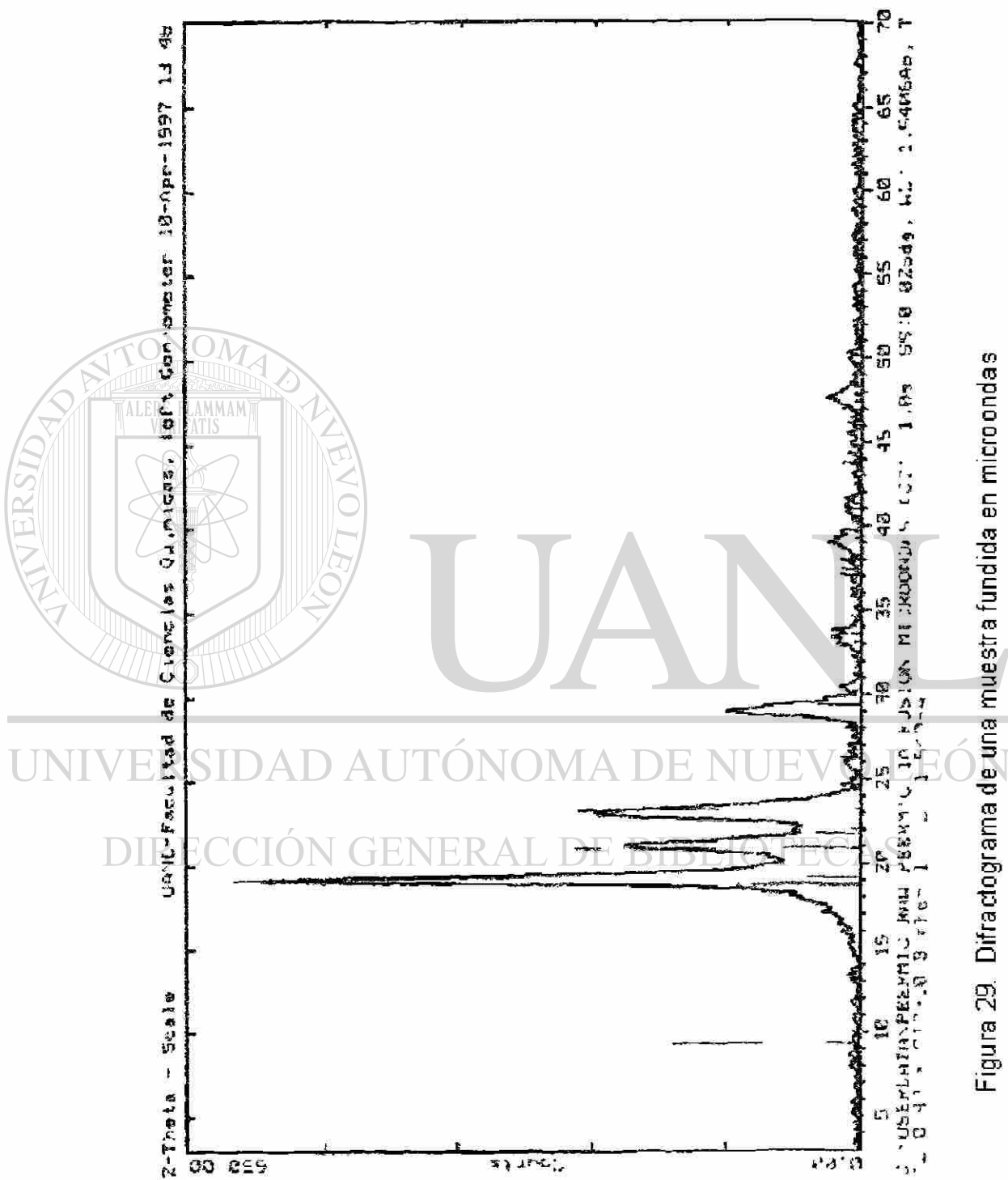


Figura 29. Difractograma de una muestra fundida en microondas

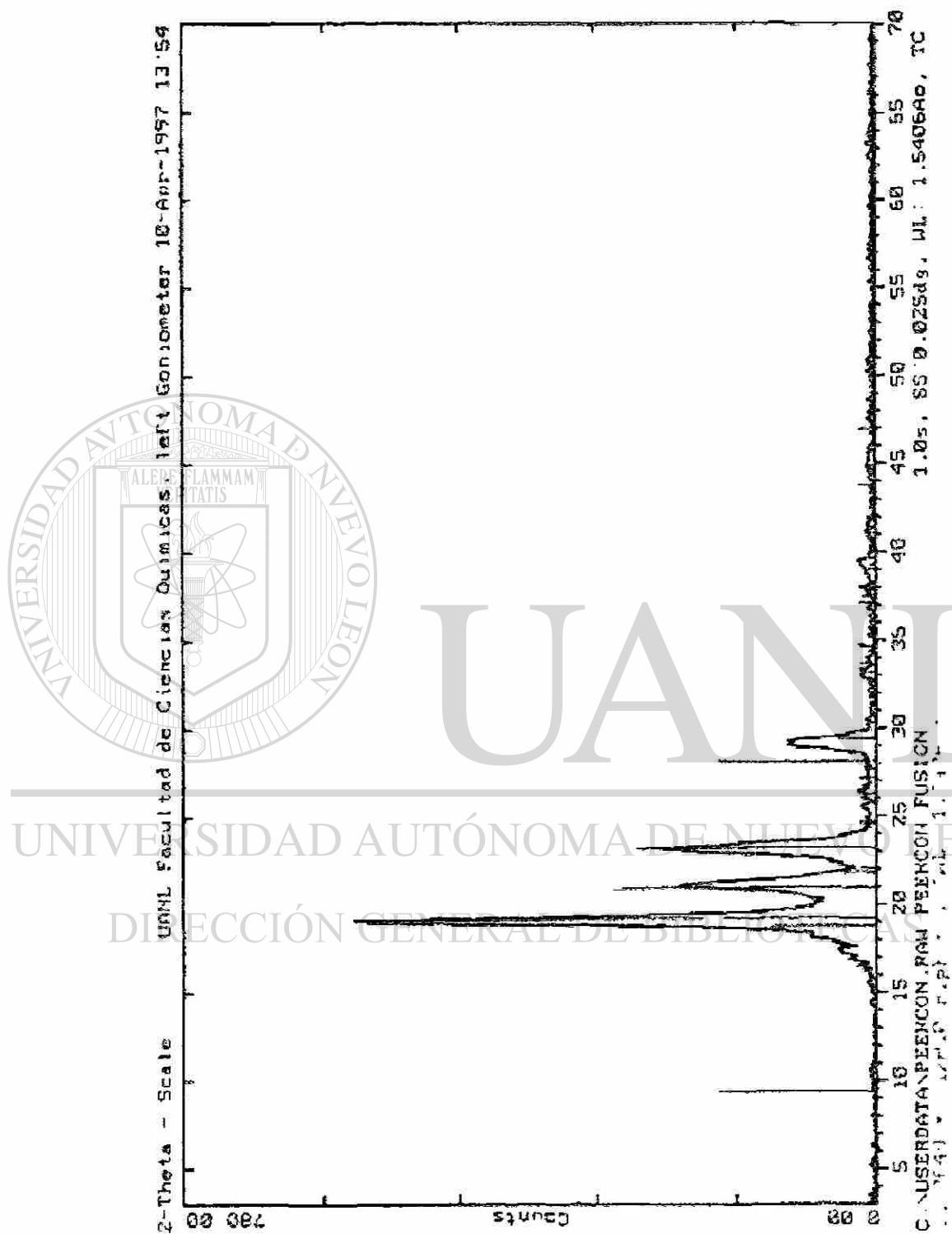


Figura 30 Difractograma de una muestra fundida en horno convencional

## 6.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El porcentaje de cristalinidad fue medido utilizando esta técnica, siendo validados los resultados con aquellos obtenidos mediante difracción de rayos X. Las pruebas se realizaron a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

La manera en que se obtiene el porcentaje de cristalinidad mediante la técnica de DSC, es analizando los termogramas los cuales de acuerdo al área bajo la curva formada por la fusión del material multiplicada por el valor de el calor latente de fusión del material, nos indican el porcentaje de cristalinidad de la muestra.

La variación en los porcentajes de cristalinidad no fue considerable, ya que como se explicó con anterioridad, el efecto de la temperatura durante el enfriamiento es determinante para la obtención de la cristalinidad en los polímeros.

La figura 31 muestra las curvas obtenidas, los resultados de los análisis efectuados por DSC, se encuentran dentro de la tabla 5.

Tabla 6. Porcentaje de cristalinidad de las muestras

Tipo de muestra	% de cristalinidad
Materia prima	19
Horno convencional	22
Horno de microondas (1500 watts)	21.7
Horno de microondas (2000 Watts)	23

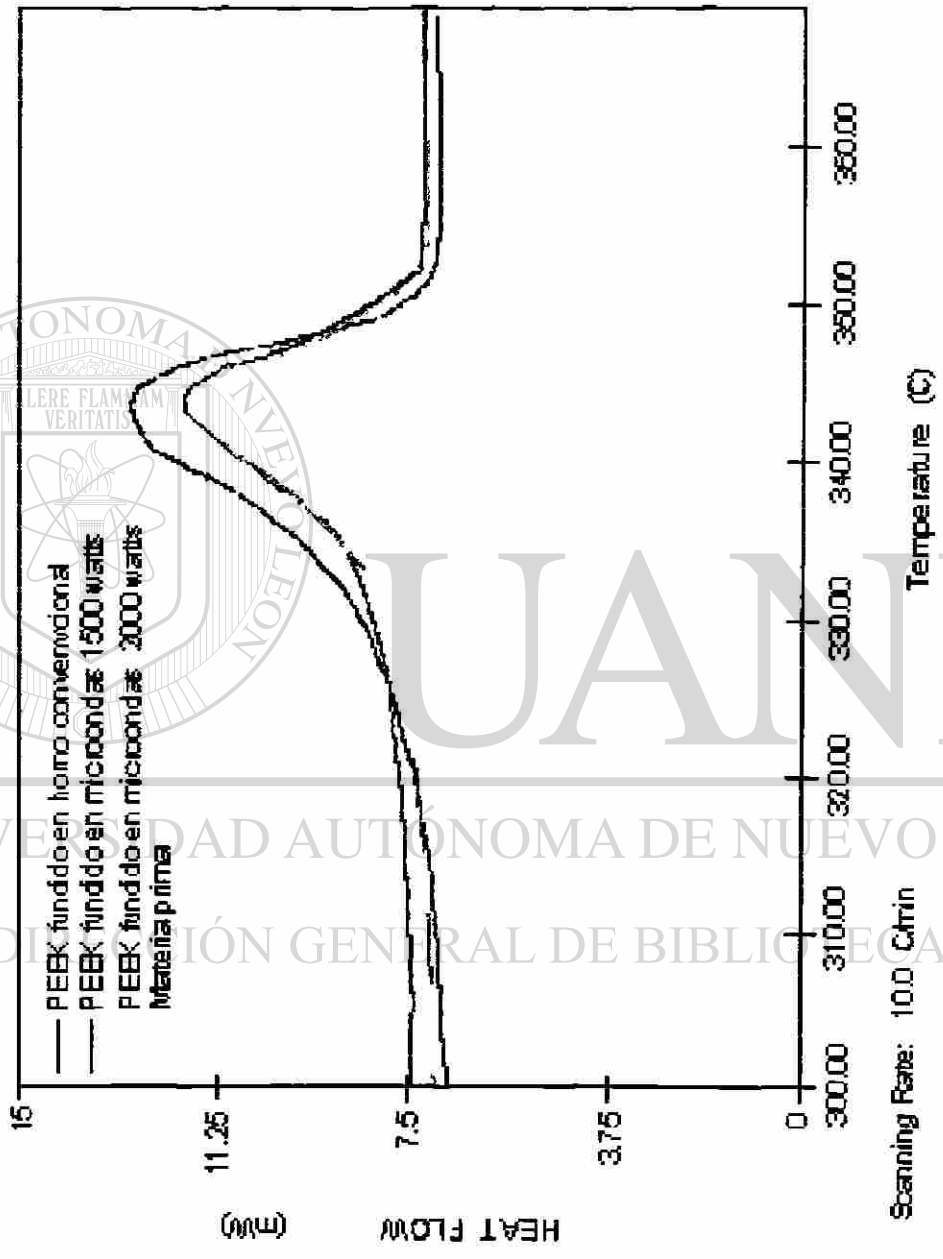


Figura 31. Termogramas obtenidos por DSC.

## 6.8 MICROSCOPIA ÓPTICA

La técnica de microscopía óptica nos permitió observar cambios en la morfología así como en el tamaño de las esferulitas del material plástico. Cabe destacar que las áreas observadas fueron sólo la parte exterior de las mismas, ya que si se deseaba observar el interior de las muestras, era necesario realizar cortes que impedían un apreciación clara de la morfología.

Las imágenes obtenidas para las muestras fundidas en microondas y en horno convencional, se ilustran en las figuras 32 y 33 respectivamente.

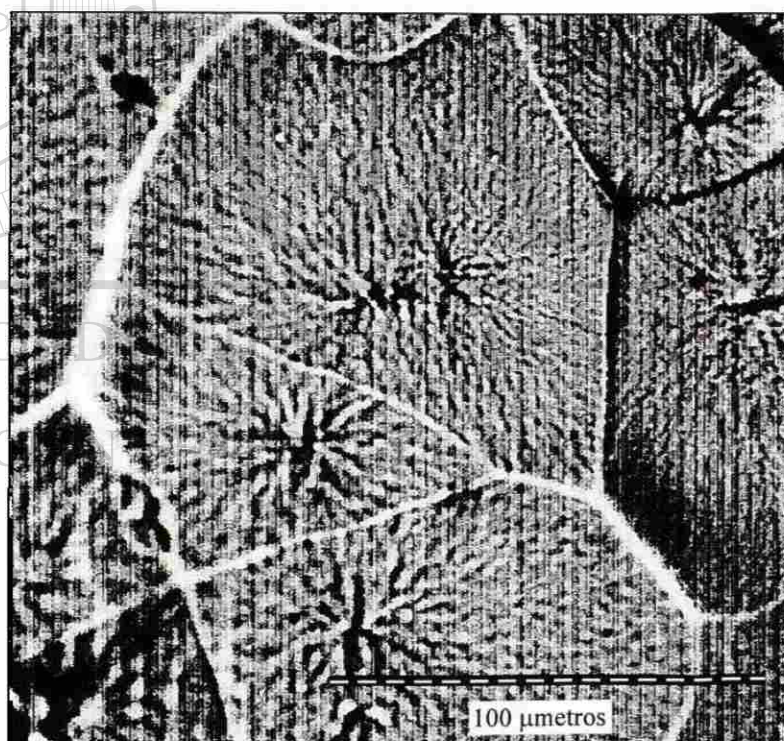


Figura 32. Imagen de microscopía óptica de una muestra fundida con microondas en un tiempo de 16 min. a 2000 Watts de potencia transmitida, con un enfriamiento a convección libre .

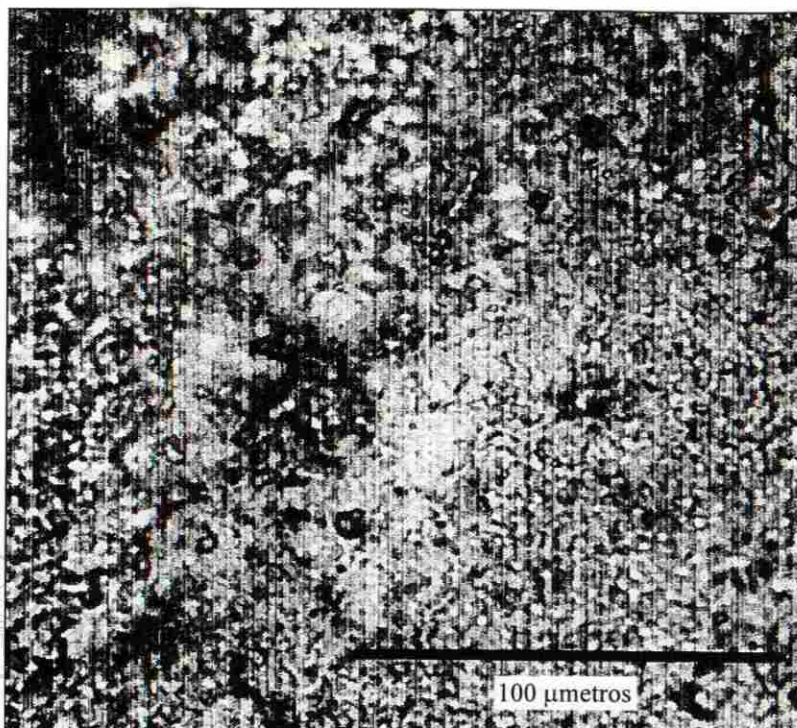


Figura 33. Imagen de una muestra fundida en un horno convencional a 420 °C durante un tiempo de 90 min. enfriada por convección libre.

De acuerdo a las imágenes, es apreciable que para la muestra fundida convencionalmente, la estructura de esferulitas no es visible, al menos a una magnificación de 400X, mientras que para la muestra fundida por microondas las esferulitas son considerablemente visibles, ya que el tamaño medido es del orden de los 100 micrómetros.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para establecer una referencia en cuanto al tamaño de las esferulitas, se realizó una serie de pruebas durante las cuales se cristalizó PEEK, utilizando una temperatura máxima de 400 °C. Este valor está relacionado con la temperatura a la cual los sitios de nucleación son inhibidos, ya que si existen una cantidad considerable de éstos, el tamaño de la esferulita será menor que el que podría alcanzar un material homogéneo. Debido a lo anterior el tiempo de exposición a la temperatura de 400 °C es determinante para lograr un mayor tamaño en las esferulitas, un último factor a considerar fue el del enfriamiento, el cual se fijó a una rapidez de 0.5 °C/min, la temperatura alcanzada con esta

rapidez fue de 280 °C (temperatura de cristalización), una vez que se alcanzó esta temperatura el enfriamiento fue por convección libre.

Para poder alcanzar el tamaño de las esferulitas reportados en la muestras fundidas por microondas, se requirió de un tiempo de 3 hrs. a 400°C para inhibir los sitios de nucleación y de esta manera hacer crecer los esferulitas hasta aproximadamente 100 micrómetros (fig 34).

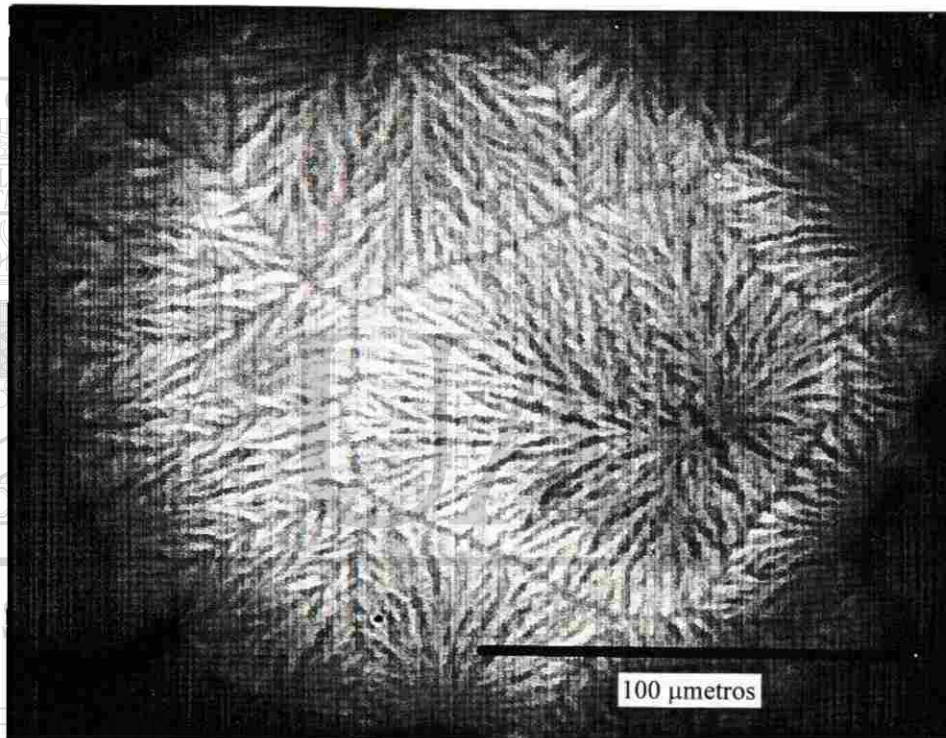


Figura 34. Imagen de una esferulita la cual fue cristalizada durante 3 hrs. a 400°C y enfriada a 0.5°C/min hasta 280°C, para posteriormente enfriarse a convección libre.

El tamaño alcanzado por las esferulitas obtenidas por microondas, el cual es igual al de una esferulita obtenida convencionalmente pero en un tiempo 6 veces mayor, puede estar relacionado con la potencia aplicada la cual fue 5 veces mayor (ver tabla 4) para el caso de una fusión con microondas.



# CAPÍTULO 7

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1) La fusión del PEEK por medio de microondas y de acuerdo al equipo utilizado, es factible producirla en tiempos menores a los 16 min. con potencias superiores a los 1400 Watts de potencia transmitida.

2) La cantidad de radicales libres está relacionada con el tipo de procesamiento del material ya que para fusiones por medio de hornos convencionales, la cantidad de radicales libres disminuye en relación al número de radicales presentes en la materia prima, mientras que para procesos de fusión por microondas incrementa el número de radicales.

3) La potencia aplicada en una fusión por microondas es directamente proporcional a la cantidad de radicales libres formados por la acción de las microondas.

4) La irradiación con la consecuente fusión del PEEK, no produce cambios en el arreglo cristalino y porcentaje de cristalinidad, por tanto la posibilidad de que la formación de radicales libres altere el desempeño del material es menor.

5) Existe un rango de temperaturas al cual el material se activa, produciendo un incremento en la potencia absorbida.

6) La energía excedente o energía que no se utiliza para calentar el material, en un proceso de fusión por microondas, ayuda a inhibir los sitios de nucleación, que son los causantes de que el tamaño de las esferulitas disminuya.

7) Es posible disminuir los tiempos de cristalización en la superficie de las muestras fundidas por microondas.

Para la realización de investigaciones posteriores, sería conveniente el identificar los radicales por medio de resonancia magnética nuclear, ya que de esta forma es posible que la existencia de dichos radicales promueva una mejor unión con algún refuerzo ( fibras y aglomerados).

El estudio de propiedades mecánicas de materiales procesados por microondas, representa un campo el cual debe ser estudiado, con detenimiento para así poder valorar de manera concisa el rendimiento que puede tener el material.

---

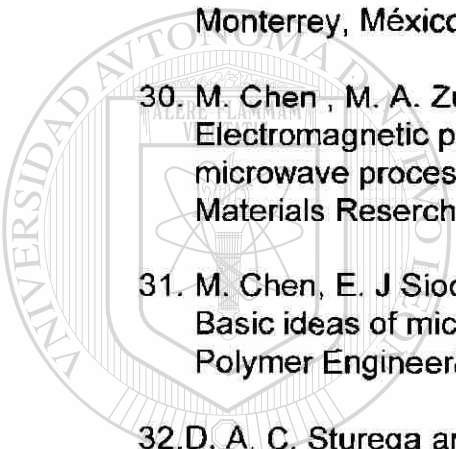
Se recomienda efectuar pruebas en los cuales se funda la matriz polimérica junto con la fibra, así como también realizar experimentación preparando primero la matriz, es decir formar radicales mediante la fusión con microondas y posteriormente realizar una fusión convencional junto con la fibra.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Miguel Uribe Velzco y Pierre Y. Mehrenberger.  
Los polímeros, síntesis y caracterización.  
Ed. Limusa. México 1990. p.p.9-10.
2. Leo Mandelkern  
An introduction to macromolecules  
Ed. Springer Verlag, New York, 1972 p. 10
3. Eugene Hecht and Alfred Zajac.  
Optica.  
Ed. Addison Wesley. E.U.A. 1986. p.37.
4. Op. cit. p. 9 (referencia 3)
5. F. Graham Smith and J.H. Thompson.  
Optica.  
Ed. Limusa. México 1979. p.20.
6. A. C. Metaxas and R. J. Meredith  
Industrial Microwave Heating  
Pter Pregrinus Ltd, London U.K. 1988
7. Gilbert W. Castellan.  
Físicoquímica.  
Ed. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México 1983. p.591
8. Op. cit. p. 573 (referencia 7)
9. J. C. Hedrick, D. A. Lewis, T.C Ward and J. E. Mcgranth.  
Electromagnetic processing of polymers: 1. Basic concepts and molecular design of the macromolecules  
Materials Reserch Society. E.U.A 1990. Vol 189 p. 422
10. David A. Lewis  
Microwave Processing of Polymers An Overview  
Materials Research Society. E.U.A. 1992. Vol. 269 p. 21

11. Samuel H. Maron and Carl F. Prutton  
Fundamentos de Fisicoquímica  
Ed. Limusa Wiley, México, 1990, p.
12. Op. cit. p. 790 (referencia 7)
13. Marcelo Alonso y Edward J. Finn  
Física: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos  
Sistemas Técnicos de Edición, México, 1986, p. 18
14. Ira N. Levine.  
Fisico Química.  
Ed. McGraw Hill. España 1991. p. 844
15. Op. cit. p. 582 (referencia 11)
16. Donald J. Cram and George S. Hammond.  
Química Orgánica.  
Ed. McGraw Hill. España 1963. p. 618
17. Op. cit. p. 576 (referencia 7)
18. Op. cit p. 621 (referencia 16)
19. Walter E. Driver.  
Química y Tecnología de los Plásticos.  
Ed. CECSA. México 1991. p. 12
20. Stephen L. Rosen.  
Fundamental Principles of Polymeric Materials.  
Ed. Wiley Interscience. E.U.A. 1993. p. 9
21. Dr. Carlos Guerrero Salazar .  
Apuntes del curso de Polímeros. UANL, Monterrey, México, 1997
22. Op. cit p. (referencia 20)
23. Op. cit p. (referencia 20)
24. Tim A. Osswald and Georg Menges.  
Materials Science of Polymers for Engineers.  
Ed. Hanser. E.U.A. 1996. p. 32

25. Raymond B. Seymour and Charles E. Carraher.  
Giant Molecules.  
Ed. Wiley Interscience. E.U.A. 1990. p. 73
26. Op. cit. p. 75 (referencia 26)
27. Engineered Material Handbook  
Ed. A.S.M. International, E.U.A. 1988, Vol. 2, p. 144
28. J. I. Kroschwitz  
High Performance Polymers and Composites  
Encyclopedia Reprint Series, Ed. John Wiley & Sons, E.U.A 1991. p. 770
29. Idalia Gómez de la Fuente; comunicación privada  
Monterrey, México, 1997
30. M. Chen , M. A. Zumbum, J. C. Hedrick, J. E. Mcgrath and T. C. Ward  
Electromagnetic processing of polymers: II Quantitative investigation of  
microwave processed thermoplastics.  
Materials Reserch Society, E.U.A. 1990, Vol 189 p.432
31. M. Chen, E. J Siochi, T.C. Ward and J.E. Mcgranth  
Basic ideas of microwave processing of polymers  
Polymer Engineering and Science, Sep. 1993, Vol. 33, No. 17, p.1092
32. D. A. C. Sturega and P. G. Gaillard  
Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy,  
Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field  
International Microwave Power Institute, E.U.A. 1996



UNANL

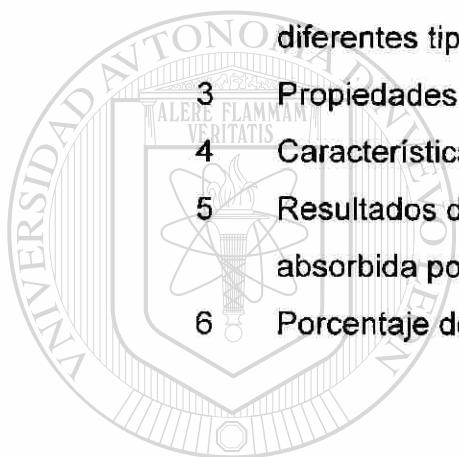
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1	Espectro electromagnético	8
2	Distancias interatómicas y energías de disociación de los diferentes tipos de enlaces que se presentan en los polímeros	24
3	Propiedades mecánicas del PEEK	27
4	Características del PEEK	29
5	Resultados de los cálculos realizados para determinar la potencia absorbida por irradiación de microondas y por fusión convencional	52
6	Porcentaje de cristalinidad de las muestras	56



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
1	Campo magnético inducido por la acción de un campo eléctrico variable con el tiempo	5
2	Onda electromagnética	6
3	Modos vibracionales de una molécula de CO <sub>2</sub> : $\nu_1$ vibración de alargamiento simétrica, $\nu_2$ vibración de alargamiento asimétrica, $\nu_3$ $\nu_4$ vibraciones de flexión simétricas degeneradas	10
4	Transición $\pi \Rightarrow \pi^*$	18
5	Transición $n \Rightarrow \pi^*$	18
6	Selección de algunos grupos funcionales comunes	21
7	Tipos de enlaces en polímeros	22
8	Energía potencial y fuerzas interatómicas	23
9	Termoplástico amorfo	24
10	Representación esquemática de una estructura molecular y arreglo típico de un termoplástico semicristalino	25
11	Unidad repetitiva del PEEK	27
12	Arreglo experimental del equipo de microondas utilizado	30
13	Cavidad resonante del equipo de microondas	30
14	Distribución del material dentro de la cavidad	33
15	Distribución de los termopares en la cavidad	34
16	Detalle de la pared en la cual se colocaron los termopares	35
17	Fotografía de una muestra obtenida mediante la fusión con microondas	37
18	Espectros de Resonancia Electroparamagnética	38

19	Gráfica de % de variaciones en la intensidad de los espectros de EPR	39
20	Espectro de FTIR de PEEK sin fundir	42
21	Espectro de FTIR de PEEK fundido en microondas y en horno convencional	43
22	Estabilización de un radical por medio de resonancia	45
23	Arreglo de termopares para medir la temperatura del material fundido	46
24	Curvas de calentamiento a diferentes voltajes aplicados según el termopar t2	47
25	Curva maestra para determinar el flujo de calor aplicado en la cavidad	48
26	Perfil de temperaturas medido de manera indirecta a través de la pared de la cavidad, para una muestra fundida mediante microondas	48
27	Gráfica de temperaturas y potencias absorbidas, para una muestra irradiada a 1500 Watts	50
28	Gráfica de temperaturas y potencias absorbidas, para una muestra irradiada a 2000 Watts	50
29	Difractograma de una muestra fundida en microondas	54
30	Difractograma de una muestra fundida en horno convencional	55
31	Termogramas obtenidos por DSC	57
32	Imagen de microscopía óptica de una muestra fundida con microondas en un tiempo de 16 min. a 2000 Watts de potencia transmitida, con un enfriamiento a convección libre	58
33	Imagen de una muestra fundida en un horno convencional a 420 °C durante un tiempo de 90 min. enfriada por convección libre.	59
34	Imagen de una esferulita la cual fue cristalizada durante 3 hrs. a 400°C y enfriada a 0.5°C/min hasta 280°C, para posteriormente enfriarse a convección libre.	60



