



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACION  
DE MEZCLAS TRICOMPONENTES DE  
POLIETILENOS DE BAJA DENSIDAD,  
BAJA DENSIDAD LINEAL Y  
ETILENO PROPILENO DIENO

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA

ALMA ROSA PLAZA GARCIA

MAYO DE 1994

**A MIS PADRES :**

**MARGARITA Y GREGORIO**

**POR SU CARIÑO, APOYO Y COMPRENSION  
EN TODO MOMENTO PARA LA TERMINACION  
DE ESTA ETAPA DE MIS ESTUDIOS.**

**A MIS HERMANOS.**

**DR. ANGEL MANZUR GUZMAN.**

**CON ESPECIAL AGRADECIMIENTO POR  
SU ASESORIA PARA HACER POSIBLE LA  
REALIZACION DE ESTE TRABAJO.**

**DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ.**

**M. EN C. ANGEL ESCOBAR HERNANDEZ.**

**POR SU COASESORIA Y VALIOSA  
APORTACION DE SUS CONOCIMIENTOS  
Y EXPERIENCIA EN EL TEMA.**

**DR. JORGE PEREZ PERAZA  
DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**

**POR SU VALIOSA COOPERACION EN  
LA REVISION DE ESTE TRABAJO.**

**A LAS AREAS DE POLIMEROS Y  
DE INGENIERIA QUIMICA.**

**RECONOCIMIENTO: ESTE TRABAJO FUE PARCIALMENTE FINANCIADO  
POR CONACYT A TRAVES DEL CONVENIO 0673-E 9111.**

## INDICE.

	<b>Página</b>
<b>INTRODUCCION.</b>	1
<b>RESUMEN.</b>	3
<b>I GENERALIDADES.</b>	5
1.1 Importancia de las mezclas.	5
1.2 Conceptos de miscibilidad y compatibilidad.	6
<b>II REVISION BIBLIOGRAFICA.</b>	7
2.1 Morfología de mezclas de polímeros.	7
2.2 Cristalinidad de mezclas de polímeros.	10
2.3 Análisis térmico.	11
2.4 Pruebas mecánicas.	16
2.5 Doble fluencia.	25
2.6 Viscosidad.	27
<b>III TECNICAS EXPERIMENTALES.</b>	32
3.1 Materiales.	32
3.2 Preparación de las mezclas	32
3.3 Extrusión.	34
3.4 Condiciones de operación.	34
3.5 Morfología.	35
3.6 Grado de cristalinidad	37
3.7 Propiedades térmicas.	36
3.8 Propiedades mecánicas.	38
3.9 Viscosidad.	39

<b>IV RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	40
<b>4.1 MORFOLOGIA.</b>	40
4.1.1 Influencia de las condiciones de procesado.	40
4.1.2 Polietilenos puros.	46
4.1.3 Mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM.	47
4.1.4 Mezclas con composición 1:1 de polietilenos y diferente composición de EPDM.	47
<b>4.2 CRISTALINIDAD.</b>	54
4.2.1 Polietilenos puros y sus mezclas.	54
4.2.2 Mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM.	55
4.2.3 Mezclas 1:1 de polietilénos y diferente composición de EPDM.	56
<b>4.3 PROPIEDADES TERMICAS.</b>	58
4.3.1 Temperatura y calor de fusión de los polietilenos puros.	58
4.3.2 Temperatura y calor de fusión de mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM.	61
4.3.3 Temperatura y calor de fusión de Mezclas 1:1 de polietilenos y diferentes composición de EPDM	63
<b>4.4 PROPIEDADES MECANICAS.</b>	69
4.4.1 Influencia de las condiciones de procesado.	69
4.4.2 Polietilenos puros y sus mezclas.	74

4.4.3 Mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM.	79
4.4.4 Mezclas con composición 1:1 de LDPE y LLDPE y diferente composición de EPDM.	82
<b>4.5 FENOMENO DE DOBLE FLUENCIA.</b>	87
4.5.1 Influencia de las condiciones de procesado sobre el fenómeno de doble fluencia.	87
4.5.2 Polietilenos puros y sus mezclas.	88
4.5.3 Mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM	90
4.5.4 Influencia del EPDM	92
<b>4.6 VISCOSIDAD Y TORCA DE PROCESADO.</b>	94
Viscosidad y torca como función de la composición de la composición de los polietilenos y EPDM.	94
<b>CONCLUSIONES.</b>	100
<b>RECOMENDACIONES PARA FUTURAS.</b>	102
<b>INVESTIGACIONES.</b>	
<b>APENDICE A .</b>	103
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	109

---

## INTRODUCCION

Durante muchos años, el enfoque central de la ciencia y tecnología de polímeros fue en desarrollar nuevos polímeros y en la variación química de los existentes. Sin embargo, esto se ha hecho cada vez más caro y, como resultado, se ha visto que estructuras químicas nuevas o diferentes pueden no ser siempre requeridas para alcanzar el propósito buscado. Estas razones han estimulado un fuerte interés en las mezclas físicas de polímeros genéricamente diferentes. Aunque el concepto de mezcla no es nuevo, el interés científico y tecnológico por ellas ha crecido desde principio de la década de los setentas.

### **Mezclado.**

Uno de los métodos de mezclado utilizado, comúnmente, es el mecánico que tiene mucha aplicación a nivel comercial. La mezcla de líquidos de baja viscosidad, o de polvos secos, se puede lograr con equipo convencional, los agitadores de hélice se usan para mezclar líquidos de baja viscosidad y los mezcladores de otro tipo como el banbury y el extrusor para los polvos secos. El mezclado por extrusión es utilizado por ejemplo, para mezclar en fundido un termoplástico con un elastómero. La naturaleza de la dispersión de la mezcla preparada de esta forma depende del tiempo de mezclado, temperatura, campos de esfuerzo y por supuesto, de las propiedades reológicas de los polímeros componentes.

### **Miscibilidad.**

Una pregunta fundamental que primero debe hacerse con respecto a cualquier sistema de mezcla de interés, es si los componentes son miscibles o no. La termodinámica de una mezcla indudablemente será un factor importante en muchas otras consideraciones respecto a la mezcla. La termodinámica elemental enseña que la condición necesaria para que un sistema binario sea miscible en una composición particular es, que la energía libre de mezclado sea menor a cero. Es bien sabido que una mezcla completamente homogénea, puede formarse arriba de los puntos de fusión. Sin embargo al enfriarse una fase cristalina puede desarrollarse en coexistencia con una fase amorfa que es una mezcla

homogénea o completamente miscible de los dos polímeros. Esto es, se hace una distinción entre la separación de fase causada por la cristalización de uno de los componentes, a partir del fundido y la separación de fase que resulta de la inmiscibilidad líquido-líquido. Esto es importante porque muchas de las mezclas miscibles descubiertas incluyen un componente cristizable. Desde un punto de vista tecnológico, la cristalinidad en polímeros es un aspecto altamente deseable [1-2].

### **Morfología.**

Se ha visto que las condiciones de procesado de las mezclas tales como la velocidad y la temperatura (p. e. en el caso del mezclado por extrusión), pueden afectar la morfología de los polímeros. Es posible que las propiedades de la mezcla sean afectadas por la miscibilidad de los materiales y la microseparación de los mismos. Por lo tanto los dos factores importantes para las mezclas miscibles es la morfología y la naturaleza de la interfase.

### **Relaciones de propiedades.**

El motivo central para mezclar polímeros es crear productos con propiedades específicas. Usualmente, el objetivo no es obtener un cierto valor de una sola propiedad sino una combinación de características (p.e. un balance crítico entre la máxima temperatura de uso, dureza, y facilidad de fabricación). Un camino para llegar a la formulación requiere de experiencia acerca de cómo se comportan las mezclas, o, mejor aún, de "reglas de mezclado" cuantitativas para las propiedades individuales de interés.

Las mezclas miscibles cumplen la siguiente regla de aditividad:

$$P = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 + \phi_1 \phi_2 I$$

Donde P es la propiedad de interés (o su inverso),  $\phi$  es la composición, I es un parámetro de interacción que puede ser negativo, positivo o cero. Algunas propiedades que satisfacen una relación de este tipo son: densidad, módulo de elasticidad y viscosidad. Otra regla de aditividad también usada tanto en algunas mezclas miscibles como en algunas inmiscibles es:

$$\ln P = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2$$

Esta relación se ha usado para la viscosidad y temperatura de transición vítrea [1-2].

---

## RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y etileno propileno dieno (EPDM). El motivo por el cual se eligió este sistema radica en el hecho de que las mezclas de LDPE y LLDPE son de gran utilidad en el área de manufactura de diferentes materiales, debido a que en ellas se combina la procesabilidad del LDPE y las buenas propiedades mecánicas del LLDPE [1]. Propiedades morfológicas, reológicas, mecánicas y térmicas han sido reportadas para las mezclas binarias de LDPE y LLDPE. Sin embargo éstas no han sido reportadas para mezclas tricompuestas.

El objetivo de este estudio es conocer cómo son afectadas las propiedades morfológicas, cristalinas, térmicas, reológicas y mecánicas de las mezclas de LDPE, LLDPE y EPDM por las variables de procesamiento (velocidad y temperatura de extrusión) y la composición de las mezclas.

Las propiedades morfológicas de las mezclas fueron estudiadas por microscopía óptica. El grado de cristalinidad de las mezclas fue determinado por medio de la técnica de dispersión de rayos-x a ángulo grande. El estudio térmico se llevó a cabo por análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC). Se hizo un estudio de las propiedades mecánicas utilizando un aparato universal de pruebas mecánicas (Instron) y el aspecto reológico se analizó en estado estacionario, haciendo uso de un reómetro rotacional.

En el primer capítulo se presentan aspectos generales de las mezclas de polímeros, tales como su importancia y algunos conceptos que serán utilizados en el transcurso del desarrollo del trabajo.

El segundo capítulo versa sobre una revisión de los trabajos previos que han realizado diferentes investigadores sobre el estudio de mezclas poliméricas

en general. En el capítulo tercero se describen las técnicas experimentales utilizadas para llevar a cabo el presente estudio.

Los resultados y su discusión se tratarán en el capítulo cuarto. En él se analizarán los aspectos morfológicos. Se compararán cualitativamente el tamaño de las partículas de unas con respecto a las otras y la forma en cómo se encuentran distribuidas. Se estudia la influencia de la composición sobre el grado de cristalinidad de las mezclas. Se presentan datos sobre las temperaturas de fusión y calores de fusión de las mismas. Se discuten las propiedades mecánicas a pequeñas deformaciones (módulo Young y esfuerzo a la cedencia), las propiedades finales (elongación a la ruptura y esfuerzo a la ruptura) y el fenómeno de doble fluencia presente en las curvas de esfuerzo-deformación. Por último, se estudia el comportamiento de las propiedades reológicas, tales como viscosidad en estado estacionario y la torca.

En el capítulo quinto se muestran las conclusiones a las cuales se llegó después de haber discutido los resultados. Asimismo se presentan una serie de recomendaciones que pudieran ser útiles para futuras investigaciones sobre el tema.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES.

#### **1.1.- Importancia de las mezclas.**

En años recientes ha sido de gran interés científico y comercial el desarrollo de mezclas de materiales poliméricos. Dentro de las principales razones del desarrollo de las mezclas se pueden citar las modificaciones de las propiedades de los materiales poliméricos que pueden realizarse para obtener materiales con características específicas. Dentro de las propiedades que pueden ser modificadas, se encuentran, por ejemplo las mecánicas. Desde el punto de vista comercial es factible mezclar algunos polímeros de alto consumo (cuyas propiedades son bien conocidas) para obtener, de esta forma, materiales de bajo costo con propiedades deseables.

Los conocimientos obtenidos durante el estudio de las mezclas de materiales poliméricos, pueden ser aplicados para futuras investigaciones sobre polímeros de desperdicio. Por ejemplo, se puede citar el caso de los termoplásticos, tales como los polietilenos, poliestireno, policloruro de vinilo y polietileno tereftalato. El polietileno de baja densidad (LDPE) es utilizado a gran escala y sus desechos representan un grave problema ecológico. Los materiales, así reciclados, pueden ser utilizados como materias primas para la fabricación de productos de consumo.

Algunas aplicaciones prácticas que se pueden mencionar acerca de las mezclas de polímeros son las siguientes: las mezclas de polipropileno modificado con elastómeros se utilizan principalmente en elementos exteriores expuestos a choque e impacto, tales como las defensas de los automóviles, las poliamidas modificadas con elastómeros, utilizadas para calzados deportivos, mangos de herramienta y herrajes [4].

Es necesario contar con más información acerca de las propiedades y métodos de procesamiento de las mezclas poliméricas, debido al incremento en el desarrollo comercial de éstas, y porque cada vez tienen mayor aplicación en el campo tecnológico.

## **1.2 Conceptos de compatibilidad y miscibilidad.**

Los términos de compatibilidad y miscibilidad han sido motivo de controversia para los investigadores debido a que presentan criterios diferentes.

Miscibilidad es un concepto que generalmente se maneja desde un punto de vista termodinámico, y por lo tanto, una mezcla será miscible dependiendo de sus condiciones termodinámicas [5-6].

Para algunos autores, polímeros compatibles son aquellos cuyas mezclas poseen propiedades físicas deseables, y que generalmente son homogéneas a simple vista. Se puede decir entonces que las mezclas son compatibles si no afectan adversamente a las propiedades con respecto a las de los componentes puros. El término compatibilidad también es utilizado desde un punto de vista económico ya que un sistema se considera compatible si comercialmente es atractivo [4].

---

## CAPITULO II

### REVISION BIBLIOGRAFICA

#### 2.1 MORFOLOGIA DE MEZCLAS DE POLIMEROS.

La mayoría de los plásticos son inmiscibles y lo anterior se debe a dos factores importantes: los arreglos espaciales de las fases, es decir la morfología (forma y tamaño), y la naturaleza de la interfase. La morfología más comúnmente esperada en las mezclas inmiscibles es aquella en la que uno de sus componentes forma una matriz continua en la cual el otro componente se dispersa. La fase dispersa pueden ser partículas casi esféricas ó fibrillas altamente elongadas, lo cual depende de las condiciones usadas para procesar las mezclas. En general se espera que el componente mayor forme la fase continua. Sin embargo la continuidad de la fase se ve fuertemente afectada por las características reológicas relativas de los componentes.

Tanto por observaciones directas como por implicación indirecta a partir de técnicas experimentales, se espera que un gran número de mezclas poliméricas muestren heterogeneidad de fases. Existen tres tipos principales de morfología: (a) una fase continua a través de la cual se dispersa la segunda fase, (b) dos fases continuas y (c) dos fases discontinuas (figura 2.1). Las fases pueden ser de un solo polímero ó mezclas con ciertas composiciones ó pueden ser regiones (también llamadas dominios).

Otro factor importante es la naturaleza de la interfase; en el estado fundido el parámetro importante es la tensión interfacial, en el estado sólido es la adhesión interfacial. La tensión interfacial afecta a la dispersión durante el mezclado y la adhesión interfacial gobierna la transferencia de esfuerzos mecánicos entre las fases [1-2].

En estudios realizados sobre el comportamiento de los polímeros y mezclas de los mismos, se ha visto que la característica dominante es la morfología y no la constitución química. La morfología también depende de la forma en como están

distribuidas y empaquetadas las cadenas de los polímeros [7]. Sin embargo es importante mencionar que en cuanto a su constitución química, las sustancias orgánicas macromoleculares están formadas por unión covalente de

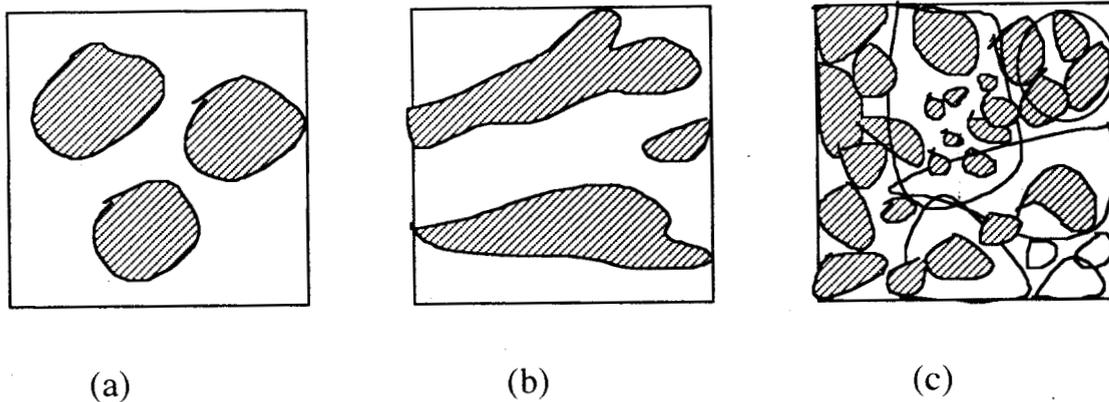


Figura 2.1. Separación de fases en mezclas de polímeros

sus diversos átomos, mientras que las fuerzas de cohesión que mantienen unidas a las macromoléculas de los polímeros entre sí son las de Van der Waals. El origen de las fuerzas de Van der Waals radica en el hecho de que un átomo con capas electrónicas cerradas está formado esencialmente por un núcleo positivo rodeado de una nube esférica de carga negativa. Si las nubes electrónicas de los átomos fueran estáticas e indeformables, no habría fuerza entre ellos. Sin embargo, en la práctica las nubes de electrones están en movimiento alrededor del núcleo y en consecuencia tiene un momento dipolar que fluctúa rápidamente. En todo momento, el centro de distribución de la carga negativa no coincide con el núcleo sino que fluctúa rápidamente alrededor del mismo. Por lo tanto, cuando dos átomos se aproximan mutuamente, el momento dipolar que fluctúa rápidamente, afecta el movimiento de los electrones en el otro átomo y se produce una energía más baja (o sea una atracción), si las fluctuaciones ocurren en simpatía mútua [8]. Es fácil observar lo anterior considerando las situaciones alternativas de la figura (2.2); en ella se ven varios casos en que la atracción es baja ó nula. en la figura 2.2 (b) se ve que todos los casos despliegan una marcada fuerza atractiva.

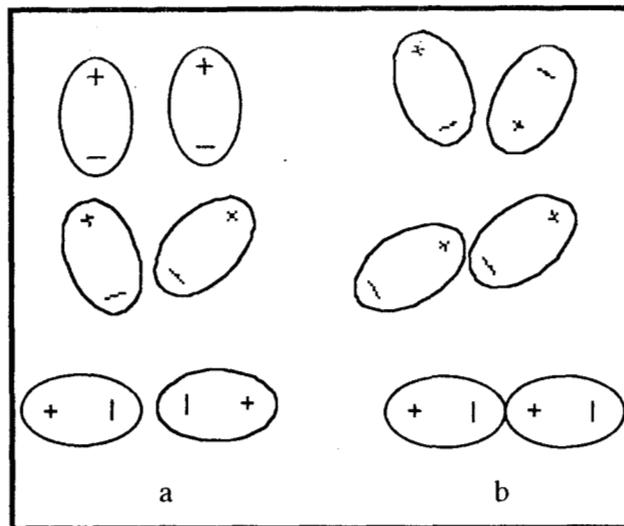


Figura 2.2. Ilustración de los orígenes de las fuerzas de Van der Waals.

Las operaciones de procesamiento que involucran la producción de mezclas de polímeros pueden ser subdivididas dentro de dos diferentes clases, una de ellas es la preparación de las mezclas y la otra es aquella en la cual se les da forma. Durante la operación de mezclado los componentes son distribuidos y deformados en el estado fundido, produciéndose una dispersión de los mismos. El buen resultado de la operación depende de la uniformidad y la escala de las dimensiones de la dispersión y de la interconexión entre las fases. Durante la operación, en la cual se le da forma a la mezcla, la morfología puede ser modificada. Algunas operaciones de mezclado, como es el caso de la extrusión, tienen la intención de mezclar y de dispersar los componentes. En el caso del procesamiento de mezclas físicas por extrusión, las condiciones de velocidad y temperatura pueden tener una fuerte influencia sobre la morfología de las mezclas finales.

A.Ghaffar, C. Sadrmoheghy y G. Scott [9] estudiaron la morfología de las mezclas bicomponentes de polietileno de baja densidad (LDPE) y cloruro de polivinilo (PVC), preparadas a una temperatura de 180 °C y moldeadas por compresión a 180 °C. Los resultados indicaron que a medida que se incrementa la composición de PVC, se incrementa el tamaño de los dominios, y por lo tanto existe deterioración en las propiedades

mecánicas del esfuerzo a la ruptura, elongación a la ruptura y resistencia al impacto.

## 2.2 CRISTALINIDAD DE MEZCLAS DE POLIMEROS.

En estado sólido, los polímeros pueden ser amorfos ó semicristalinos. Muchos polímeros presentan la característica de cristalinidad parcial, que consiste en que entre las zonas amorfas del polímero aparecen zonas cristalizadas, formadas por ordenación paralela de las cadenas macromoleculares. La tendencia de un polímero para cristalizar se aumenta por la regularidad y por la polaridad, es decir, que las moléculas deben acomodarse exactamente entre sí, para atraerse. Muchas de las propiedades como son por ejemplo las propiedades mecánicas de los polímeros se encuentran directamente relacionadas con los aspectos estructurales de la cristalinidad.

Para medir el grado de cristalinidad; la técnica de rayos-x a ángulo grande (WAXS) ha sido ampliamente utilizada, demostrando ser uno de los mejores métodos. Las curvas mostradas en los patrones de dispersión obtenidos por esta técnica, permiten separar las contribuciones de la parte cristalina y la amorfa. El grado de cristalinidad usualmente es calculado por medio de la siguiente fórmula:

$$X_c = I_c / (I_c + KI_a)$$

Donde  $X_c$  es el grado de cristalinidad,  $K$  es una constante que involucra las eficiencias relativas de la dispersión y que normalmente toma el valor de la unidad.  $I_c$  e  $I_a$  son las áreas bajo las curvas que representan las contribuciones de las partes cristalinas y amorfas.

N. Roy, Choudhury, T. K. Chai, A. Dutta y A.K. Bhowmick [10] determinaron el grado de cristalinidad de una serie de mezclas de hule natural y

---

polietileno (PE) por difracción de rayos-x de ángulo grande. Los resultados obtenidos mostraron un decremento del grado de cristalinidad, lo cual es debido a la adición de un componente amorfo, el cual migra hacia la fase cristalina del componente puro (PE), reduciendo los dominios cristalinos del PE.

M.R. Shishesaz y A. Donatelli [11] determinaron la cristalinidad de mezclas de polietilenos de baja, media y alta densidad. Los resultados mostraron que en todos los casos el por ciento de cristalinidad de las mezclas ternarias se apegó a la relación siguiente:

$$\text{Grado de cristalinidad} = \sum_i w_i x_i$$

Donde  $w_i$  es la fracción peso del componente  $i$ , y  $x_i$  es el grado de cristalinidad de los componentes puros.

### 2.3 ANALISIS TERMICO.

Por medio de la técnica experimental de análisis térmico diferencial de barrido (DSC), se pueden obtener los termogramas tanto de los polímeros puros como de sus mezclas. A partir de ellos se puede obtener información acerca de la miscibilidad de las mismas.

La principal dificultad encontrada cuando se mezclan polímeros es la inmiscibilidad de los mismos [6]. Esto generalmente provoca una separación de fases en el sistema. Esto se puede explicar desde un punto de vista termodinámico el cual indica que:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Donde  $\Delta G_m$  es la energía libre de mezclado,  $\Delta H_m$  es el calor de mezclado,  $\Delta S_m$  es la entropía de mezclado y  $T$  es la temperatura. Para que un sistema sea miscible la variación de la energía libre de Gibbs debe ser negativa.

$$\Delta G_m < 0$$

Es bien sabido que una mezcla completamente homogénea puede formarse arriba de los puntos de fusión de sus componentes. Sin embargo, al enfriarse una fase cristalina pura puede desarrollarse en coexistencia con una fase amorfa que es una mezcla homogénea ó completamente miscible de los dos polímeros. Esto es, se hace una distinción entre la separación de la fase causada por la cristalización de uno de los componentes a partir del fundido y la separación de fase que resulta de la inmiscibilidad líquido-líquido. Esto es extremadamente importante porque muchas de las mezclas miscibles incluyen un componente cristizable. Desde un punto de vista tecnológico, la cristalinidad en polímeros es a menudo un aspecto altamente deseable (p. e., para obtener alta resistencia química).

Es raro que se conozca suficiente información a priori respecto a un sistema a partir de la teoría ó del experimento para deducir a partir de las ecuaciones anteriores conclusiones concernientes a la miscibilidad. Es más común primero obtener información acerca del comportamiento de las fases y luego entender este comportamiento en términos de estos criterios combinando los conocimiento teóricos y experimentales.

Consideraciones termodinámicas predicen que el potencial químico de un polímero decrecerá por la adición de un diluyente miscible al mismo. Si el polímero es cristizable; esta disminución en el potencial químico hará que la temperatura de fusión disminuya también. Nishi y Wang [12] dedujeron la siguiente relación que describe la disminución del punto de fusión debido a la presencia de un diluyente miscible.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left[ \frac{\ln \Phi_2}{M_2} + \left( \frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) \Phi_1 \right] - \frac{RV_2}{\Delta H_f^0 V_1} (\chi_{12} \Phi_1^2)$$

En la ecuación  $V_1$  y  $V_2$  representan el volumen molar de la unidad monomérica,  $\Phi_1$  es la fracción volumen del polímero amorfo,  $\Phi_2$  es la fracción volumen del polímero cristalino,  $\Delta H_f^0$  es el calor de fusión del polímero cristalino,  $M$  el grado de polimerización,  $T_m^0$  es la temperatura de fusión de equilibrio del polímero cristalino y  $T_m$  la temperatura de fusión experimental del polímero cristalino y  $\chi_{12}$  es el parámetro de interacción de polímero-polímero. El primer término a la derecha de la ecuación representa la contribución de la entropía en el descenso del punto de fusión de la mezcla y el segundo término es la contribución de la entalpía de la mezcla. Si el diluyente es un polímero la entropía de la mezcla se hace despreciable y el descenso en la temperatura de fusión se deberá únicamente a la entalpía de la mezcla. Por lo tanto la ecuación anterior quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_2}{\Delta H_f^0 V_1} (\chi_{12} \Phi_1^2) = - \frac{RV_2}{\Delta H_f^0 V_1} \chi_{12} (1 - \Phi_2)^2$$

La ecuación predice que cuando el parámetro de interacción polímero es cero no se observa ninguna depresión en la temperatura de fusión del componente cristalino y que cuando el parámetro de interacción es negativo el sistema es miscible. Nishi y Wang [12], han observado que para mezclas de polímeros con valores de parámetros de interacción mayores que cero es posible observar un aumento en la temperatura de fusión de la parte cristalina del sistema.

Nishi y Wang [12], analizaron la mezcla formada por polifluoruro de vinilideno (PVF<sub>2</sub>) y poli-metilmetracrilato. Las mezclas de los polímeros fueron preparadas y estudiadas por análisis térmico diferencial de barrido (DSC), los resultados mostraron una depresión en el punto de fusión del PVF<sub>2</sub> este comportamiento estuvo fuertemente relacionado con la composición de la mezcla. Este fenómeno es semejante al observado en sistemas formados por

---

polímeros cristalinos y un diluyente. Los autores concluyeron que por lo tanto el par de polímeros es miscible en estado fundido.

M.R. Shishesaz y A.A. Donatelli [11], estudiaron las mezclas de polietileno de media densidad (MDPE, polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE) por medio de análisis térmico. Los autores observaron que para este sistema ternario el análisis térmico indicó un sistema heterogéneo con dos picos de fusión bien localizados. Los autores no mencionan si hay corrimiento en la temperatura de fusión de los polímeros.

Howard W. Starkweather [13], estudió la mezcla binaria de polietileno de baja densidad (LDPE), con tres diferentes tipos de etileno propileno dieno (EPDM) por análisis térmico diferencial de barrido (DSC), la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. La composición en peso del terpolímero designado como EPDM-1 contuvo 72% de etileno, 24% de propileno y 4% de 1,4 hexadieno, correspondiente a una relación molar de 4.5. La relación molar de los copolímeros EPDM-2 y EPDM-3 fue de 2.9 y 1.8 respectivamente. Los termogramas del DSC para la mezcla 50/50 de EPDM-1 y LDPE mostraron que la temperatura de fusión del LDPE fue reducida de 115.5 a 108.5 cuando la concentración de EPDM-1 es aumentada de 0 a 80%. Ese cambio en la temperatura de fusión fue tomado como una evidencia de la existencia de una parcial cocrystalización. La depresión en el punto de fusión del LDPE cuando fue mezclado con EPDM-2 y EPDM-3 fue, de aproximadamente la mitad de la observada para el EPDM-1.

N. Roy Choundhury, T.K. Chaki y A.K. Bhowmick [10], estudiaron la mezcla de polietileno (PE) con hule natural (NR) por medio de DSC a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Encontraron que a varias composiciones en peso de los componentes el comienzo del fenómeno de fusión fue alrededor de los 65 °C extendiéndose en un intervalo de 45 °C antes de que se detectara el pico principal a 110 °C. El amplio intervalo de fusión indicó que la presencia de pequeños cristales en el sistema fundían a una temperatura inferior a 110 °C.

---

A.J. Müller, V. Balsamo y C.M. Rosales [14] estudiaron la miscibilidad de las mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), por medio de análisis térmico diferencial de barrido (DSC). Los polímeros fueron mezclados en un extrusor de doble husillo a 190 °C y las composiciones en por ciento peso fueron las siguientes 0/100, 75/25, 80/20, 85/15, 95/5 y 100/0 de LDPE/LLDPE.

Se estudió el comportamiento calorimétrico de dos grupos de muestras con las composiciones anteriores. Las muestras del primer grupo fueron enfriadas rápidamente, desde 420 °K, sumergiéndolas en acetona helada ( en su punto de congelación). Las muestras del segundo grupo fueron colocadas en el analizador térmico en celdas selladas, estas muestras no fueron mezcladas previamente. Para el caso de la muestra de LLDPE enfriada rápidamente, los resultados indicaron que la endoterma de fusión, muestra un amplio intervalo de temperatura de fusión (lo cual es normal), y un posible pico bimodal (un pico principal seguido de un hombro), lo cual es una indicación de que existe una segregación molecular durante el enfriamiento. El pico principal ha sido atribuido a la cristalización de las largas moléculas poco ramificadas, mientras que el hombro se debe a las moléculas cortas, las cuales normalmente son ramificadas. Las endotermas de las mezclas con diferentes composiciones de LDPE y LLDPE que fueron enfriadas rápidamente, representaron la suma de dos picos en todas las composiciones, pero los picos se encuentran menos definidos que en el caso de las muestras que no fueron mezcladas previamente. Por lo anteriormente expuesto, las mezclas que fueron enfriadas rápidamente muestran un comportamiento de una parcial miscibilidad, en el estado fundido. La doble endoterma mostrada por las muestras enfriadas rápidamente, pueden ser atribuidas a la fusión de dos fases diferentes. La primera endoterma podría corresponder a la fusión de la fase rica en LDPE, y la segunda a la fase rica en LLDPE.

## 2.4 PRUEBAS MECANICAS.

Se ha visto que la característica dominante en el comportamiento de los polímeros y de las mezclas poliméricas es la morfología, y no la estructura molecular fundamental. La morfología a su vez depende, desde luego, de las cadenas macromoleculares (la forma en como se encuentran ordenadas). El efecto más claro se observa en los valores de la resistencia que oponen las cadenas a separarse, los cuales son uno ó dos ordenes de magnitud menores que las resistencias derivadas de los enlaces primarios. Las fuerzas de cohesión que actúan entre las cadenas son las fuerzas relativamente débiles de Van der Waals. Bajo condiciones apropiadas, las fuerzas de tracción aplicadas desde el exterior pueden orientar las cadenas y enderezarlas hasta que con el tiempo, entre en juego las resistencias de los enlaces químicos. Tal orientación de las cadenas de los polímeros incrementa considerablemente la resistencia, pero desde luego, sólo en dirección de la orientación [7].

Si un material está expuesto a una carga se generan esfuerzos en él y se deformará. Una prueba común de tensión consiste en el alargamiento uniaxial de una probeta que se sujeta en dos mordazas que se separan a un velocidad constante, figura 2.3.

Se define el esfuerzo  $\sigma$ , como la fuerza por área transversal de la muestra. Entonces si la fuerza es  $F$  y el área transversal es  $A$ , el esfuerzo está dado por:

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

La elongación  $\epsilon$ , se define como el cambio fraccional en longitud de la muestra, esto es:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

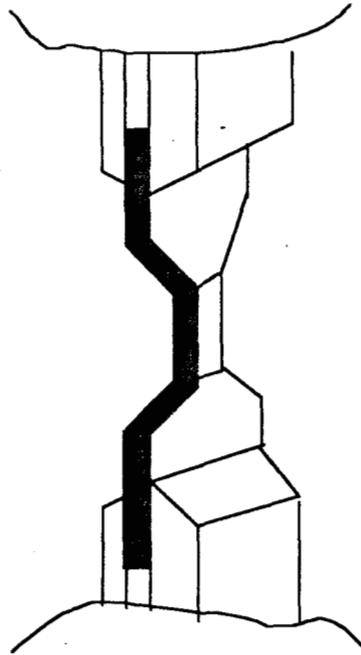


Figura 2.3 Prueba de tensión uniaxial

Donde  $\ell$  es la longitud inicial y  $\Delta\ell$  es el cambio en la longitud. Una curva típica del comportamiento del esfuerzo en función de la deformación se muestra en la figura 2.4.

Al inicio de la prueba de A a B, el material se extiende elásticamente, con la elongación directamente proporcional al esfuerzo, y la muestra vuelve a su longitud original al suprimir el esfuerzo (esto generalmente sucede a pequeñas elongaciones). En la región elástica el esfuerzo y la deformación son proporcionales entre sí. Por lo tanto la deformación elástica se describe mediante una ecuación de la forma:

$$\sigma = \varepsilon E$$

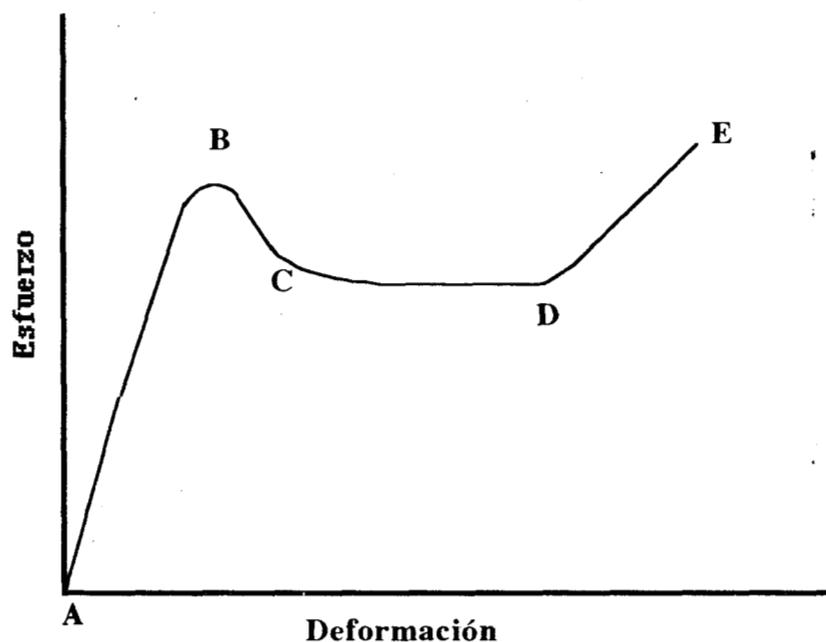


Figura 2.4. Curva típica que muestra el comportamiento elástico y plástico de los materiales.

En donde  $E$  es una constante denominada módulo de Young, el cual es una constante, que caracteriza la rigidez del material, es decir, su resistencia a resistir las deformaciones. Las características más importantes de la deformación elástica son: que es instantánea y reversible, y que el esfuerzo y la deformación son proporcionales entre sí. [15].

Más allá del límite elástico en el punto B, la curva presenta un máximo en donde la deformación es plástica, el esfuerzo necesario para alcanzar dicho máximo corresponde al esfuerzo a la cedencia, el cual posteriormente decae [8]. El punto de fluencia existe debido a que al someter a un esfuerzo un material cristalino más allá del límite elástico (generalmente a una deformación corta) a menudo tiene lugar un rearrreglo en las cadenas del polímero de tal forma que las cadenas

se orientan en dirección al esfuerzo, destruyendo el patrón esferulítico si es que existe. La fluencia representada por el punto máximo de la curva a menudo coincide con el inicio del acuellamiento y marca el límite entre la flexión y estiramiento que pueden soportar las esferulitas

antes de volverse inestables [16]. La explicación más común sobre el fenómeno de fluencia en polímeros cristalinos está basado sobre una analogía en la deformación de cristales de sustancias no poliméricas (18). En este caso la deformación plástica ocurre mediante el corte de bloques de cristales como se muestra en la figura 2.5; en ella se observa un cristal cargado como para una prueba de tensión.

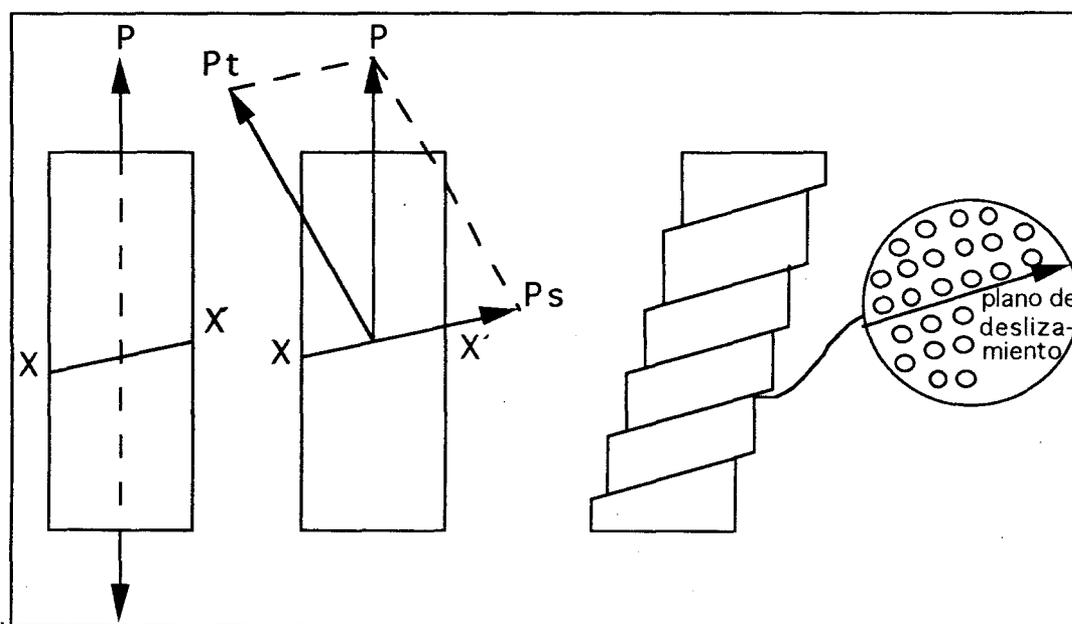


Figura 2.5. Mecanismo de desplazamiento de bloques para la deformación plástica.

Se puede apreciar que es posible descomponer la fuerza de tensión en las componentes normal y paralela a cualquier plano, tal como  $XX'$  en la muestra, como se muestra en la figura 2.5, la fuerza aplicada  $P$  se descompone en una componente normal de tensión  $P_t$  y una componente paralela  $P_s$  (o sea una fuerza

---

cortante en el plano  $XX'$ ). Ello significa que incluso una simple fuerza de tensión produce fuerzas cortantes y por lo tanto esfuerzos cortantes en una muestra. Al aumentar todavía más la fuerza de tensión provocando mayor tensión plástica aumenta el número y/o las líneas de deslizamiento [8].

Es importante mencionar que la deformación plástica es originada por los defectos en los cristales. Si se pudiera obtener un cristal perfecto, los átomos existirían solamente en los lugares de la malla, cada posición de la maya estaría ocupada por un átomo, cada átomo tendría su cuota total de electrones en los niveles más bajos de energía y los átomos serían estacionarios. Se ha visto que en realidad, los átomos vibran alrededor de sus posiciones en la malla ocupando niveles de energía más altos. En función de un cristal perfecto, se puede considerar que la vibración atómica y los electrones excitados son defectos y se denominan defectos subatómicos. Otro tipo de defectos son los puntuales, la figura 2.6 muestra los distintos defectos puntuales que pueden existir en un cristal. En la figura 2.6 se puede observar que un átomo extraño al cristal puede ocupar una de las dos posiciones definidas en un cristal. Si la sustancia sustituye a uno de los átomos se dice que es un átomo sustitucional, en tanto que si ocupa un agujero ó intersticio se dice que es un átomo intersticial. Un átomo desplazado se puede mover a un intersticio en cuyo caso se denomina autointersticial.

Otro tipo de imperfecciones son las lineales que son largos defectos en una sola dirección, en tanto que miden solamente alrededor de uno a dos diámetros atómicos en dirección perpendicular a su longitud, el único defecto de esta clase es la dislocación, [8]. La figura 2.7 muestra este tipo de defecto. En la misma figura se observa que se puede acomodar un medio plano adicional de átomos de un cristal. Si se observa la parte superior del cristal, por encima de la línea  $XX'$ , parece perfecto. En forma análoga, la parte inferior del cristal bajo la línea  $XX'$  es perfecta. Solamente cuando están juntas las dos mitades del cristal hay un defecto, este defecto es una dislocación. La dislocación se puede mover por el cristal provocando deslizamiento.

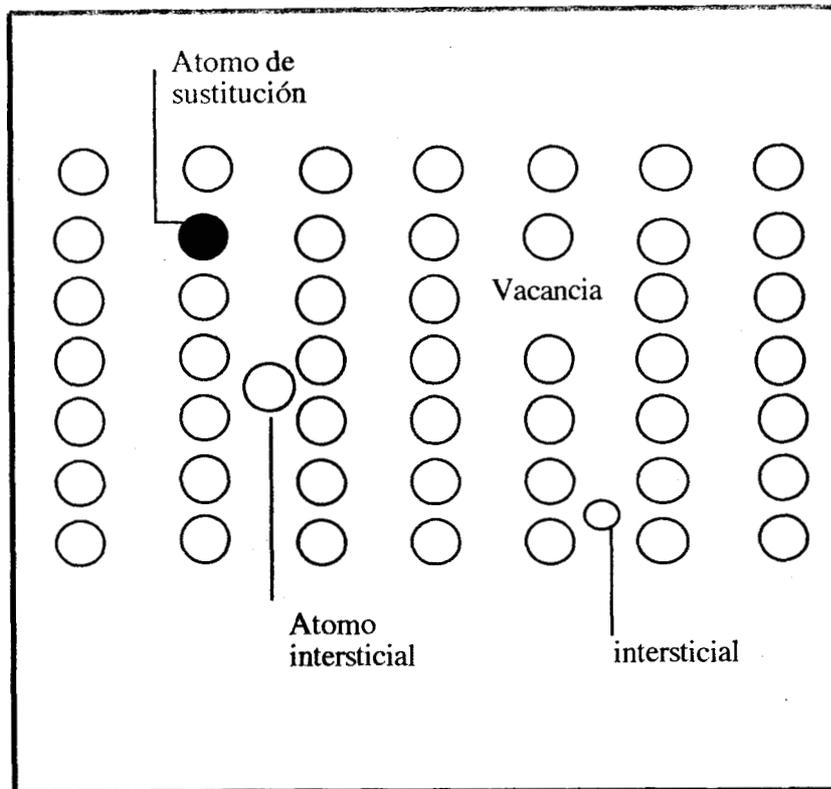


Figura 2.6. Los distintos defectos puntuales que pueden existir en los cristales.

Regresando a la figura 2.4, de C a D se observa una zona en la cual el esfuerzo se mantiene prácticamente constante al aumentar la elongación, esto es debido a la propagación del cuello del espécimen. El tramo horizontal CD de la curva se denomina escalón de fluencia [15]; a ésta región también se le denomina región de deslizamiento fácil y en ella el esfuerzo varía poco con la elongación. Una medida de esta razón es la pendiente  $d\sigma/d\varepsilon$  que se llama razón de endurecimiento de deformación. La razón de que sea baja es que solamente las dislocaciones se mueven en un juego de planos paralelos, lo que significa que las dislocaciones no interfieren con el movimiento de las otras, por lo que se mueven grandes distancias sin estorbos. En la zona de D a E después de que la probeta recibe cierto alargamiento bajo una carga aproximadamente constante, es decir después de pasar el estado de fluencia, el material de nuevo adquiere la capacidad de

oponerse al alargamiento (el material se endurece), lo anterior se debe a que las dislocaciones se generan y mueven en planos de deslizamiento que se interceptan

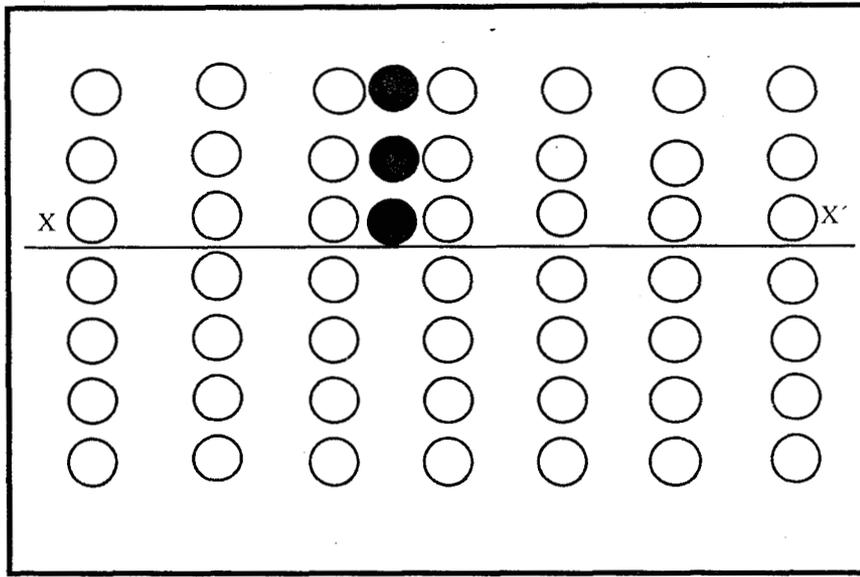


Figura 2.7. Muestra de un defecto de dislocación.

las dislocaciones se enredan dentro de los cristales, con lo que forman obstáculos al avance de las dislocaciones. El número de dichos obstáculos aumenta al aumentar la deformación, y por lo tanto el esfuerzo se incrementa hasta llegar al punto de ruptura [8,15]. La curva esfuerzo-elongación se obtiene al graficar los resultados del examen de tensión simple (jalar en dirección paralela a su eje) que se realiza en una probeta.

M. R. Shishesaz y A. A. Donatelli [11] estudiaron el módulo de Young, esfuerzo a la cedencia, esfuerzo y elongación a la ruptura de las mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE). Las mezclas fueron preparadas con diferentes concentraciones de los materiales: los polímeros fueron mezclados en un molino a la temperatura de 440 °K, después de la molienda las mezclas fueron enfriadas y cortadas en pequeñas piezas. Estas se moldearon en forma de película

---

cuyo espesor varió de 0.5 a 0.7 mm., para ello utilizaron una prensa hidráulica y la temperatura fue de 445 °K. Las pruebas mecánicas fueron determinadas, utilizando una máquina universal de pruebas mecánicas. El comportamiento aditivo de las propiedades mecánicas fue usado como indicación de compatibilidad entre los componentes de la mezcla, sin embargo aclaran a la vez que dicho criterio no puede ser generalizado porque otros métodos de prueba pueden proporcionar información contradictoria. Encontraron que las propiedades mecánicas de las mezclas binarias que contenían LDPE ó MDPE con HDPE como función del HDPE mostraron desviaciones de las propiedades a la regla de aditividad lineal, y por ello las consideraron como mezclas semicompatibles. Observaron también, que las propiedades del polietileno dominante en composición tenía una fuerte influencia sobre las propiedades de las mezclas. Las propiedades mecánicas de la mezcla binaria de LDPE/MDPE, variaron de una forma aproximadamente lineal con la composición, mostrando pequeñas desviaciones a la regla de aditividad lineal, lo anterior fue atribuido a la semejanza en la estructura química de los dos homopolímeros, sin embargo la elongación a la ruptura no mostró el mismo comportamiento. Las propiedades mecánicas de las mezclas ternarias con composición 1:1 de LDPE y HDPE y contenido variable del MDPE como función del MDPE mostraron una variación prácticamente lineal con el contenido de MDPE, para una la relación 1:4 LDPE y HDPE las propiedades mecánicas presentaron ligeras desviaciones a la regla de aditividad lineal y por lo tanto fueron consideradas como mezclas semicompatibles, lo anterior fue atribuido a la alta concentración de LDPE. Para la mezclas 4:1 de LDPE y HDPE como función del MDPE, tanto el módulo de Young como el esfuerzo a la cedencia y esfuerzo a la ruptura mostraron pequeñas desviaciones a la regla de aditividad lineal, y la elongación a la ruptura presentó un ligero aumento alrededor del 80 % de MDPE.

A. Ghaffar, C. Sadrmoaghegh y G. Scott [9], Estudiaron el comportamiento mecánico de mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE) con polipropileno (PP), Poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC) en presencia de una fase elastomérica. Los elastómeros utilizados fueron los siguientes: etileno-propileno-dieno (EPDM), hule natural (NR), butil-hule (BR), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), estireno-butadieno-estireno (SBS)

---

polietileno clorado (CPE), acrilonitrilo-polietileno-clorado-estireno (ACS) poliestireno de alto impacto (HIPS) y poliuretano (PU). Las mezclas se prepararon en un a 180 °C y el tiempo de mezclado fue de cinco minutos. Las mezclas preparadas fueron posteriormente moldeadas por compresión a 180 °C durante 2 minutos. Las pruebas mecánicas fueron llevadas a cabo en una máquina universal de pruebas mecánicas y la velocidad de deformación fue de 2 centímetros por minuto a temperatura ambiente. Los autores reportan datos de la elongación a la ruptura y esfuerzo a la ruptura. Para las mezclas binarias de LDPE/PP, LDPE/PS y LDPE/ PVC encontraron que el por ciento de elongación en los tres casos era inferior al 10 % de la elongación del polietileno puro cuando la composición era del 20% o más. El esfuerzo a la ruptura de las tres mezclas binarias sin hule disminuyó de forma prácticamente lineal en contenidos de 10% ó menos del segundo componente para posteriormente aumentar de igual forma a partir de 40% de PP para la mezcla LDPE/PP y de 60% de PS y PVC para las mezclas de LDPE/PS, y LDPE/PVC respectivamente.

En las mezclas de LDPE/PP (1:1) y diferentes concentraciones de elastómero (de 0 a 20%), encontraron que la elongación a la ruptura como función de la composición de los diferentes hules mostró un aumento considerable, utilizando EPDM como fase elastomérica, el BR produjo ligero aumento en la misma, mientras que otros elastómeros (ACS, ABS, SBS y PU) no provocaron efectos significativos en el comportamiento de la propiedad. El esfuerzo a la ruptura disminuye, al aumentar la composición de hule cuando se utilizaron EPDM, BR y SBS como fase elastomérica. Sin embargo al usar ACS, ABS y PU la propiedad disminuye y luego aumenta a partir de una composición de 15% de elastómero.

Para las mezclas de LDPE/PS (1:1) y diferentes composiciones de hule, encontraron que el esfuerzo a la ruptura como función de la composición del elastómero mostró un importante aumento en las propiedades, utilizando SBS. Lo anterior lo atribuyeron a la miscibilidad de los dos segmentos de el copolímero con las dos fases de la mezcla. La elongación a la ruptura indicó un comportamiento paralelo al del esfuerzo a la ruptura. Otros agentes dispersantes (HIPS, ABS y ACS) producen también aumento en la propiedad de esfuerzo a la ruptura, sin embargo tienen poco efecto en la elongación a la ruptura. Por otro

lado los elastómeros NR, BR) indicaron tener un efecto benéfico en la elongación a la ruptura debido a la pobre adhesión interfacial.

El aspecto más sorprendente de éste estudio fue la efectividad del EPDM para favorecer la elongación a la ruptura en las mezclas de LDPE/PVC (1:1), y LDPE/PP. El EPDM actúa como un dispersante y como un modificador de impacto.

## **2.5 DOBLE FLUENCIA.**

Tradicionalmente en las curvas de esfuerzo-deformación de los polímeros había sido observado únicamente un máximo de fluencia en contraste con los metales los cuales frecuentemente presentan dos máximos [17]. En 1987 R. Popli y L. Maldelkern [18], reportaron por primera vez la presencia de una múltiple fluencia en polietilenos de baja densidad (LDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), los sistemas estudiados por los autores se caracterizaron por una amplia distribución de espesores de los pequeños cristalitos. Por tal motivo ellos consideraron que por esta razón era de esperarse un amplio rango en los puntos de fusión y que tal característica conduciría a obtener múltiples puntos de cedencia. Lo anterior fue refutado por R. Seguela y F. Rietsch [19], ya que ellos encontraron que tal fenómeno se producía en polietilenos de densidad media (MDPE) cuyo pico de fusión obtenido por DSC era relativamente agudo y que por lo tanto el fenómeno no podía deberse al efecto del tamaño de los cristales. Seguela y Rietsch señalaron que la múltiple fluencia probablemente se debía a dos procesos los cuales eran térmicamente activados por la velocidad y que operan cooperativamente pero que poseen distintos parámetros de activación relativos a la dependencia de la temperatura y a la velocidad de deformación. La conclusión a la que llegaron está de acuerdo con la propuesta por Takayanagi [20], en cuanto a que la deformación de algunos materiales semicristalinos está gobernada por dos procesos los cuales son el deslizamiento de los bloques cristalinos sobre sí mismos y el corte homogéneo de esos bloques, figura 2.8.

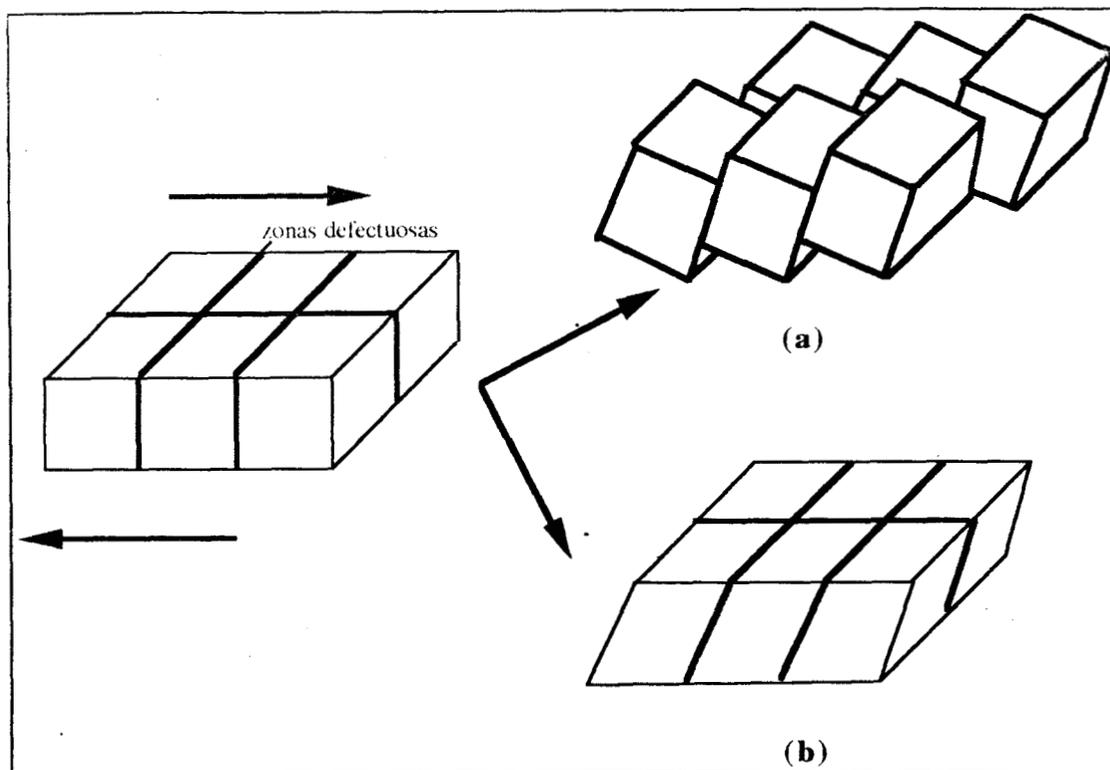


Figura 2.8. Representación esquemática de los procesos de deformación plástica que operan en un mosaico de bloques cristalinos bajo esfuerzo. La primera fluencia es causada por el deslizamiento de los bloques y la segunda es debida al corte homogéneo del cristal.

V. Balsamo y A.J. Müller [21] estudiaron la influencia de las condiciones de cristalización y de la velocidad de ensayo sobre el fenómeno de doble fluencia presente en las curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y mezclas de los dos homopolímeros. Los materiales se mezclaron a 190 °C por medio de un extrusor de doble tornillo, las composiciones fueron 0/100, 35/65, 65/35 y 100/0 de LDPE/LLDPE. Posteriormente las láminas fueron moldeadas por compresión a 190 °C. Un grupo de las mezclas con las composiciones indicadas fue enfriado violentamente (por inmersión en agua helada), mientras que otro grupo de mezclas con el mismo contenido de los polímeros fue enfriado lentamente (a una velocidad de enfriamiento

aproximadamente de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Las pruebas mecánicas se llevaron a cabo en un aparato universal de pruebas mecánicas. La velocidad de ensayo fue de  $50\text{ mm}/\text{min}$ . Las curvas de esfuerzo-deformación, tanto de las muestras enfriadas violentamente como de las enfriadas lentamente, mostraron la presencia de dos máximos de fluencia. De los dos picos, el primero no correspondió con la observación experimental del cuello, mientras el segundo sí. Observaron también que la predominancia de un máximo con respecto a otro cambia cuando se varían las condiciones de cristalización. En las muestras enfriadas lentamente el máximo predominante es el primero, mientras que en las enfriadas rápidamente el predominante es el segundo. El fenómeno de doble fluencia lo explicaron en términos del modelo propuesto por Seguela y Rietsch de la siguiente forma: las mezclas enfriadas rápidamente producen cristales menos perfectos que las enfriadas lentamente, y una alta proporción de defectos en las fronteras de los bloques cristalinos. Por lo tanto es razonable que el esfuerzo necesario para el deslizamiento de los bloques cristalinos deberá ser más bajo que el necesario para producir el corte homogéneo de tales bloques cristalinos, mientras un enfriamiento lento permite una producción alta de lamelas cristalinas más gruesas y la formación de cristales más perfectos.

## **2.6 VISCOSIDAD.**

El amplio espectro de dimensiones y de características de la interacción de las partículas en los sistemas dispersos, condicionan la gran cantidad de propiedades reológicas de los últimos. La diversidad de las propiedades reológicas de los sistemas dispersos se refleja, en particular, en el módulo de Young y la viscosidad. Si la fase dispersa es capaz de deformarse, se ponen de manifiesto las tensiones de corte, estas tienden a deformar a las moléculas así como a orientarlas en modo determinado en el flujo, como resultado el grado de coorientación de las moléculas depende substancialmente de la velocidad de corte; para velocidades bajas de flujo las moléculas pueden perder la orientación, mientras que para velocidades altas pueden encontrarse coorientadas en gran medida. Esta circunstancia implica la variación de la viscosidad del sistema en dependencia de la velocidad de flujo (ó de la tensión de corte). Para ciertos

sistemas dispersos la velocidad es máxima cuando se tienen pequeñas velocidades de corte (pequeñas tensiones de corte). En otros casos, en particular cuando las macromoléculas en el flujo experimentan considerables deformaciones (cambios de conformación), es posible también el fenómeno inverso de crecimiento de la viscosidad con el aumento de la velocidad de corte. Los sistemas en los cuales se observa dependencia entre la viscosidad y la velocidad de cortes denominan anómalos, o líquidos no newtonianos [22].

El comportamiento viscoso de disoluciones macromoleculares concentradas y de polímeros fundidos muestra ciertas anomalías. En estos sistemas no se cumple la ley de Newton de la viscosidad, es decir, en ellos la viscosidad que es igual al cociente entre la fuerza tangencial por unidad de superficie ó esfuerzo de corte ( $\sigma$ ), y el gradiente de velocidad ( $\gamma$ ) no es constante, sino que su valor depende de las condiciones experimentales, o sea, del valor de  $\sigma$  y  $\gamma$  aplicado. Las disoluciones concentradas y los polímeros fundidos son líquidos no newtonianos. El comportamiento reológico de los fluidos no newtonianos no puede determinarse con los viscosímetros clásicos, como es el de Ostwald ó el de bola descendiente, ya que éstos miden la viscosidad a un sólo gradiente de velocidad. Para hallar la dependencia de la viscosidad ( $\eta$ ) con  $\sigma$  o  $\gamma$  se utilizan viscosímetros rotacionales, como el de cono y plato, couette y platos paralelos [23].

En estado estacionario la viscosidad está dada por:

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma}$$

Para medir las viscosidades de polímeros tales como los polietilenos la geometría más comúnmente utilizada es la de cono y plato, en este caso el esfuerzo de corte se encuentra dado:

$$\sigma = \frac{3 \tau}{2 \pi r^3 \sin^2 \theta}$$

Donde  $\tau$  es la torca,  $r$  es el radio de la geometría y  $\theta$  es ángulo formado entre el cono y el plato. La velocidad de corte está dada por la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{\Omega}{\theta}$$

Donde  $\Omega$  es la velocidad angular.

Las propiedades de flujo de las mezclas dependen de la miscibilidad de los polímeros en el estado fundido de los polímeros, dichas propiedades también dependen de la estructura química de los polímeros [24]. Por otro lado el comportamiento reológico de las soluciones de polímeros está estrechamente relacionado con la interacción que existe entre los componentes. En general, algunas mezclas fundidas cuya miscibilidad ha sido previamente probada usando técnicas de DSC [25], muestran desviaciones positivas a la regla de aditividad logarítmica lineal [26].

$$\log \eta_m = w_1 \log \eta_1 + w_2 \log \eta_2$$

Donde  $w_1$  y  $w_2$  son las fracciones peso y  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son las viscosidades de los componentes de las mezclas. Contrariamente a lo anterior las mezclas inmiscibles presentan desviaciones negativas.

Daniel Abraham, K.E. George y D. Joseph Francis(1), estudiaron el comportamiento reológico de la mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). Las mezclas las prepararon utilizando un equipo Brabender y las condiciones de operación fueron de 30 rpm y 140 °C. Las evaluaciones reológicas fueron también hechas en el Brabender a varias rpm y diferentes temperaturas. Ellos reportan una disminución de la torca conforme se incrementa el contenido de LDPE, siendo esto evidencia de un mejoramiento en la procesabilidad. En la viscosidad observaron también un decremento conforme aumenta la composición de LDPE, en todos los casos reportados por los autores. Las viscosidades de las mezclas obedecen a la regla de aditividad logarítmica y que por lo tanto ellos concluyen que las mezclas puede ser al menos parcialmente miscibles.

---

D. Acierno, D. Curto, F.P. La Mantia y A. Valeza [24] llevaron a cabo estudios reológicos con tres diferentes tipos de mezclas, hechas a partir de polietileno de baja densidad y tres diferentes tipos de polietilenos lineales, estos últimos con diferente densidad, peso molecular y polidispersidad. Las mezclas fueron preparadas con distintas composiciones de los polímeros. En todos los casos los polietilenos fueron mezclados en un Brabender Plasti-corder a una velocidad de 20 rpm y 210 °C Los valores de la torca fueron registradas al final de cada una de las corridas. Las mediciones reológicas en la región de cortes altos fueron llevadas a cabo en un viscosímetro rotacional, se utilizó una geometría de cono y plato, para la región de cortes bajos se utilizó un viscosímetro capilar. Se reportan datos de la viscosidad como función de la velocidad de corte, en los resultados se pudo observar que en la región de bajas velocidades de corte, el LDPE puro indicó valores más altos que cuando se encuentra mezclado en proporciones de 0, 25, 50 y 75% en peso con cualquiera de los tres polietilenos lineales. Los autores reportan datos de la viscosidad como función de la composición de LDPE a diferentes valores de esfuerzos. Encontraron en dos de las mezclas que la viscosidad no se comportaba en forma lineal ni tampoco en forma exponencial y que en ambos casos a bajos esfuerzos el LDPE puro posee una viscosidad más alta que cuando se encuentra mezclado con LLDPE sucediendo lo contrario cuando se tiene el valor más alto de esfuerzo. Fueron medidas las propiedades reológicas de una tercera mezcla la cual a esfuerzos bajos tuvo el mismo comportamiento que las mezclas anteriores. Sin embargo a esfuerzos altos, las propiedades reológicas son mayores, cuando las viscosidades de los polímeros que forman la mezcla son similares.

Cuando dos polímeros incompatibles se mezclan en estado fundido se encuentran sujetos a esfuerzos de corte, lo cual provoca que gotitas de una fase se produzcan dentro de la otra fase, de esta forma se tiene un tipo de flujo en el cual uno de los componentes se encuentra disperso en el otro como fase discreta mientras que el otro forma la fase continua. Dependiendo de la composición de los componentes en la mezcla el fluido menos viscoso puede formar las gotas y ser dispersado o puede formar la fase continua. El tamaño y distribución de las gotas depende en mucho del equipo que se use para mezclar los polímeros.

Cuando las dos fases son viscoelásticas es de esperarse que el comportamiento reológico del sistema pueda ser influenciado por la relación de viscosidad de las dos fases [27].

C.D. Han y T.C. Curto [27-28] estudiaron las propiedades reológicas de la mezcla de poliestireno (PS) y polietileno de alta densidad (HDPE) considerando los efectos de la composición de la mezcla y la variación de velocidad de corte y la temperatura. Los autores encontraron que la viscosidad como función del esfuerzo de corte a tres temperaturas diferentes (200, 220 y 240 °C) decrece con el esfuerzo de corte manteniendo fijas cada una de las temperaturas. Por otro lado observaron que la viscosidad como función de la composición del HDPE a bajos esfuerzos de corte ( $\tau_w = 0.6 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ) presenta un mínimo alrededor del 45% de HDPE y un máximo alrededor del 80%, además la viscosidad del PS fue más alta que la viscosidad del HDPE. Al incrementar el esfuerzo de corte ( $\tau_w = 1.2 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ) notaron que la viscosidad del PS es tan baja como la del HDPE y únicamente se presentó un máximo aproximadamente en 85 % de HDPE. El mismo comportamiento fue observado a altas temperaturas (220 y 240 °C). Para poder explicar la presencia de un máximo y un mínimo en la viscosidad estudiaron la morfología de la mezcla. En esos estudios muestras extruidas a las temperaturas de 200, 220 y 240 °C fueron montadas en epoxy y posteriormente fueron cortadas, una de las fases fue entonces disuelta con un solvente y la otra quedó como el positivo de identificación de las dos fases. Las microfotografías mostraron áreas blancas las cuales corresponden al HDPE y áreas oscuras que representan el PS. Para la mezcla con composición 25/75 de HDPE/PS extruida a las temperaturas de 200 y 220 °C el poliestireno formaba la fase discreta (gotitas) y el polietileno la fase continua, mientras que a 240°C sucedió el caso contrario. Para la mezcla con composición 75/25 de HDPE/PS las microfotografías mostraron dificultad para identificar cual era el componente que formaba la fase discreta y cual la continua pareciendo estar bien entrelazados los componentes y por lo tanto el sistema con esta composición puede dar altas viscosidades.

## CAPITULO III

### TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1 Materiales.

Las mezclas estudiadas en este trabajo fueron producidas con polietileno de baja densidad (LDPE PX 17070 de PEMEX, México), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE 844702 de Exchem, USA) y EPDM (Dutral CO 038 de Montedison, USA).

#### 3.2 Preparación de las mezclas

Para la caracterización y estudios reológicos se prepararon mezclas de LDPE, LLDPE y EPDM, las cuales se produjeron de la siguiente manera:

##### Molienda.

Primeramente los materiales se molieron por separado en un pulverizador rotatorio Brabender obteniendo un polvo el cual pasa a través de una malla del no. 1

##### Mezclado

Una vez pulverizados los materiales fueron mezclados en una bolsa de plástico para lograr una mezcla física homogénea de los polvos. Las mezclas fueron preparadas en las composiciones en peso de LDPE/LLDPE/EPDM que se indican en la tabla 3.1 del apéndice A.

La selección de las composiciones de las mezclas se llevó a cabo haciendo uso del diagrama ternario de composiciones figura 3.1. Los puntos son localizados dentro de ciertos límites de composición. En este trabajo los límites fueron fijados para el elastómero EPDM (0% y 30%) inferior y superior respectivamente debido a que uno de los principales objetivos es estudiar cómo son afectadas las propiedades de la mezcla de LDPE y LLDPE por el tercer componente.

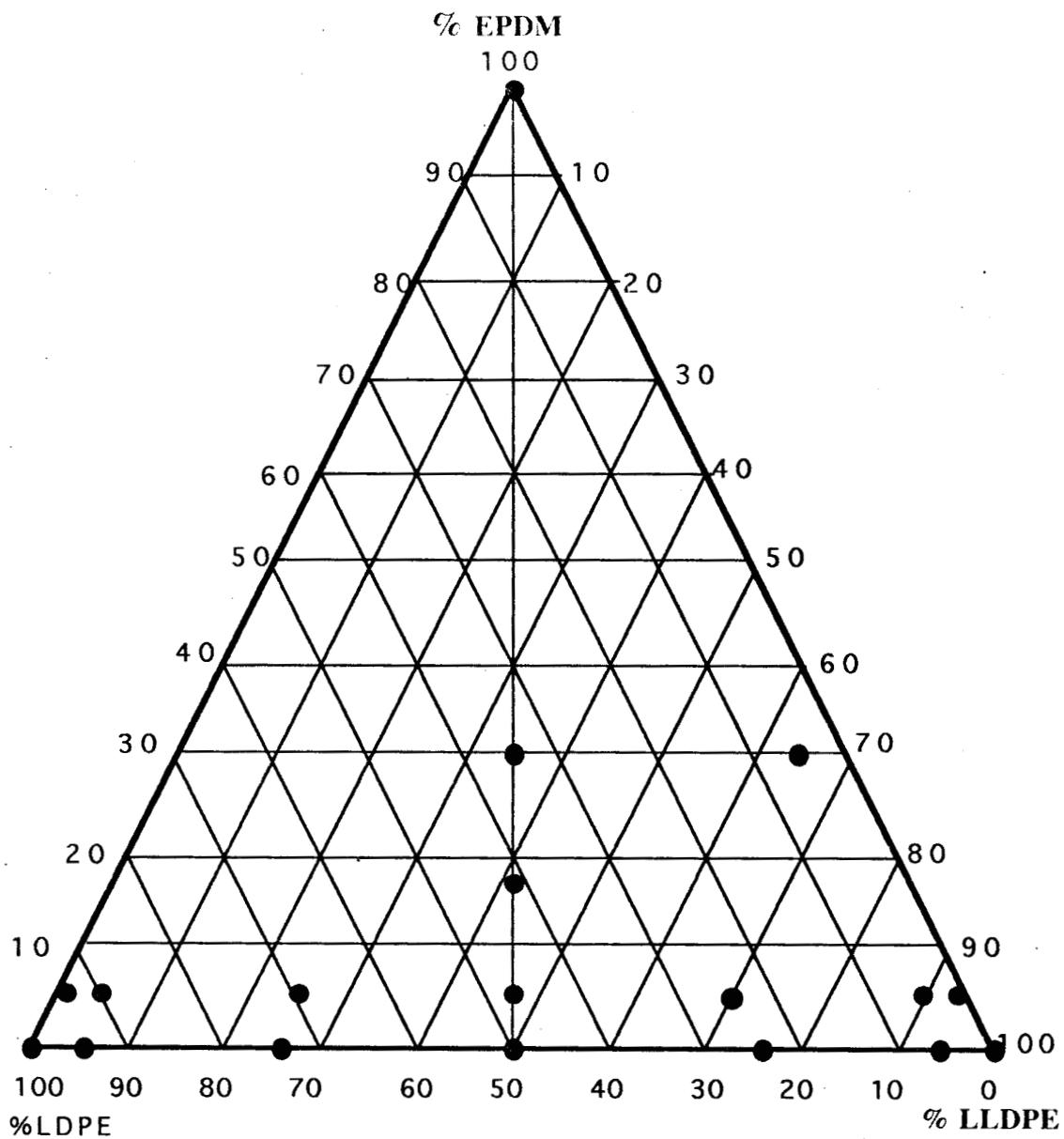


Figura 3.1. Diagrama ternario de composición muestra las mezclas procesadas por extrusión.

### 3.3. Extrusión

Las mezclas anteriores fueron procesadas en un extrusor Brabender de husillo simple con  $L = 20 D$  y  $D = 19.1$  mm., donde  $L$  es la longitud del cilindro y  $D$  es el diámetro del mismo. El extrusor cuenta con dos zonas de calentamiento una en el cilindro y otra en el dado. La tolva del extrusor fue cargada para cada una de las corridas con 100 g. de mezcla, ya que con esta cantidad era suficiente para obtener las muestras necesarias para realizar las diferentes pruebas. Las mezclas se obtuvieron en forma de placa de aproximadamente 10 cm. de ancho y 1 mm. de espesor. Las torcas de extrusión fueron leídas directamente de los espectros, proporcionados por el graficador que se encuentra integrado al extrusor.

### 3.4. Condiciones de operación.

Las condiciones de operación (velocidad y temperatura) a las cuales fueron procesadas las mezclas se muestran en la tabla 3.1 del apéndice A. Tales condiciones fueron fijadas con base en las propiedades físicas de los componentes así como en las restricciones impuestas por el equipo mismo.

Para poder analizar cómo influyen la velocidad y temperatura ( $V$  y  $T$ ) de extrusión sobre las propiedades morfológicas y reológicas de las mezclas, se llevaron a cabo diferentes experimentos, extruyendo mezclas a diferentes condiciones de  $V$  y  $T$ , variando la composición de los polímeros (tabla 3.1 del apéndice A). Durante el transcurso de cada una de las corridas se mantuvieron constantes las condiciones de operación.

Las temperaturas mínimas se seleccionaron con base en los puntos de fusión de los polímeros y las máximas fueron fijadas tomando en cuenta que era necesario evitar la degradación de los mismos por temperatura. Como característica propia del equipo, éste opera a una velocidad máxima de 100 rpm, lo anterior fue considerado para elegir las velocidades de extrusión así como el hecho de que a velocidades mayores a 80 rpm era difícil controlar el producto laminar a la salida del extrusor debido a que no se contaba con un sistema de jalón adecuado y por lo tanto la recepción de las cintas extruidas fue de tipo manual.

### 3.5.- Morfología

Para analizar cómo son afectadas las propiedades morfológicas por las condiciones de procesado (velocidad, temperatura) y la composición de las mezclas obtenidas por extrusión, éstas fueron estudiadas por microscopía óptica. Para ello se usó el objetivo con amplificación 40 X. Los polarizadores del microscopio se utilizaron cruzados, con la finalidad de observar las zonas birrefringentes y las diferentes fases de las mezclas. Una cámara fotográfica fue adaptada al microscopio para obtener las microfotografías de las muestras.

### 3.6.- Grado de cristalinidad.

Para obtener el grado de cristalinidad y contenido amorfo de las mezclas tricomponentes de LDPE/LLDPE/EPDM obtenidas mediante extrusión se llevó a cabo el estudio de las mismas por dispersión de rayos-x a ángulo grande (WAXS). Se obtuvieron los espectros de rayos-x haciendo uso de un goniómetro horizontal PW 11380 de rayos-x, el cual es alimentado por medio de un generador Phillips 1140/60 de alta estabilidad. La intensidad se registró con un detector proporcional de longitud de onda. El detector se acopló a un sistema discriminador "Rate-Meter" para limpiar la señal de radiación espúrea, blanca y de fondo (background). Se usó radiación  $K\alpha$  del cobre filtrada con níquel, el voltaje y la corriente que la generan fueron de 40 kV y 20 mA respectivamente. La posición angular  $2\theta$  fue barrida con una rapidez de  $1^\circ$  por minuto, la intensidad dispersada se registró hasta  $2\theta=60^\circ$  en todas las muestras estudiadas.

En todos los casos se emplearon muestras en forma de películas, de las cuales se recortaron círculos aproximadamente de 23 mm. de diámetro. Las mediciones se llevaron a cabo en una dimensión y las muestras fueron fijadas en el portamuestras con el eje de extrusión perpendicular al plano formado por el haz incidente y la dirección de barrido.

### **Medición de la cristalinidad por rayos-x a ángulo grande (WAXS).**

Las muestras estudiadas por rayos-x de ángulo grande (WAXS) son las indicadas en la tabla 3.2 del apéndice A. La posición  $2\theta$  fue barrida con una rapidez de  $1^\circ$  por minuto hasta  $2\theta = 60^\circ$ , las curvas de dispersión fueron obtenidas en el intervalo de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ . La cristalinidad se calcula como  $I_c$  entre  $I_c + I_a$ , donde  $I_c$  y  $I_a$  son las áreas bajo las curvas mostradas por los patrones de dispersión que representan las contribuciones de la parte cristalina y amorfa respectivamente [29]. Para separar la dispersión cristalina de la amorfa primeramente se trazó la línea base tomando un intervalo de  $10^\circ$  a  $35^\circ$ , ya que en éste se presentan los picos de dispersión, una vez trazada la línea se marca la curva de demarcación de la dispersión cristalina de acuerdo a patrones encontrados en la literatura y se mide el área bajo la curva con un planímetro, el área obtenida es proporcional a  $I_c$ , el área entre la curva de demarcación y la línea base es proporcional a  $I_a$ . Lo anterior es mostrado en la figura 3.2.

### **3.7 Propiedades térmicas.**

Para estudiar el comportamiento térmico de las mezclas se utilizó un analizador térmico Dupont 990. El instrumento inicialmente fue calibrado con una muestra patrón del metal Indio. Primeramente fueron cortadas muestras de las películas obtenidas por extrusión y pesadas en una balanza analítica. Se obtuvieron los termogramas de las mezclas a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto. Los picos máximos presentes en los termogramas fueron tomados como los representativos de los puntos de fusión de los polímeros. Se trazó la línea base para medir el área entre ésta última y la curva del termograma con la finalidad de calcular el calor de fusión de las mezclas. La fórmula utilizada para calcular el calor de fusión es la siguiente:

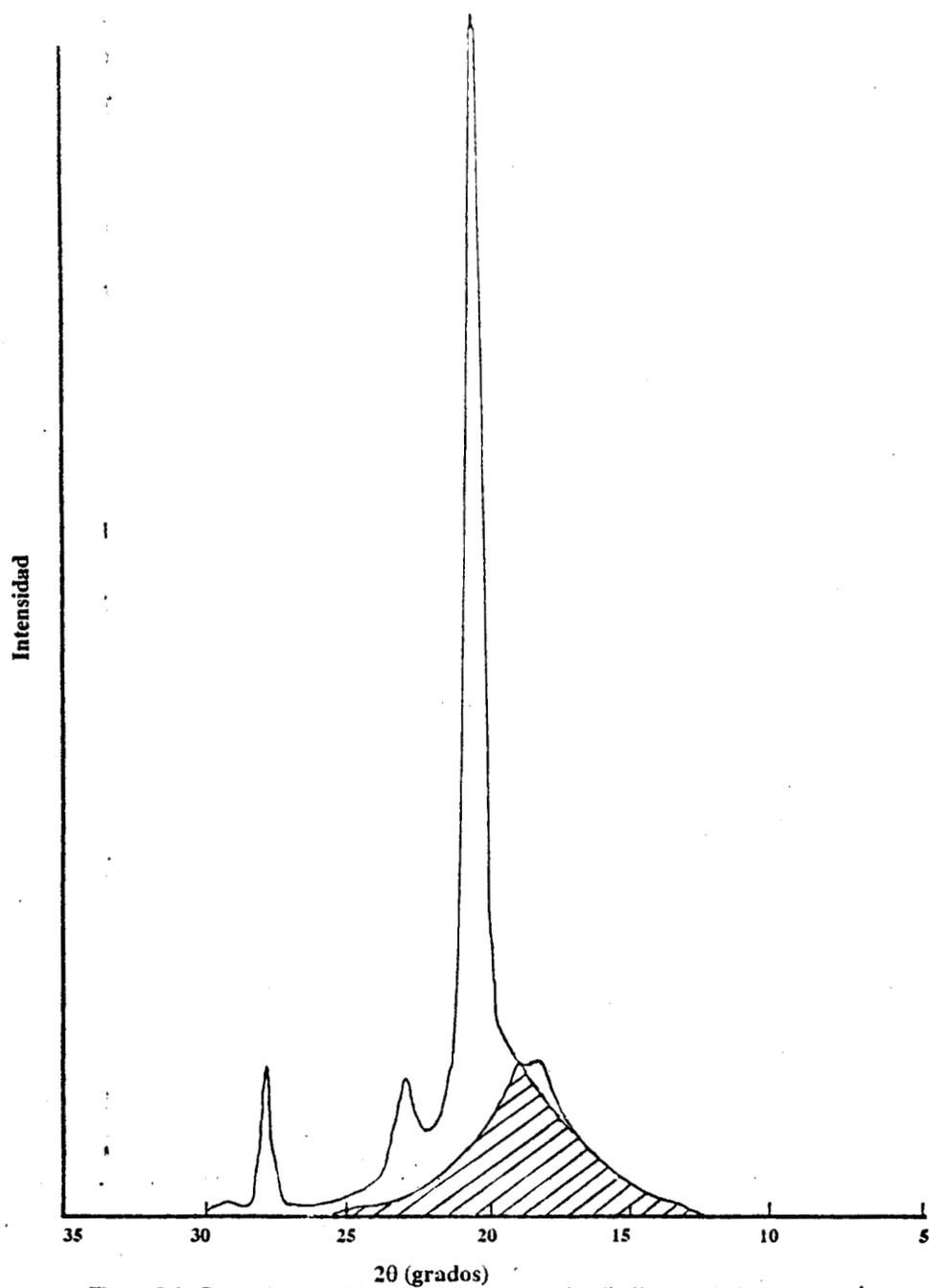


Figura 3.2. Curva de intensidad de rayos-x para el polietileno de baja densidad lineal. Muestra la demarcación de las áreas cristalina y amorfa (área sombreada).

$$E = \Delta H \times m / (60 \times A \times B \times \Delta q_s)$$

donde:  $\Delta H$  = Calor de fusión (mcal/mg.)

$m$  = Masa de la muestra (mg.).

$A$  = Area del pico (in<sup>2</sup>)

$B$  = Tiempo base (min/in)

$\Delta q_s$  = Eje Y ((mcal/sec.)/in)

$E$  = Coeficiente de calibración = 1.01

### 3.8 PROPIEDADES MECANICAS.

Para estudiar el comportamiento del esfuerzo y la deformación, así como el de las propiedades finales de las mezclas procesadas, se obtuvieron las curvas características de esfuerzo-deformación bajo una deformación de tipo uniaxial. El equipo utilizado para llevar a cabo los experimentos fue un aparato universal de pruebas mecánicas (Instron 4502).

De las mezclas extruidas las cuales se obtuvieron en forma de placa se cortaron las probetas en forma de hueso figura 3.3, con un suaje el cual tiene dimensiones de 11.5 cm. de largo total, 2.6 cm. de largo central por 7 mm. de ancho central. De cada una de las mezclas se cortaron un total de 6 probetas las cuales fueron sometidas a las pruebas de esfuerzo-deformación uniaxial en la máquina universal de pruebas mecánicas (Instron). El espesor de los especímenes fue medido con un tornillo micrométrico digital, el número de lecturas tomadas fue de 12, lo anterior se hizo en forma de zigzag. El ancho central de las probetas y la separación inicial entre mordaza-mordaza se midieron con un vernier.

Las muestras fueron elongadas hasta su punto de ruptura a una velocidad de deformación de 80 mm./minuto, y los experimentos se hicieron a temperatura ambiente. Algunos de los datos de esfuerzo-deformación registrados por la pantalla de la Instron fueron filmados, y con ellos se construyeron posteriormente las curvas de esfuerzo-deformación.

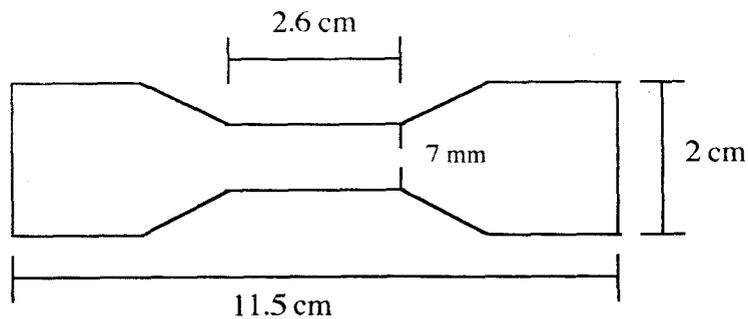


Figura 3.3. Forma del espécimen sometido a pruebas de esfuerzo-deformación.

Se llevó a cabo un estudio a pequeñas deformaciones para analizar el comportamiento viscoelástico de las mezclas. Se obtuvo el módulo de Young el cual se calculó como la pendiente inicial de las curvas de esfuerzo-deformación y el esfuerzo a la cedencia, que se definió como el punto en la curva de esfuerzo-deformación en donde una línea con la misma pendiente del módulo de Young corta a la curva, y que pasa por el 2% del eje de deformación [30]. Se analizaron también las propiedades finales: esfuerzo y deformación a la ruptura.

### 3.9 VISCOSIDAD.

En este trabajo se estudió el comportamiento de la viscosidad como función de la composición de las mezclas. De las mezclas en forma de película se recortaron muestras en forma de círculo, las cuales se utilizaron para llevar a cabo las mediciones de las viscosidades en estado estacionario en un reómetro rotacional Bohlin Vor a 180 °C. La geometría utilizada fue la de cono y plato, la distancia entre ambos fue calibrada con una laminilla de 0.15 mm. Se utilizó un elemento transductor de torca de 280.24 gr. cm. y los intervalos de integración fueron cada 30 segundos.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

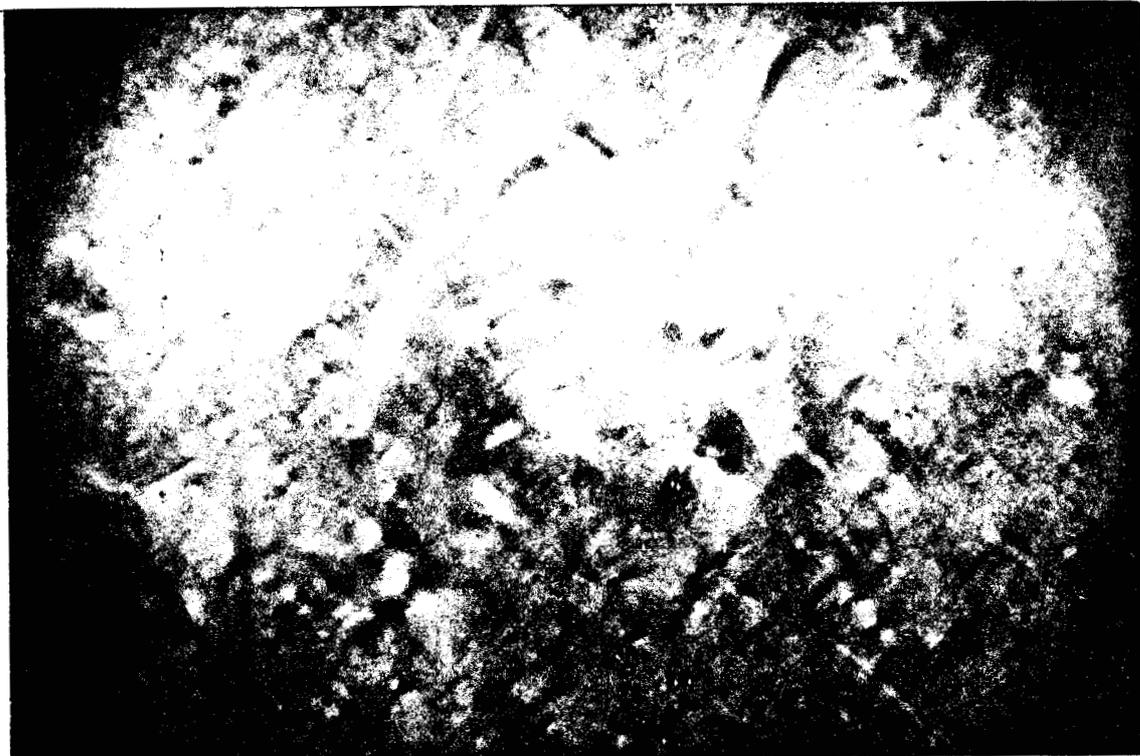
#### 4.1 MORFOLOGIA.

La morfología de las mezclas de polímeros puede ser afectada por las condiciones de procesado, tales como la velocidad y la temperatura de extrusión. Es posible que la compatibilidad y la microseparación de las fases influyan sobre las propiedades mecánicas y reológicas.

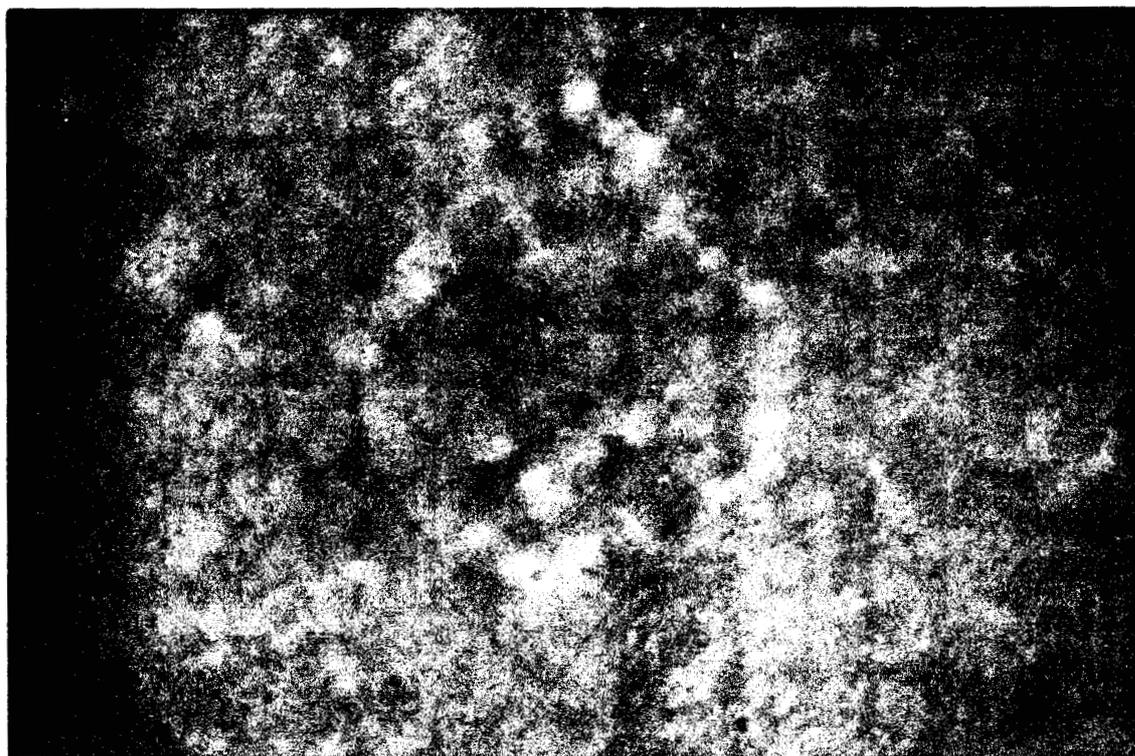
Con el objetivo de estudiar la estructura morfológica de las mezclas tricomponentes de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y etileno-propileno dieno (EPDM) obtenidas por extrusión, se tomaron las microfotografías de las mezclas con ayuda de un microscopio óptico haciendo uso del objetivo 40 X. La discusión se basa en el análisis cualitativo de las zonas altamente birrefringentes, oscuras y del fondo birrefringente presentes en las microfotografías.

##### 4.1.1 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESADO .

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran las microfotografías de las mezclas con composición 47.5/47.5/5 y 5/65/30 que fueron procesadas a diferentes condiciones de velocidad y temperatura de extrusión. La figura 4.1 (a y b) muestra los aspectos morfológicos de las mezclas con composición 47.5/47.5/5 extruidas a una temperatura constante de 150 ° C y velocidades de 40 y 70 rpm. Para ambas velocidades se observa la presencia de un fondo birrefringente, y manchas oscuras y claras. El fondo birrefringente corresponde a cristales pequeños que no son observables como tales a simple vista, debido a la falta de resolución del microscopio óptico. Las manchas oscuras son debidas a la parte amorfa del material, éstas se presentan en forma de nube o como manchas pequeñas de un tono más oscuro que las anteriores y pueden ser partículas de elastómero no fundidas. La manchas claras son zonas altamente birrefringentes, ocasionadas por cristales o cúmulos de cristales grandes ó

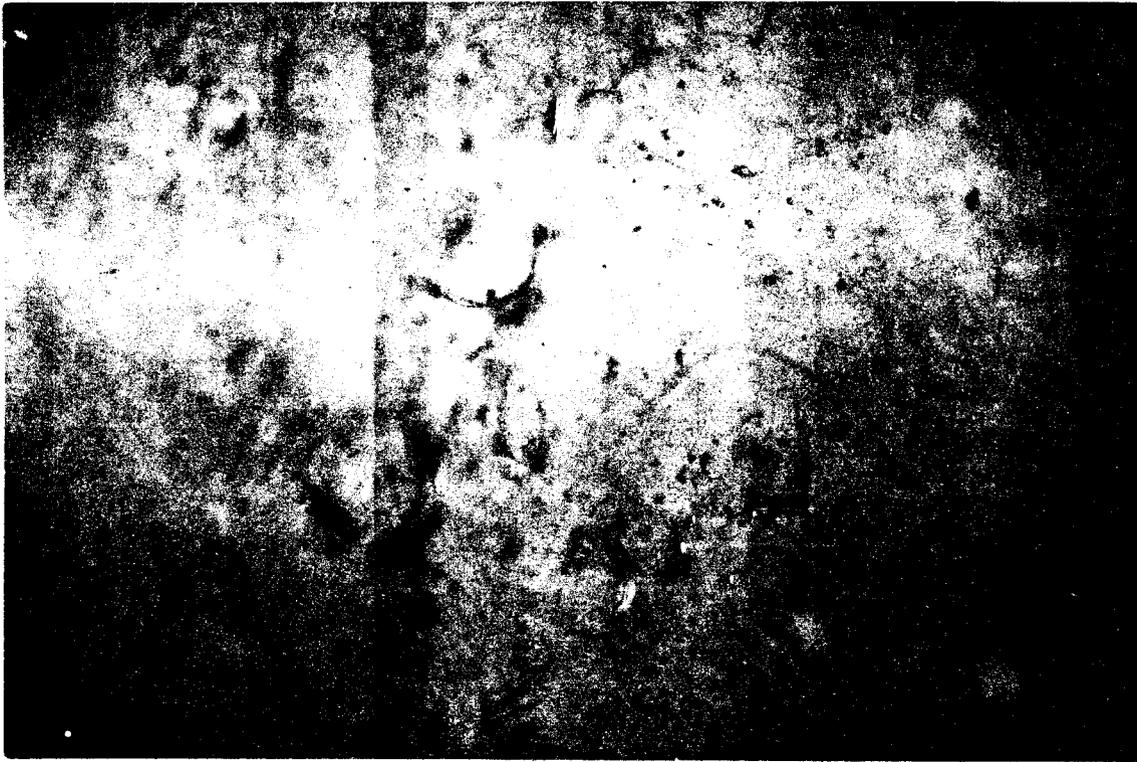


(a) 40 rpm

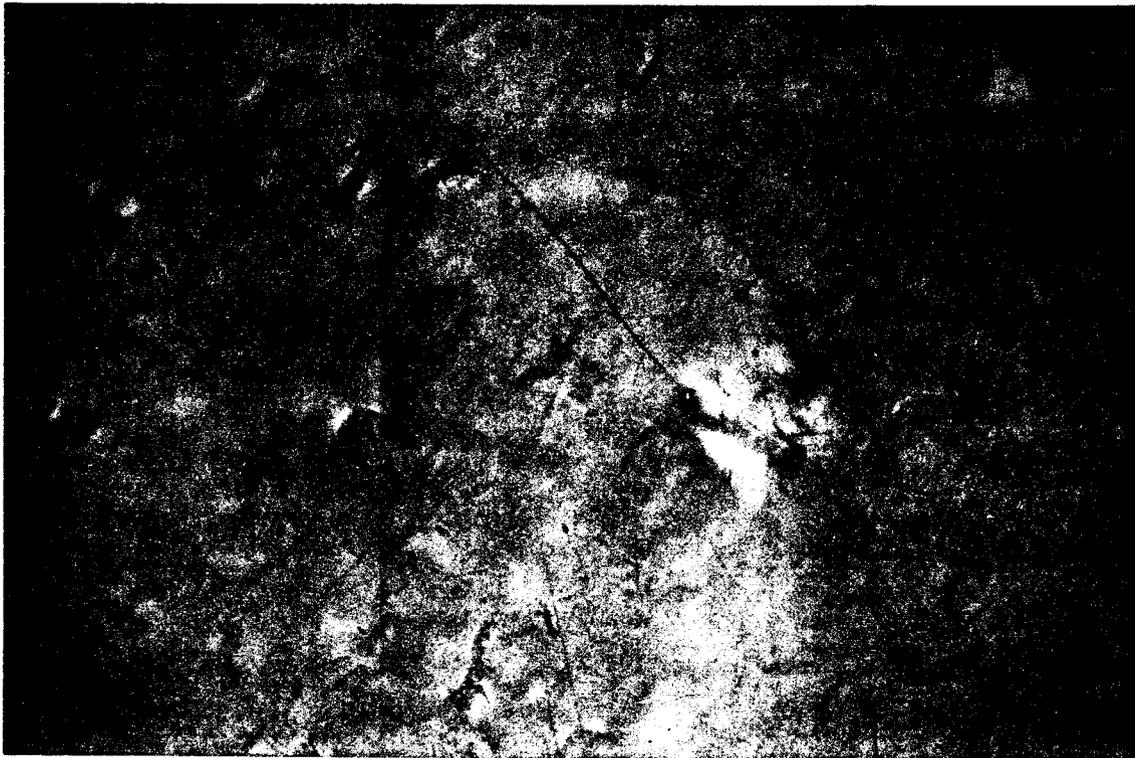


(b) 70 rpm

Figura 4. 1. Morfología de la mezcla con composición 47.5/47.5/5 procesada a una temperatura constante de 150 °C y dos velocidades diferentes.



(c)  $V = 40$  rpm



(d)  $V = 70$  rpm

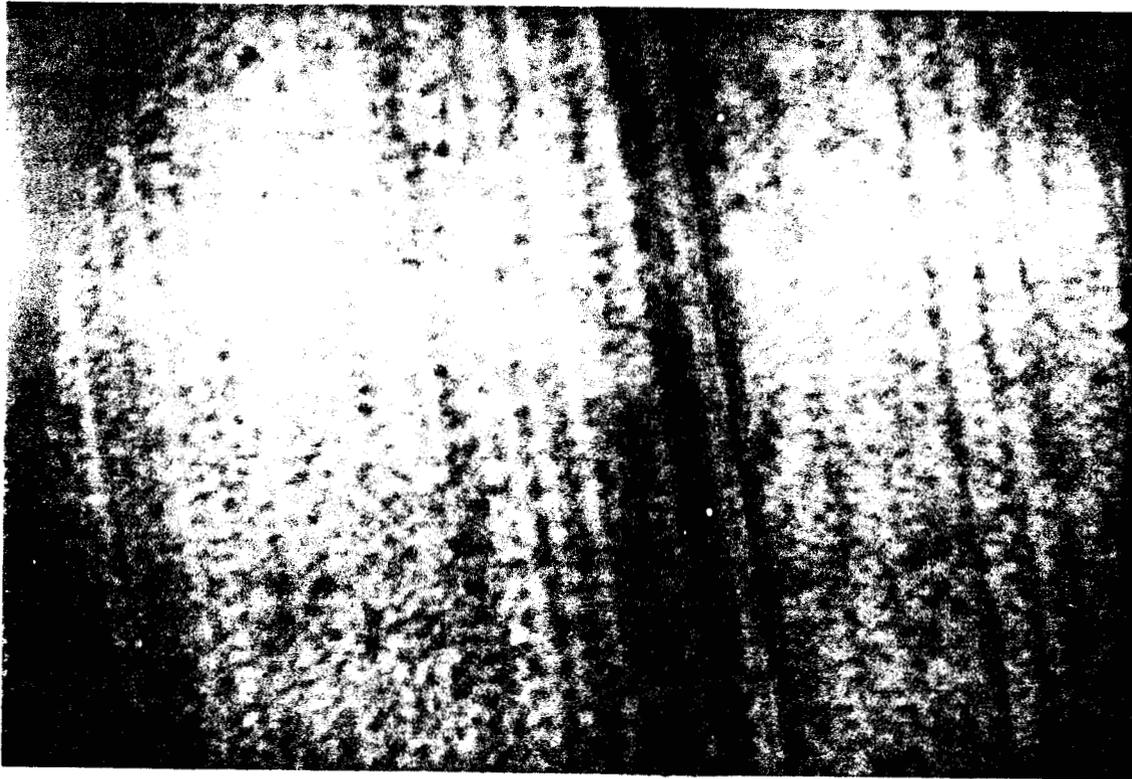
Figura 4. 1. Morfología de la mezcla con composición 47.5/47.5/5 procesada a una temperatura constante de 180 °C y dos velocidades diferentes.

partículas de polietileno que no lograron fundirse durante la extrusión. Cualitativamente el número de manchas oscuras es inferior a 40 rpm. Para ambas velocidades los dos tipos de manchas están distribuidas irregularmente.

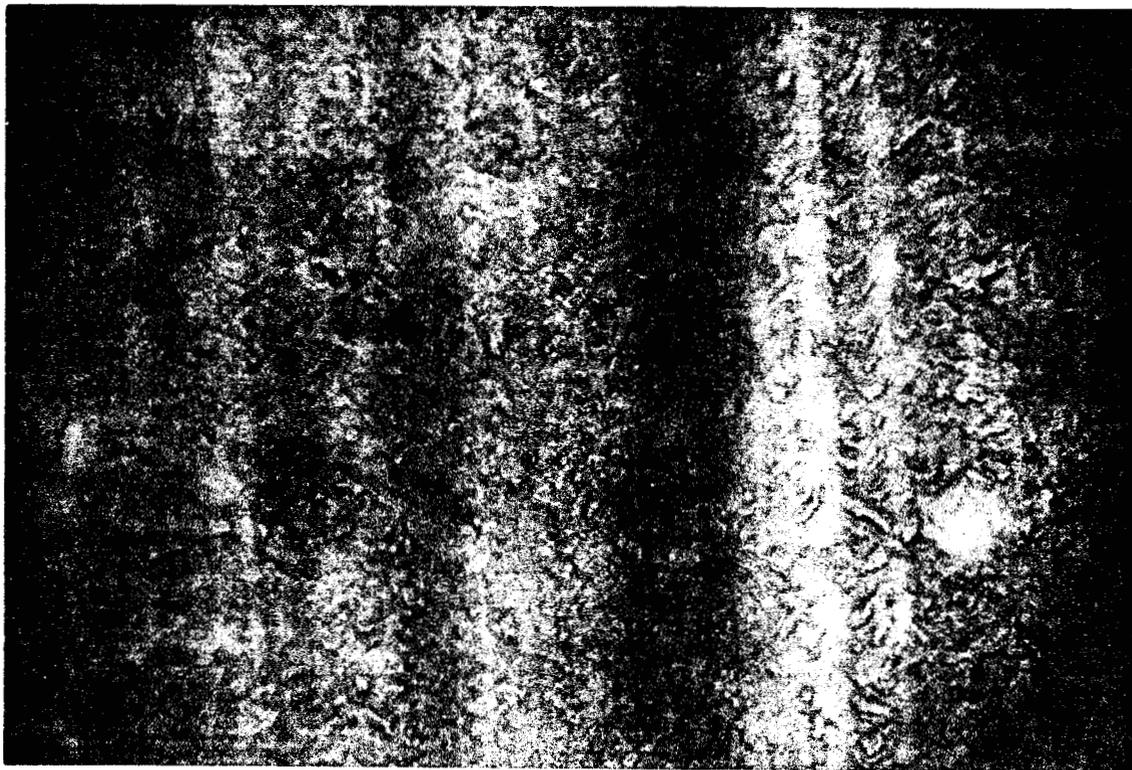
Las figuras 4.1 (c y d) muestran los resultados de la morfología para mezclas con composición 47.5/47.5/5, procesadas a una temperatura constante de 180 °C y velocidades de extrusión de a 40 y 70 rpm., ambas figuras muestran un fondo birrefringente correspondiente a cristales pequeños, a las dos velocidades se pueden observar pequeñas manchas oscuras de forma irregular presentes en número reducido aproximadamente en el centro de las fotografías. Las zonas altamente birrefringentes, aparecen en mayor número a 70 rpm que a 40 rpm.

En las cuatro microfotografías de la figura 4.1 se observa que cuando se mantiene fija la velocidad, ya sea a 40 ó 70 rpm y se varía la temperatura las manchas oscuras y las zonas altamente birrefringentes disminuyen en número a 180°C con respecto a 150 °C. También se observa para las dos velocidades que el tamaño de las partículas dispersas (zonas altamente birrefringentes debidas a cristales ó cúmulos de cristales grandes y manchas oscuras debidas al material amorfo) es menor a la temperatura de 180 °C que a la de 150 °C y que están distribuidas más uniformemente a 180 °C. Lo anterior indica que la temperatura influye sobre la morfología de las mezclas debido a que a 180 °C se obtienen mezclas más homogéneas lo que indica que a ésta temperatura los tres polímeros se mezclan en mayor grado que a 150 °C.

La figura 4.2 muestra los aspectos morfológicos de la mezcla con composición 5/65/30. La figura 4.2 (a y b) muestra las microfotografías de las mezclas extruidas a una temperatura fija de 150 °C y velocidades de 40 y 70 rpm. Para las dos condiciones de velocidad se observó un fondo birrefringente, debido a pequeños cristales y manchas oscuras correspondientes al material amorfo de las mezclas, éstas últimas son pequeñas y de forma irregular a 40 rpm mientras que a 70 rpm se presentan en forma de nube, en ambos casos las manchas se encuentran distribuidas uniformemente. Para las dos velocidades las microfotografías no muestran zonas que pudieran considerarse como altamente birrefringentes, lo anterior puede deberse al alto contenido de elastómero. A las dos velocidades las microfotografías muestran las líneas de extrusión.

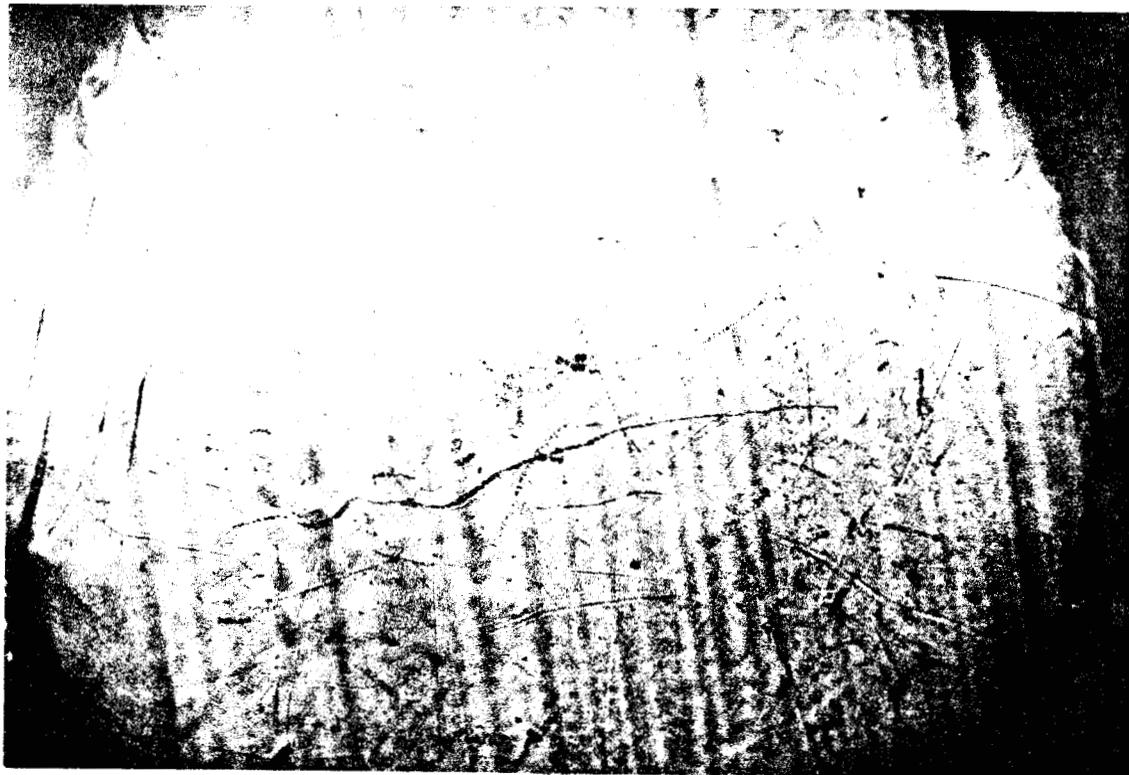


(a)  $V = 40$  rpm

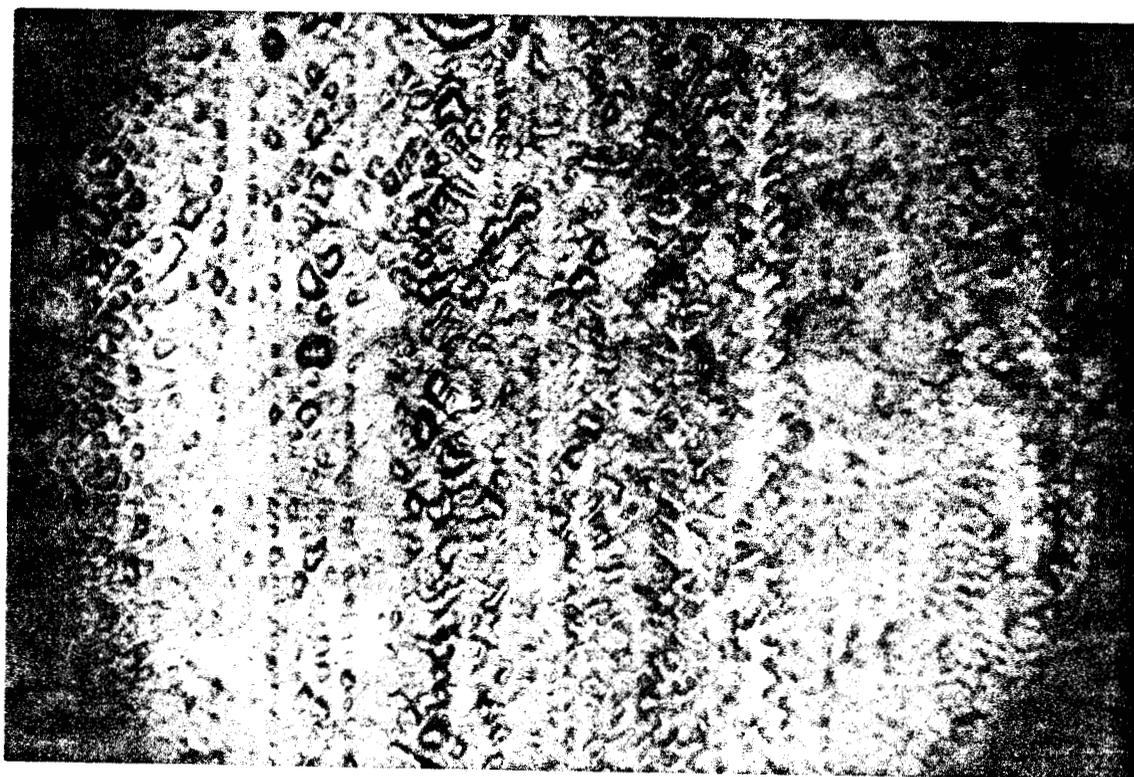


(b)  $V = 70$  rpm

Figura 4. 2. Morfología de la mezcla con composición 5/65/30 procesada a una temperatura constante de  $150^{\circ}\text{C}$  y dos velocidades diferentes.



(c)  $V= 40$  rpm



(d)  $V= 70$  rpm

Figura 4. 2. Morfología de la mezcla con composición 5/65/30 procesada a una temperatura constante de 180 °C y dos velocidades diferentes.

La figura 4.2 (c y d) muestra los aspectos morfológicos de la mezcla con composición 5/65/30 procesadas a temperatura constante de 180 °C y velocidades de 40 y 70 rpm. Para las dos condiciones de velocidad se observa un fondo birrefringente correspondiente a cristales pequeños y manchas oscuras debidas al alto contenido de EPDM, las manchas oscuras son pequeñas y se encuentran distribuidas uniformemente a 40 rpm. Mientras que a 70 rpm éstas se presentan en forma de nube y su distribución es menos uniforme con respecto a 40 rpm. Para las dos velocidades no se presentaron zonas altamente birrefringentes. A la velocidad de 70 rpm las microfotografías mostraron la presencia de regiones perfectamente bien definidas. A 40 rpm se notan las líneas del extrusor.

Cuando se mantiene fija la velocidad a 40 ó 70 rpm, y se varía la temperatura se puede observar en las cuatro microfotografías de la figura 4.2 que para 40 rpm la mayor homogeneidad en la morfología la mostró la mezcla procesada a 180 °C con respecto a las extruidas a 150 °C, mientras que a 70 rpm se presentó el efecto contrario en cuanto a homogeneidad.

En resumen se puede decir tanto para la composición 47.5/47.5/5 y 5/65/30 la morfología más homogénea la mostraron las mezclas procesadas a 40 rpm con respecto a las extruidas a 70 rpm. Lo anterior se debe a que el tiempo de residencia de los polímeros dentro del extrusor es mayor a 40 rpm y esto trae como consecuencia que a ésta condición los polímeros se mezclen mejor.

#### **4.1.2 POLIETILENOS PUROS.**

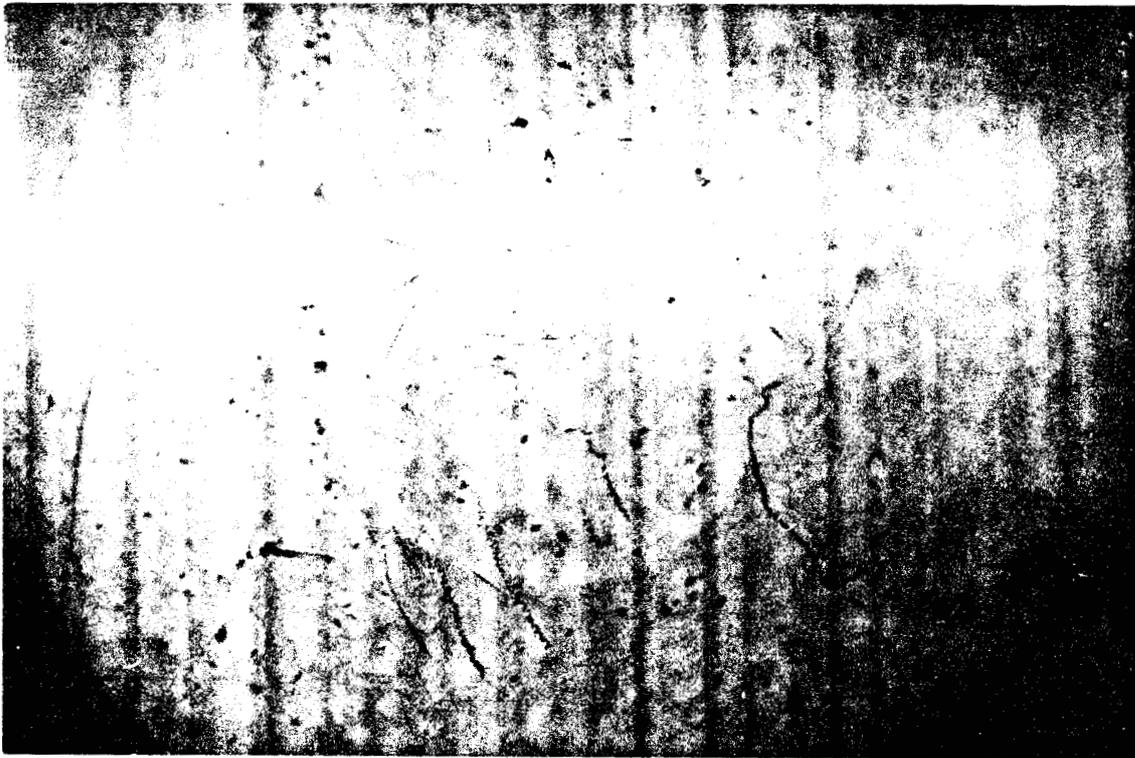
La figura 4.3 muestra la morfología de los dos polietilenos puros. Se observa la presencia del fondo birrefringente que corresponde a cristales pequeños. La luminosidad del fondo es menor para el LDPE que para el LLDPE, lo anterior denota una mayor cristalinidad para el LLDPE. Se puede observar también que no existe la presencia de zonas altamente birrefringentes y que las líneas del extrusor se definen perfectamente bien para el LDPE no sucediendo lo mismo para el LLDPE.

#### **4.1.3 MEZCLAS DE POLIETILENOS CON COMPOSICION CONSTANTE DE EPDM.**

Para estudiar el efecto que tiene la composición del LDPE y LLDPE sobre la morfología se prepararon mezclas variando el contenido de ambos polietilenos y manteniendo constante el EPDM (5%). Los aspectos morfológicos de las mezclas son mostrados en la figura 4.4 (a - e). En todos los casos se observó un fondo birrefringente, y manchas oscuras y claras. La luminosidad del fondo birrefringente disminuye a medida que aumenta el contenido de LDPE, lo anterior es de esperarse puesto que éste es menos cristalino que el LLDPE. Las manchas oscuras en general se presentan en forma de nubes. Las zonas altamente birrefringentes aumentan en número con el contenido de LDPE, lo anterior indica que las mezclas con composición mayor de LLDPE se mezclan mejor con respecto a las que contienen un mayor contenido de LDPE, por lo tanto la mezcla 5/90/5 muestra la morfología más uniforme.

#### **4.1.4 MEZCLAS CON COMPOSICION 1:1 DE POLIETILENOS Y DIFERENTE COMPOSICION DE EPDM.**

La figura 4.5 (a-c) y la figura 4.1 (c) muestra las morfología de las mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE y diferentes composiciones de EPDM. En todas las microfotografías se observó un fondo birrefringente, la luminosidad del fondo disminuye al aumentar el contenido de elastómero. La mezcla con composición 50/50/0 presenta las líneas de extrusión (figura 4.5 a). Para la mezcla 47.5/47.5/5 pequeñas manchas oscuras de forma irregular aproximadamente en el centro de la fotografía (figura 4.1 c). Las zonas altamente birrefringentes se observan únicamente en la microfotografía correspondiente a la mezcla con composición 35/35/30.



(a) LDPE



(b) LLDPE

Figura 4. 3. Morfología de polietilenos puros procesadas a temperatura de 180°C y velocidad de 40 rpm.

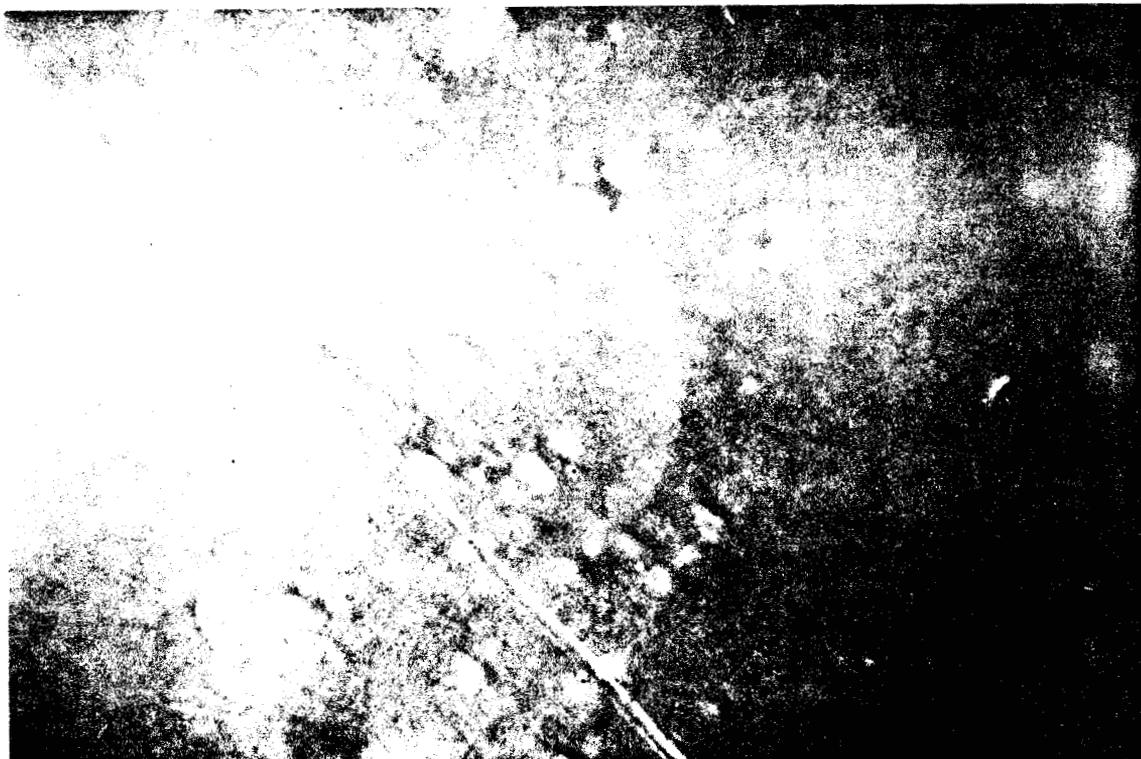


(a) 5/90/5

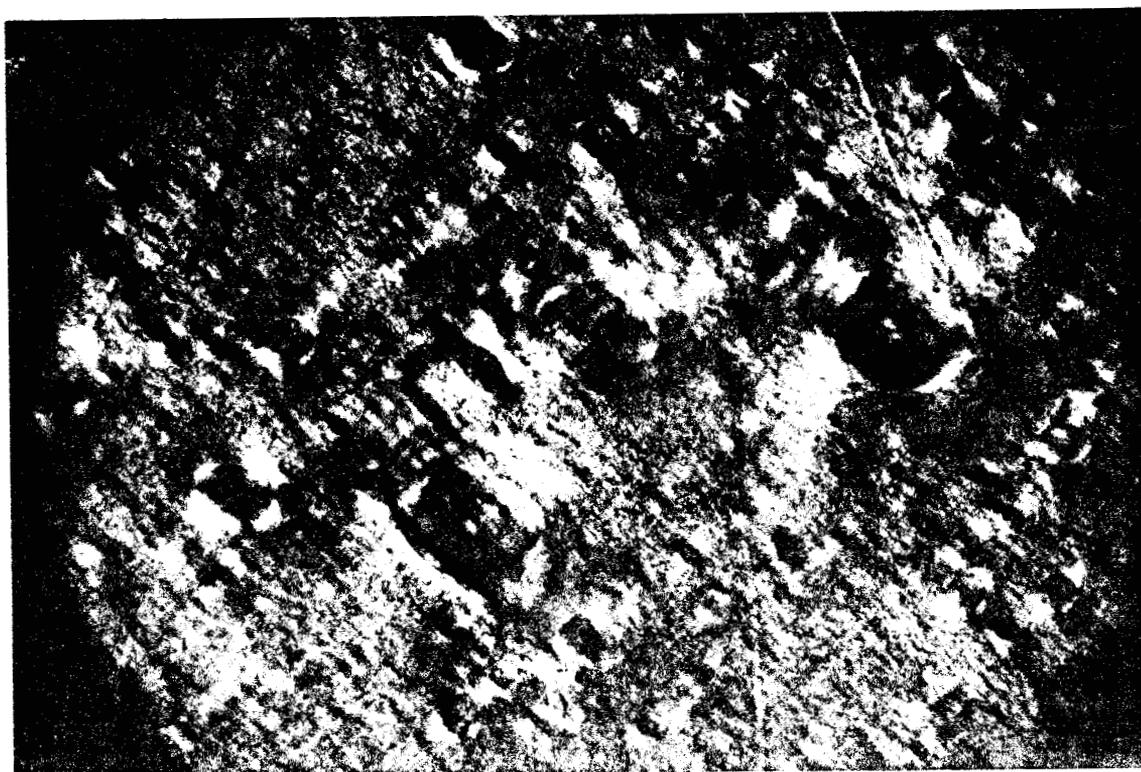


(b) 25/70/5

Figura 4. 4. Morfología de las mezclas de LDPE/LLDPE/EPDM con composición constante de EPDM (5%) procesada a temperatura de 180°C y velocidad de 40 rpm.

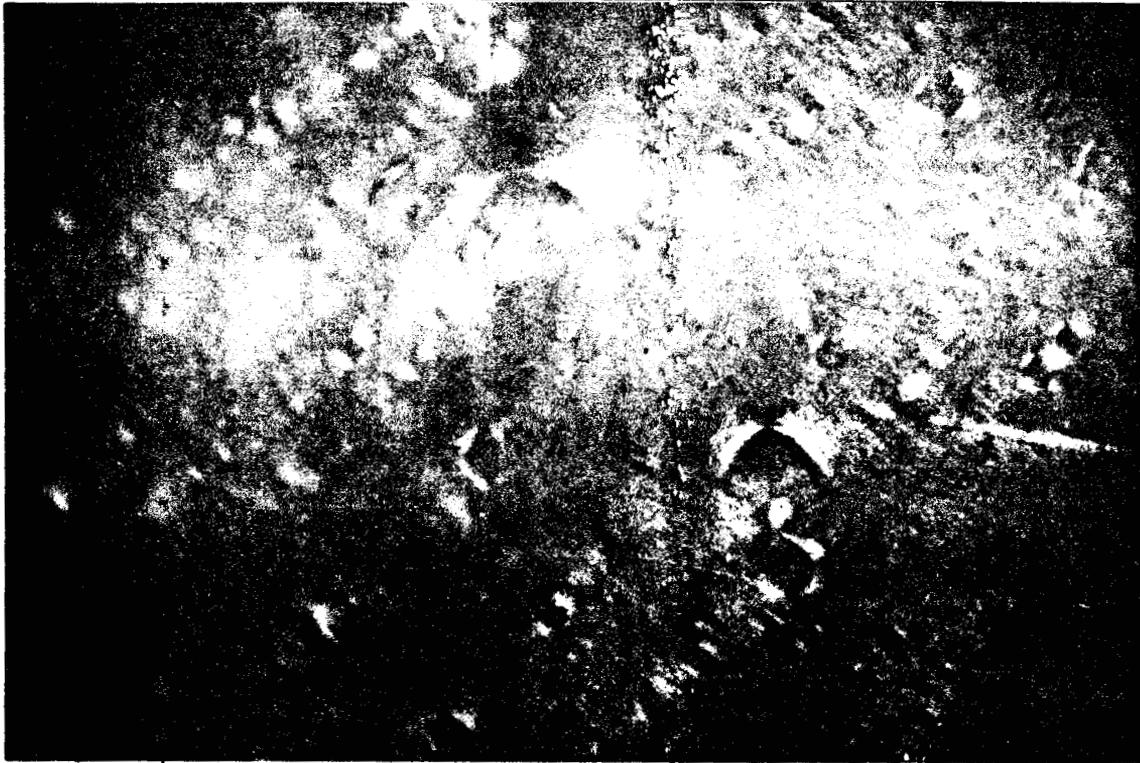


(c) 70/25/5



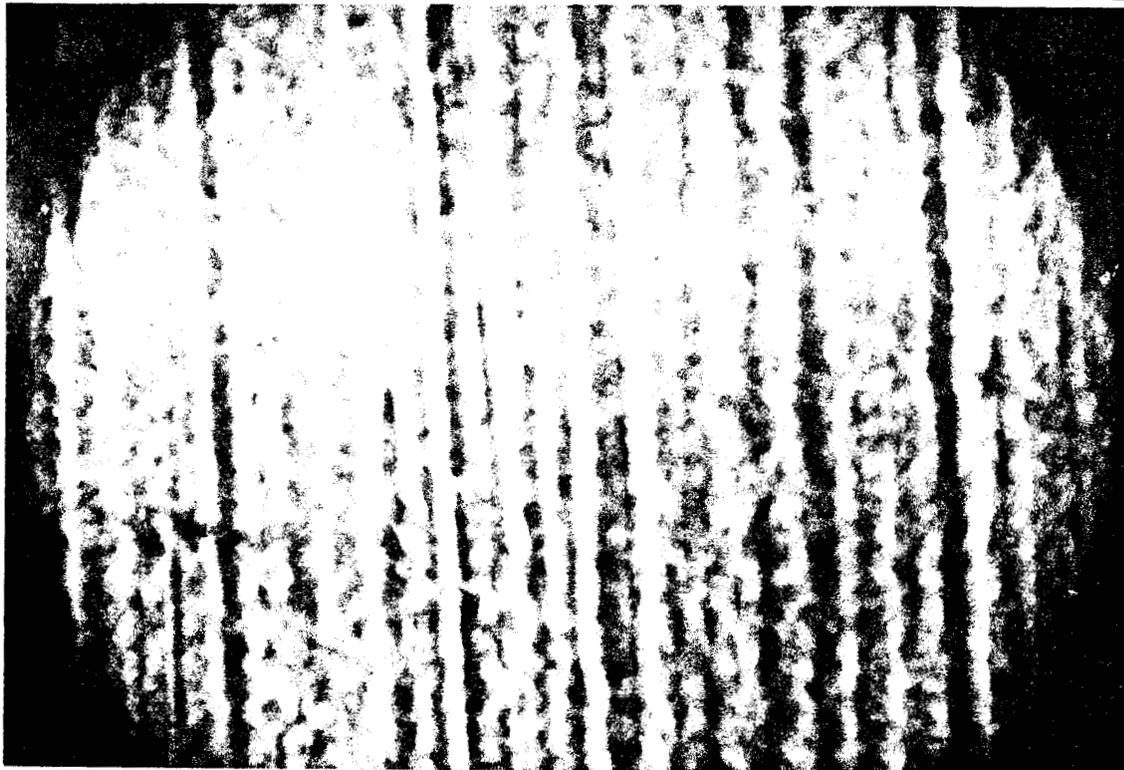
(d) 90/5/5

Figura 4. 4. Morfología de las mezclas de LDPE/LLDPE/EPDM con composición constante de EPDM (5%) procesada a temperatura de 180°C y velocidad de 40 rpm.

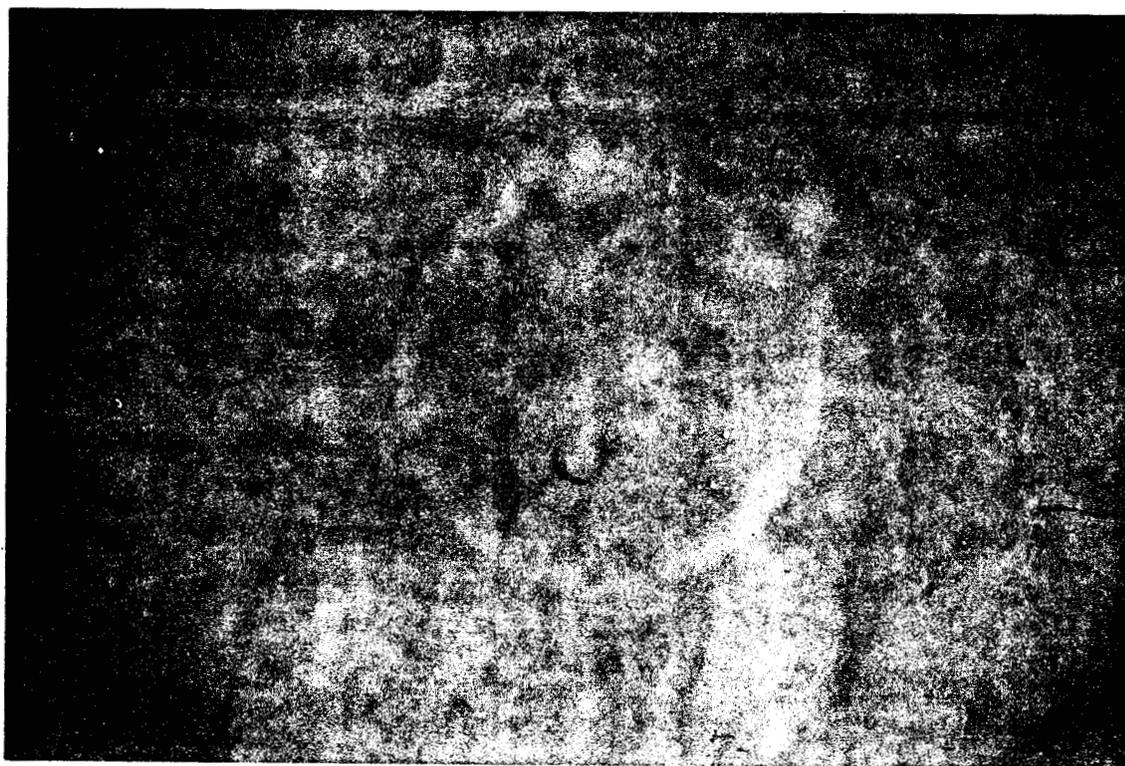


(e) 95/0/5

Figura 4. 4. Morfología de las mezclas de LDPE/LLDPE/EPDM con composición constante de EPDM (5%) procesada a temperatura de 180°C y velocidad de 40 rpm.

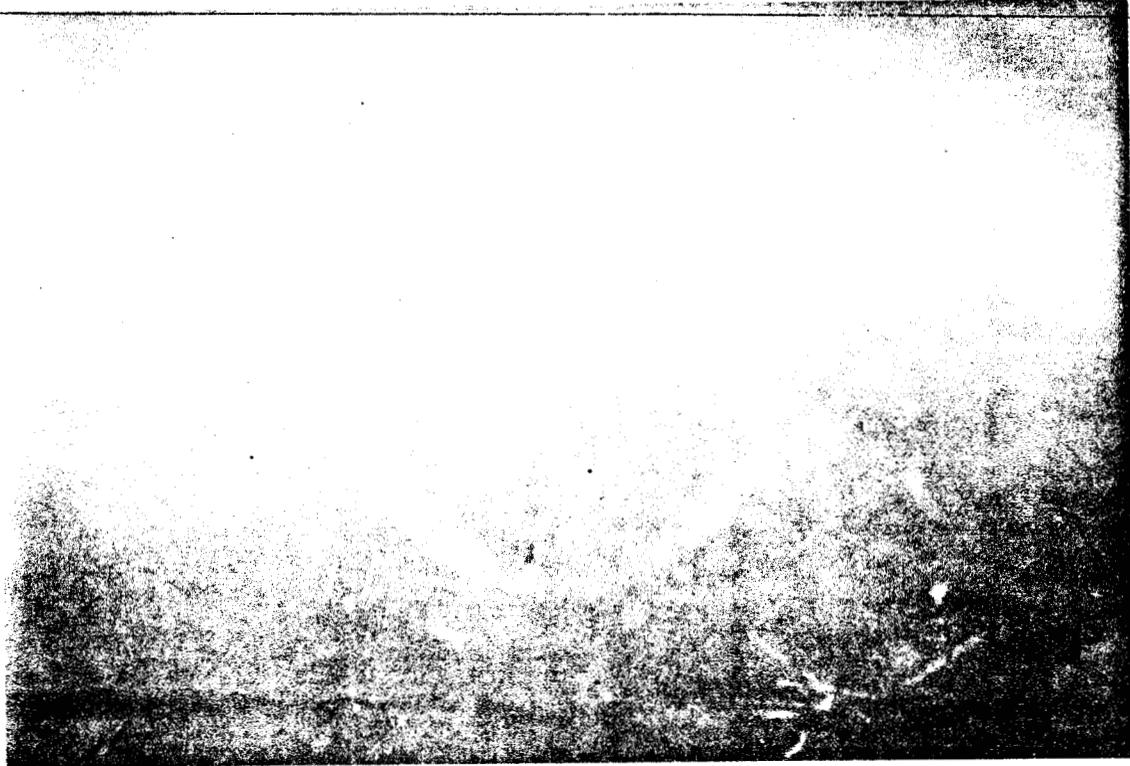


(a) 50/50/0



(b) 41.25/41.25/17.5

Figura 4. 5. Morfología de las mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE y diferentes composiciones de EPDM, procesadas a temperatura de 180°C y velocidad de 40 rpm.



(c) 35/35/30

Figura 4. 5. Morfología de las mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE y diferentes composiciones de EPDM, procesadas a temperatura de 180°C y velocidad de 40 rpm.

## 4.2 CRISTALINIDAD.

El grado de cristalinidad, como función de la composición de LDPE y EPDM son mostrados en las gráficas de las figuras de la 4.6 a la 4.8. en ellas, las líneas punteadas representan los valores teóricos que predice la relación de aditividad lineal, las líneas continuas representan los valores del grado de cristalinidad obtenidos experimentalmente. Los errores experimentales equivalen a dos veces el tamaño del símbolo. Los datos teóricos y experimentales son mostrados en la tabla 4.1. del apéndice A.

### 4.2.1 POLIETILENOS PUROS Y SUS MEZCLAS.

La figura 4.6 muestra la gráfica del grado de cristalinidad como función de la composición de polietileno de baja densidad (LDPE), para los polietilenos puros y la mezcla 1:1 de LDPE y LLDPE sin hule que fueron procesadas a 40 rpm y 180 °C. Los resultados indicaron un mayor grado de cristalinidad para el LLDPE con respecto al LDPE. Para la mezcla 1:1 de LDPE y LLDPE el grado de cristalinidad indica ser mayor que para los componentes puros, además muestra desviaciones positivas a la regla de la aditividad lineal. La mezcla 1:1 es más cristalina debido a que es posible que la adhesión interfacial en ésta sea mayor que en los componentes puros.

Una alta cristalinidad es una propiedad a menudo deseada en un material, ya que muchas de las propiedades como son las mecánicas están directamente relacionadas con los aspectos de estructura cristalina.

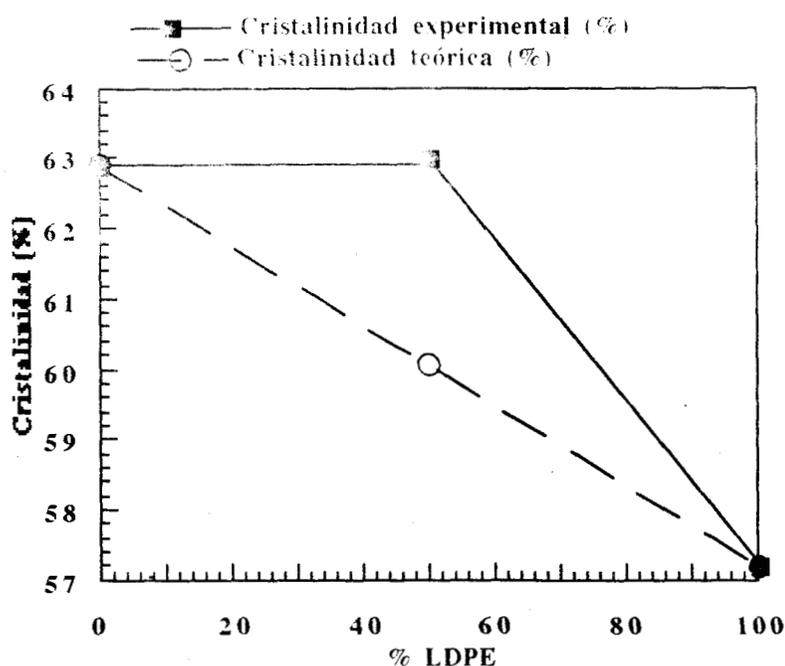


Figura 4.6. Gráfica del grado de cristalinidad como función del contenido de LDPE para mezclas sin EPDM.

#### 4.2.2 MEZCLAS DE POLIETILENOS CON COMPOSICION CONSTANTE DE EPDM.

La figura 4.7 muestra la curva del grado de cristalinidad como función de la composición de LDPE para mezclas con un contenido de EPDM constante (5%). Las mezclas fueron procesadas a 40 rpm y temperatura de 180 °C. Los resultados indicaron una disminución en el grado de cristalinidad cuando se aumenta el contenido de LDPE. Lo anterior se debe a la naturaleza del LDPE, ya que su proporción amorfa es mayor a la del LLDPE. El grado de cristalinidad para la mezcla 25/70/5 indica encontrarse por arriba del valor que predice la relación de aditividad lineal debido a que el valor experimental es de 62.5% mientras que el teórico es 58.3%. Sin embargo se puede observar que también las mezclas 47.5/47.5/5 y 70/25/5 muestran pequeñas desviaciones positivas a la regla de aditividad lineal.

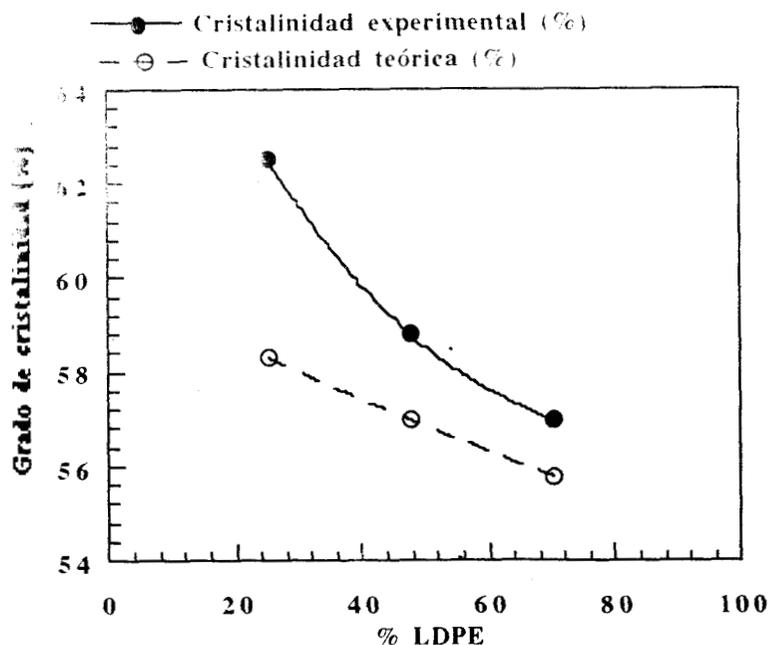


Figura 4.7. Grado de cristalinidad como función de la composición de LDPE y 5% de EPDM constante.

#### 4.2.3. MEZCLAS 1:1 DE POLIETILENO Y DIFERENTE COMPOSICION DE EPDM.

La figura 4.8 indica la variación del grado de cristalinidad como función de la composición del EPDM para mezclas con composición 1:1 de LDPE y LLDPE procesadas a 40 rpm y 180 ° C. Los resultados mostraron que con la incorporación gradual de hule la cristalinidad disminuye, lo cual era de esperarse debido a que aumenta el contenido del material amorfo en las mezclas, mientras mayor sea la composición de EPDM en las mismas.

Los valores experimentales del grado de cristalinidad en todos los casos se encuentran por arriba de los valores teóricos esperados. Para las mezclas de polietilenos con 0 y 5% de hule los datos experimentales de cristalinidad son ligeramente mayores con respecto a los valores teóricos esperados. Sin embargo, para las mezclas con 17 y 30% de EPDM el incremento fue más notorio ya que los valores experimentales del grado de cristalinidad son de 56.8 y 47.8%, mientras que los teóricos son 49.5 y 42% respectivamente.

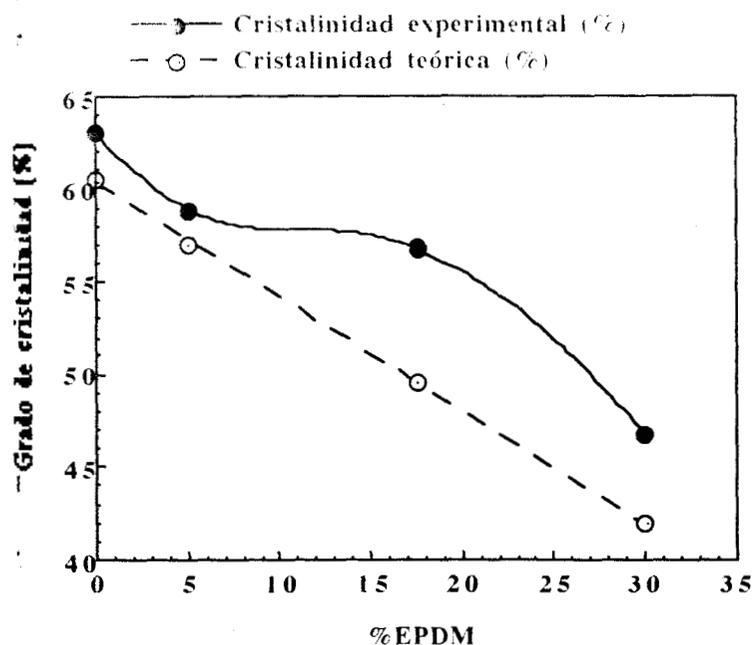


Figura 4.8. Grado de cristalinidad como función de la composición de EPDM para mezclas con contenido 1:1 de LDPE y LLDPE

Se determinó el grado de cristalinidad de la mezcla 47.5/47.5/5 procesada a diferentes condiciones de extrusión. Para una temperatura constante de 150 °C y velocidades de extrusión de 40 y 70 rpm, el grado de cristalinidad cambió ligeramente con la velocidad, los valores obtenidos son de 58.8 y 57.3% respectivamente. En cambio para una velocidad de 40 rpm y temperatura de 180 °C la cristalinidad es de 58.8%. Lo anterior indica, dentro de los límites experimentales, que en este caso la cristalinidad es afectada ligeramente por la velocidad y no por estas temperaturas de procesado.

### 4.3. PROPIEDADES TERMICAS.

El estudio del comportamiento térmico de las mezclas se llevó a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC), la velocidad de calentamiento fue de 10°C por minuto. Las temperaturas de fusión de las mezclas se midieron en los picos máximos mostrados en los termogramas. El área bajo el pico fue utilizada para calcular el calor de fusión de las mezclas.

Se analizó el comportamiento calorimétrico de los polietilenos puros, de las mezclas de polietilenos con contenido constante de EPDM y de las mezclas 1:1 de polietilenos con diferente composición de EPDM. Las temperaturas de fusión de los componentes puros sirvieron como patrón de referencia para analizar la depresión en el punto de fusión.

Las figuras de la 4.9 a la 4.11 muestran los termogramas de los polímeros puros y de las mezclas tricomponentes, en cada figura los termogramas están colocados de tal forma que se pueda apreciar la variación en la temperatura de fusión de los polímeros, por lo tanto el valor del flujo de calor mostrado en las gráficas no corresponde al real. Los datos de temperatura y calor de fusión para los polietilenos puros así como para las mezclas tricomponentes son mostrados en la tabla 4.2 del apéndice A. En la misma tabla se indican los valores de la depresión en los puntos de fusión con respecto a los polietilenos puros .

#### 4.3.1 TEMPERATURA Y CALOR DE FUSION DE LOS POLIETILENOS PUROS.

La figura 4.9 muestra los termogramas de los polietilenos de baja densidad, baja densidad lineal y EPDM. Los resultados indican que el termograma correspondiente al LLDPE, muestra un amplio intervalo de temperatura de fusión. (lo cual es normal), también se puede observar la presencia de un hombro a la izquierda del pico principal. Lo cual puede ser indicativo de que existe una segregación molecular, durante el enfriamiento. El pico principal es atribuido a la fusión de las moléculas largas poco ramificadas, mientras que el hombro se debe a las moléculas cortas, las cuales normalmente son ramificadas [14].

Para el EPDM no registra ningún pico de fusión. Se encontró que la temperatura de fusión del LDPE fue de 105.1 °C, mientras que para el LLDPE fue de 119.6 °C. Las temperaturas de fusión de 112 y 130 °C son reportados en la literatura para el LDPE y LLDPE respectivamente [31]. El comienzo de la fusión para el LDPE se presentó aproximadamente a los 31.7 °C, extendiéndose 73.4 °C más, antes de la detección del pico, esto indica que pequeños cristales del polímero funden a una temperatura inferior a los 105.1 °C. Para el LLDPE el termograma mostró que el polímero empieza a fundirse a una temperatura de 42.5 °C extendiéndose 77.1 °C más, antes de la detección del pico. Lo anterior significa, que el LLDPE tiene una mayor distribución del tamaño de los cristales. Por otro lado los termogramas muestran que el pico perteneciente al LDPE es más agudo que el del LLDPE, ello es indicativo de una mayor perfección de los cristales con respecto a los del LLDPE. Sin embargo, éste último posee un grado de cristalinidad de 62.9% mientras que el mismo es de 57.2 % para el LDPE. En lo que se refiere a la morfología de los polietilenos las microfotografías mostraron que la luminosidad del fondo birrefringente es menor para el LDPE, lo anterior es de esperarse debido a que el contenido del material amorfo es mayor. El calor de fusión para el LDPE es de 15.02 y de 16.82 kcal/mg para el LLDPE; datos bibliográficos indican que el valor del calor de fusión para el polietileno puro es de 69 kcal/mg (como cristal perfecto) [18]. El calor de fusión del LLDPE es mayor con relación al encontrado para el LDPE.

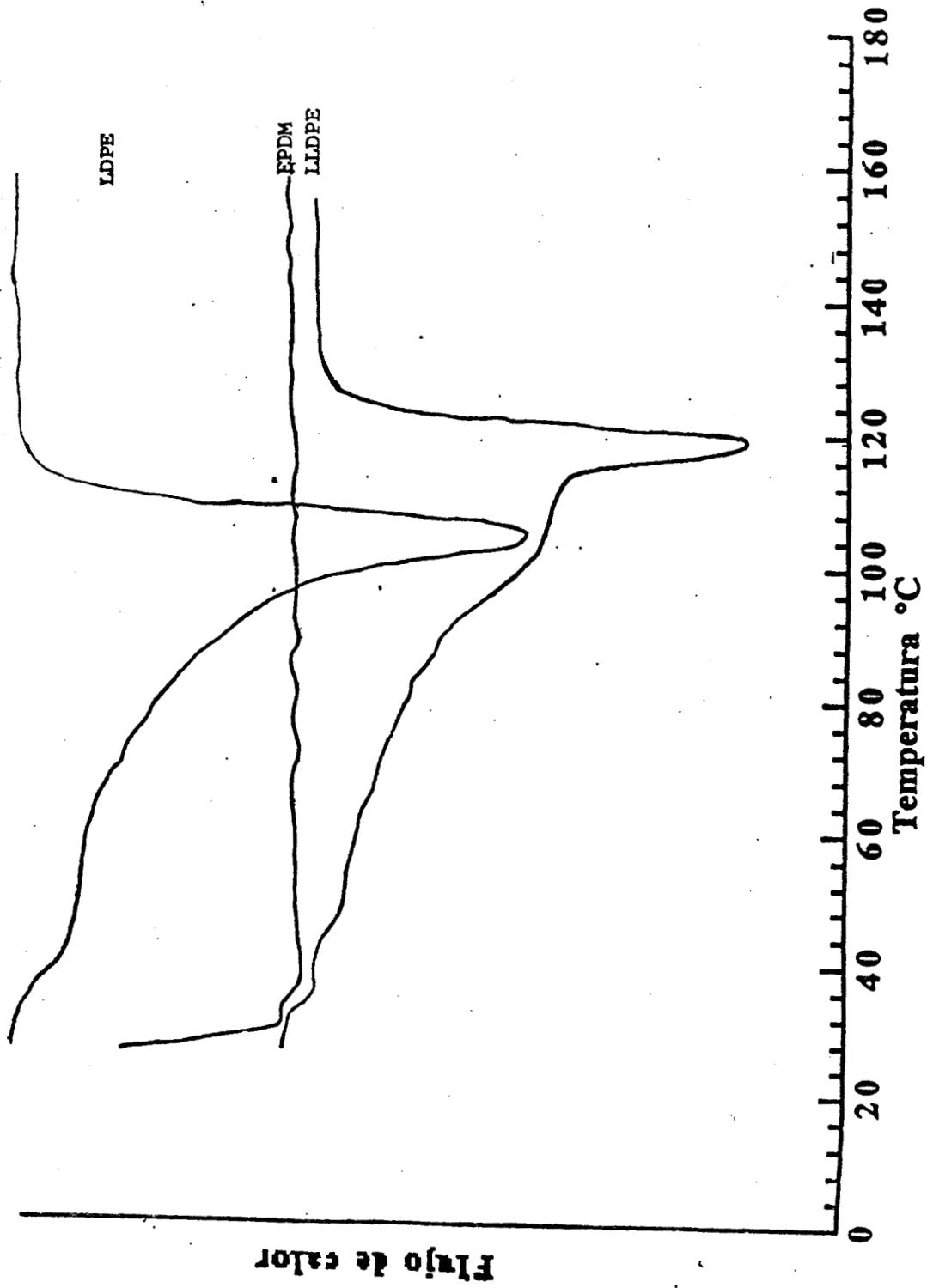


Figura 4.9. Termogramas para LDPE, LLDPE y EPDM, procesados a 40 rpm y 180 °C.

### 4.3.2 TEMPERATURA Y CALOR DE FUSION PARA MEZCLAS X/Y/5.

La figura 4.10 muestra los termogramas para mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM (5%). Se puede observar en ellos la influencia de la composición de los polietilenos sobre la temperatura de fusión de las mezclas tricomponentes.

La mezcla con composición 5/90/5 mostró un pico máximo de fusión que corresponde al LLDPE, y un hombro. Como se mencionó anteriormente, el pico principal es atribuido a la fusión de cristales formados por las moléculas largas poco ramificadas, mientras que el hombro se debe a las moléculas cortas, las cuales normalmente son ramificadas [14]. El pico correspondiente al LDPE no se definió completamente debido a su poco contenido en la mezcla.

El comportamiento de la temperatura de fusión para las mezclas de polietilenos con 5% de EPDM constante se muestra en la figura 4.12. Para esta mezcla, se observa que la temperatura de fusión del LLDPE es de 118.8 °C disminuyendo en 0.7 °C con respecto al componente puro. Se puede observar en el termograma de ésta mezcla que el pico del LLDPE es semejante en forma al del polímero puro. Nishi y Wang [12] han observado que para mezclas de polímeros con parámetros de interacción menores a cero se presenta una depresión en la temperatura de fusión siendo esto una evidencia de la miscibilidad del sistema.

Para una composición de 25/70/5 el termograma indica la presencia de dos picos de fusión, el primero de ellos es el correspondiente al LDPE y se presenta a una temperatura de 105.1 °C; para el LLDPE el pico se presenta a 119.2 °C. La diferencia en las temperaturas de fusión con respecto a los componentes puros es nula para el LDPE, sin embargo existe una depresión en el punto de fusión de 0.3 °C para el LLDPE. El termograma muestra que el pico de fusión del LLDPE es menos agudo con respecto al observado para la mezcla 5/90/5, sin embargo en esta mezcla el pico de fusión correspondiente al LDPE se define más que en la mezcla anterior.

La mezcla 47.5/47.5/5 muestra dos picos de fusión bien definidos. La temperatura de fusión del LDPE es 103.3 °C mientras que para el LLDPE es de 119.2 °C. Una depresión en el punto de fusión de 1.8 y 0.3 °C se puede observar para el LDPE y LLDPE respectivamente. En el termograma se observa que al

aumentar el contenido de polietileno de baja densidad de 25 a 47.5% el pico de fusión del LDPE se muestra perfectamente bien definido, sin embargo el correspondiente al LLDPE es menos agudo y más pequeño que el presentado por la mezcla 25/70/5.

La mezcla que mostró la mayor depresión en el punto de fusión de los polietilenos fue la correspondiente a una composición de 70/25/5; las diferencias en las temperaturas de fusión fueron de 3.5 y 3.9 °C para el LDPE y LLDPE con relación a los componentes puros. El pico de fusión del LLDPE disminuye considerablemente en tamaño y es menos agudo que el mostrado por la mezcla 47.5% de LDPE, mientras tanto el pico correspondiente al LDPE indica un comportamiento inverso.

La mezcla con composición 90/5/5 muestra únicamente el pico de fusión correspondiente al LDPE cuya temperatura de fusión fue de 104.7 °C, indicando una disminución de 0.4 °C con respecto al polietileno de baja densidad puro, el pico correspondiente al LLDPE no se define debido al bajo contenido de éste en la mezcla.

En vista de las observaciones anteriores se puede concluir que todos los termogramas de las mezclas mostraron dos picos máximos los cuales fueron tomados como la temperatura de fusión de los polímeros componentes. En general todas las mezclas indicaron una depresión en las temperaturas de fusión por lo menos en uno de los dos polietilenos. El mayor descenso lo mostró la mezcla 70/25/5 de LDPE/LLDPE/EPDM. Nishi y Wang [12] han observado que para mezclas de polímeros con parámetros de interacción menores a cero se presenta una depresión en la temperatura de fusión siendo esto una evidencia de la miscibilidad del sistema. Por otro lado Howard W. Starkweather [13] ha reportado resultados sobre estudios térmicos realizados por DSC para la mezclas binarias de polietileno de baja densidad y tres diferentes tipos etileno propileno dieno. Encontraron Los termogramas del DSC para la mezcla 50/50 de EPDM-1 y LDPE mostraron que la temperatura de fusión del LDPE fue reducida de 115.5 a 108.5 cuando la concentración de EPDM-1 es aumentada de 0 a 80%. La depresión en el punto de fusión del LDPE cuando fue mezclado con EPDM-2 y EPDM-3 fue de aproximadamente la mitad de la observada para el EPDM-1. Ese cambio en la temperatura de fusión fue tomado como una evidencia de la

existencia de una parcial cocrystalización. Por otro lado los termogramas indican en todos los casos que el pico de fusión que prevalece es el del polímero dominante. Los resultados aquí reportados mostraron que en el intervalo de composición de 25 a 70% de LDPE, la disminución en la temperatura de fusión del LDPE es mayor conforme aumenta el contenido del mismo, mientras que para el LLDPE ésta se mantiene constante. Lo anterior implica que existe una estrecha relación entre la magnitud de la depresión del punto de fusión, y el grado de cristalinidad, ya que la mezcla 70/25/5 registra el grado de cristalinidad más pobre y la mayor disminución en la temperatura de fusión de ambos polímeros, esto dentro del intervalo de composición considerado. Así mismo las microfotografías mostraron que la luminosidad del fondo birrefringente disminuye conforme se incrementa el LDPE, esto es de esperarse debido al mayor contenido de material amorfo, en lo que se refiere a las zonas altamente birrefringentes, éstas se presentan en mayor número al enriquecerse la mezcla en LDPE.

El comportamiento del calor de fusión de las mezclas es mostrado en la figura 4.13. Se observa que el calor de fusión para las mezclas 25/70/5, 47.5/47.5/5 y 70/25/5 aumenta conforme se incrementa el contenido de LLDPE, debido a que éste es más cristalino que el LDPE, razón por la cual a mayor contenido de LLDPE en la mezcla, aumenta la cristalinidad de ésta. Mientras más cristalina es una mezcla, mayor es el calor necesario para fundir los cristales presentes en la misma. El calor de fusión de la mezcla 5/90/5 es ligeramente menor al presentado por la mezcla 25/70/5, mientras que el calor de fusión para la mezcla 90/5/5, es ligeramente mayor al presentado por la mezcla 70/25/5.

#### **4.3.3 TEMPERATURA Y CALOR DE FUSION de X/X/Y.**

La figura 4.11 muestra los termogramas de las mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE con diferentes composiciones de EPDM, en ellos se observa la presencia de dos picos bien definidos, los cuales corresponden a las temperaturas de fusión de los polietilenos. El comportamiento de las temperaturas de fusión son mostradas en la figura 4.14. La mezcla con una composición de 0% de EPDM únicamente presenta depresión en la temperatura de fusión del LLDPE la cual es

de 1.1 °C; en lo referente al LDPE no se verifica ningún cambio. Para un contenido de 5% de hule las diferencias en las temperaturas de fusión con referencia a los componentes puros fueron de 1.1 y 0.3 °C para el LDPE y LLDPE respectivamente. Para una composición de 17.5% de elastómero las mismas fueron de 3.1 y 0.7 °C y para un 30% de EPDM estas indicaron ser de 3.9 y 2.3 °C. La mezcla 50/50/0 muestra que el pico de fusión correspondiente al LDPE es menos agudo que el del LLDPE, ambos picos de fusión se ensanchan más a medida que se aumenta el contenido de hule lo que indica que el EPDM influye considerablemente sobre la perfección de los cristales, por otro lado los termogramas muestran que en general los mismos empiezan a fundirse a una temperatura cada vez menor conforme se incrementa el hule. La depresión en el punto de fusión puede ser atribuida a que uno de los polietilenos puede estar actuando como diluyente del otro.

En la figura 4.15 se puede observar el comportamiento del calor de fusión de las mezclas como función de la composición de EPDM. En general se puede observar que el calor de fusión disminuye a medida que se incrementa el contenido de EPDM. Esto se debe a que las propiedades del elastómero influyen cada vez más a medida que aumenta éste en la mezcla.

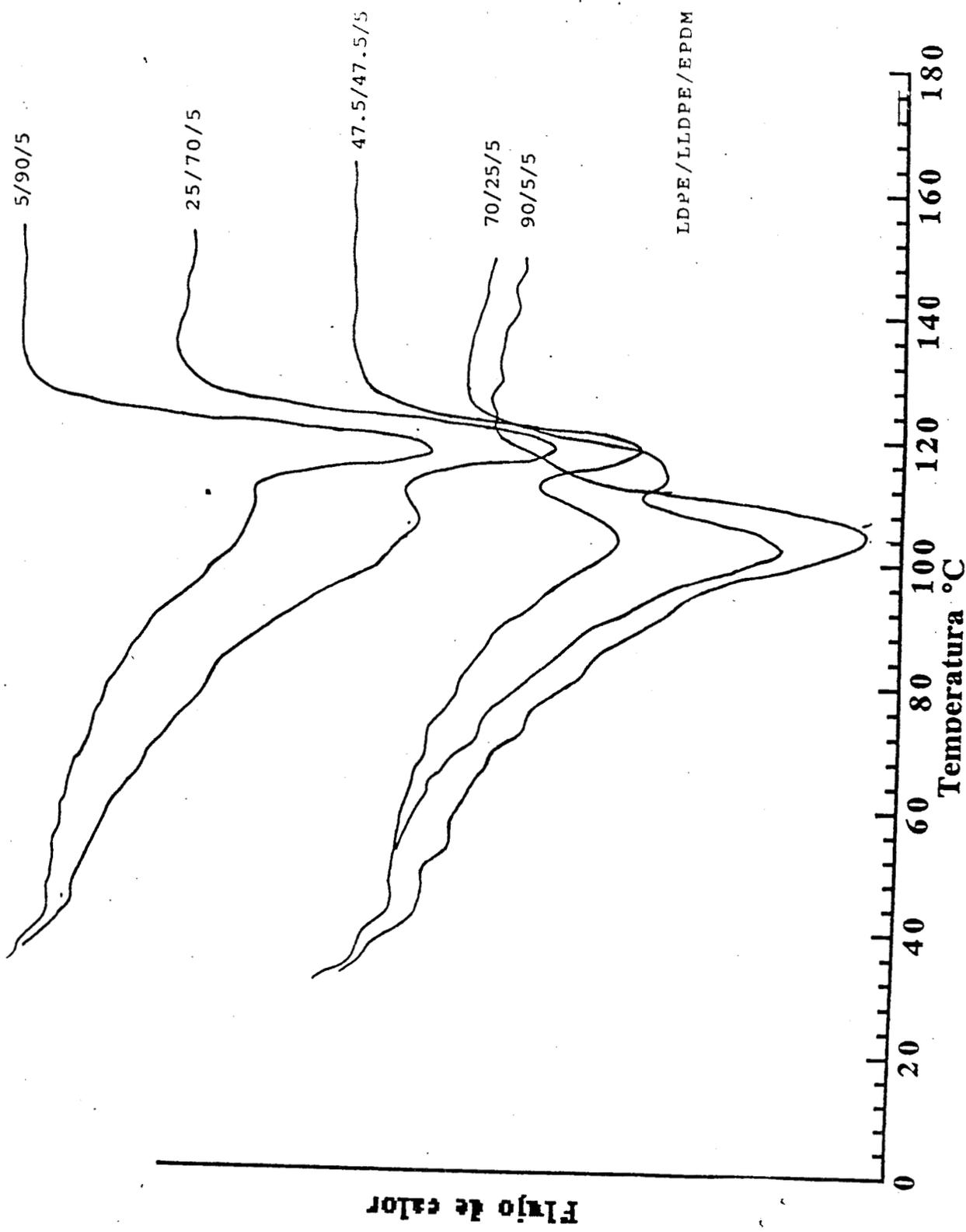


Figura 4.10. Termogramas para mezclas de polietilenos con composición constante de EPDM (5%), procesadas a 40 rpm y 180 °C.

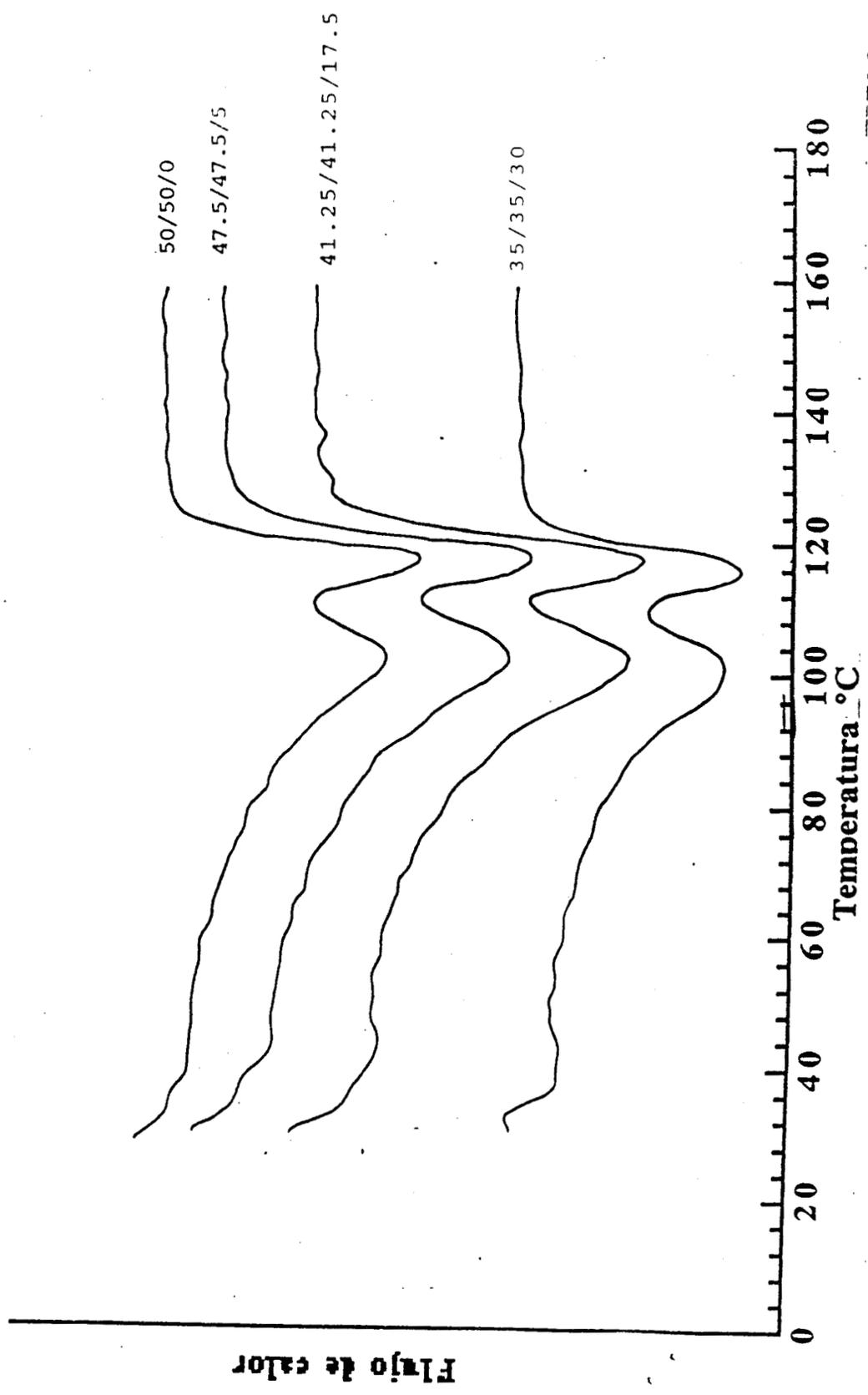


Figura 4.11. Termogramas para mezclas 1:1 de LDPE/LLDPE y diferentes composiciones de EPDM, procesadas a 40 rpm y 180 °C.

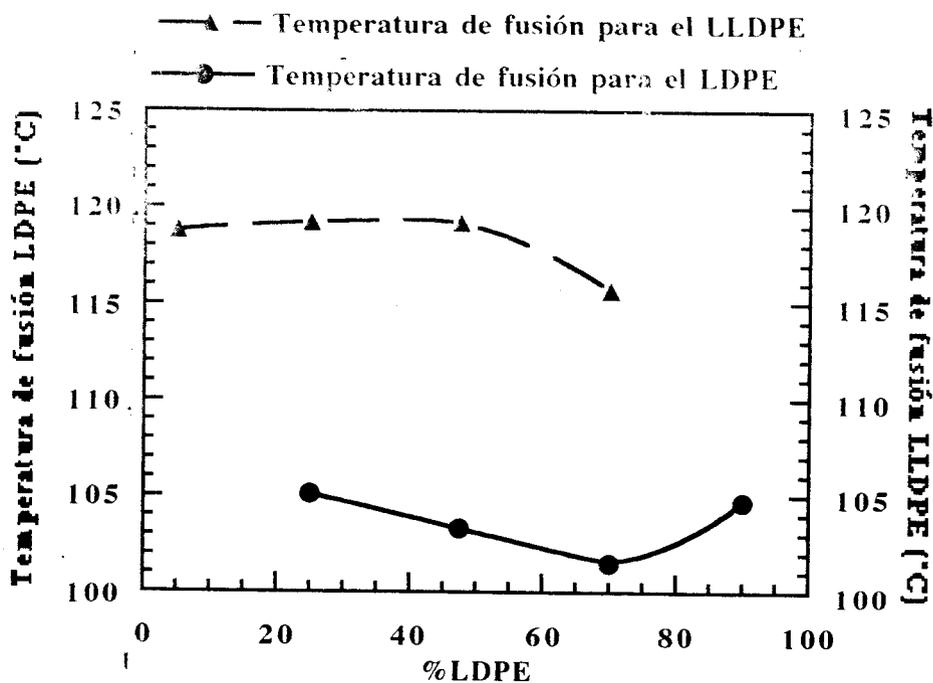


Figura 4.12. Temperatura de fusión para el LDPE y LLDPE como función de la composición de LDPE para mezclas con contenido constante de EPDM (5%).

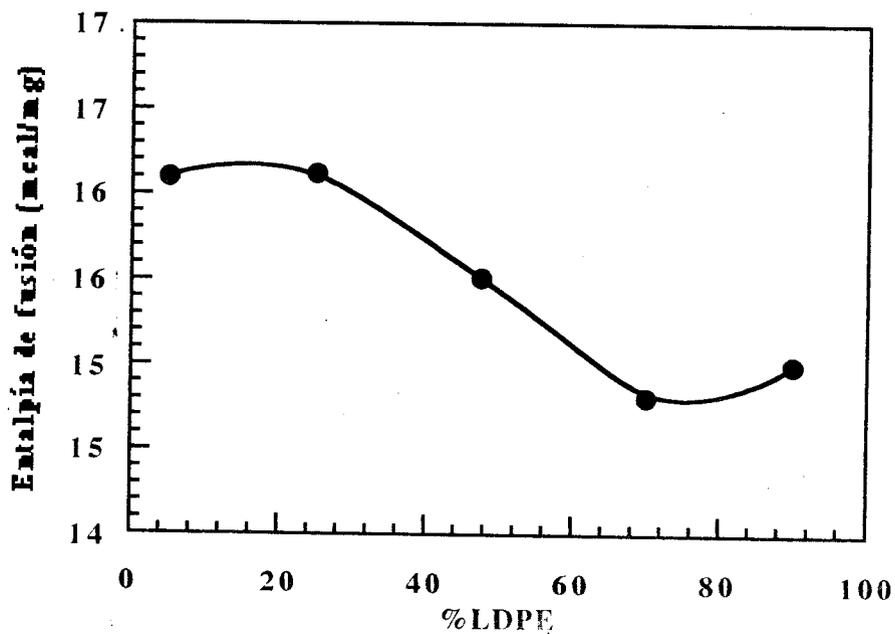


Figura 4.13. Entalpía de fusión como función de la composición del LDPE para mezclas con contenido constante de EPDM (5%).

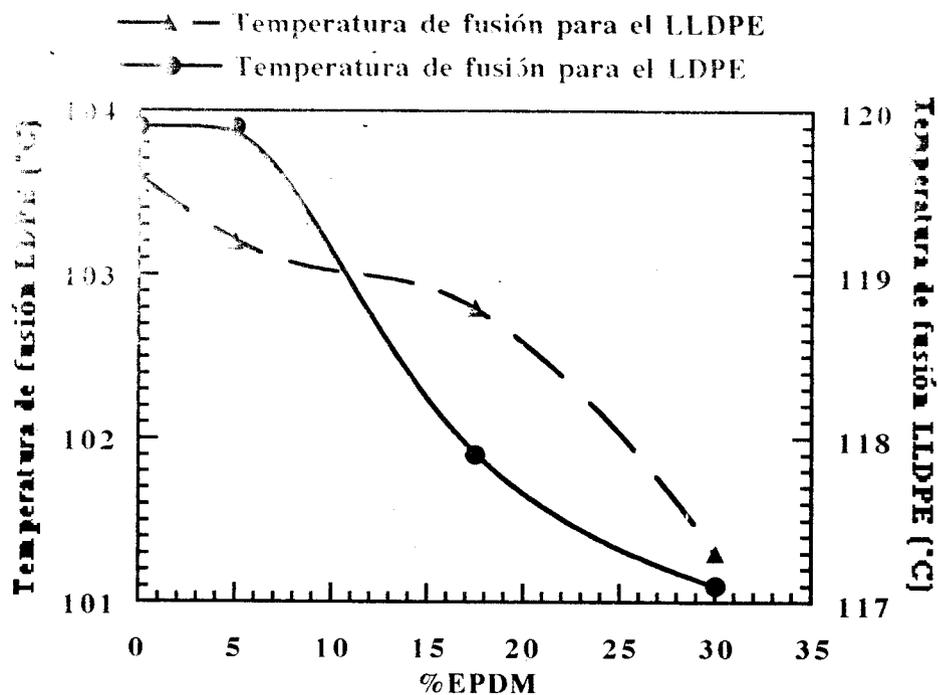


Figura 4.14. Temperatura de fusión como función de la composición de EPDM para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE.

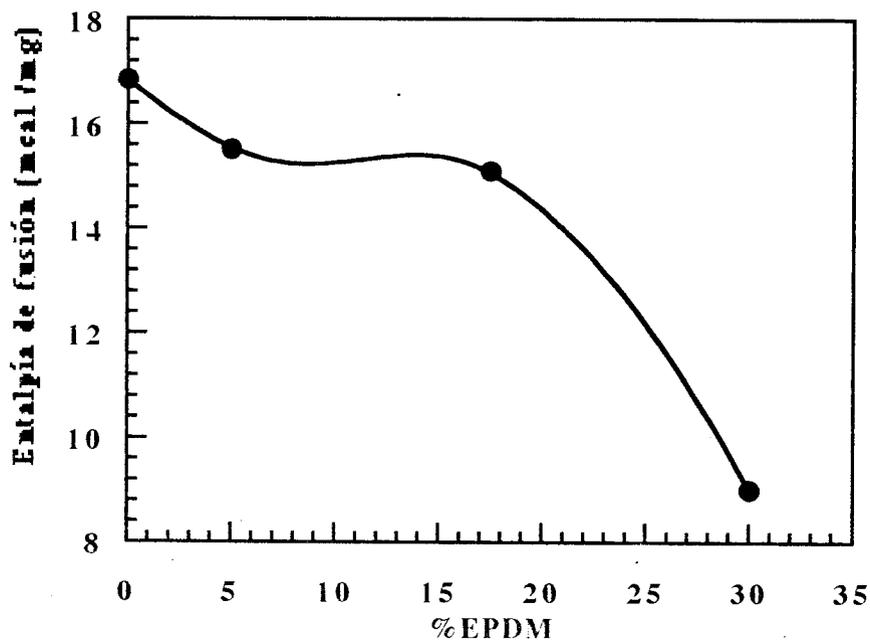


Figura 4.15. Entalpía de fusión como función de la composición de EPDM para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE.

#### 4.4 PROPIEDADES MECANICAS.

En la presente sección se analiza el comportamiento de las curvas de esfuerzo-elongación: se hace un estudio a pequeñas deformaciones de las propiedades mecánicas de módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2%, y por último de las propiedades finales de elongación a la ruptura y esfuerzo a la ruptura tanto de los polietilenos puros y sus mezclas como de las mezclas tricomponentes de LDPE, LLDPE y EPDM. El estudio se lleva a cabo haciendo un análisis de las tendencias de las propiedades mecánicas. Primeramente se estudia el efecto de las condiciones de procesado de velocidad y temperatura sobre el comportamiento mecánico de mezclas con composición constante, posteriormente se analiza cómo influye la composición de los componentes sobre las mismas; para ello las mezclas se procesaron a una velocidad y temperatura fijas. Por último se analiza el fenómeno de doble fluencia presente en las curvas de esfuerzo-elongación.

##### 4.4.1 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESADO.

La figura 4.16 muestra las curvas del esfuerzo-elongación para mezclas cuya composición constante en peso es 47.5/47.5/5 de LDPE/LLDPE/EPDM respectivamente. Las condiciones de velocidad y temperatura se variaron para estudiar su influencia en las curvas y sus valores fueron de 40 rpm-150 °C, 40 rpm-180 °C, 70 rpm-150 °C y 70 rpm-180 °C. La velocidad de deformación se mantuvo constante.

Las curvas de esfuerzo-elongación para las cuatro condiciones de procesado de velocidad y temperatura muestran una región inicial lineal (a pequeñas elongaciones) correspondiente a la parte elástica del material; en esta región el material se extiende elásticamente con la elongación directamente proporcional al esfuerzo y es aquí donde es posible que al suprimir el esfuerzo aplicado a la muestra ésta vuelva a su longitud original. Posteriormente se presenta la zona de fluencia que tiene lugar debido a que al aplicar un esfuerzo más allá del límite elástico, las cadenas se orientan en dirección al esfuerzo provocando esto que exista un deslizamiento de las capas cristalinas y por lo tanto es en esta región donde da principio la deformación plástica, el punto de fluencia coincide con el inicio de formación del cuello de las mezclas poliméricas.

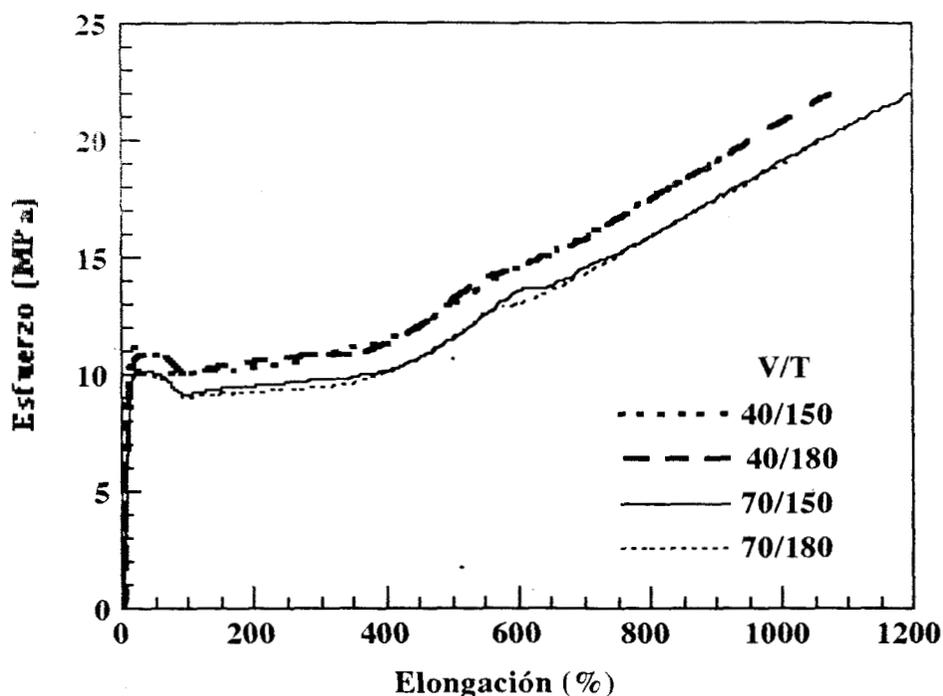
Al término de la fluencia se observa una zona en la cual el esfuerzo varía ligeramente con la elongación. La razón de que el esfuerzo varíe poco se debe a

que las capas cristalinas de los polímeros solamente se mueven en planos paralelos lo cual significa que no interfieren unas con otras, por lo que se mueven sin estorbos, a esta parte de la curva también se le denomina región de deslizamiento fácil, es decir, el material es fácil de deformar. La pendiente de esta zona de la curva (llamada razón de endurecimiento de trabajo), varía con la velocidad y la temperatura de procesado [8]. Las mezclas procesadas a una velocidad constante de 40 rpm y dos temperaturas diferentes (150 y 180 °C), muestran una mayor pendiente que las procesadas a 70 rpm y dos distintas temperaturas (150 y 180 °C). Lo anterior puede deberse a que las primeras poseen un mayor grado de cristalinidad (58.8 % de cristalinidad para ambas temperaturas), con respecto a la mezcla procesada a 70 rpm y 150 °C (57.3% de cristalinidad), y además al comportamiento del LDPE en cuanto a que éste posee ramificaciones largas en su estructura química que forman enredamientos entre ellas, impidiendo que existan mayores elongaciones con poca variación del esfuerzo.

En la etapa siguiente el esfuerzo se incrementa paulatinamente con la elongación hasta llegar al punto de ruptura. Lo anterior sucede para todas las condiciones de procesamiento. En esta parte de la curva, el deslizamiento de las capas cristalinas debido a las dislocaciones se realiza en planos que se interceptan, lo que hace que las capas cristalinas se enreden unas con otras y por lo tanto se formen obstáculos para su avance, siendo entonces más difícil de que se lleve a cabo la deformación plástica y en consecuencia el esfuerzo necesario para deformar la muestra se incrementa [8].

#### **Propiedades Iniciales.**

El comportamiento del módulo de Young ó módulo de elasticidad, el cual es una constante que caracteriza la rigidez del material es decir su capacidad para resistir deformaciones [15], es mostrado en la figura 4.17 como función de las condiciones de procesado (velocidad y temperatura). No obstante que la composición es constante los datos están representados en una gráfica para una mayor visualización. Los resultados indican que las mezclas procesadas a 40 rpm-150 °C y 40 rpm-180 °C poseen un módulo de elasticidad mayor con respecto a las procesadas a 70 rpm-150 °C y 70 rpm-180 °C poseen un módulo de



**Figura 4.16. Esfuerzo vs. elongación para las diferentes condiciones de procesamiento de la mezcla 47.5/47.5/5**

elasticidad mayor con respecto a las procesadas a 70 rpm-150 °C y 70 rpm-180 °C, lo expuesto anteriormente indica que las primeras son más rígidas que las últimas y por lo tanto su capacidad para resistir deformaciones es superior. Lo anterior lo explica el hecho de que las mezclas extruidas a 40 rpm-150 °C y 40 rpm-180 °C son más cristalinas (58.8% de cristalinidad para ambas) con respecto a la procesada a 70 rpm-150 °C (57.3% de cristalinidad). En la misma figura 4.17 se observa que para las mezclas procesadas una velocidad fija de 40 rpm y temperaturas de 150 y 180 °C el módulo de elasticidad es mayor para la mezcla extruida a 150 °C a pesar de que el grado de cristalinidad es el mismo que para la mezcla procesada a 180 °C, lo anterior significa que a una temperatura de 150°C, es posible que la adhesión interfacial sea mayor que en la mezcla procesada a 180 °C. Para las mezclas extruidas a una velocidad constante de 70 rpm y temperaturas de 150 °C y 180 °C el módulo de Young es mayor a 150 °C.

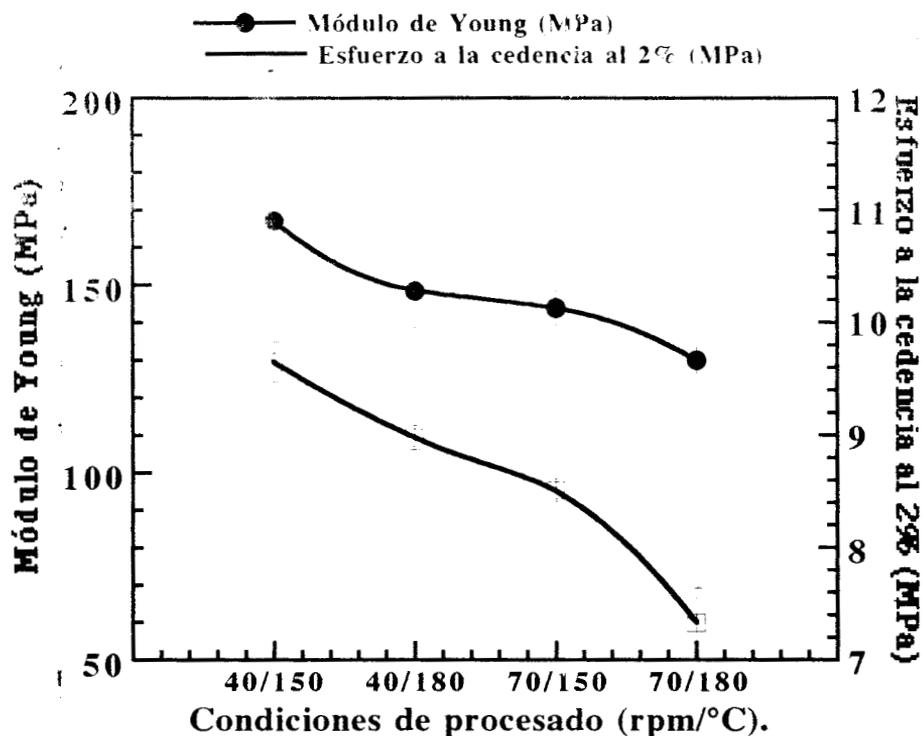


Figura 4.17. Módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2% para la mezcla con diferentes condiciones de procesamiento y composición 47.5/47.5/5.

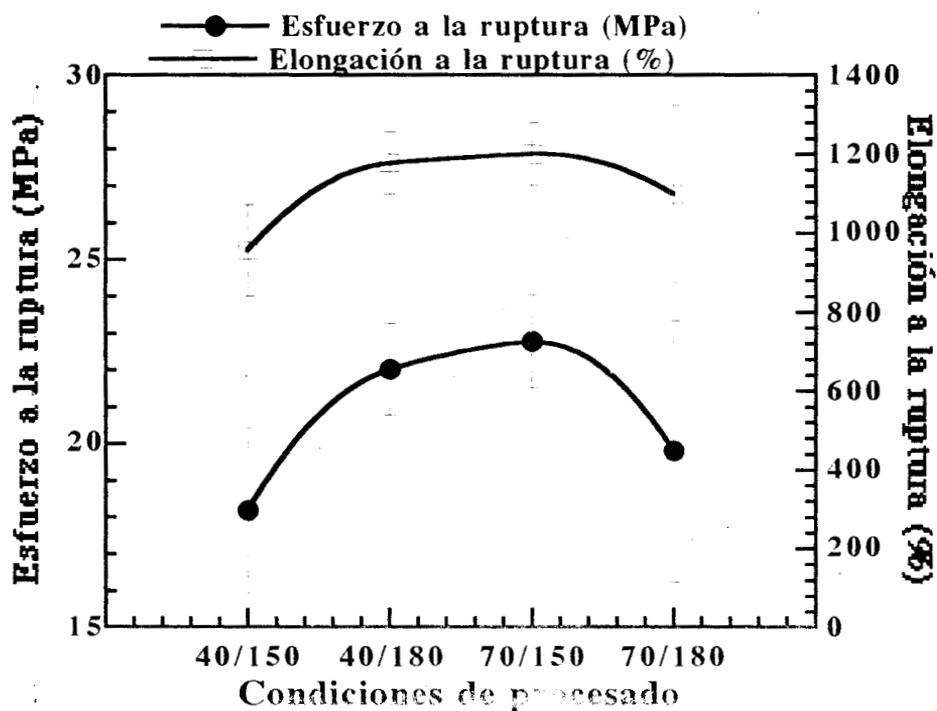


Figura 4.18. Esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura para la mezcla con diferentes condiciones de procesamiento y composición 47.5/47.5/5

El esfuerzo a la cedencia mostró el mismo comportamiento que el módulo de Young. Las mezclas con mayor grado de cristalinidad es decir las mezclas procesadas a 40 rpm-150 °C y 40 rpm-180 °C indicaron poseer un valor de esfuerzo a la cedencia mayor que las extruidas a 70 rpm-150 °C y 70 rpm-180 °C. Lo anterior se debe a que el esfuerzo que se requiere para lograr un rearrreglo en la cadenas de tal forma que éstas queden orientadas en dirección al esfuerzo y de está manera las dislocaciones puedan moverse, es mayor para las mezclas extruidas a 40 rpm-150 °C y 40 rpm-180 °C que para las extruidas a 70 rpm-150 °C y 70 rpm-180 °C, debido a que las primeras son más cristalinas que las últimas.

#### **Propiedades finales.**

La figura 4.18 muestra los resultados del esfuerzo y elongación a la ruptura como función de las condiciones de procesado (velocidad y temperatura). Para ambas propiedades se observa un comportamiento paralelo. La mezcla que posee los mayores valores de las dos propiedades es la procesada a 70 rpm y 150 °C (22.78 Mpa y 1201 % para el esfuerzo y la elongación a la ruptura respectivamente), los mismos variaron poco para la mezcla extruida a 40 rpm y 180 °C (22.02 MPa y 1178.5 %). No obstante que la primera de las mezclas mencionadas tiene un grado de cristalinidad menor (57.3 %) con respecto a la segunda (58.8%), presenta un esfuerzo a la ruptura mayor debido posiblemente a un aumento en la cristalinidad por extensión del material, lo cual daría como resultado un incremento en el esfuerzo a la ruptura. El mayor porcentaje de elongación a la ruptura de la mezcla procesada a 70 rpm y 150 °C, con respecto a la procesada a 40 rpm y 180 °C probablemente es ocasionado porque a estas condiciones de extrusión las propiedades mecánicas del LLDPE influyen más que las del LDPE, ya que, las moléculas del LLDPE fluyen más fácilmente que las del LDPE debido a su estructura molecular.

## 4.1.2 POLIETILENOS PUROS Y SUS MEZCLAS.

### Curvas esfuerzo-elongación de polietilenos y sus mezclas

La figura 4.19 (A y B) muestran las curvas de esfuerzo-elongación para los polietilenos puros y sus mezclas. Las composición de las muestras que se estudiaron son: 5/95/0, 25/75/0, 50/50/0, 75/25/0 y 95/5/0. Las muestras de las cuales se cortaron las probetas para las pruebas fueron procesadas a 40 rpm y 180 °C. En general, todas las curvas mostraron el mismo comportamiento, el cual es el siguiente: Al principio las curvas mostraron una parte lineal (a pequeñas elongaciones), es en esta región donde el material se comporta elásticamente, y la elongación es directamente proporcional al esfuerzo. Después de la zona elástica se presenta la zona de fluencia que se debe al deslizamiento de las capas cristalinas del material, ésta coincide con el inicio de la formación del cuello, el cual se forma tanto en los polímeros puros así como en sus mezclas.

Cuando finaliza la fluencia, se presenta una zona en donde el esfuerzo varía ligeramente con la elongación. En esta zona la variación del esfuerzo con la elongación es baja. En los polímeros puros la pendiente en esta región es menor para el LLDPE que para el LDPE, por lo cual la variación del esfuerzo con la elongación en esta zona, es menor para el LLDPE que para el LDPE.

Con respecto a las mezclas de LDPE y LLDPE, la pendiente mayor le corresponde a la mezcla con composición 50/50/0 de LDPE/LLDPE/EPDM respectivamente. La pendiente de la mezcla 1:1 de LDPE y LLDPE es aún mayor que la de los dos polietilenos puros, lo cual significa que al mezclar ambos polímeros en la misma proporción la razón de endurecimiento de trabajo aumenta con respecto a los componentes puros y también con respecto a las otras mezclas estudiadas. De las mezclas, la menor pendiente la presenta la mezcla con composición 5/95/0, lo cual significa que las capas cristalinas de esta mezcla podrán desplazarse más fácilmente una mayor distancia con respecto a las otras mezclas, lo que debe a su alto contenido de LLDPE. Las mezclas con composición 25/75/0, 75/25/0 y 95/5/0, presentan pendientes intermedias entre las obtenidos para las mezclas con composición 5/95/0 y 50/50/0. En la última etapa el esfuerzo se incrementa poco a poco hasta llegar al punto de ruptura.

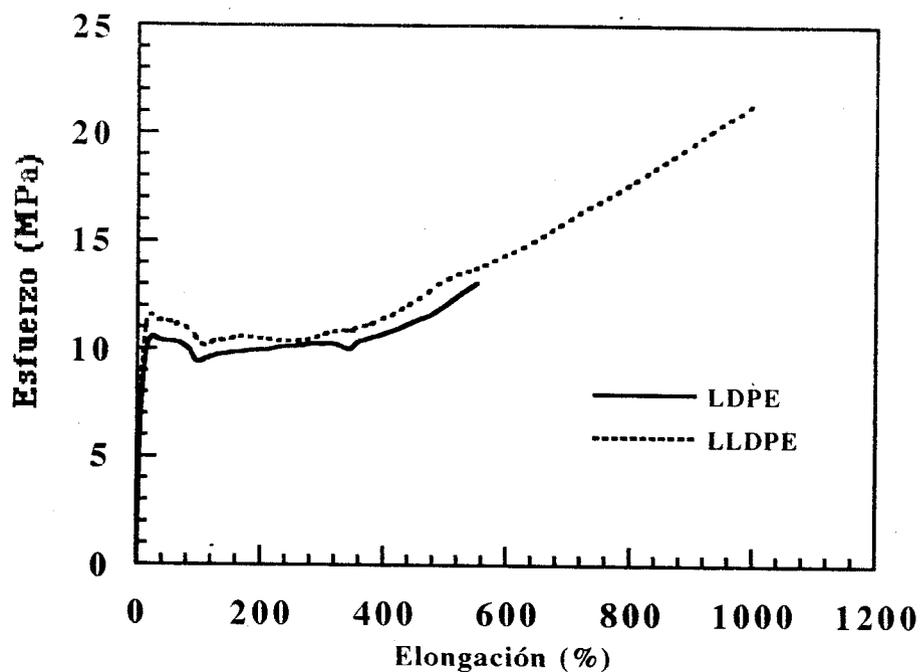


Figura 19 (A). Esfuerzo vs. elongación para polietilenos puros.

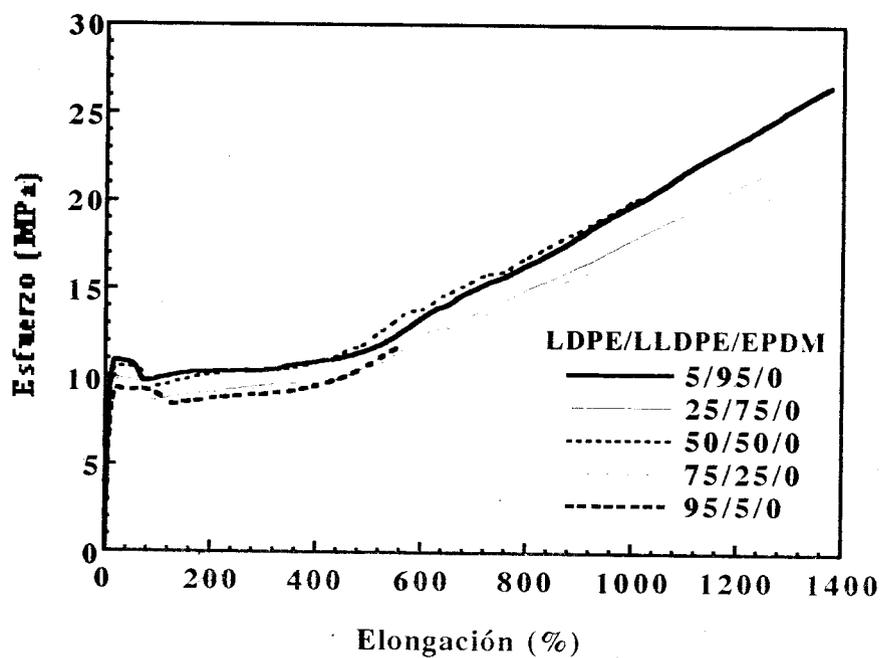


Figura 19 (B). Esfuerzo vs. elongación para diferentes composiciones de LDPE y LLDPE sin contenido de EPDM.

### Propiedades iniciales.

La figura 4.20 muestra el comportamiento del módulo de Young y el esfuerzo a la cedencia al 2% como función de la composición de LDPE. Todas las mezclas de los polietilenos las cuales no contienen hule, indicaron poseer una mayor capacidad para resistir deformaciones que los polietilenos puros ya que todas ellas mostraron desviaciones positivas en su módulo de elasticidad con respecto a los módulos de Young de los componentes puros. Aunque no se cuenta con datos de cristalinidad ni de morfología de la mayoría de las mezclas, es posible comparar el dato de cristalinidad de la mezcla con composición 50/50/0, con los datos de cristalinidad correspondientes a los polietilenos puros. La mezcla 50/50/0 posee un mayor grado de cristalinidad (63.0%), con respecto a los polietilenos (57.2 y 62.9% para el LDPE y LLDPE respectivamente), a lo cual podría atribuirse que la mezcla tenga un módulo de Young mayor que el LDPE y LLDPE.

En cuanto al esfuerzo a la cedencia, la mezcla con composición 50/50/0, mostró desviaciones positivas con respecto al valor que predice la relación de aditividad lineal, lo cual significa que el esfuerzo necesario para lograr un reordenamiento de las cadenas macromoleculares y orientarlas en dirección al esfuerzo para que puedan desplazarse las capas cristalinas es mayor en relación al esperado, lo cual resulta lógico ya que su grado de cristalinidad es mayor con respecto a el LDPE y LLDPE.

El esfuerzo a la cedencia de las mezclas con composición 25/75/0 y 75/25/0, mostraron desviaciones negativas con respecto a los valores que predice la relación de aditividad lineal, podría atribuirse a que la adhesión interfacial no es lo suficientemente fuerte como para que el esfuerzo a la cedencia alcance dicho valor. El esfuerzo a la cedencia de la mezcla 25/70/5, indica ser mayor con respecto al de la mezcla 75/25/0, ya que la primera posee un mayor contenido de LLDPE, por lo cual es de esperarse que esta mezcla tenga un grado de cristalinidad mayor, a lo cual se debería el mayor esfuerzo que presenta con respecto a la mezcla 75/25/0.

Las mezclas con contenido 5/95/0 y 95/5/0, presentan el mismo comportamiento para el esfuerzo a la cedencia que las mezclas anteriores, ya que se observan también desviaciones negativas en relación a las predichas por la relación de aditividad lineal, lo cual podría deberse a la falta de adhesión interfacial. La mezcla 5/95/0 muestra un mayor esfuerzo a la cedencia que la mezcla 95/5/0,

debido al mayor contenido de LLDPE, es de esperarse que la primera tenga un grado de cristalinidad mayor que la segunda, y por lo tanto, el esfuerzo necesario para el comienzo del deslizamiento de las capas cristalinas es mayor que la mezcla 95/5/0.

### **Propiedades finales.**

Los resultados del esfuerzo y la elongación a la ruptura son mostrados en la figura 4.21, como se observa el comportamiento de ambas propiedades es paralelo. Tanto el esfuerzo como la elongación a la ruptura muestran desviaciones positivas con respecto a los valores obtenidos para los componentes puros, excepto la mezcla con composición 95/5/0, la cual indica pequeñas desviaciones negativas. Las propiedades disminuyen de una forma aproximadamente lineal para las mezclas con composición 5/95/0, 25/75/0, 50/50/0, 25/75/0 y 95/5/0 de LDPE/LLDPE/EPDM respectivamente, lo que significa que para estas mezclas el esfuerzo y la elongación a la ruptura se deterioran conforme aumenta el contenido de LDPE, debido a que la estructura química de éste último tiene grandes ramificaciones que pueden enredarse e impedir que se produzcan mayores porcentajes de elongación a la ruptura que los encontrados. Por otro lado la mezcla 50/50/0 y el LLDPE presentan mayor esfuerzo a la ruptura con respecto al LDPE ya que los primeros son más cristalinos (63.0 y 62.9% de cristalinidad para la mezcla 50/50/0 y el LLDPE respectivamente) que el último (57.2% de cristalinidad).

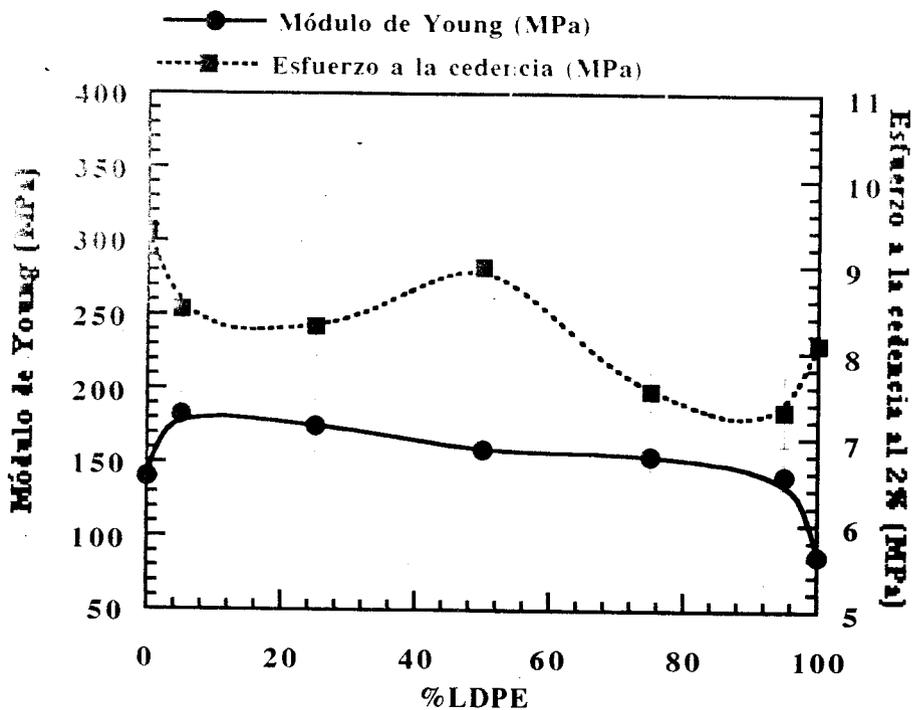


Figura 4.20. Módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2% vs. % de LDPE para diferentes composiciones de LDPE y LLDPE sin EPDM

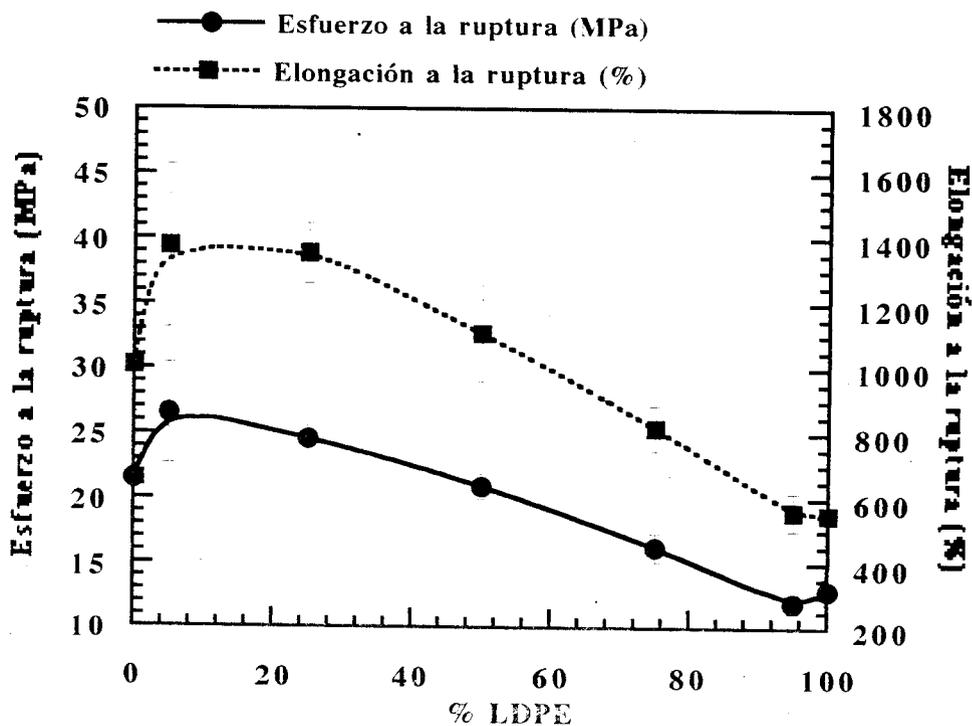


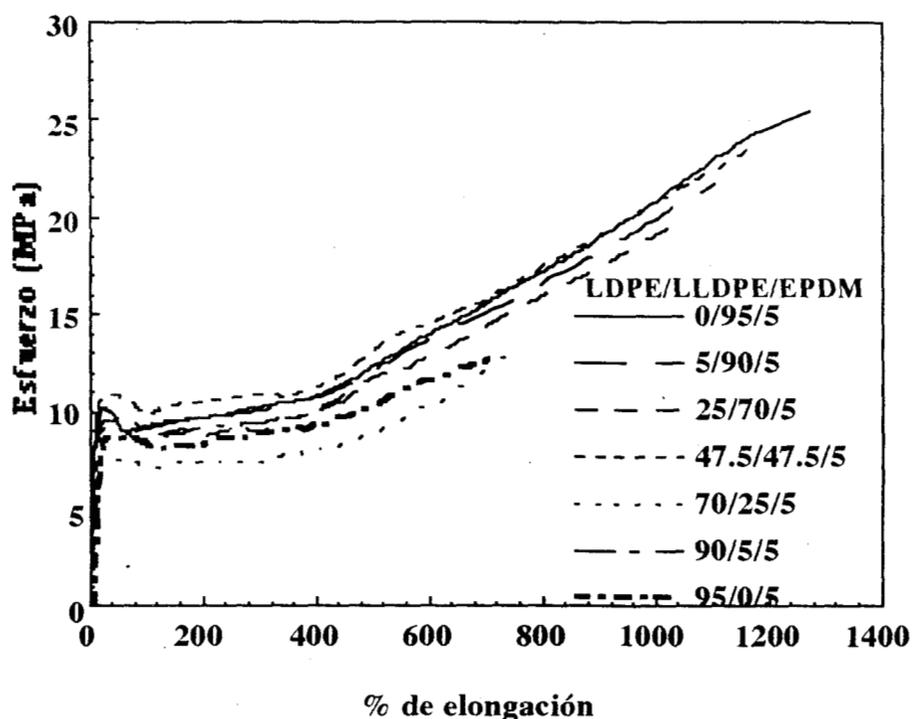
Figura 4.21. Esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura vs. % de LDPE para diferentes composiciones de LDPE y LLDPE sin EPDM.

#### 4.4.3 MEZCLAS DE POLIETILENOS CON COMPOSICION CONSTANTE DE EPDM (5%).

##### Curvas esfuerzo-elongación.

La figura 4.22 muestra las curvas de esfuerzo-elongación para una serie de mezclas con contenido constante de EPDM (5%), procesadas a velocidad de 40 rpm y temperatura de 180 °C. En general todas las curvas presentan similar comportamiento. Al inicio de las curvas se presenta la región de comportamiento elástico donde el esfuerzo es directamente proporcional a la elongación (zona de pequeñas elongaciones). Después se presenta la zona de fluencia debida al deslizamiento de las capas cristalinas del material, en todas las mezclas ésta coincide con la formación del cuello.

Al terminar la fluencia se presenta la zona donde el esfuerzo varía ligeramente con la elongación, es decir, la región de deslizamiento fácil. Se encontró que para mezclas con composición 0/95/5 y 95/0/5 de LDPE/LLDPE/EPDM respectivamente, la razón de endurecimiento por trabajo aumenta con respecto a la que muestran los polietilenos puros (esto se puede observar comparando las figuras 4.19. Sin embargo esta misma razón de endurecimiento de trabajo, es menor para la mezcla 1:1 de LDPE con 5% de EPDM (mezcla con composición 47.5/47.5/5), que para la mezcla 1:1 de LDPE y LLDPE sin hule (mezcla con composición 50/50/0, cuya curva de esfuerzo-elongación se muestra en la figura 19 B), debido al menor grado de cristalinidad de la mezcla 47.5/47.5/5 (58.8%) con respecto al presentado por la mezcla 50/50/0 (63.0%). Con respecto al las mezclas con composición 25/70/5 y 70/25/5, la mayor pendiente  $d\sigma/de$  ó razón de endurecimiento por trabajo la presenta la mezcla 25/70/5, debido a que ésta posee un mayor grado de cristalinidad (62.5%), en relación a la mezcla 70/25/5 (57.0%).



**Figura 4.22. Esfuerzo vs. elongación para mezclas con 5% de EPDM constante.**

Aunque no se cuenta con datos de cristalinidad por rayos-x de las mezclas 5/90/5 y 90/5/5, las microfotografías de la figura 4.4 a y d, indican que la primera es más cristalina que la segunda debido a que el fondo birrefringente muestra una mayor luminosidad para la mezcla 5/90/5 que para la mezcla 90/5/5, lo cual es atribuible a la mayor proporción de material amorfo que contiene ésta última. Por lo anteriormente expuesto la razón de endurecimiento por trabajo es mayor para la mezcla 5/90/5 que para la mezcla 90/5/5. Después de la zona de fácil deslizamiento el esfuerzo se incrementa lentamente hasta llegar al punto de ruptura, este comportamiento es mostrado por todas las mezclas.

#### **Propiedades iniciales.**

La figura 4.23 muestra los resultados del módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2% como función de la composición del LDPE. Las mezclas con composición 5/90/5 y 90/5/5 de LDPE/LLDPE/EPDM, indicaron la mayor

deterioración en la propiedad inicial del módulo elástico. Es posible que este comportamiento se deba a que un bajo contenido de LDPE o LLDPE en la mezcla ocasiona que la adhesión interfacial sea pobre, lo cual propicia que tanto la capacidad para resistir deformaciones así como el esfuerzo requerido para lograr que las capas cristalinas empiecen a fluir, de estas mezclas, sean inferiores con respecto a las otras mezclas estudiadas. A pesar de que las microfotografías de estas mezclas indican que ambas poseen grado de cristalinidad diferente debido a que la luminosidad del fondo birrefringente es mayor para la primera que para la segunda, el módulo de Young varía ligeramente uno con respecto del otro (97.5 y 101.7 MPa para las mezclas

5/90/5 y 90/5/5 respectivamente. El esfuerzo a la cedencia no se comportó de la misma forma, ya que para ambas mezclas muestran cierta mejoría con respecto a algunas de las otras mezclas estudiadas, ello puede deberse a la existencia de una mayor adhesión interfacial en las mezclas 5/90/5 y 90/5/5, en relación a aquellas que mostraron valores inferiores tanto del módulo de Young como del esfuerzo a la cedencia. El módulo de Young y el esfuerzo a la cedencia para la mezcla con composición 25/70/5, son mayores en comparación a los de la mezcla 70/25/5, porque la primera es más cristalina (62.5%), que la segunda (57.0%). Es por ello que, la mezcla 25/70/5 muestra una mayor capacidad para resistir deformaciones, es decir, es más rígida y por el mismo motivo el esfuerzo necesario para lograr que las cadenas de los polímeros se orienten en dirección al esfuerzo y empiecen a deslizarse es mayor con respecto a requerido por la mezcla 70/25/5. Es de esperarse que la mezcla 0/95/5 sea más cristalina con respecto a la mezcla 95/0/5, por el alto contenido de polietileno lineal. Por tal motivo, tanto el módulo de elasticidad como el esfuerzo a la cedencia son mayores para la mezcla 0/95/5 en relación a la mezcla 95/0/5.

Es importante resaltar que la mezcla con composición 47.5/47.5/5, presenta el mayor módulo de Young con respecto a todas las mezclas estudiadas, a pesar de no ser la más cristalina. Es posible que esto suceda porque a esta composición exista una mayor adhesión interfacial lo cual propicia que aumente su capacidad para resistir deformaciones. Por la misma razón el esfuerzo a la cedencia muestra un incremento con respecto a la mezcla con composición 25/70/5, no obstante que ésta última tiene un grado de cristalinidad mayor.

#### Propiedades finales.

La figura 4.24 muestra los resultados del esfuerzo y la elongación a la ruptura. Ambas propiedades tienen un comportamiento paralelo. Para todas las mezclas la elongación a la ruptura disminuyó conforme se incrementa el contenido de LDPE, debido a que el LDPE posee en su estructura ramificaciones que no permite que las mezclas tengan mayores porcentajes de elongación. El esfuerzo a la ruptura para estas mezclas tiene el mismo comportamiento que la elongación a la ruptura ya que mientras mayor es el contenido de LDPE las mezclas son menos cristalinas, debido a que el LDPE tiene un mayor porcentaje de material amorfo que el LLDPE. La mezcla 47.5/47.5/5 no muestra el mismo comportamiento, esta mezcla muestra valores mayores tanto en las propiedades iniciales como finales que los correspondientes valores de las mezclas adyacentes.

#### 4.4.4 MEZCLAS CON COMPOSICION 1:1 LDPE Y LLDPE Y DIFERENTES COMPOSICION DE EPDM.

Las curvas de esfuerzo-elongación para las mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE con diferentes composiciones de EPDM son mostradas en la figura 4.25. Las mezclas estudiadas tienen la composición siguiente: 50/50/0, 47.5/47.5/5, 41.25/41.25/17.5 y 35/35/30 de LDPE/LLDPE/EPDM. En todas las curvas se observa una región inicial de comportamiento lineal (a pequeñas elongaciones) correspondiente a la zona elástica del material. Posteriormente se presenta un máximo de fluencia, éste se corresponde con el inicio de la formación del cuello. Al finalizar la fluencia se observa una región en donde el esfuerzo varía ligeramente con la elongación. La razón de endurecimiento de trabajo es mayor para la mezcla 50/50/0, lo cual puede ser atribuido a que la mezcla 50/50/0 tiene un grado de cristalinidad mayor. Es importante hacer notar que los esfuerzos son mayores para la mezcla con 5% de hule, incluyendo la que no tiene, en todo el intervalo de deformaciones.

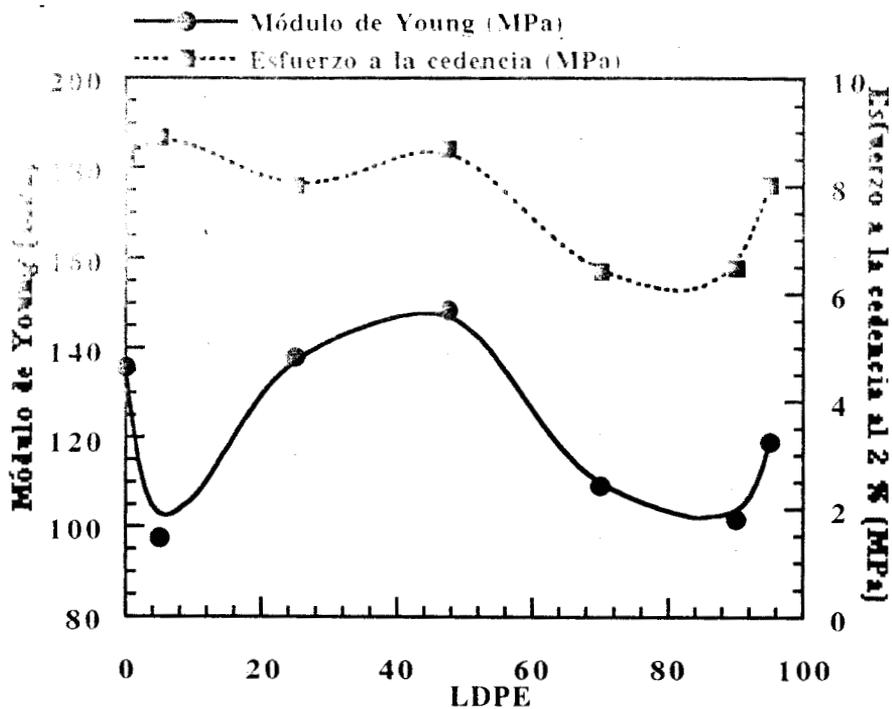


Figura 4.23. Módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2 % vs. % de LDPE para diferentes composiciones de LDPE y LLDPE con 5% de EPDM.

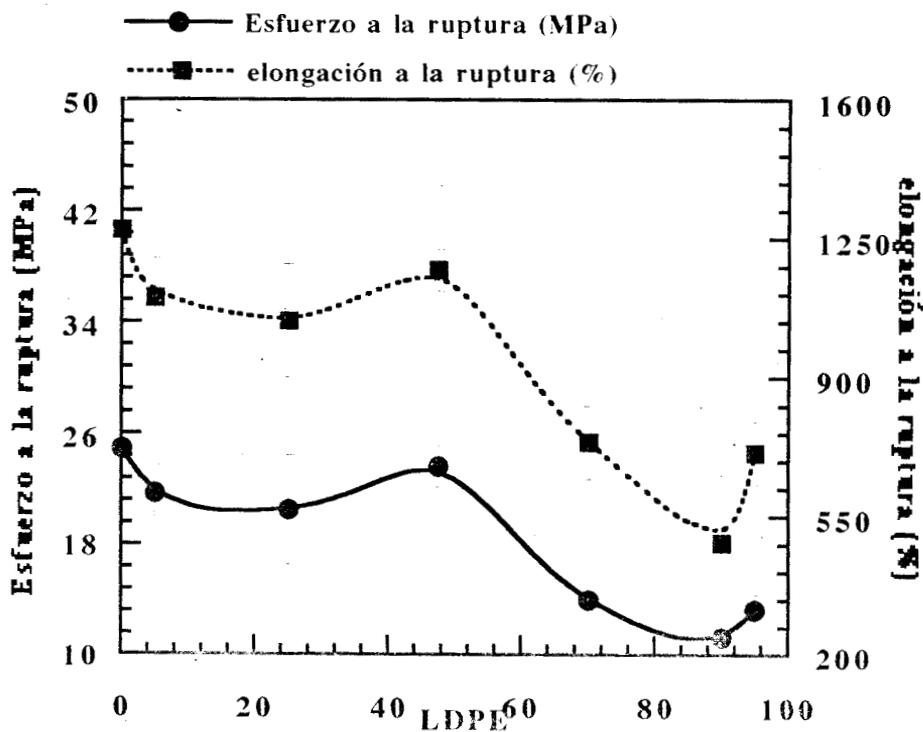
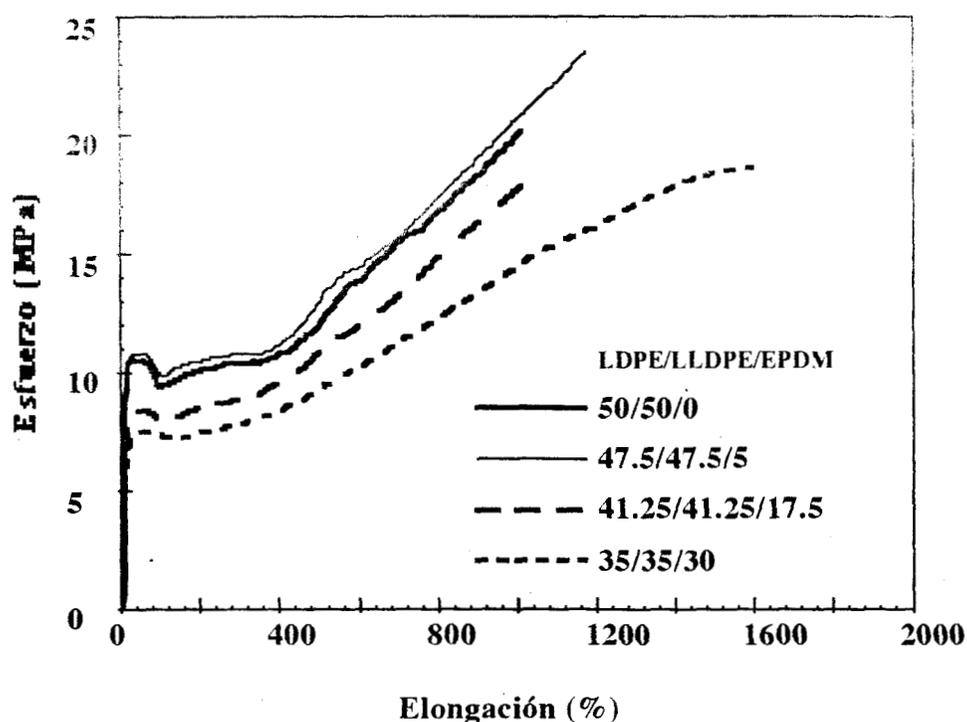


Figura 4.24. Esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura para muestras con diferentes composiciones de LDPE y LLDPE con 5 % de EPDM.



**Figura 4.25.** Esfuerzo vs. elongación para mezclas 1:1 de LDPE/LLDPE con diferentes composiciones de EPDM.

#### Propiedades iniciales.

Los resultados del módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2% son mostrados en la figura 4.26. Ambas propiedades mostraron un comportamiento paralelo. Los resultados indican que el módulo de Young disminuye de forma aproximadamente lineal con el contenido de EPDM. Lo anterior se explica por el hecho de que mientras más cristalina sea una mezcla, aumenta la rigidez de ésta, y por lo tanto aumenta su capacidad para resistir deformaciones, de aquí que la mezcla 50/50/0 es la que tiene el mayor módulo de Young con respecto a las mezclas 47.5/47.5/5, 41.25/41.25/17.5 y 35/35/30, debido a que es la más cristalina, ya que no contiene hule, es de esperarse por lo tanto que la mezcla 35/35/30 presente el menor módulo de Young debido a que es la menos cristalina.

La mezcla 50/50/0 indica el mayor esfuerzo a la cedencia en relación a las mezclas 47.5/47.5/5, 41.25/41.25/17.5 y 35/35/30, ya que es la más cristalina, y mientras mayor es el grado de cristalinidad, mayor es el esfuerzo que se necesita

---

para orientar las cadenas en dirección al esfuerzo y lograr que capas cristalinas se deslicen. Por el alto porcentaje de hule que contiene la mezcla 35/35/30 es la que presenta el menor esfuerzo a la cedencia. Para las mezclas 47.5/47.5/5 y 41.25/41.25/17.25, los valores tanto del módulo de elasticidad como del esfuerzo a la cedencia se sitúan entre los encontrados para las mezclas 50/50/0 y 35/35/30.

#### **Propiedades finales.**

La figura 4.27 muestra los resultados del esfuerzo y la elongación a la ruptura. Los resultados indicaron que con un pequeño porcentaje de EPDM (5%), se logra un importante mejoramiento del esfuerzo a la ruptura, ya que la mezcla 47.5/47.5/5 muestra el mayor valor de esfuerzo a la ruptura en relación a las mezclas 50/50/0, 41.25/41.25/17.5 y 35/35/30, a pesar de no ser la más cristalina (el mayor grado de cristalinidad lo posee la mezcla 50/50/0). En cambio para las mezclas con contenido de hule de 17.5 y 30% esta propiedad se deterioró considerablemente. Lo anterior puede deberse a que cuando la mezcla 47.5/47.5/5 es deformada se induce una cantidad de cristalinidad suficiente como para lograr esa mejora en la propiedad. La mezcla 35/35/30, muestra la mayor elongación a la ruptura, ello es de esperarse debido al alto porcentaje de hule, ya que éste puede deformarse grandes elongaciones sin romperse.

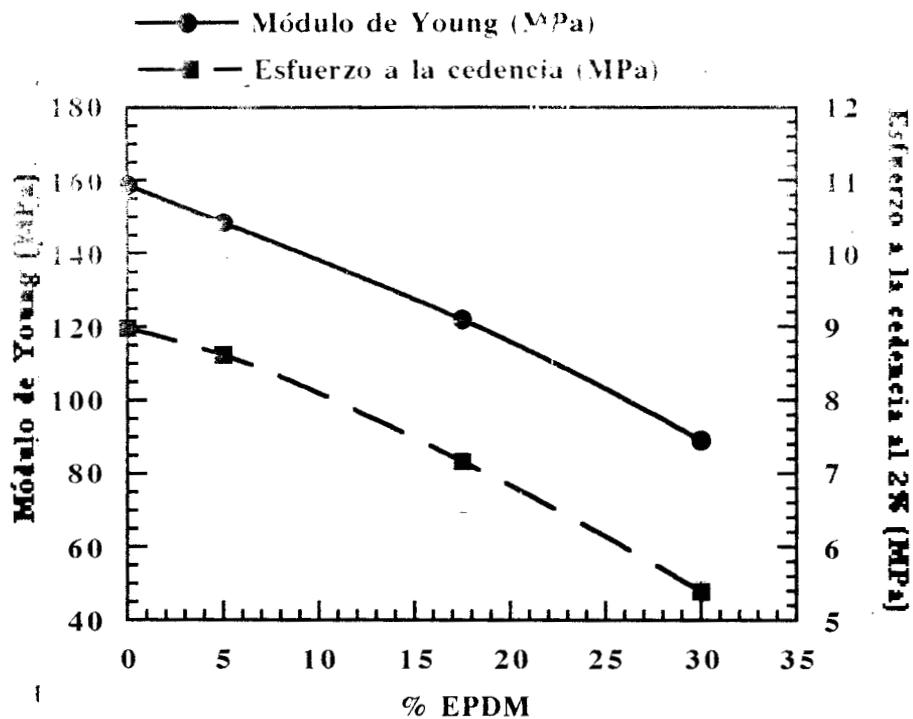


Figura 4.26. Módulo de Young y esfuerzo a la cedencia al 2 % para mezclas 1:1 de LDPE/LLDPE con diferentes composiciones de EPDM.

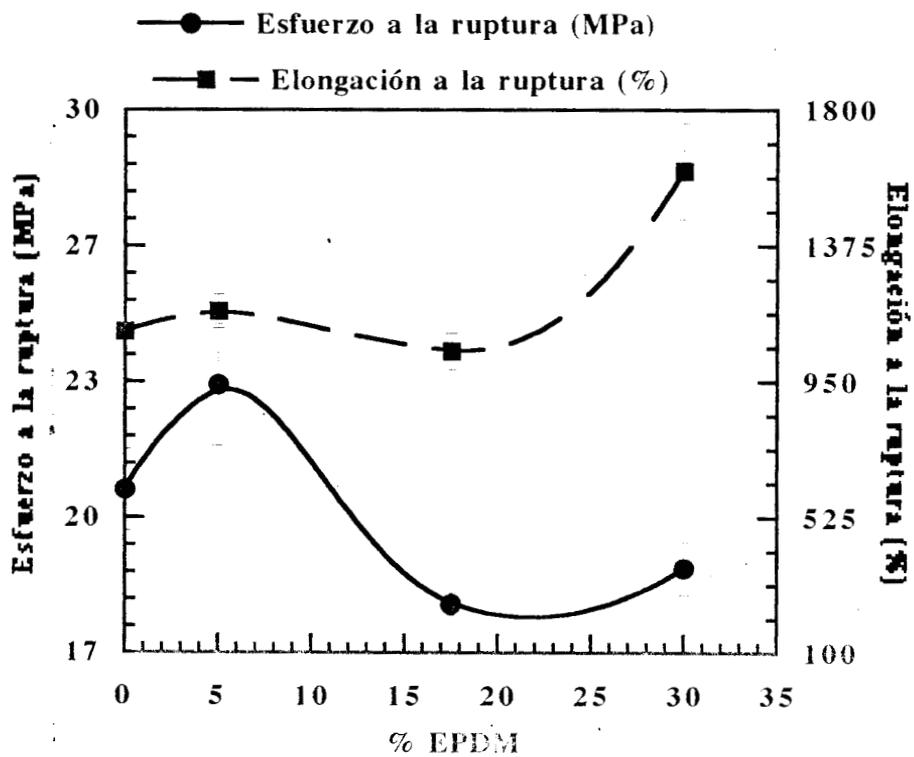


Figura 4.27. Esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura vs. % de EPDM para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE

## 4.5 FENOMENO DE DOBLE FLUENCIA

### 4.5.1 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESADO SOBRE EL FENOMENO DE DOBLE FLUENCIA.

La figura 4.28 muestra las curvas de esfuerzo-elongación amplificadas en la zona de doble fluencia, para la mezcla cuya composición contante es 47.5/47.5/5 de LDPE/LLDPE/EPDM.

La curva correspondiente a la mezcla procesada a 40 rpm y 150 °C, muestra la presencia de un máximo de fluencia bien definido, en seguida se puede observar un hombro, que corresponde al segundo máximo en el fenómeno de doble fluencia. Esto significa que el esfuerzo necesario para el deslizamiento de los bloques cristalinos (ver figura 2.8), es mayor con respecto al necesario para el corte homogéneo de los cristales. Por el contrario, en la mezcla extruida a la misma velocidad pero a una temperatura de 180 °C, se generan más zonas defectuosas en los cristales, disminuyendo el esfuerzo necesario para el deslizamiento de los bloques cristalinos. Por esta razón en la curva correspondiente a la mezcla procesada a 40 rpm y 180 °C, el hombro presente en la curva de la mezcla extruida a 40 rpm y 150 °C empieza a definirse como un segundo máximo de fluencia. Los valores de los esfuerzos en los máximos son comparables y como la separación entre ellos es pequeña causan que la curva se vea como una meseta.

En las curvas correspondientes a las mezclas procesadas a una velocidad constante de 70 rpm y dos temperaturas diferentes (150 y 180 °C), se observa después del primer máximo de fluencia, que se define un poco más el segundo máximo en relación a las mezclas extruidas a velocidad constante de 40 rpm y temperaturas de 150 y 180 °C. Las condiciones de procesamiento de 40 rpm y temperaturas de 150 y 180 °C, permiten una mayor cristalización con respecto a las condiciones de 70 rpm y temperaturas de 150 °C y 180 °C. Lo anterior está de acuerdo con los resultados obtenidos por rayos-x, ya que las mezclas procesadas a 40 rpm y dos temperaturas diferentes (150 y 180 °C), indicaron ser más cristalinas (58.8% de cristalinidad para ambas temperaturas).

#### 4.3.2 POLIETILENOS PUROS Y SUS MEZCLAS.

En la figura 4.29 se muestran las curvas de esfuerzo-elongación de los polietilenos puros amplificadas en la zona de doble fluencia. Estos fueron procesados a 40 rpm y 180 °C. En las dos curvas se puede observar la presencia de dos máximos de fluencia. El primer máximo de fluencia predomina sobre el segundo para ambos polímeros, lo cual significa que el esfuerzo necesario para el deslizamiento de los bloques cristalinos es mayor que el necesario para ejercer corte homogéneo en los cristales. Aunque en ambas curvas de los polietilenos predomina el primer máximo de fluencia es importante notar que éste se encuentra mejor definido en la curva correspondiente al polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), debido a que el LLDPE posee un grado de cristalinidad mayor que el LDPE (62.3 y 57.2 % de cristalinidad para el LLDPE y LDPE respectivamente), y es de esperarse que las zonas defectuosas en los cristales se encuentran en mayor proporción en LDPE.

Las curvas de esfuerzo-elongación amplificadas en la zona de doble fluencia, para las mezclas de polietilenos sin hule se muestran en la figura 4.30. Las composiciones de las mezclas estudiadas son: 5/95/0, 25/75/0, 50/50/0, 75/25/0 y 95/5/0. Las mezclas fueron procesadas a 40 rpm y 180 °C. En todas las curvas se observa la presencia de dos máximos de fluencia.

Excepto para la mezcla 95/5/0, el máximo de fluencia que predomina es el primero, debido a que el esfuerzo para lograr un corte homogéneo de los cristales es menor al requerido para el deslizamiento de los bloques cristalinos. Sin embargo, la mezcla con composición 95/5/0 presenta dos máximos de fluencia y el segundo predomina sobre el primero, en esta mezcla el esfuerzo requerido para el corte homogéneo de los cristales es mayor que para el deslizamiento de los bloques cristalinos, debido a que el alto contenido de LDPE en esta mezcla propicia la formación de mayores zonas defectuosas en los cristales, con respecto a las contenidas por el resto de las mezclas, las cuales contienen una mayor proporción de LLDPE.

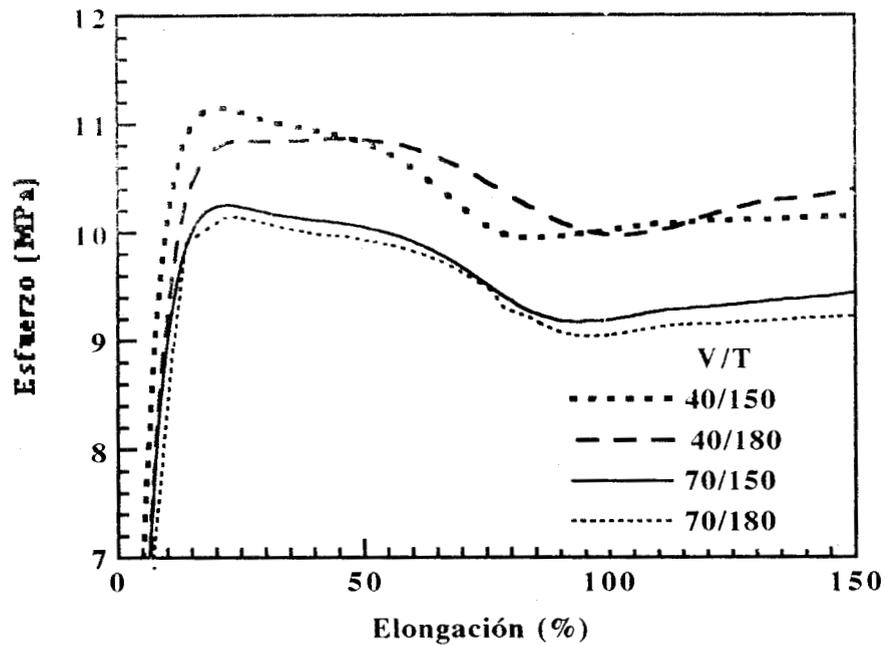


Figura 4.28. Esfuerzo vs. elongación para las diferentes condiciones de procesamiento de la mezcla 47.5/47.5/5 amplificada en la zona de doble fluencia

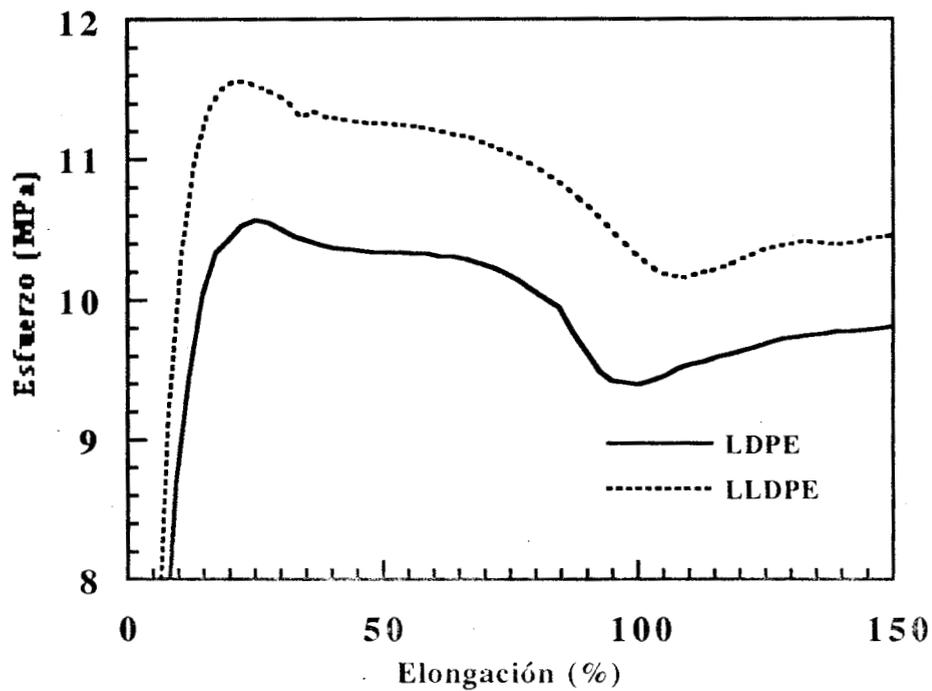


Figura 4.29. Esfuerzo vs. elongación para polietilenos puros amplificada en la zona de doble fluencia.

#### 4.5.3 MEZCLAS DE POLIETILENOS CON COMPOSICION CONSTANTE DE EPDM (5).

La figura 4.31 muestra las curvas de esfuerzo-elongación amplificadas en la zona de doble fluencia para mezclas de polietilenos con contenido constante de EPDM (5%). Las composiciones de las mezclas estudiadas son: 0/95/5, 5/90/5, 25/70/5, 47.5/47.5, 70/25/5, 90/5/5 y 95/0/5. Las mezclas se procesaron a 40 rpm y 180 °C. En las mezclas con alto contenido de LLDPE (0/95/5, 5/90/5 y 25/70/5), el primer mecanismo predomina sobre el segundo, se manifiesta primero como un hombro, que crece con el contenido de LDPE, hasta formarse el segundo máximo. También se observa que el intervalo de elongación en que se presenta el fenómeno de doble fluencia aumenta con el contenido de LDPE. Este crecimiento en el intervalo de elongación, también se observa en mezclas sin hule y con alto contenido de LDPE (figura 4.30)

Es de llamar la atención que en la mezcla 47.5/47.5/5 los esfuerzos ya son comparables entre sí y que en este caso los esfuerzos son mayores que en todas las demás composiciones.

Para las mezclas con composición 25/70/5, 90/5/5 y 95/0/5, el primer máximo sigue predominando, pero se observa la presencia de un segundo máximo, por lo que en estas mezclas la generación de zonas defectuosas en los cristales es mayor con respecto a las mezclas 0/95/5 y 5/90/5 y 47.5/47.5/5, por lo que el esfuerzo para deslizar bloques cristalinos es sólo ligeramente mayor en relación al necesario para ejercer corte homogéneo en los cristales.

En cambio en las mezclas con alto contenido de LDPE (95/0/5, 90/5/5 y 70/25/5) los valores del esfuerzo en los máximos son comparables y el intervalo de elongación aunque se produce la doble fluencia prácticamente es el mismo.

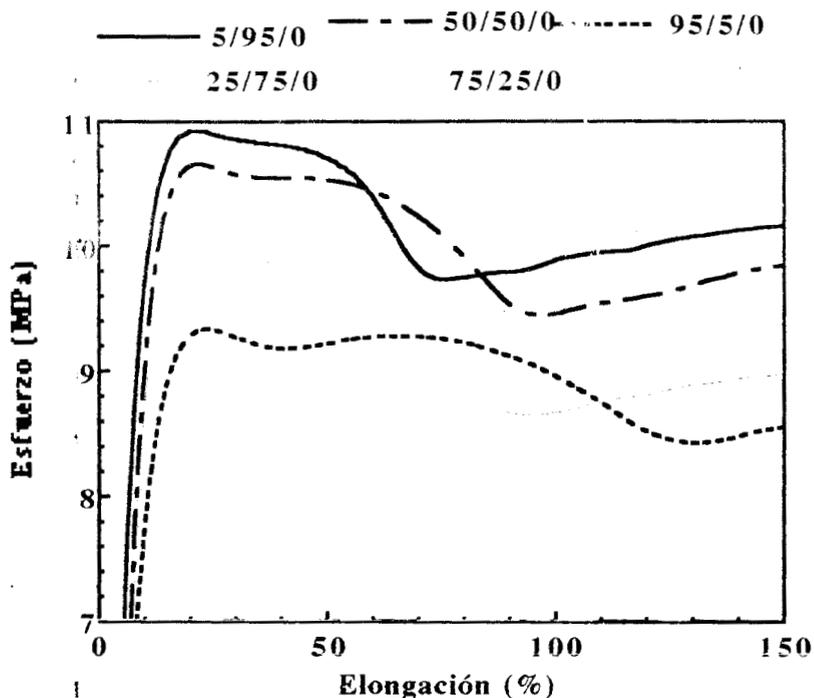


Figura 4.30. Esfuerzo vs. elongación para diferentes composiciones de LDPE y LLDPE sin contenido de EPDM amplificada en la zona de doble fluencia.

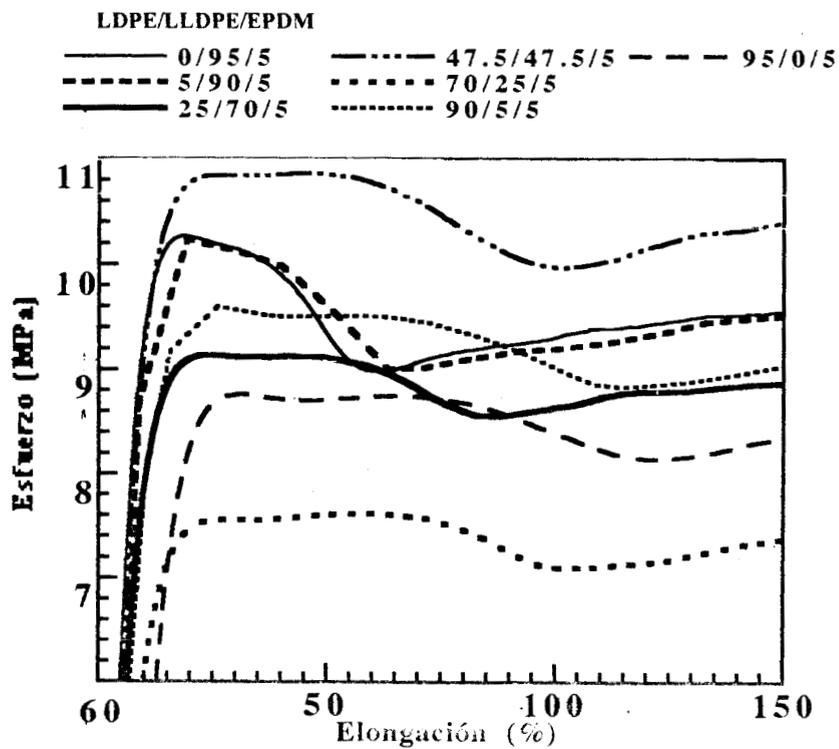


Figura 4.31. Esfuerzo vs. elongación para mezcla con 5% de EPDM amplificada en la zona de doble fluencia.

#### 4.3.4 INFLUENCIA DEL EPDM.

La figura 4.32 muestra las curvas de esfuerzo-elongación amplificada en la zona de doble fluencia, para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE y diferentes composiciones de EPDM. Las composiciones de las mezclas estudiadas son las siguientes: 50/50/0, 47.5/47.5/5, 41.25/41.25/17.5 y 35/35/30 de LDPE/LLDPE/EPDM.

En la curva correspondiente a la mezcla 50/50/0, se puede observar la presencia de dos máximos de fluencia, el primero de ellos predomina sobre el segundo, esto indica que el esfuerzo necesario para el deslizamiento de los bloques cristalinos es mayor que para lograr un corte homogéneo de los cristales, debido a que esta mezcla es altamente cristalina (63.0 % de cristalinidad).

Cuando se aumenta la composición de EPDM en la mezcla a 5%, se continúa observando la presencia de dos máximos, pero ahora son comparables en el tamaño del esfuerzo. En todo el intervalo de elongación los esfuerzos son comparables que en 50/50/0.

Para las mezclas con 17.5 y 30% de EPDM los máximos de fluencia no se observan tan claramente como en el resto de las mezclas estudiadas, debido a que el alto contenido de EPDM tiene una fuerte influencia en las propiedades mecánicas de las mezclas. El motivo de lo anterior es que es poco probable que el hule haga que aumente la zona interbloques cristalinos. Más bien se espera que se coloque rodeando a los mosaicos, por ejemplo a las zonas cristalinas. De tal forma que al deformar el material es la fase hulosa la que primero responde al esfuerzo aplicado, después la parte amorfa de los polietilenos que rodean a las zonas cristalinas. Los cristales, al estar sumergidos en la fase hulosa, y amorfa no tienen "necesidad" de responder a los esfuerzos aplicados porque antes se entera el medio que los rodea. Al aumentar el contenido de EPDM, este efecto crece y al mismo tiempo la masa cristalina en la muestra disminuye dando como resultado que la respuesta de los cristales al esfuerzo disminuya hasta desaparecer y por lo tanto desaparece la doble fluencia.

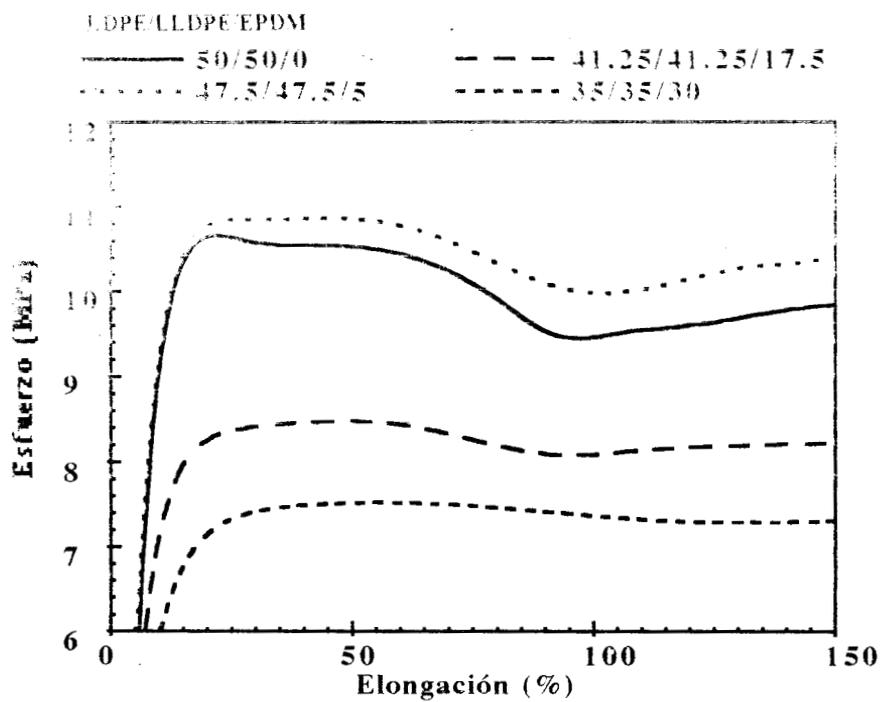


Figura 4.32. Esfuerzo vs. elongación para mezclas 1:1 de LDPE/LLDPE con diferentes composiciones de EPDM amplificada en la zona de doble fluencia

#### 4.6 VISCOSIDAD Y TORCA DE PROCESADO.

Se estudio el comportamiento de la viscosidad y la torca de procesado como función de la composición del polietileno de baja densidad y el etileno-propileno-dieno.

La viscosidad de las mezclas de polímeros fundidos fue medida en estado estacionario a 180 ° C. La torca de procesado fue leída de las gráficas proporcionadas por el extrusor.

La figura 4.33 muestra la gráfica del logaritmo de la viscosidad a corte cero de la mezcla tricomponente de LDPE/LLDPE/EPDM, como función de la composición de LDPE, manteniendo constante el contenido de EPDM (5%). Durante las pruebas se pudo observar que la viscosidad como función de la velocidad de corte muestra una zona newtoniana al inicio de la curva, como esta viscosidad permanece constante en cierta región, de aquí puede extrapolar la viscosidad a corte cero.

La figura 4.34 muestra el logaritmo de la viscosidad de la mezcla como función de la composición de LDPE. se pueden observar desviaciones positivas y negativas a la relación de la aditividad lineal logarítmica [25-26]. Dichas desviaciones tienen un mínimo alrededor de 5% de LDPE y un máximo alrededor de 70% de LDPE. Este comportamiento fue reportado por C.D. Han y T. C. Curto [27-28] para la mezcla de poliestireno y polietileno de alta densidad, los autores reportan datos de la viscosidad de las mezclas como función de la composición del HDPE, a bajos esfuerzos de corte encontraron que la viscosidad presentaba un mínimo alrededor del 45 % de HDPE y un máximo alrededor del 80% de HDPE. La presencia del máximo lo atribuyeron a la morfología de las mezclas, ya que las microfotografías tomadas a la mezcla con composición 75/25 de HDPE/PS mostraba dificultad para identificar cual era el componente que formaba la fase discreta y la cual la continua, pareciendo estar bien entrelazados los componentes y debido a esto la mezcla con esta composición presentaba altas viscosidades.

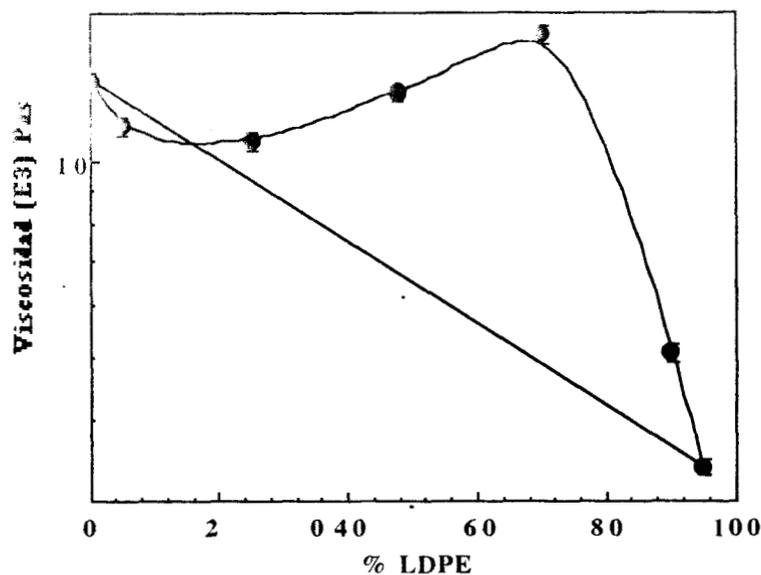


Figura 4.33. Viscosidad a corte cero vs. % de LDPE y composición constante de EPDM (5%) muestra las desviaciones de la aproximación logarítmica lineal.

Regresando a la figura 4.33 las muestras 25/70/5 y 90/5/5, muestran pequeñas desviaciones a la relación de la aditividad lineal logarítmica, mientras que las desviaciones mayores las presentaron las mezclas 47.5/47.5/5 y 70/25/5. Los resultados obtenidos por DSC indican que la depresión en el punto de fusión del LDPE y LLDPE son mayores para las mezclas 47.5/47.5/5 y 70/25/5, con respecto a las mezclas 25/70/5 y 90/5/5, Nishi y Wang [12], observaron que para mezclas de polímeros en fundido con parámetros de interacción menores a cero se presenta una depresión en el punto de fusión, siendo esto una evidencia de la miscibilidad del sistema.

Bajo el criterio anterior las mezclas 47.5/47.5/5 y 70/25/5, son más miscibles que las mezclas 25/70/5 y 90/5/5. Comparando las dos primeras, la mayor depresión en el punto de fusión de los polietilenos la presenta la mezcla 70/25/5 (3.5 y 3.9 °C para el LDPE y LLDPE respectivamente) en relación a la mezcla 47.5/47.5/5 (1.8 y 0.3 °C para el LDPE y LLDPE respectivamente), esto coincide con el

hecho de que la primera muestra la mayor desviación a la relación de aditividad lineal logarítmica. Por otro lado los datos obtenidos por rayos-x a ángulo grande (WAXS) indican que el grado de cristalinidad de la mezcla 47.5/47.5/5 es ligeramente mayor que el de la mezcla 70/25/5 (57.3 y 57.0% respectivamente), por tal motivo las propiedades mecánicas iniciales y finales de la mezcla 47.5/47.5/5 son mayores que para la mezcla 70/25/5. La morfología de estas dos mezclas también indicó que la mezcla 47.5/47.5/5 es más cristalina que la mezcla 70/25/5, ya que la luminosidad del fondo disminuye cuando se tiene un mayor contenido de LDPE.

La figura 4.34 muestra el logaritmo de la viscosidad como función de la composición de LDPE, para las mezclas tricomponentes LDPE/LLDPE/EPDM con contenido constante de EPDM (5%), a diferentes velocidades de corte. Se puede observar que a medida que se aumenta la velocidad de corte, la viscosidad de las mezclas se acerca más a la recta que representa la regla de aditividad lineal logarítmica. Sin embargo muestra el mismo comportamiento que a corte cero, es decir, se mantiene la tendencia. La figura 4.36 muestra la gráfica de la torca como función de la composición de LDPE y composición constante de EPDM (5%). En este caso la torca es proporcional a los cortes más altos y es por ello que se apega a la relación logarítmica lineal, por lo tanto debido a los altos cortes que se generan en el procesado es difícil que estos datos puedan proporcionar información acerca de la miscibilidad de las mezclas, ya que durante el transcurso del proceso de extrusión se pierde información acerca de los aspectos morfológicos de las mismas.

La figura 4.35 muestra el logaritmo de la viscosidad como función de la composición de EPDM, para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE. Se puede observar que el logaritmo de la viscosidad como función de la composición del EPDM de las mezclas 47.5/47.5/5 y 41.25/41.25/17.5 indica ligeras desviaciones positivas con respecto a la relación de aditividad logarítmica lineal, representada en la figura por la línea recta. Los termogramas obtenidos por DSC para estas

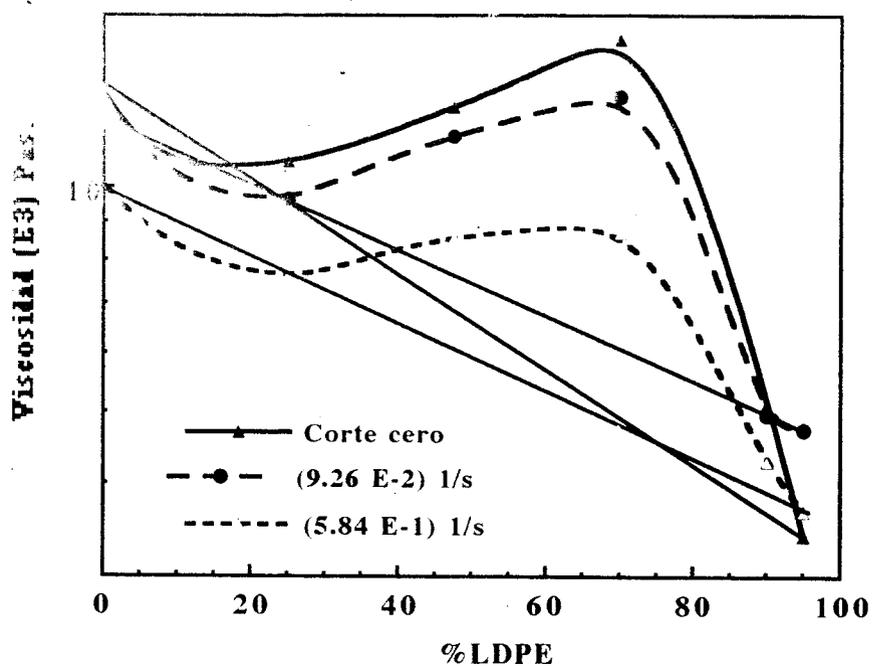


Figura 4.34. Viscosidad vs. % de LDPE y composición constante de EPDM (5%) para diferentes velocidades de corte.

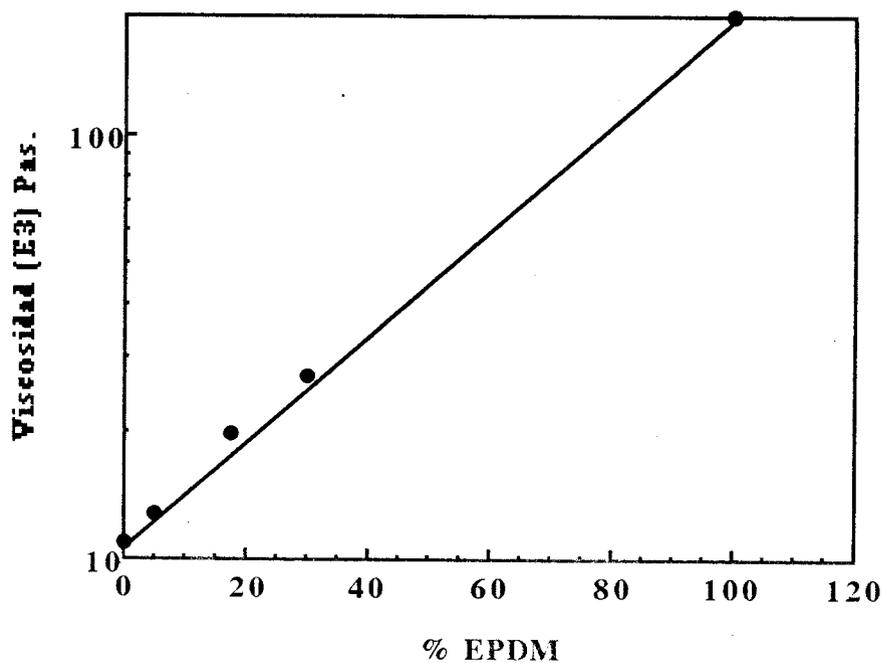


Figura 4.35. Viscosidad a corte cero vs. % de EPDM para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE muestra las desviaciones de la aproximación logarítmica lineal.

mezclas indicaron dos picos de fusión bien definidos, correspondientes a la temperatura de fusión del LDPE y LLDPE. Ambos polietilenos mostraron una depresión en la temperatura de fusión con respecto a los componentes puros, para las dos mezclas mencionadas. La mayor depresión en la temperatura de fusión la presenta la mezcla 41.25/41.25/17.5 ( 3.1 y 0.7 °C para el LDPE y LLDPE respectivamente), esta mezcla también presenta la mayor desviación positiva con respecto a regla de aditividad lineal logarítmica, lo anterior en relación a la mezcla 47.5/47.5/5. La mezcla con 17.5% de EPDM muestra ciertas particularidades, ya que muestra la mayor depresión en el punto de fusión de los polietilenos, así mismo la entalpía de fusión no disminuye tanto como era de esperarse por el contenido de material amorfo de la mezcla, lo anterior con respecto a las mezclas con 5 y 30% de elastómero, por lo tanto los resultados obtenidos por análisis térmico indican que la mezcla con 17.5% de EPDM es la más miscible que el resto de las mezclas estudiadas. Sin embargo esto no se ve reflejado en las propiedades mecánicas iniciales y finales, ya que el módulo de Young y esfuerzo a la cedencia muestra una tendencia clara a disminuir con el contenido de hule, la misma tendencia muestra el esfuerzo a la ruptura, este tipo de comportamiento es mencionado por M.R. Shishesaz y A Donatelli [11].

La figura 4.37 muestra la gráfica del logaritmo de la torca como función del contenido de EPDM. Se puede observa que la torca se incrementa con el contenido de EPDM, sin embargo debido a los altos esfuerzos de corte que se tienen al momento de procesar las muestras, se pierde información acerca de la estructura de las mezclas, lo que ocasiona que estos no puedan proporcionar información importante acerca de la miscibilidad de las mezclas.

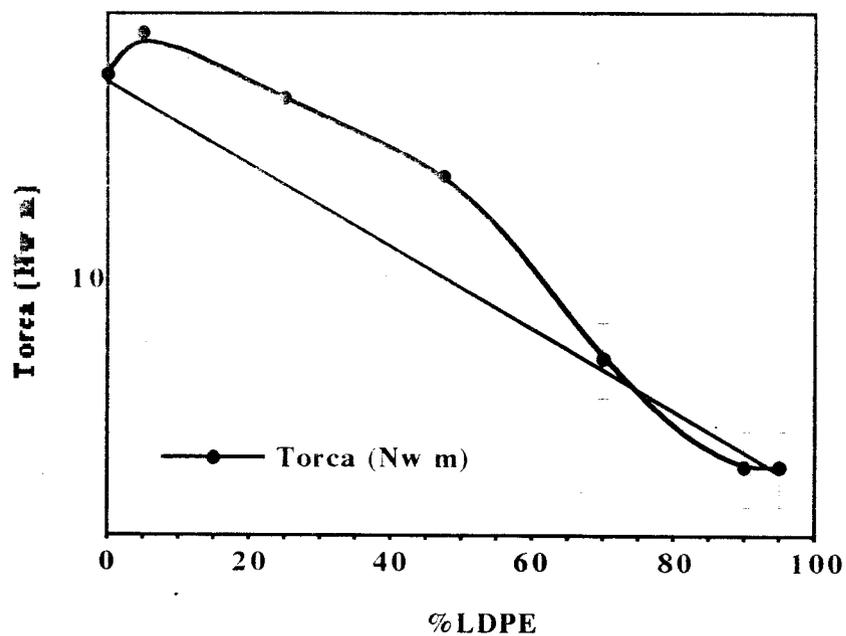


Figura 4.36. Gráfica de torque vs. % de LDPE y composición constante de EPDM (5%). muestra las desviaciones a la aproximación logarítmica lineal.

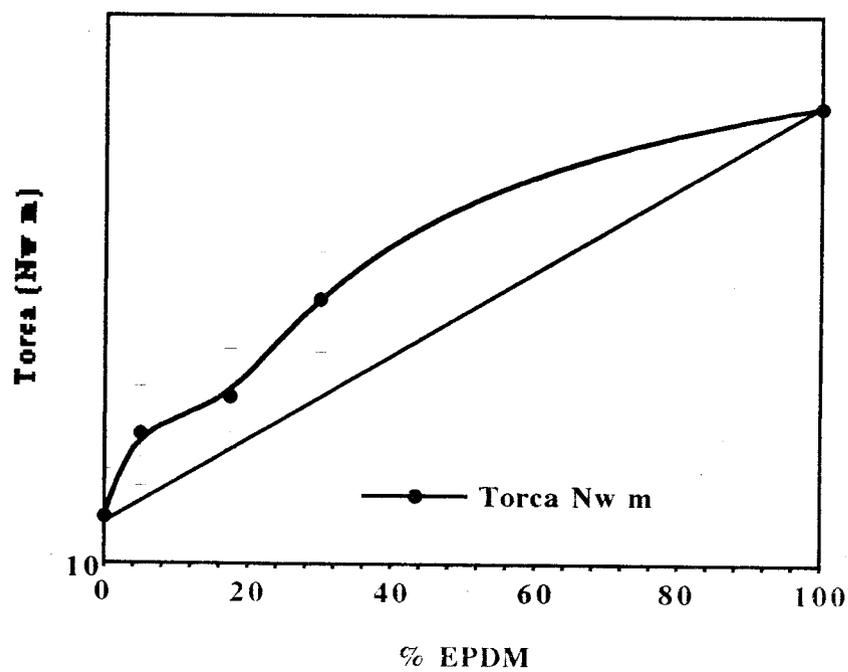


Figura 4.37. Gráfica de torque vs. % de EPDM para mezclas 1:1 de LDPE y LLDPE. Muestra las desviaciones de la aproximación logarítmica lineal.

---

## CONCLUSIONES

La morfología de las mezclas tricompuestas de LDPE/LLDPE/EPDM es afectada por las condiciones de procesamiento (velocidad y temperatura de extrusión). A mayor tiempo de residencia de las mezclas dentro del extrusor se obtiene una morfología más uniforme de las mezclas y a mayor temperatura se obtiene el mismo resultado.

La morfología también es afectada por la composición, en general la luminosidad del fondo birrefringente correspondiente a pequeños cristales disminuye al aumentar el contenido de LDPE.

La cristalinidad de la mezcla es afectada por la composición. En general se observa que mientras mayor es el contenido de material amorfo, la cristalinidad disminuye.

Los termogramas obtenidos por DSC mostraron dos picos bien definidos correspondientes a las temperaturas de fusión de los polímeros. Sin embargo se observó depresión en la temperatura de fusión de los dos polietilenos en algunos casos y en otros de solo uno de ellos.

Las propiedades mecánicas en general son afectadas por la cristalinidad de las mezclas, por las condiciones de extrusión, (velocidad y temperatura) y por la composición. Las mezclas más cristalinas muestran mejores propiedades mecánicas.

El fenómeno de doble fluencia se presenta tanto en los polietilenos puros así como en las mezclas, con excepción de las mezclas que contienen un alto porcentaje de EPDM, las cuales no presentan dicho fenómeno. El fenómeno de doble fluencia tiende a desaparecer al aumentar la cantidad de EPDM.

La viscosidad de las mezclas como función del contenido de LDPE mostraron desviaciones positivas a la regla de aditividad lineal logarítmica. De acuerdo al criterio de dicha regla es posible que en este intervalo de composición las mezclas sean miscibles.

La torca de extrusión se incrementa con el contenido de EPDM, mientras que disminuye con el contenido de LDPE. Lo anterior indica que las mezclas con un alto contenido de LDPE son más fácilmente procesables.

## RECOMENDACIONES PARA INVESTIGACIONES FUTURAS.

Determinación del tamaño y forma de las partículas y los cristales por microscopía óptica, rayos-X de ángulo grande (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS) y microscopía electrónica, para encontrar la relación que existe entre la morfología, condiciones de procesado y las propiedades macroscópicas de las mezclas, debido a que éstas últimas pueden ser afectadas por la microseparación de los materiales.

Estudiar la curva de esfuerzo-deformación, para determinar morfología, grado de cristalinidad y orientación de los cristales en cada una de las diferentes zonas que presenta la curva.

Estudiar con detalle el tamaño de los bloques cristalinos y zonas defectuosas, para determinar su influencia sobre los mecanismos por medio de los cuales tiene lugar el fenómeno de doble fluencia.

**APENDICE A**

## TABLAS

Tabla 3.1. Condiciones de extrusión (composición, velocidad y temperatura)

Composición % en peso LDPE/LLDPE/EPDM	Velocidad de extrusión (rpm)	Temperatura de extrusión (°C)	Composición % en peso LDPE/LLDPE/EPDM	Velocidad de extrusión (rpm)	Temperatura de extrusión (°C)
5/65/30	40	150	35/35/30	40	180
47.5/47.5/5	40	150	41.25/41.25/17.5	40	180
5/65/30	70	150	47.5/47.5/5	40	180
47.5/47.5/5	70	150	50/50/0	40	180
5/65/30	70	180	75/25/0	40	180
47.5/47.5/5	70	180	70/25/5	40	180
0/100/0	40	180	90/5/5	40	180
0/95/5	40	180	95/0/5	40	180
5/95/0	40	180	95/5/0	40	180
5/90/5	40	180	100/0/0	40	180
5/65/30	40	180	0/0/100	40	180
25/70/5	40	180			
25/75/0	40	180			

**Tabla 3.2.** Muestras estudiadas por rayos-x a ángulo grande (WAXS).

No. de muestra	Composición (% Peso)			Velocidad RPM	Temperatura °C
	LDPE	LLDPE	EPDM		
1	0	100	0	40	180
2	25	70	5	40	180
3	35	35	30	40	180
4	35	35	30	40	150
5	41.25	41.25	17.5	40	180
6	47.5	47.5	5	40	180
7	47.5	47.5	5	40	150
8	47.5	47.5	5	70	150
9	50.0	50.0	0	40	180
10	70.0	25.0	5	40	180
11	100.0	0	0	40	180
12	0	0	100	40	180

Tabla 4.1. Valores experimentales y teóricos del grado de cristalinidad

Composición (% en peso) LDPE/LLDPE/EPDM	Velocidad de extrusión (rpm)	Temperatura de extrusión (°C)	Grado cristalinidad experimental (%)	Grado de cristalinidad teórico (%)
0/100/0	40	180	62.9	62.9
25/70/5	40	180	62.5	58.3
35/35/30	40	180	46.7	42.0
41.25/41.25/17.5	40	180	56.8	49.5
47.5/47.5/5	40	180	58.8	57.0
47.5/47.5/5	40	150	58.8	57.0
47.5/47.5/5	70	150	57.3	57.0
50/50/0	40	180	63.0	60.0
70/25/5	40	180	57.0	55.8
100/0/0	40	180	57.2	57.2
0/0/100	40	180	0.0	0.0

Tabla 4.2. Datos de temperatura y calor de fusión para polietilenos puros y mezclas tricompuestas.

Composición LDPE/LLDPE/EPDM	$T_m$ °C LDPE	$\Delta T_m$ °C con respecto al LDPE puro.	$T_m$ °C LLDPE	$\Delta T_m$ °C con respecto al LLDPE puro	$\Delta H_f$ mcal/mg
100/0/0	105.1	-	-	-	15.02
0/100/0	-	-	119.6	-	16.82
50/50/0	103.9	1.1	119.6	0.0	16.85
5/90/5	-	-	118.8	0.7	16.10
25/70/5	105.1	0.0	119.2	0.3	16.12
41.25/41.25/17.5	101.9	3.1	118.8	0.7	15.10
47.5/47.5/5	103.9	1.8	119.2	0.3	15.51
70/25/5	101.5	3.5	115.7	3.9	14.81
90/5/5	104.7	0.4	-	-	15.0
35/35/30	101.1	3.9	117.3	2.3	9.0

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Solc. K. "Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices". MMI. Press Symposium Series. Ed. Harwood Academic. New York (1982).
- 2.- Paul. D. R. y Sperling. L.H. Eds. Multicomponent Polymer Materials". ACS. Washington (1986).
- 3.- Daniel Abraham, K. E. George y D. Joseph Francis, European Polymer Journal, **26**, 197 (1990).
- 4.- A. Baca y A. Martínez, Efecto de las Condiciones de Extrusión y Preparación Sobre las Propiedades Mecánicas de Mezclas de Polietileno. Tesis, Universidad Iberoamericana, México, D.F. (1989).
- 5.- D.R. Paul, S. Newman "Polymer Blends" Vol **1** y **2**. Ed. Academic Press. New York. (1978).
- 6.- O. Olabisi, M. Robeson y M. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Ed. Academic Press. New York (1979).
- 7.- Morton y Jones. "Procesamiento de Plásticos". Ed. Limusa. México (1993).
- 8.- J.C. Anderson. "Ciencia de los Materiales". Ed. Limusa. México (1978).
- 9.- A. Ghaffar, et al, European Polymer Journal, **17**, 941, (1981).
- 10.- N. Roy Choudhury, T.K. Chaki, A. Dutta y A. K. Bhowmick, Polymer, **30**, 2047, (1989).
- 11.- M.R. Shishesaz y A.A. Donatelli, Polymer Engineering and Science, **21**, 869. (1981).
- 12.- T. Nihi y T. T. Wang, Macromolecules, **8**, 909, (1975).
- 13.- H.W. Starkweather, Journal of Applied Polymer Science, **25**, 139, (1980).
- 14.- A. J. Müller, V. Balsamo y C. M. Rosales, Polym. Networks Blends, **2**, 215, (1992).
- 15.- P.A. Stiopin. "Resistencia de materiales". Ed. Mir. (1979).
- 16.- Ferdinand Rodríguez, Principios de Sistemas de Polímeros". Ed. Manual Moderno. México (1984).

- 17.- I. M. Ward "Mechanical properties of solid polymers". Ed. Wiley, New York (1971).
- 18.- R. Popli y L. Mandelkern , Journal of Polymer Science, Part B:Polymer Physics, **25**, 441, (1987).
- 19.- R. Seguela F. Rietsch, Journal of Materials Science. Let, **9** 46. (1990).
- 20.- K. Yamada y M. Takayanagi, Journal Appl. Science, **24**, 781, (1979).
- 21.- V. Balsamo y A. J. Müller, Journal of Mater Science Letters, **12**, 1457, (1993).
- 22.- Schukin E.D. "Química Coloidal". Ed. Mir. Moscú (1988).
- 23.- P. Martínez de las Marías. "Química y Física de los Altos Polímeros". Ed. Alhambra. Madrid (1972).
- 24.- D. Acierno, D. Curto, F.P. La Mantia y A. Valenza, Polymer Engineering and Science, **26**, 28 (1986).
- 25.- Humberto Vázquez y Roberto Olayo. Congreso Latinoamericano de polímeros (1992).
- 26.- L.A. Utraki, in Current Topics in Polymer Science. Vol II, R.M. Ottenbrite, L.A. Utraki, T. Inoue, Editores, Munich (1987).
- 27.- Chang Dae Han, Rheology in Polymer Processing, Academic Press, New York, (1976).
- 28.- C. D. Han y T. C. Yu, Polymer Engineering and Science, **12**, 81 (1972).
- 29.- Leroy E. Alexander, X-Ray Diffraction in Polymer Science". Ed. R.E. Krieger Publishing Company. New York (1979).
- 30.- Raymond L. Bisplinghoff, James W. Mar y Theodore H. H. Pian, Statics of Deformable Solids, Dover Publications, INC, New York (1990).