

# T E S I S

## “Estudio de la Influencia de Elastómeros en las Mezclas de Polietileno de Alta Densidad y Polipropileno”

P R E S E N T A

**Fernando Hernández Sánchez**  
Maestro en Ciencias

Para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias

Universidad Autónoma Metropolitana  
*México, D.F., 1999.*

---

*Dedico este trabajo con todo mi  
Amor, a mi pareja que me apoyó  
incondicionalmente:*

*Nancy*

---

Con todo mi cariño, dedico este  
trabajo a mis Hijos:

Paloma, Aurora

y

José Raymundo

**Dedico esta Tesis a mi Señora Madre:**

**Doña Bertha Sánchez Moreno**

---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis asesores, Dr. **Ángel Manzur Guzmán** y Dr. **Roberto Olayo González**, por todo su apoyo académico y principalmente por la amistad que me brindaron durante todo este período .

Agradezco a la M.C. **Nancy Aranda Cirerol** y al Ing. **Leonardo Gus Peltinovich** por la inapreciable ayuda que me brindaron en la revisión de la redacción de este trabajo.

Agradezco a los Dr. **Manuel Aguilar Vega** y Dr. **Pedro Herrera Franco** por sus consejos tanto técnicos como académicos durante la elaboración de esta tesis.

Y en general, agradezco al personal del CICY y del laboratorio de polímeros de la UAM por todo el apoyo que recibí de todos.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología** por haberme favorecido con la Cátedra Patrimonial.

Agradezco al **Centro de Investigación en Química Aplicada** por su ayuda en la determinación de los pesos moleculares de los polímeros usados en este trabajo.

Este trabajo fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales del **Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.** y en los laboratorios del Área de Polímeros del Departamento de Física de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Unidad Ixtapalapa de la **Universidad Autónoma Metropolitana**. Por tal motivo quiero **agradecer** a estas dos instituciones por haberme facilitado lo necesario para llevar a cabo todo el trabajo experimental.

---

## TABLA DE CONTENIDO

ANTECEDENTES .....	3
INTRODUCCIÓN .....	4
CAPÍTULO 1.....	9
Materiales y Técnicas Experimentales .....	9
Preparación de las Mezclas.....	10
Determinación de Volumen Específico por Gravimetría.....	12
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	13
Difracción de Rayos X.....	14
Ensayos a la Tracción.....	14
Extracción con Disolvente.....	14
Análisis Mecánico Dinámico (DMA).....	15
Reometría de Cono-plato.....	16
Microscopía Electrónica de Barrido.....	16
CAPÍTULO 2.....	17
Morfología de las Mezclas con Hule Natural.....	17
Estudio de la Cristalinidad por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X.....	17
Estudio de la morfología por extracción con disolvente de la fase elastomérica (NR) y utilización de microscopía electrónica.....	21
Volumen Específico .....	24
Conclusiones.....	27
CAPÍTULO 3.....	28
Propiedades Mecánicas.....	28
Módulo de Young.....	28
Conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM .....	28
Conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM .....	31
Extensión y Esfuerzo a la Ruptura.....	34
Conclusiones.....	37
CAPÍTULO 4.....	38
Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	38
Relajaciones en los Polietilenos.....	39
Conjunto de Mezclas HDPE/PP.....	43
Conjunto de mezclas HDPE/PP/NR.....	46
Conjunto de mezclas HDPE/PP/EPDM .....	46
Conjuntos de mezclas (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM.....	47
Estudio cinético de la transición vítrea de los elastómeros dentro de la mezcla.....	49

Conclusiones .....	53
CAPÍTULO 5 .....	54
Comportamiento Reológico .....	54
Modelo de ley de Potencias .....	54
Resultados y discusión .....	55
Conjunto HDPE/PP .....	55
Conjunto HDPE/PP/NR .....	58
Conjunto HDPE/PP/EPDM .....	59
Conjunto (HDPE-PP)/NR .....	60
Conjunto (HDPE-PP)/EPDM .....	61
Conclusiones .....	62
CONCLUSIONES GENERALES .....	64
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS .....	66
PERSPECTIVAS .....	67
APÉNDICE I .....	68
Modelo de Kerner Modificado .....	68
APÉNDICE II .....	70
Cálculo de la Energía de Activación de la Transición Vítrea de los Elastómeros Dentro de la Matriz de Poliolefinas .....	70
REFERENCIAS .....	74
Introducción .....	74
Capítulo 1 .....	75
Capítulo 2 .....	75
Capítulo 3 .....	76
Capítulo 4 .....	76
Capítulo 5 .....	77
Apéndice I .....	77
Apéndice II .....	77

## ANTECEDENTES

El desarrollo comercial de aleaciones y mezclas poliméricas tuvo un gran crecimiento en la década de los ochenta. En 1987 se estimó que cerca del 70% de las poliolefinas, así como el 23% de los otros polímeros, fueron vendidos como mezclas (1). Actualmente el consumo de los polímeros que forman parte de los materiales compuestos, alcanza el 30% de la producción total. Además, mientras que el crecimiento anual de la producción de los plásticos industriales fue cercano al 4%, el de las mezclas y aleaciones alcanzó un nivel del 15%. El uso de resinas no modificadas se ha reducido a menos del 50% del volumen total producido, consecuencia de la tendencia actual de la industria de los plásticos que se está moviendo claramente hacia sistemas más complejos. Tal es el caso de la producción de mezclas, con características multicomponentes y polifuncionales, procurando la optimización de su desempeño a través del control de algunos aspectos de su procesamiento.

Las mezclas tricomponentes, en particular las formadas por polietileno, polipropileno y un elastómero, han sido estudiadas en sus propiedades morfológicas, mecánicas y reológicas, estas últimas en condiciones estrechamente vinculadas con su procesabilidad y siempre con proporciones de elastómero por debajo del 15 % en la matriz poliolefínica.

Desde el punto de vista de su utilización industrial es del mayor interés estudiar la correlación morfología propiedad mecánica de estos materiales al final de un proceso que concluye con un enfriamiento rápido.

En cuanto a las propiedades reológicas, su estudio a bajas tasas de corte, representa una aproximación a la morfología de estas mezclas en estado sólido.

En este trabajo se estudian estas mezclas desde el punto de vista mecánico y reológico, correlacionando sus resultados con la morfología. Se utilizan dos elastómeros con características fisicoquímicas diferentes, para poder inferir, a través del comportamiento de uno de ellos, la morfología asociada al otro, cuya dilucidación directa resulta impracticable.

## INTRODUCCIÓN

Utracki (1) propone una clasificación general de mezclas, figura 1. Las mezclas poliméricas se dividen en miscibles e inmiscibles. Las aleaciones constituyen una subclase específica de ellas. Una mezcla está constituida por dos o más polímeros o copolímeros. Estas mezclas podrán ser miscibles o inmiscibles, como se muestra en la figura. Las miscibles son mezclas a nivel molecular, y están asociadas a un valor negativo de la energía de mezclado,  $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$ , donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs de mezclado y  $\Delta H$  es la entalpía de mezclado. Estas mezclas miscibles, a su vez, se dividen en homólogas y heterogéneas; las homólogas son aquellas constituidas por el mismo tipo de polímero, únicamente difieren en el peso molecular o en la densidad. Un ejemplo de ello es la mezcla de un polietileno de alta densidad con un polietileno lineal de baja densidad. Las mezclas heterogéneas son aquellas constituidas por tipos diferentes de polímeros.

Las mezclas inmiscibles son aquellas cuya cambio en la energía libre de Gibbs es mayor a cero; macroscópicamente estas mezclas se ven homogéneas, pero a escala microscópica en general, presentan dominios correspondientes a cada uno de los componentes. Dependiendo de la composición de la mezcla estos dominios pueden ser continuos o discretos. Al añadir un tercer componente específico a una mezcla no miscible, ésta puede hacerse compatible, por lo que sus propiedades físicas y químicas mejoran respecto a las de los polímeros puros que la constituyen. A estas mezclas compatibilizadas se les denomina aleaciones.

En los años setenta el estudio de mezclas estaba dirigido principalmente a las miscibles; en la actualidad, muchas de las mezclas de interés industrial están compuestas de polímeros inmiscibles (2). Uno de los principales promotores del estudio de las mezclas inmiscibles es el reciclado de los desechos plásticos ya que éstos han empezado a ser un problema a escala mundial.

El polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son dos de los polímeros más usados debido a sus magníficas propiedades físicas y químicas. Aunque el PE

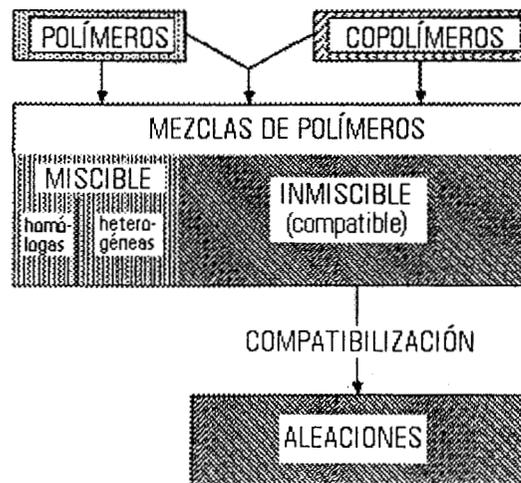


Fig. I.1 Nomenclatura en mezclas poliméricas (tomada de la referencia 1).

y el PP tienen propiedades similares son polímeros inmiscibles. Cabe mencionar que las magníficas propiedades del PE y PP son agravantes de la contaminación ambiental, al impedir su rápida degradación en los basureros municipales.

En el caso de mezclas inmiscibles, en particular PE y PP, existe una separación de fases entre sus respectivos dominios. Las características de las interfases entre los dominios constituyen un factor importante para el control y la determinación de las propiedades físicas y químicas de las mezclas. Esto es especialmente válido en lo que se refiere al desempeño mecánico y reológico, donde la tensión y al esfuerzo al corte son transmitidos a través de dichas interfases. Es importante mencionar que, para concentraciones bajas (del orden del 1 al 2%) de PP en PE o de PE en PP, se obtienen mezclas con buenas propiedades físicas (3-5). Por ejemplo, cuando el PP es enfriado a temperaturas cercanas a 0°C, la propiedad de impacto se deteriora, pero este deterioro se evita al añadirle una pequeña cantidad de PE (6,7).

El estudio de mezclas formadas por PE y PP ha sido extenso, como lo muestra una revisión bibliográfica realizada por Then et al. (8). El principal tema de todos estos trabajos es el de la correlación morfología-propiedad, bajo diferentes condiciones de procesamiento tales como: tiempo de mezclado, rapidez de enfriamiento y orientación molecular. Las condiciones de procesamiento controlan las propiedades mecánicas al dar origen a diferentes morfologías en la mezcla solidificada (9-11). Es importante notar que en algunos casos la respuesta mecánica de las mezclas de PE y PP ha sido descrita mediante modelos creados para materiales compuestos, a excepción de la extensión a la ruptura (12-15). En todos estos trabajos, la rapidez del enfriamiento para solidificar la mezcla es baja, del orden de 1 a 5°C/min, con el fin de asegurar un mejor crecimiento de las esferulitas de ambas poliolefinas. Desde el punto de vista industrial, resulta interesante estudiar las mezclas sometidas a enfriamiento rápido. Esto se justifica ya que la viabilidad económica está íntimamente relacionada con el tiempo de procesamiento de un artículo. Por ejemplo, en una industria que manufactura artículos de PE y/o PP, la rapidez de enfriado del producto final es de aproximadamente 1200 a 1800°C/min, lo cual permite una alta productividad.

Los estudios de mezclas tricomponentes formadas por PE, PP y un elastómero, están dirigidos al estudio de las propiedades mecánicas y reológicas y de su morfología (3,16-26). En este sentido, un trabajo importante es el de Ghaffar et al. (27), quienes presentan un estudio de las propiedades mecánicas de mezclas de PE con PP, PE con poliestireno (PS) y PE con policloruro de vinilo (PVC) en presencia de diferentes elastómeros. Como resultado, encuentran que el etilén-propilén dieno (EPDM), el

polibutadieno (BR) y el hule natural (NR) tienden en general a mejorar la propiedad de impacto de las mezclas; pero, como era de esperarse, el esfuerzo se reduce debido a la baja interacción de los componentes a nivel interfacial. En todos estos trabajos se discuten los cambios en las propiedades en función del contenido de elastómero y si éste actúa como un compatibilizante o como un mejorador de la propiedad de impacto. Algunos de estos trabajos consideran concentraciones de elastómero en la mezcla por encima del 15%, pero no analizan lo que sucede cuando la fase del elastómero cambia, de formar dominios discretos, a formar dominios continuos dentro de la mezcla (fenómeno de percolación). Por lo anterior, resulta importante extender esos estudios a mezclas que contengan más del 15% de elastómero con el fin de ampliar el conocimiento acerca de la morfología que adopta el elastómero a esas concentraciones dentro de la matriz formada por las mencionadas poliolefinas. Se han realizado estudios de copolímeros con grupos etilén-propilén en mezclas de PE y PP (22-26,33), con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas. Esto se debe a que, a proporciones mayores al 2% de una poliolefina en la otra, las propiedades mecánicas de la mezcla se deterioran debido a la inmiscibilidad entre el PE y el PP. Una forma de aumentar algunas de sus propiedades mecánicas es mediante la adición de un copolímero con grupos funcionales etilén-propilén en concentraciones del 5 al 15% (8). Uno de los elastómeros más usados para el mejoramiento de las propiedades mecánicas, principalmente la propiedad al impacto, es el copolímero al azar o en bloque EPDM, (22,34,35). En general, estos trabajos no hacen mención acerca de la distribución y el tamaño de los dominios del elastómero dentro de la poliolefina. En particular, se sabe que estos dos factores son los principales responsables del aumento en la propiedad de impacto (36,37).

Los estudios reológicos se basan principalmente en experimentos realizados con viscosímetros capilares (28-31), en los que las mezclas son sometidas a esfuerzos de corte elevados; estos estudios están centrados en los aspectos de procesabilidad de las mezclas. Resultan importantes los estudios en los que las mezclas se someten a esfuerzos de corte pequeños (viscosímetro cono-plato), ya que a estas condiciones la viscosidad es función de la morfología de la mezcla en estado sólido.

Existen reportes en la literatura acerca de experimentos mecánico-dinámicos dirigidos a aspectos específicos, por ejemplo, el comportamiento de estas mezclas en las proximidades de la relajación debida a la transición vítrea (38), o la forma en que cambian los espectros del módulo dinámico ( $G'$ ) de mezclas incompatibles cuando éstas son compatibilizadas (39). Se considera interesante estudiar la respuesta mecánico-dinámica de las mezclas

tricomponentes, para determinar la influencia de la composición sobre el valor del módulo dinámico y, en particular, la forma en que cambian las características de relajación de uno de los componentes cuando éste se encuentra dentro de la mezcla.

Por lo anteriormente expuesto se propone como **objetivo general** del presente trabajo **lograr una mejor comprensión de la correlación morfología-propiedades en mezclas tricomponentes de PE, PP y un elastómero.**

En particular, se realizará el estudio de mezclas formadas por polietileno de alta densidad (HDPE), PP y un elastómero, EPDM o NR, con los siguientes **objetivos particulares**:

***1 Determinar la influencia del EPDM y del NR sobre la correlación entre la morfología y algunas propiedades mecánicas y reológicas de mezclas de HDPE y PP.***

Una de las razones por las que se escogió el copolímero al azar EPDM y el NR es porque poseen estructuras diferentes. Los grupos funcionales del EPDM son el etileno y el propileno, que se corresponden respectivamente con los del HDPE y los del PP. El NR no tiene ninguna similitud estructural con respecto al PE y PP. Ambos elastómeros son inmiscibles en las dos poliolefinas.

Otra razón, es porque el EPDM ha sido reportado como un elastómero que ayuda a mejorar algunas propiedades mecánicas, aunque se conoce poco de su morfología dentro de la mezcla y, en cuanto al NR, éste permite abordar de manera más ágil el estudio de su morfología dentro de la matriz formada por las poliolefinas. Comparando los resultados entre las mezclas con NR y con EPDM se podrá inferir, al menos en parte, la morfología del EPDM dentro de esa matriz.

***2 Determinar la morfología del elastómero en la matriz poliolefínica en el umbral de percolación.***

Se estudiará la morfología del NR en dicha matriz a proporciones superiores al 15%. Se analizará la aplicabilidad al EPDM, de los resultados obtenidos para el NR.

***3 Observar la influencia de la mezcla sobre la relajación de los componentes individuales.***

Se estudiará la respuesta mecánica dinámica de las mezclas de HDPE, PP y elastómero.

**4 *Determinar la influencia de la composición sobre la reología de las mezclas de HDPE, PP y elastómero, a bajas tasas de corte baja.***

Este estudio, basado en mediciones de viscosidad, complementará la descripción de la morfología de estas mezclas en estado sólido.

**5 *Describir la correlación morfología-propiedades en mezclas de HDPE, PP y elastómero, enfriadas rápidamente.***

Parte del trabajo experimental que se realizará, deberá aportar información que permite describir esta correlación que, como se mencionó, es un aspecto que interesa al sector de la producción industrial.

# CAPÍTULO 1

## *Materiales y Técnicas Experimentales*

En este capítulo se describe las características de las poliolefinas y de los elastómeros usados en este trabajo, así como el procedimiento seguido para la elaboración de sus mezclas y las técnicas experimentales utilizadas para su estudio.

### *Materiales*

Las mezclas fueron preparadas con los polímeros comerciales: polietileno de alta densidad (HDPE), de Quantum Chemical; polipropileno (PP), de Petróleos Mexicanos; elastómero etilén-propilén dieno (EPDM) Nordel 1040 de Dupont; hule natural (NR), hevea SMR-5, de Hules Mexicanos. Todos estos polímeros se utilizaron sin modificar. En la tabla 1 se presenta el peso molecular, la polidispersidad, el índice de fluidez y la densidad de cada uno de ellos. Su peso molecular se determinó mediante un cromatógrafo de permeación de gel de alta temperatura de Watters 150-C; el índice de fluidez, en un aparato marca Kayeness modelo Galaxy D7053, a una temperatura de 180°C y con una carga de 2,160g (ASTM: D1238-82), la densidad se determinó usando el principio de Arquímedes (Cap. 2).

TABLA 1.

POLÍMERO	M <sub>w</sub> {Dalton}	M <sub>w</sub> /M <sub>N</sub>	IF {g/10min} 180°C, 2,160g	Densidad {g/cm <sup>3</sup> } ±0.0005g/cm <sup>3</sup>
HDPE	1.75x10 <sup>5</sup>	14.40	0.982	0.945
PP	1.01x10 <sup>5</sup>	3.49	0.893	0.900
NR	1.05x10 <sup>6</sup>	5.90	*	0.912
EPDM	4.72x10 <sup>5</sup>	4.00	0.023	0.862

\*Bajo estas condiciones el NR no fluyó.

## Preparación de las Mezclas.

Las mezclas fueron preparadas en una cámara de mezclado tipo Banbury, con capacidad de 25 ml, calentada a 180 °C. Los gránulos de las

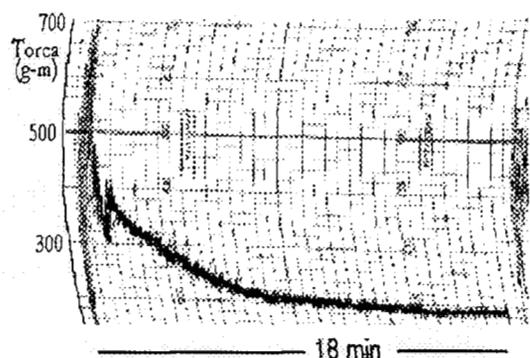


Fig. 1.1 Torca ocasionada por los polímeros durante el mezclado. Esta gráfica corresponde a la mezcla HDPE con PP en partes iguales.

dos poliolefinas fueron introducidos lentamente dentro de la cámara cuyos álabes giraban a 15 rev/min. Para obtener las mezclas con elastómero, éste se cortó en trozos de tamaño similar al de los gránulos de las poliolefinas. Los tres componentes se mezclaron previamente en un vaso de precipitado y fueron introducidos lentamente en la cámara de mezclado. Una vez fundidos se aumentó la velocidad de los álabes hasta 30 rev/min. A esta velocidad no se observó degradación mecánica ni aire

atrapado en las mezclas. En la figura 1.1 se presenta la torca ocasionada (expresada en gramos fuerza • metro) en función del tiempo de mezclado. Se puede observar que, a partir de los 15 minutos, la torca permanece constante y, por lo tanto, puede considerarse que con un tiempo de residencia de 18 minutos se completa el mezclado. Este comportamiento se observó en la totalidad de las mezclas realizadas. Una vez transcurrido este tiempo, se extrajo la muestra y se la depositó inmediatamente en un molde plano de 15x15x0.05 cm, situado entre las placas de una prensa hidráulica previamente calentadas a 180 °C; se mantuvo una presión de 3.5 MNm<sup>-2</sup> durante tres minutos para hacer fluir la mezcla y llenar el molde, y dos minutos adicionales. Al cabo de este tiempo el molde se enfriaba sumergiéndolo rápidamente en agua a temperatura ambiente (25 °C). Las dimensiones finales de las placas obtenidas fueron de 15x15x0.07cm.

Este procedimiento fue seguido en forma estricta para obtener placas de todas las mezclas elaboradas, con el fin de eliminar variaciones debidas al proceso de moldeo. Se obtuvo un total de cinco conjuntos de mezclas identificados por la proporción respectiva de cada poliolefina y por el elastómero utilizado en cada uno de ellos.

Los conjuntos son:

- i)* **HDPE/PP**, mezclas de las dos poliolefinas con diferentes proporciones en peso: 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 y 100/0.
- ii)* **HDPE/PP/NR**, mezclas con diferentes proporciones de poliolefinas y 10% de hule natural: 0/90/10, 22.5/67.5/10, 45/45/10, 67.5/22.5/10 y 90/0/10.
- iii)* **HDPE/PP/EPDM**, mezclas con diferentes proporciones de poliolefinas y 10% de etilén propilén dieno: 0/90/10, 22.5/67.5/10, 45/45/10, 67.5/22.5/10 y 90/0/10.
- iv)* **(HDPE-PP)/NR**, mezclas con proporciones iguales de poliolefinas y proporciones diferentes de hule natural: (50-50)/0, (47.5-47.5)/5, (45-45)/10, (42.5-42.5)/15, (40-40)/20, (37.5-37.5)/25 y (35-35)/30.
- v)* **(HDPE-PP)/EPDM**, mezclas con proporciones iguales de poliolefinas y proporciones diferentes de etilén propilén dieno: (50-50)/0, (47.5-47.5)/5, (45-45)/10, (42.5-42.5)/15, (40-40)/20, (37.5-37.5)/25 y (35-35)/30.

En general, las propiedades físicas de una mezcla dependerán de las propiedades físicas de sus componentes, así como del proceso de mezclado, así como del estado de agregación y del grado de mezclado. Por otra parte, un estudio detallado de las diferentes propiedades de las mezclas como función de la composición podrá proporcionar elementos que contribuyan a comprender mejor su morfología.

Las propiedades escogidas para este estudio y los métodos experimentales aplicados se muestran en la tabla 2:

TABLA 2. Correlación de propiedad método.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>MÉTODO</b>
Volumen Específico.	Gravimetría.
Temperaturas de Fusión y Cristalización. Calor de Fusión.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
Porcentaje de Cristalinidad.	Difracción de Rayos X.
Módulo de Young. Esfuerzo a la Ruptura. Deformación a la Ruptura.	Ensayo a la Tracción.
Distribución de los Dominios del NR Dentro de la Matriz. Umbral de Percolación del NR Dentro de la Matriz.	Extracción con Disolvente.
Módulo Dinámico. Relajación en la Transición Vítrea del NR y EPDM.	Análisis Dinámico Mecánico (DMA).
Viscosidad vs. Tasa de Corte.	Reometría de cono-plato.
Morfología de la Distribución del NR.	Microscopía Electrónica de Barrido.

*Determinación de Volumen Específico por Gravimetría.*

El volumen específico de las mezclas se determinó aplicando el principio de Arquímedes, mediante la relación:

$$V_m = V_l \frac{m_m - m}{m_m} \quad 1.1$$

Donde  $V_m$  y  $V_l$  son los volúmenes específicos de la mezcla y del líquido, respectivamente;  $m_m$  es la masa de la mezcla y  $m$  es la diferencia entre la masa de la mezcla y la masa del líquido desplazado por la mezcla. La precisión con la que se puede determinar el volumen específico de la mezcla dependerá de la precisión con que se puedan medir las masas y el volumen específico del líquido. Las masas fueron medidas mediante una microbalanza marca Perkin-Elmer modelo TGS-2, con una precisión de  $1 \times 10^{-4}$  mg. Como líquido de inmersión se usó etanol grado espectroscópico, que tiene un volumen específico de  $1.264 \pm 0.0005$  cm<sup>3</sup>/g a 25 °C, de manera que los valores de los volúmenes específicos se obtuvieron con 3 cifras decimales, correspondiendo el volumen específico de cada muestra al valor promediado de 10 medidas. Las muestras se cortaron en forma de rectángulo de 4x10 mm de las placas de 0.7 mm de espesor, recortando uno de sus extremos en forma de flecha para romper la tensión superficial al ser introducidas en el etanol. La masa de las mezclas después del corte estaba entre 25 y 30 mg.

#### *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).*

Este método permite determinar la entalpía de cristalización de un polímero semicristalino, cuyo modelo se presenta en la figura 1.2. El HDPE y el PP son dos poliolefinas semicristalinas, ambas con una proporción considerable de fase cristalina. Cuando se mezclan estas dos poliolefinas, sus fases cristalinas, en algunos casos, podrían verse mutuamente afectadas. Lo mismo podría ocurrir al añadir a esta mezcla cualquiera de los elastómeros NR o EPDM.

La comparación entre las entalpías de cristalización o de fusión de las mezclas con las de los componentes puros permite determinar el grado en el que el mezclado afecta la cristalinidad de estos últimos. Las entalpías de cristalización y de fusión fueron determinadas mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido, marca Perkin-Elmer modelo DSC-7, con las siguientes condiciones de operación: rampa de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperaturas de 40 a 180°C, bajo una atmósfera de nitrógeno a un flujo de 20 ml/min. Las entalpías de fusión y cristalización se calcularon en función del área bajo los picos correspondientes en los termogramas obtenidos, considerándose la

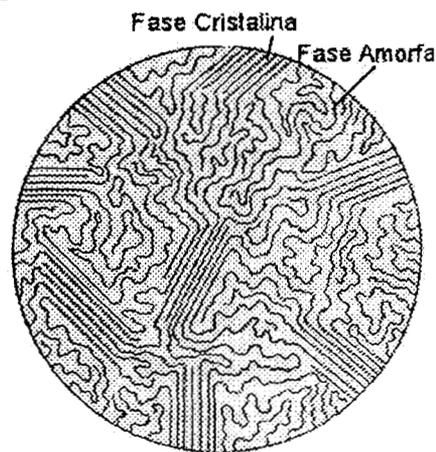


Fig. 1.2 Modelo sugerido para polímeros cristalinos. Se observa que una cadena polimérica puede pertenecer tanto a la fase cristalina como a la amorfa.

temperatura correspondiente al máximo de este pico como la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

#### *Difracción de Rayos X.*

Mediante este método se obtiene información útil para el análisis de la fase cristalina de los polímeros. En particular, permite determinar su grado de cristalinidad. Como cualquier sistema cristalino, los polímeros presentan patrones de difracción de rayos X debidos al ordenamiento de las celdas cristalinas constituidas por los segmentos de las cadenas poliméricas. Estas celdas actúan como una red de difracción tridimensional (fase cristalina en la figura 1.2). Este método, utilizado en conjunto con la calorimetría diferencial de barrido proporciona información acerca de cómo son afectadas las fases cristalina y amorfa de las poliolefinas, tanto al variar la composición de la mezcla, como por el hecho de añadir otra fase amorfa (elastómero).

Las muestras fueron irradiadas con rayos X generados por un tubo con blanco de cobre, alimentado por medio de un generador marca Philips modelo 1140/60.

#### *Ensayos a la Tracción.*

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de su estructura molecular, es decir, de los grados de polimerización, ramificación, entrecruzamiento y cristalinidad. En el caso de las mezclas poliméricas, estas propiedades dependerán también de su morfología, en particular de si las fases de cada componente se encuentran en dominios discretos o continuos.

Las propiedades determinadas fueron: el módulo de Young ( $E$ ), el esfuerzo a la ruptura ( $\sigma$ ) y la deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ). Los valores considerados son el promedio de siete mediciones, por lo menos.

Los ensayos a la tracción fueron realizados en una máquina de pruebas mecánicas universal, marca INSTRON modelo 1125. Las probetas se obtuvieron troquelando las placas moldeadas de acuerdo a la norma ASTM D638 tipo IV para tracción. Las condiciones experimentales fueron: temperatura ambiente, 25°C; velocidad de mordazas; 20mm/min.

#### *Extracción con Disolvente.*

La extracción con disolvente del elastómero, NR, presente en secciones delgadas, obtenidas de pequeñas porciones de una placa moldeada, proporciona un medio para determinar el grado de homogeneidad de su distribución dentro de la matriz de poliolefinas. La fracción de NR extraído se puede calcular mediante:

$$NR_{Ex} = \frac{W_b - W_a}{W_b} \quad 1.2$$

donde,  $W_b$  es la masa de la mezcla seca antes de la extracción y  $W_a$  es la masa de la muestra seca después de la extracción.

La extracción se llevó a cabo con tetrahidrofurano (THF) en un extractor Soxhlet, introduciendo en él, simultáneamente, todas las muestras para asegurar iguales condiciones, mediante un portamuestras especialmente diseñado.

Para el conjunto HDPE/PP/NR, cuya proporción de elastómero se encuentra por debajo del umbral de percolación, se practicó esta extracción sobre dos secciones de la placa cortadas de modo que, en una de ellas la superficie expuesta al disolvente fuera la de contacto con el molde y, en la otra, la superficie expuesta correspondiera en mayor grado al interior de la placa. Esta extracción diferencial se realizó con el propósito de determinar el grado de homogeneidad de la distribución de los dominios de NR en la mezcla laminada. Las dimensiones de las secciones cortadas fueron, respectivamente, de 15x20x0.7mm y de 0.7x20x0.7mm, correspondientes a una misma porción de la placa. Debido a que la extracción del NR sólo se lleva a cabo en el área expuesta al THF, los cálculos se normalizaron respecto al área total expuesta.

#### Análisis Mecánico Dinámico (DMA).



Fig. 1.3 Celda del DMA de tres puntos.

Cuando un polímero es sometido a una fuerza se deforman sus moléculas. Al retirarla, éstas tienden a recuperarse regresando a su forma original. Si la fuerza se aplica en forma cíclica, la respuesta por parte del material también lo será y, la medida de esta última proporcionará información acerca de los módulos dinámico y de disipación del polímero. Cuando la deformación se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas correspondiente a una transición de fase o a una descomposición del material, se dice que “el polímero presenta una relajación debido a la transición de fase”. Todos los polímeros presentan diferentes relajaciones en

función de la temperatura, las que son características para cada tipo de polímero. En general, en una mezcla polimérica, las relajaciones de cada componente pueden ser afectadas por las interacciones interfaciales con los demás componentes de la mezcla, dentro de una cierta morfología.

El análisis de las relajaciones de las mezclas se realizó en un analizador dinámico mecánico (DMA), marca Perkin-Elmer modelo 7. Para realizar las pruebas dinámicas, se usó un sistema de tres puntos (Figura 1.3), recomendado para muestras rígidas, con una rampa de calentamiento de 1°C/min y una frecuencia de 1Hz en un intervalo de temperaturas entre -130 y 150°C. Para los elastómeros puros se utilizó un sistema de platos paralelos que es el recomendado para este tipo de materiales.

#### *Reometría de Cono-plato.*

El comportamiento reológico, en este caso la viscosidad, de las mezclas de polímeros en estado fundido, muestra dependencia respecto a su morfología en estado sólido. Además, la información obtenida con esta prueba proporciona una idea global de cómo afecta dicho comportamiento la presencia de un elastómero.

Las pruebas reológicas de las mezclas se realizaron en un reómetro marca Bohling VOR con un transductor de 300g-cm y una geometría cono-plato, a una temperatura de 180°C, variando la velocidad angular en un intervalo de 5 a 30 rev/min.

#### *Microscopía Electrónica de Barrido.*

La microscopía electrónica de barrido permite ver directamente algunas de las estructuras que adoptan los componentes dentro de la mezcla. Esta técnica, junto con la de extracción del NR permite determinar el umbral de percolación de este elastómero.

En este trabajo se obtuvieron fotografías por microscopía electrónica de barrido de la superficie de las mezclas, antes y después de la extracción de NR, usando un microscopio electrónico de barrido, marca ZEISS modelo DSM940, programado a 2500 aumentos. La preparación de las muestras consistió en desengrasarlas con alcohol isopropílico y recubrirlas con una capa de oro.

## CAPÍTULO 2

### *Morfología de las Mezclas con Hule Natural*

El estudio morfológico de las mezclas con hule natural puede dividirse en dos ramas principales: la primera tiene que ver con el cambio que experimenta la cristalinidad de la mezcla de las poliolefinas al estar presente el NR y su propósito es obtener conclusiones acerca del efecto del NR, en la mezcla. La segunda tiene que ver con la forma y distribución de los dominios de los componentes de estas mezclas y su relación con las modificaciones observadas en sus propiedades.

En este capítulo se presenta el estudio de la cristalinidad de las mezclas y de la morfología de la distribución de NR aplicando el método de extracción por medio de un disolvente. Finalmente, se hace un estudio de la influencia del NR y del EPDM en el volumen específico de las mezclas.

#### *Estudio de la Cristalinidad por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X.*

Existen varios trabajos sobre cristalinidad de mezclas, que utilizan DSC (1-4); en todos ellos se analizan las exotermas de cristalización tanto de los polímeros semicristalinos como de sus mezclas. La figura 2.1 muestra las exotermas de cristalización de las mezclas del conjunto HDPE/PP. Como se observa, las áreas bajo los picos de las respectivas exotermas de cristalización se superponen parcialmente. Esto dificulta el estudio de la cinética de cristalización de las poliolefinas dentro de la mezcla, ya que no es posible determinar las entalpías de cristalización salvo que se apliquen técnicas de desconvolución. Por esta razón, este estudio no se incluye en el presente trabajo. Esta superposición parcial se debe, por un lado, a que las respectivas temperaturas de cristalización de las poliolefinas son muy próximas entre sí y, por el otro, a que existe una diferencia considerable entre la rapidez de cristalización del HDPE y del PP (5), es decir, que la cristalización del HDPE se inicia cuando la del PP aún no se completa; pero, al ser más rápida que la de éste impide la completa separación de las áreas bajo los picos de las exotermas, como se observa en la figura 2.1. La diferencia en la rapidez de cristalización de estas dos poliolefinas puede visualizarse en el intervalo determinado por la temperatura a la que inicia la cristalización y la temperatura correspondiente al pico de la exoterma; este intervalo para el PP, es de 14°C, mientras que para el HDPE es de 4°C. Esta diferencia de

intervalos de temperatura indica que es más rápida la formación de las esferulitas del HDPE que las del PP.

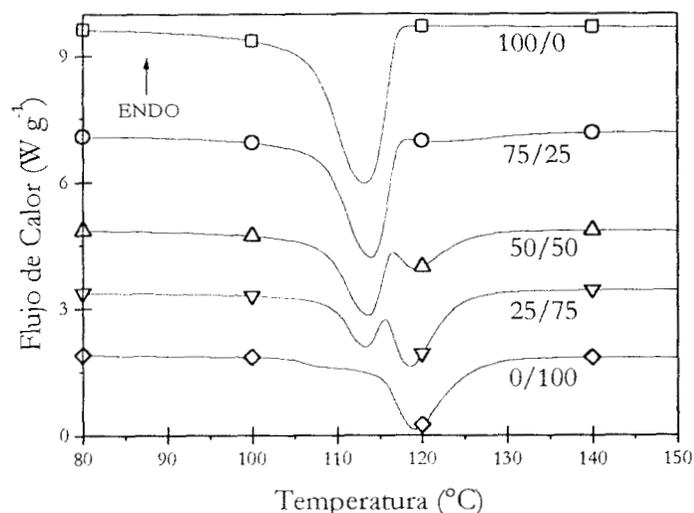


Fig. 2.1 Exotermas de cristalización de las mezclas del conjunto HDPE/PP; a una rampa de enfriado de 10°C/min.

Por microscopía óptica se ha encontrado que en las mezclas del conjunto HDPE/PP, cuando crecen las esferulitas del PP, éstas deforman la fase del HDPE que aún se encuentra en estado fundido (6), lo que se esquematiza en la figura 2.2. Este proceso de deformación puede analizarse a través de las endotermas de fusión de las poliolefinas dentro de la mezcla, usando la técnica de DSC. En la figura 2.3 se muestran los termogramas de ambas poliolefinas, en los que se observan los picos correspondientes a sus respectivas endotermas de fusión. A los efectos de su comparación, cada una de las endotermas fue normalizada respecto a su fracción en masa. Como se ve en la figura, las áreas bajo estos dos picos presentan una pequeña zona común, debido a que el PP comienza a fundir antes que el HDPE haya

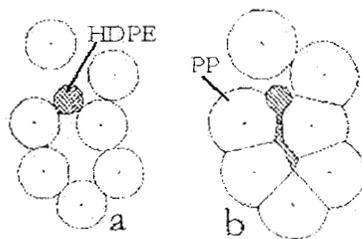


Fig.2.2 Esquema de la deformación de la fase del HDPE por el crecimiento de las esferulitas del PP. **a**, inicio de la cristalización del PP; **b**, Inicio de la cristalización del HDPE.

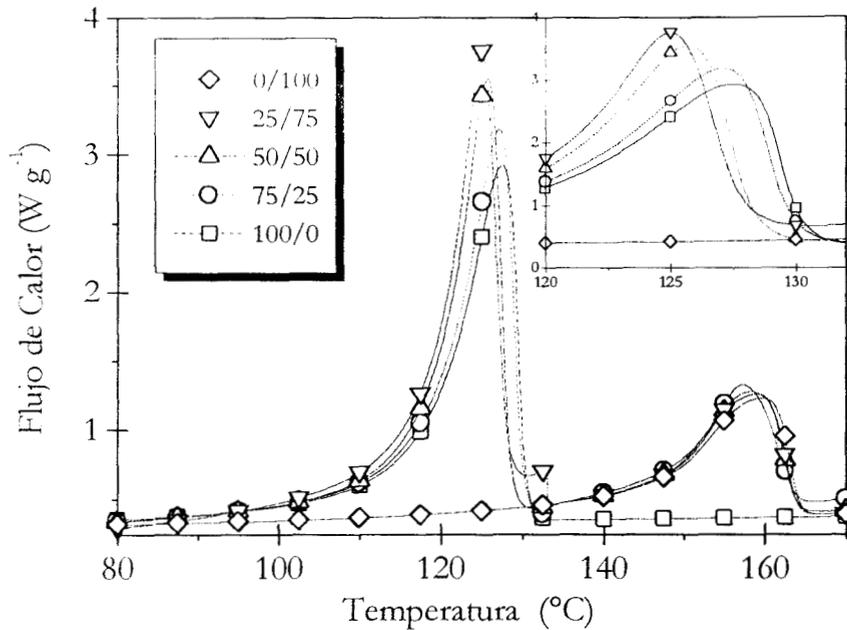


Fig. 2.3 Temogramas de las mezclas del conjunto HDPE/PP. El recuadro es una ampliación de las endotermas correspondientes a la fusión del HDPE dentro de las diferentes mezclas.

completado su fusión. Esta pequeña zona común se localiza alrededor de los 135°C. Este resultado confirma que en las mezclas, las fases cristalinas de las dos poliolefinas permanecen separadas, indicando su falta de compatibilidad. Sin embargo, se observan algunos cambios en los picos del termograma de fusión de las mezclas de poliolefinas, especialmente en los picos que corresponden al HDPE (recuadro de la figura 2.3). Este hecho se asocia a la deformación de los dominios del HDPE por la cristalización de los dominios del PP.

Los cambios en la entalpía de fusión se manifiestan de dos formas: una de ellas consiste en el corrimiento del pico hacia valores menores de temperatura, conforme disminuye la proporción de HDPE. La otra consiste en una modificación en la forma del pico, ya que éste se hace más alto y más angosto al disminuir el contenido de HDPE. Estos cambios se producirían por las siguientes razones: 1- el corrimiento hacia temperaturas menores se debe a que las esferulitas del HDPE dentro de la mezcla sean más pequeñas e imperfectas que fuera de ella, por lo que requieren menos energía para su fusión. 2- el pico se hace angosto y alto debido a que la dispersión de los tamaños de las esferulitas disminuye. Esta disminución se debe a que el HDPE, aún en estado fundido, ocupa los pequeños espacios que le permite la cristalización del PP.

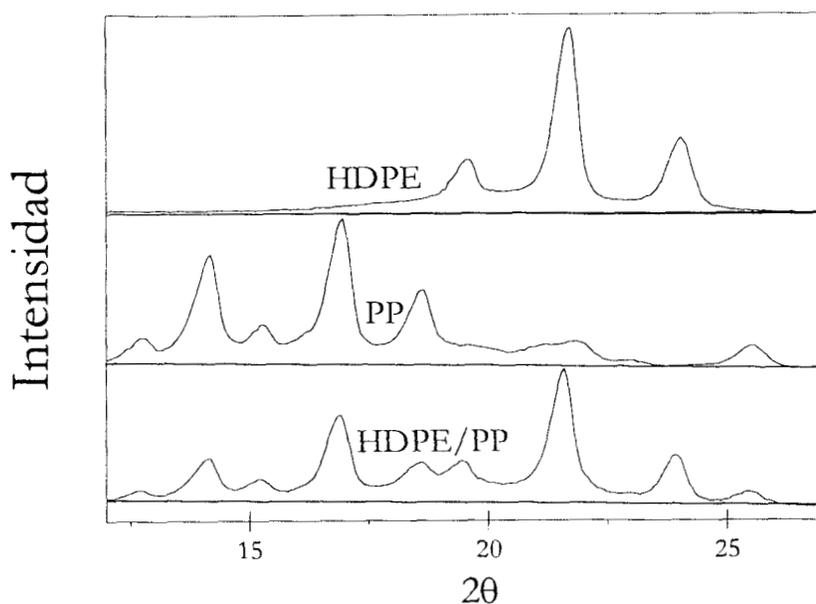


Fig. 2.4 Espectros de difracción de rayos X para las poliolefinas puras y la mezcla 50/50.

Este mismo efecto se observa, en menor grado, en los termogramas del PP, como se muestra en la figura 2.3. Esto se debe a que la cristalización del PP ocurre en presencia de los dominios del HDPE fundido, por lo que el primero no cristaliza tan libremente como lo haría estando aislado.

No es posible evaluar por DSC el porcentaje de cristalinidad de las poliolefinas dentro de las mezclas, debido a la pequeña superposición de áreas bajo la curva de las endotermas, como se observa en la figura 2.3. Esta superposición ocasiona una indeterminación al tratar de definir las respectivas áreas bajo las curvas correspondientes al HDPE y al PP. Esta falta de resolución en los termogramas introducirían un error en la medida de las entalpías de fusión.

La difracción de rayos X, permite obtener información adicional para la caracterización de la fase cristalina de los polímeros. En la figura 2.4 se presentan los espectros de difracción de las poliolefinas puras y de la mezcla 50/50. A partir de ellos se calculó el porcentaje de cristalinidad de las poliolefinas puras y de las mezclas, dando como resultado un valor del orden del 48% para todas ellas. La cristalinidad promedio para los polietilenos de alta densidad es del orden del 60%; en este caso, se trata de un HDPE de Quantum con mayor grado de ramificación lo que ocasiona una disminución de su cristalinidad.

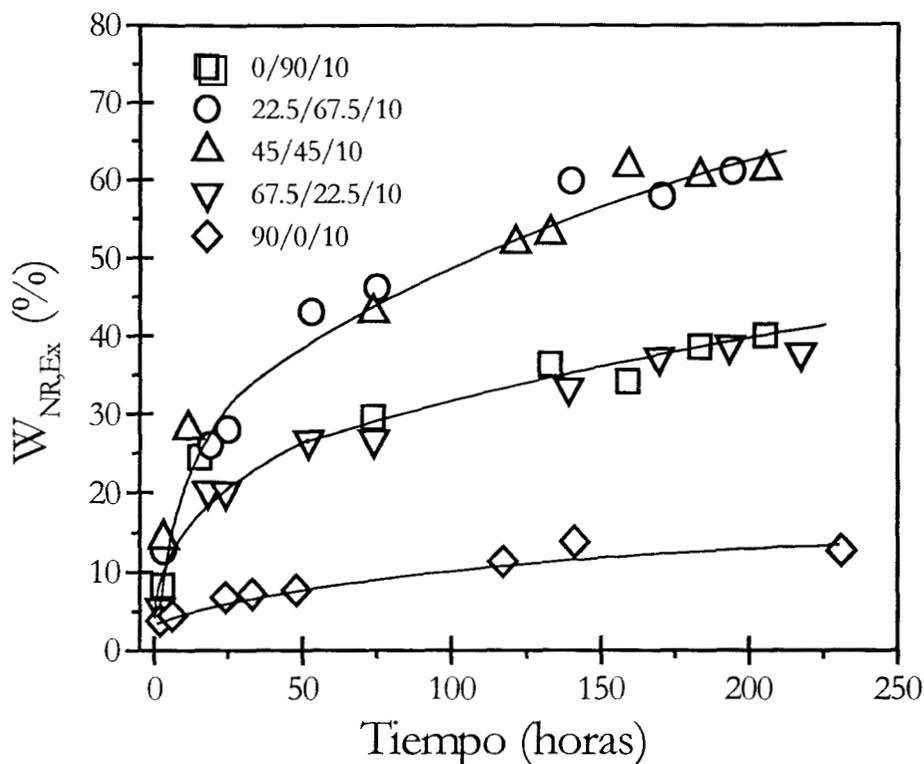


Fig. 2.5 Cinética de extracción para las mezclas del conjunto HDPE/PP/NR. El eje de las ordenadas representa el porcentaje extraído de NR por unidad de área respecto a la masa total.

Se encontró que la cristalinidad de la matriz de poliolefinas permanecía constante independientemente de que contuviera o no elastómero, lo cual resultaría coherente con el hecho de la no miscibilidad entre las poliolefinas y el elastómero.

*Estudio de la morfología por extracción con disolvente de la fase elastomérica (NR) y utilización de microscopía electrónica.*

En general, los disolventes del NR no disuelven a las poliolefinas. Esto permite la extracción del NR sin alterar la estructura de las poliolefinas. Midiendo la cantidad de elastómero extraído por unidad de área de la superficie expuesta de la mezcla, se puede observar la cinética de extracción y proponer un esquema para la distribución de los dominios del NR dentro de la matriz de poliolefinas, como se mencionó en el capítulo anterior.

En la figura 2.5, se muestra el porcentaje en peso de NR extraído respecto al total de NR presente en la mezcla ( $W_{NR,Ex}$ ) en función del tiempo. Se observa que en las primeras 48 horas la fracción extraída es entre el 8 % y el 38 % del NR presente, y que la cantidad de elastómero extraído depende de

la composición de la mezcla. Los resultados de 200 horas de extracción en las diferentes mezclas fue el siguiente:

Mezcla HDPE/PP/NR	% de NR Extraído
0/90/10	30
22.5/67.5/10	60
45/45/10	60
67.5/22.5/10	30
90/0/10	10

Esto sugiere que la forma y el tamaño de los dominios del NR dependen de la proporción de las poliolefinas. La disminución de la rapidez de extracción a lo largo del tiempo podría deberse a una disminución de la superficie expuesta del elastómero, a la complejidad de la geometría de los dominios, o ambas causas.

En la figura 2.6 se muestra  $W_{NR,Ex}$  como una función de la composición, para muestras rectangulares y en tiras (capítulo 1, sección Extracción con Disolvente), extraídas durante 72 horas.

Como se observa en la figura 2.6, la fracción extraída de NR es

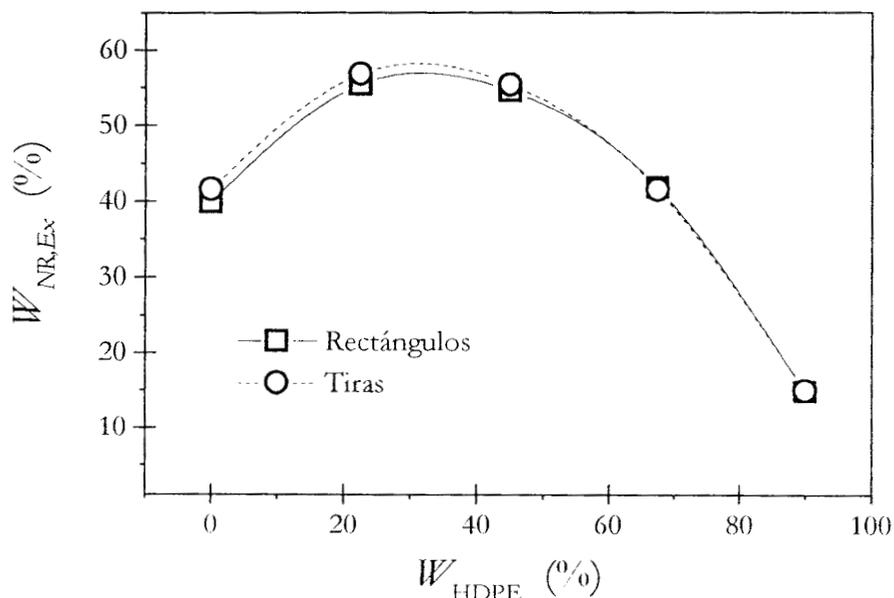


Fig. 2.6 Extracción de NR por unidad de área de muestras con geometría rectangular y tiras para el conjunto de mezclas HDPE/PP/NR.

prácticamente la misma tanto en los rectángulos como en las tiras; esto

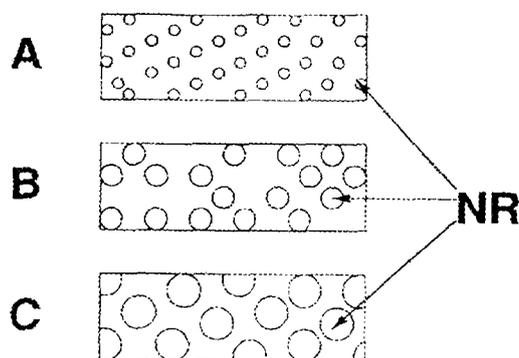


Fig. 2.7 Representación esquemática en dos dimensiones de la distribución de los dominios del NR dentro de la matriz. (A) 90/0/10; (B) 67.5/22.5/10 y 0/90/10; (C) 45/45/10 y 22.5/67.5/10.

significa que los dominios del NR se encuentran homogéneamente distribuidos dentro de la matriz formada por las poliolefinas. La forma de la curva de la figura 2.6 indica que la fracción extraída depende del tamaño promedio de los dominios del NR. En la figura 2.7 se muestra una representación esquemática bidimensional de una posible distribución de los dominios del NR dentro de la matriz, basada en la interpretación de las figuras 2.5 y 2.6. Los círculos representan los dominios del NR, que probablemente tengan formas complejas, cuyo tamaño promedio está representado por el diámetro. Los círculos que se encuentran en la orilla del rectángulo son los que están en contacto con el disolvente y corresponden a la fracción extraída. La variación en los tamaños de los dominios del elastómero podrían ser la explicación de la relación entre el porcentaje de extracción de NR y la composición de las diferentes mezclas de un mismo conjunto.

Para el conjunto (HDPE-PP)/NR la extracción del NR se realizó en muestras con geometría rectangular y los resultados obtenidos se presentan en la figura 2.8. Los experimentos de extracción se realizaron a 72, 144 y 216 horas, con el objeto de establecer la zona asintótica para este conjunto de mezclas. Como puede observarse, entre 144 y 216 horas prácticamente no hay diferencia en la cantidad de NR extraído. La línea recta representa un experimento ideal de extracción, es decir, se extraería la totalidad del NR de la mezcla. Se observa que a medida que aumenta la proporción de NR aumenta el grado de extracción y la tasa a la que este aumento del NR extruido ocurre. A partir del 20 % de NR extraído la pendiente de la curva crece rápidamente, lo que indica que se está atravesando el umbral de percolación.

Para el 30% de contenido de NR, la extracción es cercana a la total. A pesar de la percolación todavía existen dominios del elastómero que se encuentran ocluidos dentro de las poliolefinas, por lo que no pueden ser disueltos por el THF.

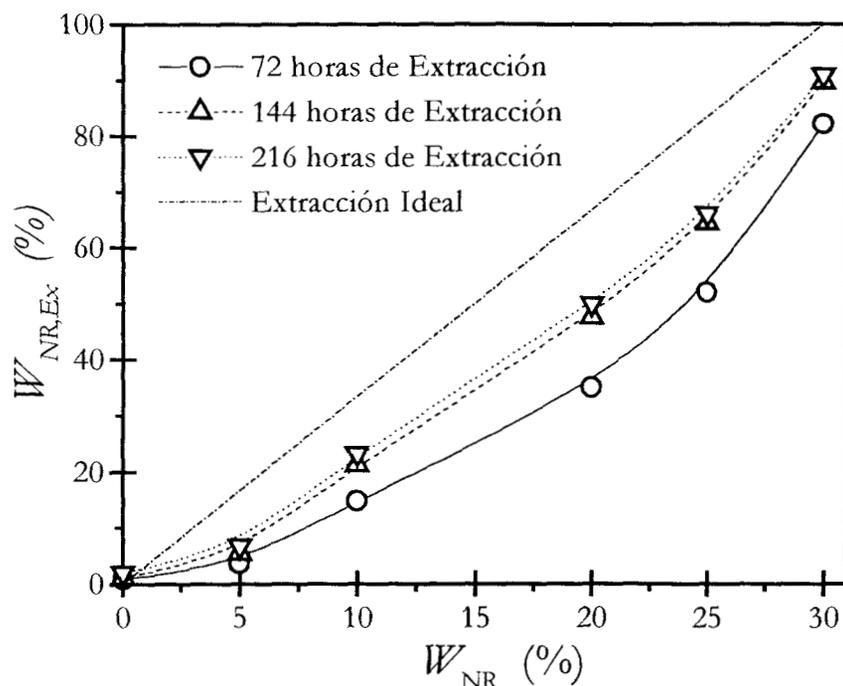


Fig. 2.8 Extracción del NR por unidad de área para tres diferentes tiempos de residencia, para el conjunto (HDPE-PP)/NR.

Mediante microscopía electrónica se puede poner en evidencia los huecos correspondientes al NR extraído de la mezcla. En la figura 2.9 se muestran las imágenes correspondientes a las mezclas, (42.5-42.5)/15 y (37.5-37.5)/25, antes y después de la extracción. En las figuras 2.9.C y 2.9.D, se observan huecos interconectados, lo que indica que el NR percoló dentro de la matriz poliolefinica. Esto concuerda con el resultado obtenido del análisis de la figura 2.8.

### Volumen Específico

El volumen específico ( $V_{es}$ ) de una mezcla de polímeros depende del volumen específico de sus componentes y de sus interacciones mutuas. Estas posibles interacciones son las causantes de la falta de linealidad en el comportamiento del  $V_{es}$  con respecto a la composición (no se cumple la regla de aditividad lineal de mezclas). A continuación, se describen los resultados

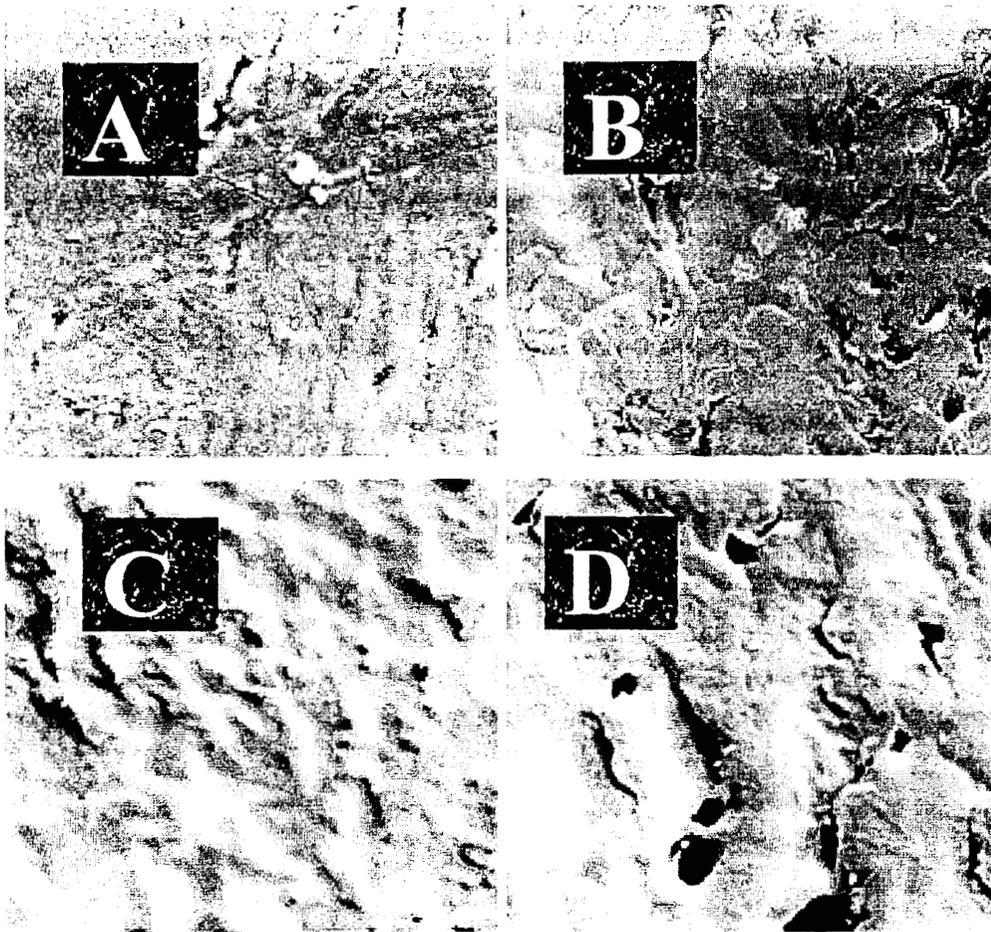


Fig. 2.9 Fotografías de microscopía electrónica. A y B, corresponde a la mezcla (42.5-42.5)/15 antes y después de la extracción del NR. C y D, corresponden a la mezcla (37.5-37.5)/25 antes y después de la extracción del NR.

obtenidos en la determinación del volumen específico de las mezclas de los conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM .

Para el conjunto de mezclas HDPE/PP, la variación del volumen específico en función de la fracción en peso del HDPE ( $W_{HDPE}$ ) se muestra en la figura 2.10.A. La línea recta trazada entre los valores del  $V_{es}$  de las poliolefinas puras representa la regla de aditividad. En esta figura se observa que el comportamiento del volumen específico de estas mezclas se desvía de esta regla. El error experimental está representado por el diámetro de los círculos de cada punto en la gráfica.

Este comportamiento del volumen específico indica que existe una interacción entre las dos poliolefinas, que pudo producirse durante el proceso de mezclado, ya que por ser inmiscibles (7), dentro de la mezcla deberían formar fases independientes. La desviación con respecto a la regla de

aditividad alcanza un mínimo para la composición 50/50. Esto permitiría suponer que en este caso los respectivos dominios son predominantemente continuos y, por lo tanto, la interacción entre ellos resulta mínima.

Para los conjuntos HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM el volumen específico de la mezcla en función de la fracción en peso del HDPE se ilustra

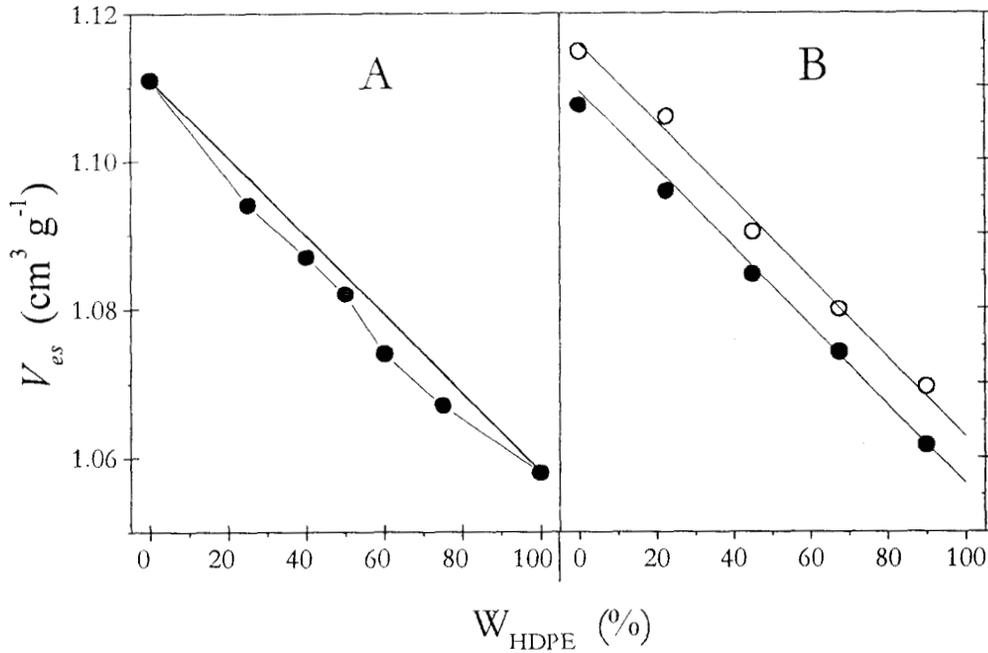


Fig. 2.10 A, Volumen específico del conjunto de mezclas HDPE/PP, no cumple la regla de aditividad lineal. B, conjuntos de mezclas de las poliolefinas con 10% de elastómero; ●, HDPE/PP/NR; ○, HDPE/PP/EPDM, el diámetro de los círculos representa el error experimental.

en la figura 2.10.B. En ambos casos, puede decirse que el comportamiento del volumen específico sigue la regla de aditividad lineal ya que los puntos experimentales quedan ubicados sobre las respectivas rectas calculadas mediante la ecuación

$$V_{es} = V_{HDPE}w_{HDPE} + V_{PP}w_{PP} + V_{EI}w_{EI}$$

donde  $w_{HDPE}$ ,  $w_{PP}$  y  $w_{EI}$ , ( $EI$  representa cualquiera de los dos elastómeros) son la fracción en peso de cada componente y,  $V_{HDPE}$ ,  $V_{PP}$  y  $V_{EI}$  son sus volúmenes específicos, respectivamente. En este caso, aparentemente, las

interacciones entre las poliolefinas desaparecen o quedan enmascaradas por la presencia de 10% de elastómero en la mezcla.

### *Conclusiones.*

En mezclas de HDPE/PP con y sin elastómero la cristalinidad de las poliolefinas es independiente de la composición de la mezcla como se observó en calorimetría y rayos X. En el caso de las mezclas binarias, las esferulitas del HDPE cambian de tamaño, debido principalmente a que el PP cristaliza a mayor temperatura que el polietileno. Los experimentos de extracción de NR proporcionan información acerca de la distribución que adopta el NR dentro de estas mezclas. El tamaño de los dominios del NR dentro de la matriz de HDPE y PP con 10% de éste depende de las proporciones de las poliolefinas. Se encuentra que el umbral de percolación del NR en el conjunto (HDPE-PP)/NR es de alrededor del 20%.

En mezclas binarias HDPE/PP, las poliolefinas presentan interacción a nivel interfacial de sus dominios, esto se debe a la inmiscibilidad de las poliolefinas la cual ocasiona una disminución del volumen específico, como se puede ver en la curva que lo representa en función de la composición.

## CAPÍTULO 3

### *Propiedades Mecánicas.*

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas a los cinco conjuntos de mezclas. En particular se realizaron pruebas de tensión. Se determinó la variación del módulo de Young (E) en función de la composición y se aplicó el modelo inverso de Kerner para predecir el umbral de percolación del elastómero en la matriz de poliolefinas. Se determinaron las propiedades finales como deformación y esfuerzo a la ruptura. Los resultados obtenidos refuerzan las conclusiones surgidas del capítulo anterior y aportan nuevos elementos que contribuyen a la comprensión del comportamiento de estas mezclas.

#### *Módulo de Young.*

Como se mencionó en el capítulo 1, la forma y distribución de los dominios correspondientes a los componentes de la mezcla tiene influencia en el valor del módulo de Young, E.

#### *Conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM*

En la figura 3.1 se muestra la variación de los módulos de Young de las mezclas de los conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM, en función de la composición. El comportamiento particular del módulo correspondiente a la mezcla HDPE/PP, sería indicativo de que la distribución de los componentes es compleja. Resulta clara la presencia de tres zonas: de 0.0 a 0.25  $W_{HDPE}$  (zona rica en PP), de 0.25 a 0.75  $W_{HDPE}$  (zona central) y de 0.75 a 1  $W_{HDPE}$  (zona rica en HDPE). Se propone que las composiciones que corresponden a los cambios de pendiente de la curva están relacionados con la transformación de los respectivos dominios de HDPE y PP de discretos a continuos. Esto es, la percolación del PP dentro del HDPE ocurre alrededor del 75% del contenido de HDPE y la percolación del HDPE dentro del PP ocurre alrededor de 25% del contenido de HDPE.

El comportamiento no lineal del módulo, hace suponer que existe una interacción entre las interfases de los dominios de ambas poliolefinas. Esta suposición es congruente con el resultado obtenido en las determinaciones del volumen específico de este conjunto de mezclas (capítulo 2) y con los trabajos reportados en la literatura. Wei Z. et al., D'Orazio et al., Ha. C. et al. y Lovinger et al. (1-4) encuentran que en la zona rica en PP, la fase del HDPE forma dominios discretos dentro de la fase continua del PP. Para la mezcla

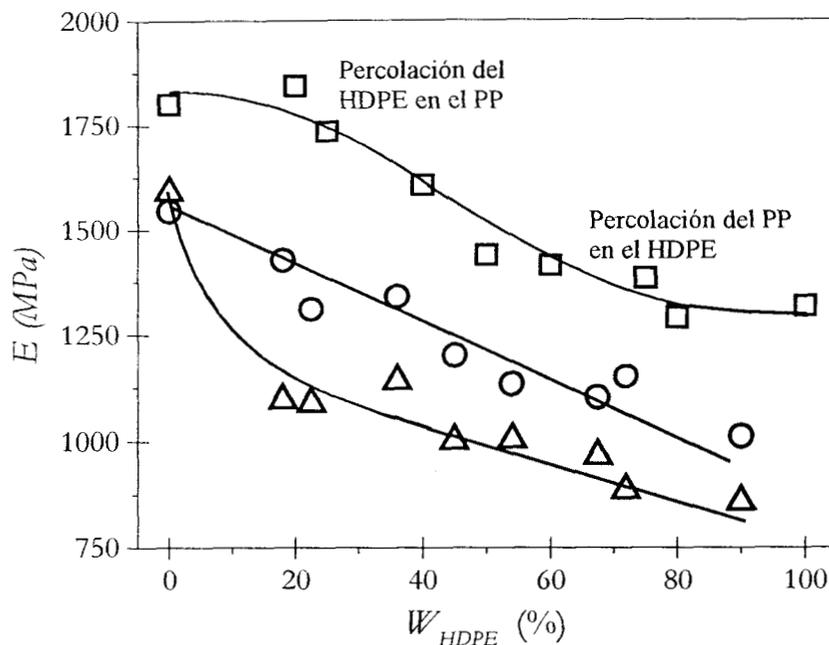


Fig. 3.1 Módulo de Young para los conjuntos, HDPE/PP (□), HDPE/PP/NR(O) y HDPE/PP/EPDM (△).

50/50 encuentran que la fase del HDPE forma dominios grandes e interconectados dentro de una matriz formada por el PP. En este caso puede considerarse que ambas poliolefinas forman dominios continuos, aunque la morfología de estos dominios es diferente en cada una de ellas. Para la mezcla 75/25, encuentran que la fase del PP forma dominios discretos dentro de la matriz formada por el HDPE. La textura de la matriz de HDPE es diferente de la de la matriz de PP.

Las interpretaciones formuladas por estos autores concuerdan con los resultados obtenidos hasta aquí en cuanto al comportamiento mecánico de estas mezclas.

La adición de 10% de NR a la mezcla anterior produce una caída global del módulo de Young, como se observa en la figura 3.1, debido a que el elastómero posee un módulo menor que el de las poliolefinas. Se observa que la presencia de NR tiende a linealizar el comportamiento del módulo de Young de la mezcla. Esto implicaría un cambio en la estructura del conjunto de mezclas HDPE/PP al incorporar el NR, o un enmascaramiento del comportamiento del módulo debido a que el elastómero es totalmente amorfo.

La adición de 10% de EPDM al conjunto HDPE/PP también produce una disminución en el módulo de Young por la misma razón, aunque se

observa una caída brusca del mismo entre 0 y 18% de HDPE. Si se asigna exclusivamente al menor módulo del elastómero el cambio observado en el comportamiento del módulo de la mezcla, queda sin explicación el hecho de que la disminución en el módulo ocasionada por el NR sea en menor grado que la ocasionada por el EPDM, cuando el módulo de este último es notoriamente mayor que el del NR.

Una posible explicación de lo anterior, radicaría en que la interacción a nivel de interfases entre los dominios del NR y los de las poliolefinas es muy baja. En consecuencia, los dominios del NR se encontrarían débilmente unidos a los dominios de las poliolefinas, por lo que el efecto de su presencia sobre el módulo de la mezcla sería menor al esperado.

Por otra parte, está reportado que la interacción entre el EPDM y el HDPE es mayor que entre el EPDM y el PP (2). Si la interacción del EPDM con el HDPE es elevada, resulta más acentuado el efecto de este elastómero sobre la disminución del módulo de la mezcla, puesto que los respectivos dominios se encontrarían más fuertemente unidos entre sí y, en consecuencia, el módulo resultante reflejaría en mayor grado la contribución del elastómero.

En ausencia de HDPE, el efecto del EPDM resulta similar al del NR, es decir, que el módulo de la mezcla es prácticamente el mismo con 10% de NR que con 10% de EPDM, como se observa en la figura. Este hecho resalta la importancia del HDPE como el componente de la mezcla de poliolefinas que presenta la mayor interacción con el elastómero EPDM.

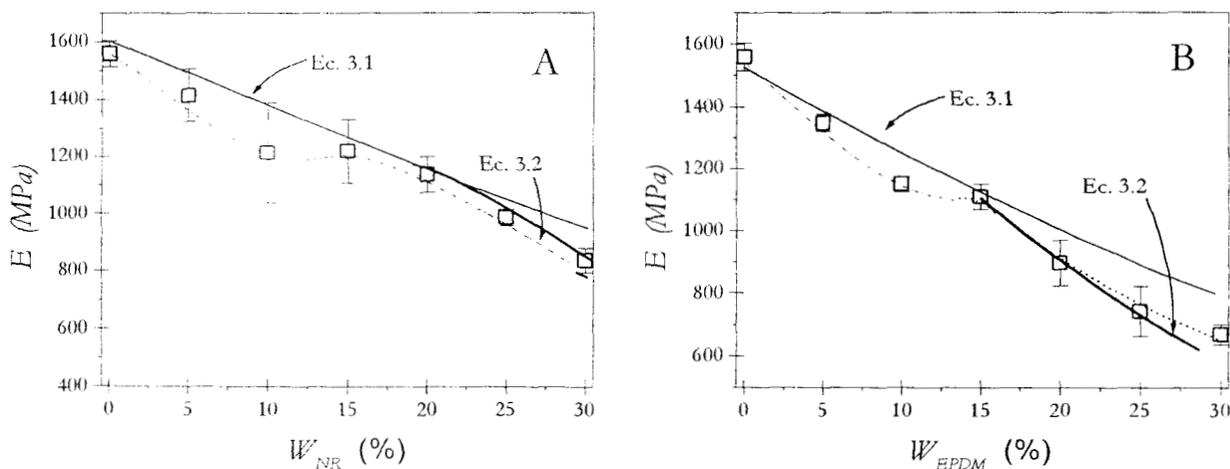


Fig. 3.2 Dependencia del módulo de Young con el contenido de elastómero. La curva punteada es una línea dibujada para visualizar el comportamiento del módulo. Las líneas continuas corresponden a la predicción del módulo. (A), conjunto de mezclas (HDPE-PP)/NR; (B), Conjunto de mezclas (HDPE-PP)/EPDM.

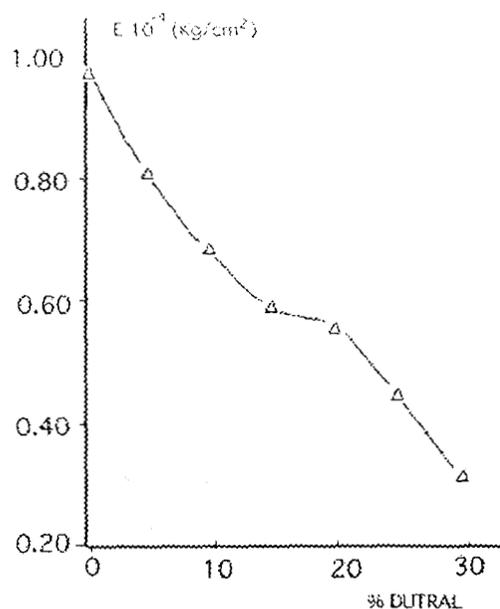


Fig. 3.3 Módulo de Young de una mezcla tricomponente, con partes iguales de HDPE y PP, variando el contenido de EPDM dutral, gráfica obtenida de la referencia 2.

#### *Conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM*

Las figuras 3.2 A y B muestran el módulo de Young como una función de la fracción en peso del elastómero para las mezclas de los conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM, respectivamente. En ambos conjuntos el comportamiento del módulo es similar, presentándose desviaciones de la linealidad a partir de composiciones definidas. En ambos casos se observa el comportamiento lineal entre 0 y 10% de contenido de elastómero y el valor del módulo en el intervalo entre 10 y 15% es prácticamente el mismo. El cambio en la pendiente se produce a partir de un contenido del 20% de NR y del 15% de EPDM. Para concentraciones mayores de los elastómeros se observa una caída monótona del módulo.

En el caso del NR, este cambio de pendiente se da a partir del mismo contenido de elastómero que corresponde a la percolación según el resultado de los experimentos de extracción. Dada la similitud del comportamiento de ambos módulos, este análisis mecánico podría constituir un método alternativo para poner en evidencia el estado de percolación y, en particular ser aplicado a las mezclas con EPDM, cuya extracción no es posible.

Resulta interesante confrontar estos resultados con el modelo inverso de Kerner que fue desarrollado para la predicción de la composición de mezclas de polímeros en el umbral de percolación. En general, los modelos existentes

para predecir propiedades en mezclas poliméricas son modelos desarrollados para materiales compuestos, como es el caso de este modelo. Este modelo de Kerner, modificado por Halpin y Tsai (1) para predecir el umbral de percolación, se expresa por las siguientes ecuaciones (ver apéndice I):

$$\frac{M_L}{M_1} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\Psi\phi_2} \quad (3.1)$$

$$\frac{M_U}{M_U} = \frac{1 + A_i B_i \phi_2}{1 - B_i \Psi \phi_2} \quad (3.2)$$

En las figuras 3.2 A y B las líneas continuas corresponden al modelo inverso de Kerner. La predicción del umbral de percolación con este modelo es:  $W_{NR}=0.20$  y  $W_{EPDM}=0.15$ , como puede verse en la figura. Esta predicción del umbral de percolación para las mezclas con NR es buena, ya que concuerda con los experimentos de extracción reportados en el capítulo anterior. Este modelo, aplicado a las mezclas con EPDM concuerda con los valores experimentales, a partir de la composición correspondiente al cambio

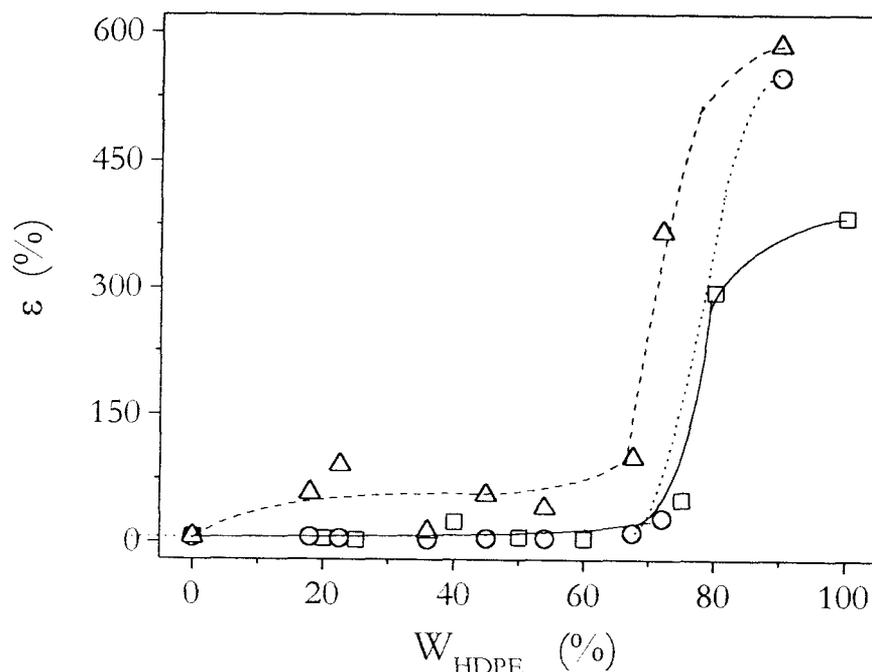


Fig. 3.4 Extensión a la ruptura como función del contenido de HDPE para los conjuntos de mezcla: (□) HDPE/PP; (○), HDPE/PP/NR; (△) HDPE/PP/EPDM.

de pendiente de la variación del módulo. Esto permitiría concluir que este modelo también predice el umbral de percolación en mezclas con EPDM.

Para proporciones de elastómeros menores al umbral de percolación, este modelo presenta desviaciones en ambos casos, probablemente debidas a la complejidad de la morfología de estas mezclas en esa región.

D'Orazio et al. (2), reportan la variación del módulo de Young en función de la proporción de elastómero para una mezcla formada por HDPE, PP y EPDM dutral, figura 3.3. El comportamiento observado en este caso es similar al encontrado en las mezclas (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM (ver figura 3.2). Estos autores señalan la caída del módulo que se produce en el intervalo del 15 al 25% de contenido de elastómero, pero no explican la

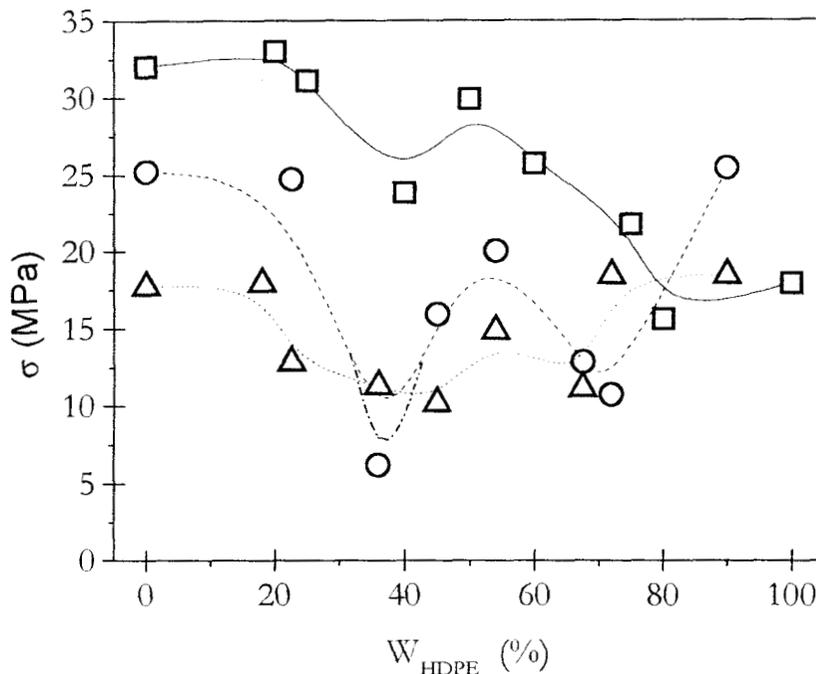


Fig. 3.5 Esfuerzo a la ruptura como una función de contenido de HDPE para los conjuntos de mezcla: (□) HDPE/PP; (○) HDPE/PP/NR; (Δ) HDPE/PP/EPDM.

razón de este comportamiento, sólo mencionan la dificultad de proponer una interpretación en este intervalo de composiciones. De acuerdo con los resultados obtenidos en este capítulo y en el anterior, se puede decir que la caída que presenta el módulo de Young para la mezcla tricomponente en la gráfica 3.3 se debe a la percolación del EPDM dutral dentro de la matriz formada por las poliolefinas.

D'Orazio et al. (2) reportan, por otra parte, que en las mezclas de EPDM-dutral con una sola poliolefina (HDPE o PP), el módulo de Young

tiene un comportamiento lineal respecto al contenido de elastómero. Esto implicaría que en estas mezclas, para las mismas proporciones de elastómero no hay percolación, por lo que se podría afirmar que la presencia de igual cantidad de la otra poliolefina es un factor que favorece la percolación del EPDM-dutral dentro de esa matriz (figura 3.3).

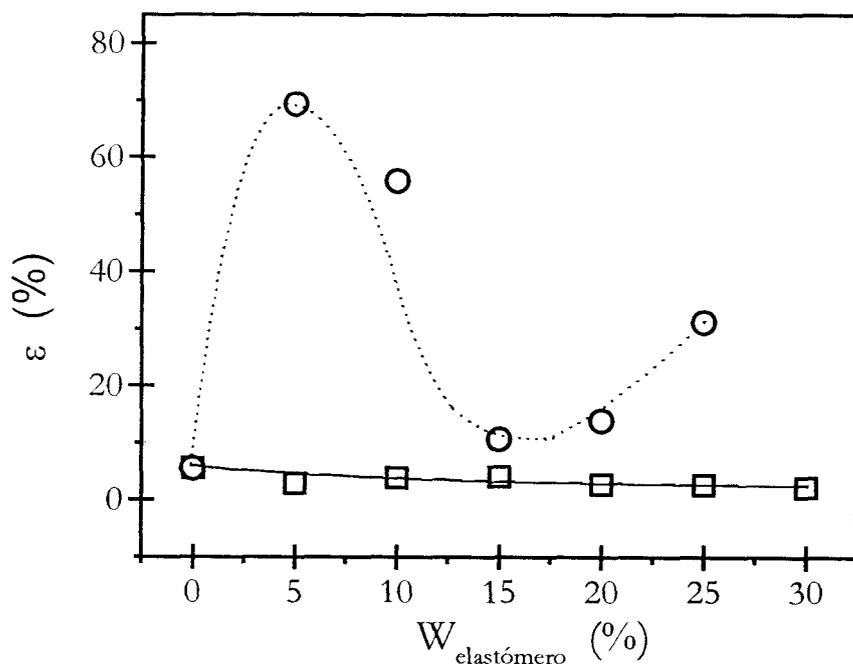


Fig. 3.6 Deformación a la ruptura como una función de contenido de elastómero para los conjuntos de mezcla: (□) (HDPE-PP)/NR; (○), (HDPE-PP)/EPDM.

#### *Extensión y Esfuerzo a la Ruptura.*

En la figura 3.4 se observa la extensión a la ruptura ( $\epsilon$ ) en función a la composición de los conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM. La extensión a la ruptura del PP es menor a la que presenta el HDPE. En el conjunto de mezclas HDPE/PP se observa que  $\epsilon$ , muestra valores bajos y constantes hasta una proporción de HDPE del 70%. En este intervalo, el PP está presente como una fase continua. A partir de esta proporción de HDPE,  $\epsilon$  aumenta rápidamente y este aumento corresponde al intervalo de composiciones en que la fase del PP se encuentra en forma de dominios discretos y la del HDPE es continua. Es decir, mientras la fase del PP sea continua, la  $\epsilon$  de la mezcla está gobernada por el PP y por lo tanto, es

pequeña. Cuando la fase del PP adopta la forma de dominios discretos, la  $\epsilon$  de

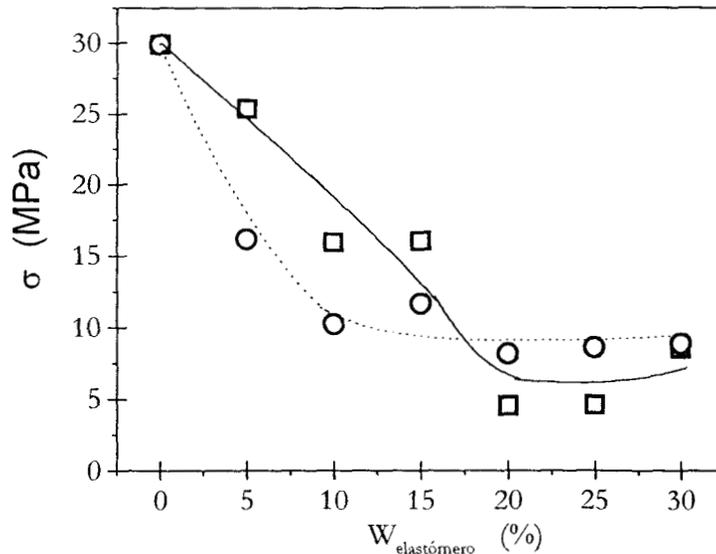


Fig. 3.7 Esfuerzo a la ruptura como una función de contenido de elastómero para los conjuntos de mezcla: (□) (HDPE-PP)/NR; (○), (HDPE-PP)/EPDM..

la mezcla es gobernada por el HDPE y, por lo tanto, crece, como se puede observar en la figura 3.4.

El conjunto HDPE/PP/NR con 10% de NR, presenta un comportamiento de  $\epsilon$  muy similar al del conjunto HDPE/PP, a excepción del valor correspondiente a la composición que no tiene PP, donde se nota muy claramente la influencia del NR en la elevación del valor de  $\epsilon$ .

En el conjunto de mezclas HDPE/PP/EPDM, la tendencia del comportamiento de  $\epsilon$  es similar, aunque resulta muy significativa la influencia del HDPE ya que, en este caso, a partir de una proporción del 18% de esta poliolefina, se observa un incremento del orden del 60% en la extensión a la ruptura. En cuanto al salto observado en el valor de  $\epsilon$ , éste se produce a partir de una proporción de HDPE del orden del 65%.

El comportamiento observado de la extensión a la ruptura para estos conjuntos de mezclas podría estar ligado a la forma y distribución de los dominios de los elastómeros dentro de la matriz formada por las poliolefinas. Como se vio en los experimentos de extracción del NR para el conjunto de mezclas HDPE/PP/NR, los dominios del NR se distribuyen uniformemente dentro de dicha matriz. En particular, en la mezcla 90/0/10 los dominios del

NR son más pequeños que en el resto de las otras mezclas. La distribución y el tamaño de los dominios del elastómero son dos de los factores que causan el aumento de la extensión a la ruptura. Este aumento de  $\varepsilon$  se asocia en general con un aumento en las propiedades de impacto (6).

De los resultados anteriores puede concluirse que, para las mezclas con proporciones de HDPE mayores a 67.5%, ambos elastómeros se distribuyen en forma similar, aunque el EPDM presenta una mayor interacción con el HDPE.

En la figura 3.5 se muestra el esfuerzo a la ruptura ( $\sigma$ ) en función de la proporción de HDPE para los conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM. En los tres conjuntos el comportamiento del esfuerzo a la ruptura es complejo, siendo posible señalar tres zonas determinadas por los intervalos 0-20%; 20-80% y 80-100%. En la primera y en la tercera zona, en las que, tanto la fase del HDPE como la del PP, respectivamente, consisten de dominios discretos, el valor de  $\sigma$  es aproximadamente constante. En las mezclas que contienen NR, esto sucede solamente en la primera zona.

En la zona intermedia, a pesar de la complejidad, puede observarse una similitud en el comportamiento del esfuerzo de los tres conjuntos. En esta zona las estructuras de las correspondientes matrices poliolefinicas son similares, formadas por dominios interconectados.

Esto podría significar que la inclusión de elastómero no modifica sustancialmente la estructura de la matriz formada por HDPE y PP.

En la figura 3.6 se presenta la variación de  $\varepsilon$  en función de la proporción de elastómero para los conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM. Se observa que la inclusión de NR no influye en el valor de esta propiedad, lo que es consistente con la incompatibilidad entre este elastómero y las poliolefinas.

En cambio, se observa que la inclusión de EPDM causa un efecto muy notorio y particular. La adición de 5% de este elastómero lleva a un máximo el valor de  $\varepsilon$ , elevándolo aproximadamente 10 veces. El aumento en la proporción de EPDM provoca, a partir de este punto, una rápida caída hasta un mínimo, correspondiente al 15% de elastómero y la posterior elevación de la deformación, la cual puede asociarse con la presencia del estado de percolación. Este comportamiento corresponde al observado en el estudio de la variación del módulo de Young en este capítulo.

En la figura 3.7 se presenta la variación de  $\sigma$  en función de la proporción de elastómero para los conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM.

En ambos casos se observa una caída uniforme del esfuerzo hasta que la proporción de elastómero llega al orden del 15%. A partir de aquí, el esfuerzo

permanece constante para los dos conjuntos y esto correspondería a un comportamiento gobernado principalmente por los respectivos elastómeros, lo que, a su vez, sería consistente con la presencia del estado de percolación.

### *Conclusiones.*

El módulo de Young para las mezclas del conjunto HDPE/PP presenta un comportamiento complejo, el cual se divide en tres zonas. Estas zonas definen los cambios de las fases de las poliolefinas al pasar sus respectivos dominios de discretos a continuos.

La incorporación de 10% de NR tiende a linealizar la dependencia del módulo de Young con respecto a la proporción de HDPE, lo que significaría que el elastómero debilita la interacción mutua de las poliolefinas.

La incorporación de 10% de EPDM pone en evidencia su interacción con las poliolefinas, en especial con el HDPE.

El esfuerzo a la ruptura es gobernado por el PP mientras su fase se encuentre formando dominios interconectados.

La percolación de los elastómeros dentro de la matriz de poliolefinas se ve reflejada en los valores y en el comportamiento del módulo de Young y del esfuerzo a la ruptura. En el caso del módulo de Young, en la región de percolación éste se hace más sensible a la proporción de elastómero; su tasa de disminución experimenta un incremento a partir del umbral de percolación. En cuanto al esfuerzo a la ruptura, éste disminuye gradualmente con la proporción de elastómero hasta el umbral de percolación. A partir de éste, y hasta 30% de elastómero, el esfuerzo se hace independiente del contenido de éste.

## CAPÍTULO 4

### *Análisis Dinámico Mecánico (DMA)*

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos por la aplicación del Análisis Dinámico Mecánico (DMA) con un sistema de medición de tres puntos (figura 1.3) a los diferentes conjuntos de mezclas.

Esta técnica se basa en lo siguiente: El esfuerzo interno que produce una carga aplicada al centro de una barra de material polimérico, cuyos extremos se encuentran apoyados no es constante y, tenderá a aumentar lentamente debido al reordenamiento molecular que ocurre en el sólido. Al retirar la carga, las moléculas tienden a recobrar lentamente su arreglo espacial anterior, mientras el esfuerzo interno tiende a anularse, figura 1.3. Este proceso puede aplicarse cíclicamente y observarse la respuesta del polímero, llamada relajación, la cual está relacionada con su estructura y depende de la frecuencia de los ciclos de aplicación de la carga y de la temperatura (1).

El estudio de la relajación proporciona información acerca de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de disipación ( $G''$ ) y complejo ( $G^*$ ); el cociente de  $G''$  entre  $G'$  define los valores de  $\tan(\delta)$ .

La variación de estas propiedades puede estudiarse en función de la temperatura, del tiempo o de la frecuencia, obteniéndose espectros característicos que, en el caso de los polímeros, reflejan sus cambios de estado característico.

En este trabajo se hizo el estudio del comportamiento de  $G'$  en función de la composición a diferentes temperaturas, para todos los conjuntos de mezclas, lo que permitirá disponer de más elementos para caracterizar la morfología de ellas.

El registro, en función de la temperatura, de  $\tan(\delta)$  así como de la derivada  $dG'/dT$ , en particular, proporciona curvas que exhiben picos característicos, correspondientes a los cambios estructurales. La derivada de la función  $G'$  se empleará en este trabajo ya que en ella se define mucho mejor que en la  $\tan(\delta)$  los picos de los polímeros utilizados en las mezclas.

En la literatura, se suele llamar relajación únicamente a los cambios en la pendiente de  $G'$  y a los picos que corresponden a su función derivada, así como a la representación de  $\tan(\delta)$ .

En este trabajo se tomó como temperatura característica de una relajación a aquella definida por el pico correspondiente presentado por la función  $dG'/dT$ .

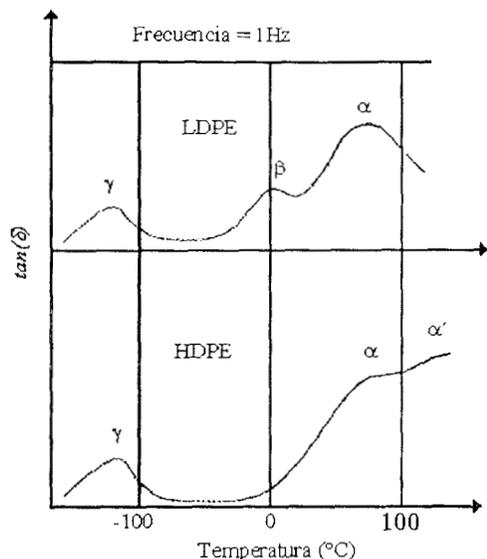


Fig. 4.1. Relajaciones típicas del LDPE y el HDPE, observadas a través de la  $\tan(\delta)$  Vs. temperatura. Tomada de la referencia 1

La manera estándar de nombrar a estas relajaciones es mediante letras griegas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.) de acuerdo con su orden de aparición conforme se disminuye la temperatura del polímero a partir de su estado de fusión. De este modo, por ejemplo, la relajación  $\beta$  del LDPE corresponde a una caída del módulo debida a cambios en la rigidez del enlace de los grupos ramificados, mientras que la relajación  $\beta$  del PP corresponde a su transición vítrea.

El estudio del desplazamiento de los picos característicos de un polímero cuando éste se encuentra formando parte de una mezcla polimérica, puede proporcionar información con respecto a la interacción entre sus componentes (1).

Asimismo, el estudio del comportamiento de una relajación en particular, en función de la composición de la mezcla, contribuirá a la comprensión de su diagrama de fases (1,2).

La relajación es un fenómeno de respuesta cuyas características dependen, entre otras, de la variable tiempo. En consecuencia, aquella podría considerarse como un proceso cinético y, por lo tanto, se propone utilizar una ecuación de este tipo para estudiar la variación de su energía de activación en función de la composición. Este estudio se realizó a la temperatura correspondiente a la transición vítrea de los elastómeros dentro de la matriz formada por las poliolefinas. A esta temperatura, esa es la única transición que se produce en la mezcla y, por lo tanto, no habrá interferencias causadas por otras relajaciones.

#### Relajaciones en los Polietilenos.

Los polietilenos, en sus diferentes estructuras, presentan una serie de relajaciones en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $-120^{\circ}\text{C}$  y  $150^{\circ}\text{C}$ . En la figura 4.1 (1) se muestra la variación de  $\tan(\delta)$  en función de la

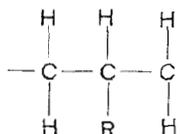


Fig. 4.2 R representa la ramificación, causante de la relajación  $\beta$ .

temperatura para el PE de baja densidad (LDPE) y para el HDPE (1). Como puede observarse, ambos polietilenos exhiben, en dicho intervalo de

temperaturas, cuatro relajaciones diferentes. Las relajaciones  $\alpha$  y  $\gamma$  son comunes a ambos y las  $\beta$  y  $\alpha'$  son características del LDPE y HDPE, respectivamente. El PP presenta tres relajaciones propias:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

En general, la relajación  $\alpha'$  del HDPE ocurre a temperaturas cercanas a la de fusión del polímero y a una frecuencia de oscilación de la carga, de 1Hz. akayanagi ha propuesto (2), que esta relajación, que se produce aproximadamente a 80°C, se debe al reordenamiento de las moléculas en los cristales del polímero dando lugar a una nueva estructura cristalina (recristalización). Una hipótesis más probable ha sido propuesta por Iwayanagi (3): "La relajación  $\alpha'$  es un fenómeno análogo al deslizamiento del límite de grano observado en los metales". El límite de grano son las imperfecciones superficiales que separan cristales de diferentes orientaciones dentro de un mismo agregado policristalino. Esto significa que la energía de enlace entre los planos separados por el límite de grano es menor que la energía de enlace entre las moléculas que se encuentran en un mismo plano cristalino. Por esa razón pueden producirse movimientos de estos planos cristalinos antes de la fusión de los cristales.

En la actualidad aún no se ha establecido cuál es el mecanismo de esta relajación, aunque se ha considerado la hipótesis de Iwayanagi como más viable.

La relajación  $\alpha$  se debe, según Rampel (4), a movimientos de vibración

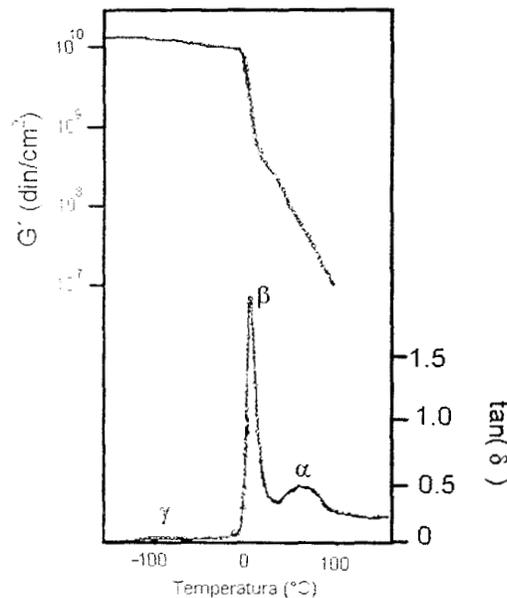


Figura 4.3. Relajaciones típicas del PP isotáctico, observadas a través de  $G'$  y la  $\tan(\delta)$  (1).

o de reorientación dentro de los cristales del HDPE, y basa su conclusión en experimentos de resonancia magnética nuclear. Esta hipótesis ha sido confirmada por los trabajos de Petrelin y Olf (5).

La relajación  $\beta$  del LDPE corresponde a una caída del módulo debida a cambios en la rigidez del enlace de los grupos ramificados (R) y su magnitud es función del número de puntos, o grado de ramificación, figura 4.2, como ha sido demostrado experimentalmente por Kline et al. (6). Se ha encontrado, además, que con pocos grupos ramificados la relajación  $\beta$  siempre ocurre alrededor de una misma temperatura, independientemente si R es un grupo

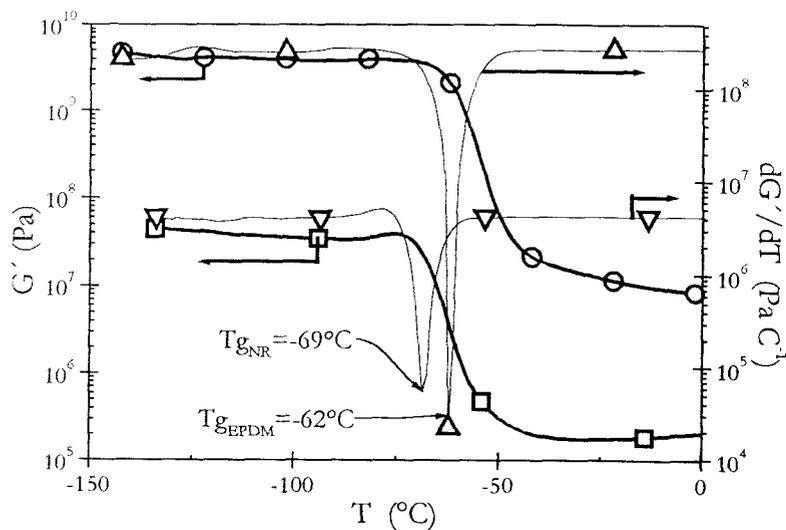


Fig. 4.4 Módulo y derivada de  $G'$  respecto a la temperatura del NR y EPDM.  $G'_{EPDM}$  ( $\circ$ ),  $dG'/dT_{EPDM}$  ( $\Delta$ ),  $G'_{NR}$  ( $\square$ ),  $dG'/dT_{NR}$  ( $\nabla$ )

metil, butil, acetato o un átomo de cloro.

La relajación  $\gamma$  se produce a la temperatura de la transición vítrea de los polietilenos y es debida al comportamiento de los grupos  $(CH_2)_n$ , de acuerdo con Willbourn (7), quien encontró que la magnitud de los picos de la  $\tan(\delta)$  durante la relajación  $\gamma$  depende de la densidad del polímero y, por lo tanto, de la fase amorfa del mismo.

#### *Las Relajaciones en el Polipropileno.*

La figura 4.3 (1) muestra la dependencia de  $G'$  y de la  $\tan(\delta)$  en función de la temperatura para un polipropileno isotáctico y se observan tres relajaciones:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

La relajación  $\alpha$  está ligada a la morfología de la fase cristalina, como lo demostró McCrum (8), realizando estudios en polipropilenos con diferente grado de cristalinidad. Se demostró que  $\alpha$  es una relajación de la fase cristalina y que su mecanismo se debería al movimiento de las moléculas dentro de los cristales y al deslizamiento de los planos cristalinos, en forma similar al propuesto por Iwayanagi para la relajación  $\alpha'$  del PE.

La relajación  $\beta$  está asociada a la fase amorfa y, como puede observarse, es la más significativa de las tres, ya que corresponde a la

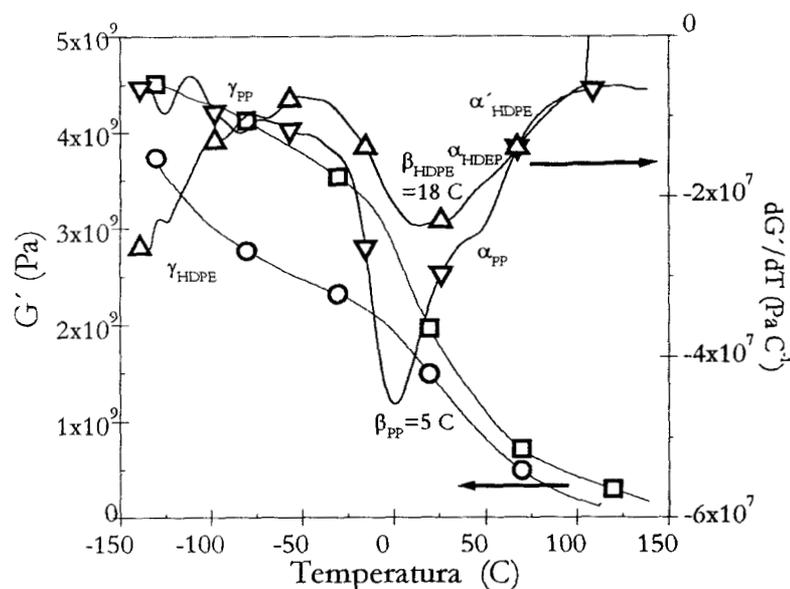


Fig. 4.5 Módulo y derivada del módulo como una función de la temperatura para las dos poliolefinas:  $G'_{HDPE}$  ( $\circ$ ),  $G'_{PP}$  ( $\square$ ),  $\frac{dG'_{HDPE}}{dT}$  ( $\Delta$ ) y  $\frac{dG'_{PP}}{dT}$  ( $\nabla$ ).

transición vítrea del PP.

La relajación  $\gamma$  también está asociada a la fase amorfa. Passaglia y Martin (9), adoptaron y ampliaron esta hipótesis proponiendo que las unidades que se relajan, en realidad son algunos segmentos de cadena polimérica y no implica un movimiento más complejo de la fase amorfa.

#### Relajación en los Elastómeros.

Los elastómeros que fueron utilizados en la formulación de las mezclas son totalmente amorfos y cada uno presenta solamente una relajación, debida a su transición vítrea.

En la figura 4.4 se muestra  $G'$  y su derivada, ambos respecto a la temperatura, del NR y del EPDM utilizados; las temperaturas de las transiciones encontradas en  $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente, se atribuye al cambio del estado vítreo al elastomérico y se le llama temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

#### *Conjunto de Mezclas HDPE/PP.*

En la figura 4.5 se muestra  $G'$  y  $dG'/dT$  ambas respecto a la temperatura, para el HDPE y el PP utilizados. Se observan las cuatro relajaciones características de los polietilenos. La presencia de la relajación  $\beta$  significa que el HDPE posee algún grado de ramificación, lo que es de esperarse, porque su densidad de  $0.945\text{ gcm}^{-3}$ , se encuentra en el límite inferior de su clase.

En la figura 4.6 A, se muestran los datos experimentales de  $G'$  tales como se obtienen mediante el DMA. En todas las mezclas se observa un cambio de la pendiente de  $G'$  entre los  $5^{\circ}\text{C}$  y los  $17^{\circ}\text{C}$ , que son las temperaturas que corresponden a la relajación  $\beta$  del PP y del HDPE respectivamente. También, puede notarse que el valor de  $G'$  del HDPE es menor que el del PP en todo el intervalo de temperaturas de la figura. Este hecho se debe a que la fase amorfa del HDPE, cuya  $T_g$  es del orden de los  $-130^{\circ}\text{C}$ , se encuentra en estado elastomérico y a que el PP, cuya  $T_g$  es del orden de los  $5^{\circ}\text{C}$ , se encuentra en estado vítreo, en el intervalo entre  $-130^{\circ}\text{C}$  a  $5^{\circ}\text{C}$ . A partir de la  $T_g$  del polipropileno, ambos módulos tienden a ser del mismo orden de magnitud.

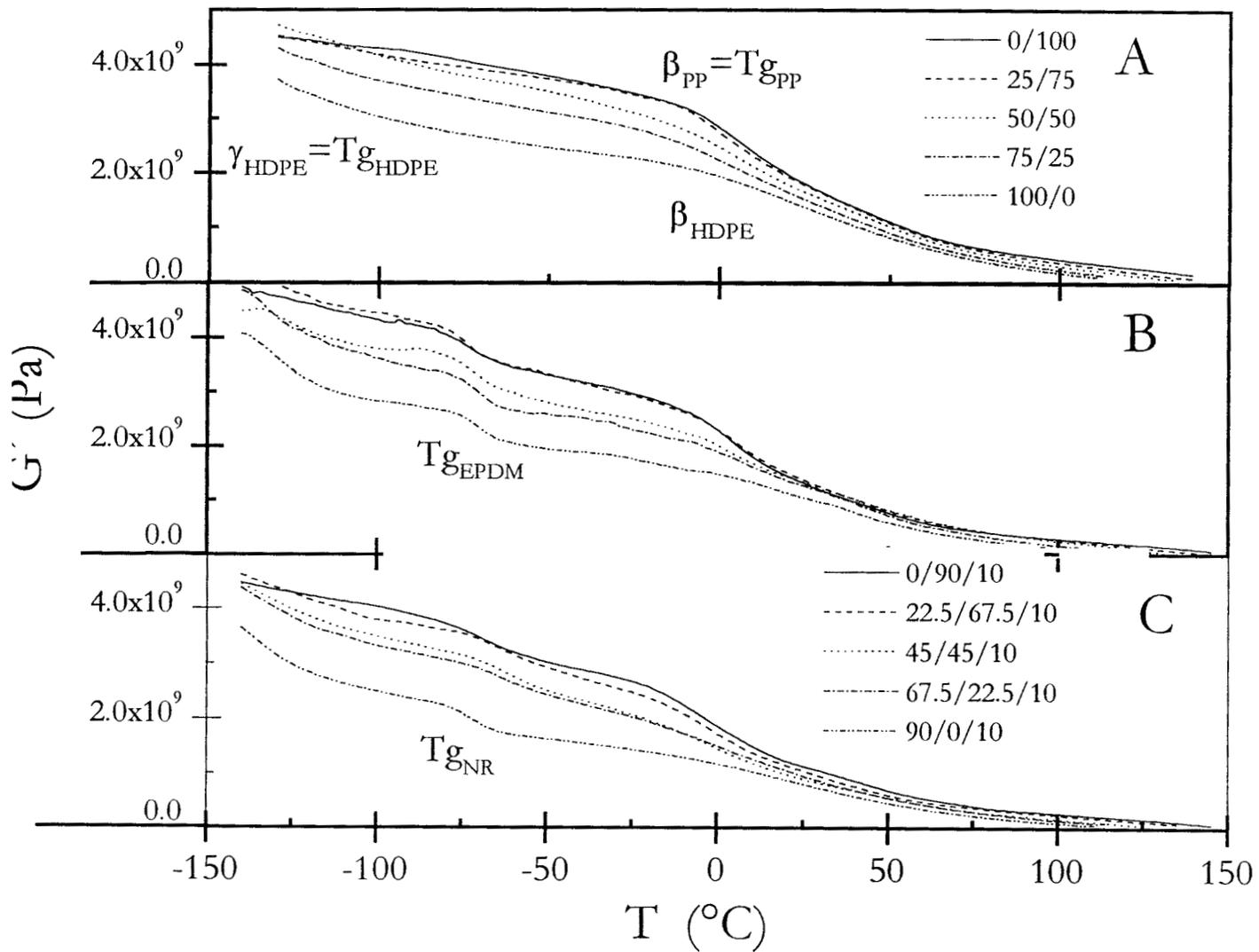


Fig. 4.6 Espectro dinámico mecánico de los conjuntos de mezclas: A, HDPE/PP; B, HDPE/PP/NR y C; HDPE/PP/EPDM.

La representación de  $G'$  en función de la composición a diferentes temperaturas permite observar mejor su comportamiento, figura 4.7. Los datos para estas gráficas fueron obtenidos mediante cortes verticales realizados a determinadas temperaturas en las gráficas de la figura 4.6.

En el conjunto de mezclas HDPE/PP, figura 4.7 A, se observa que, en el intervalo de temperaturas entre  $-110^{\circ}\text{C}$  y  $-25^{\circ}\text{C}$  el comportamiento de  $G'$

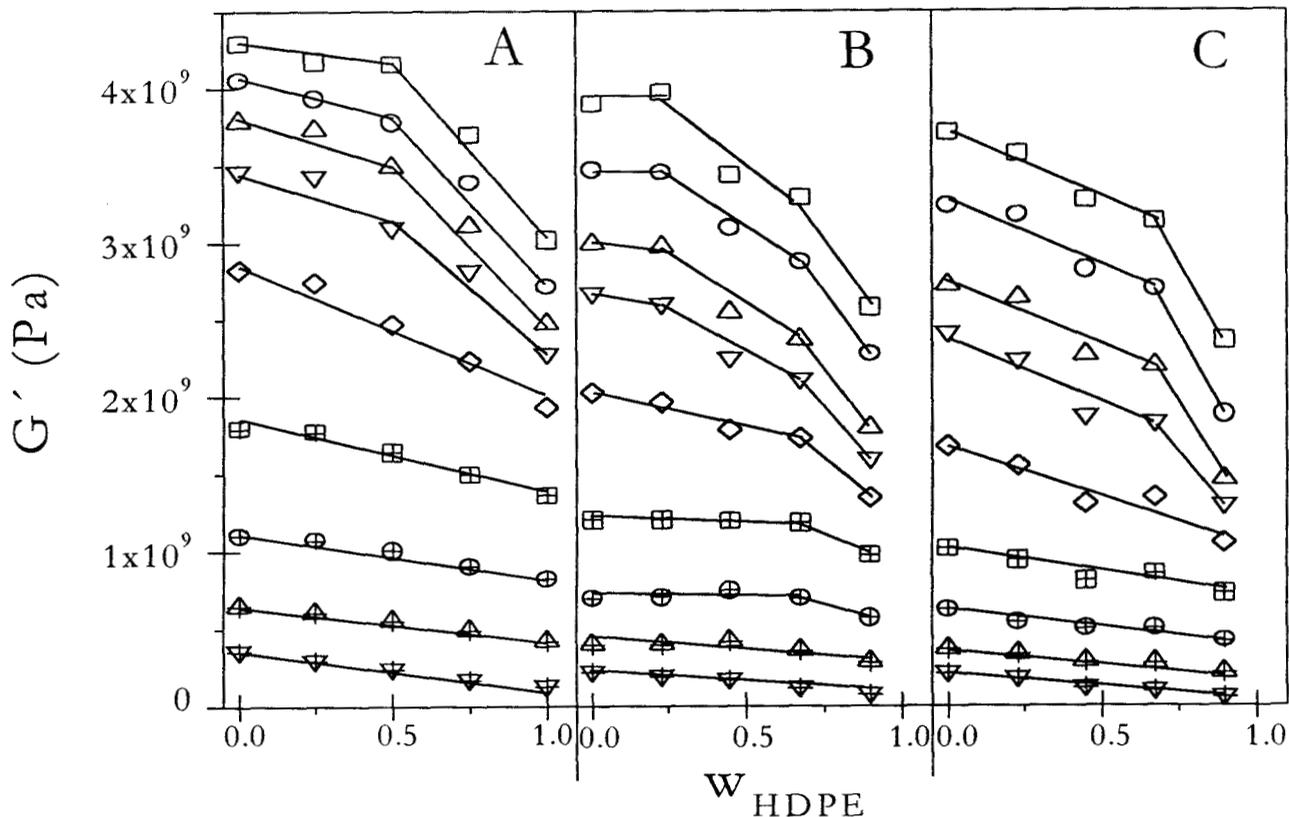


Fig. 4.7  $G'$  vs contenido de HDPE en peso, para los conjuntos de mezclas: (A) HDPE/PP, (B) HDPE/PP/NR, (C) HDPE/PP/EPDM a diferentes temperaturas:  $-110^{\circ}\text{C}$  ( $\square$ ),  $-75^{\circ}\text{C}$  ( $\circ$ ),  $-50^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta$ ),  $-25^{\circ}\text{C}$  ( $\nabla$ ),  $0^{\circ}\text{C}$  ( $\diamond$ ),  $25^{\circ}\text{C}$  ( $\boxplus$ ),  $50^{\circ}\text{C}$  ( $\oplus$ ),  $75^{\circ}\text{C}$  ( $\boxtriangle$ ),  $110^{\circ}\text{C}$  ( $\nabla$ ).

presenta una desviación positiva respecto de la regla de aditividad lineal de mezclas. Esta desviación significa que una de las dos poliolefinas, en este intervalo de temperaturas, actúa como un agente de refuerzo respecto a la otra. En este caso, podría decirse que el PP, que se encuentra en estado vítreo, actúa como un refuerzo del HDPE, que se encuentra en estado elastomérico.

En cambio, en el intervalo de temperaturas entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $110^{\circ}\text{C}$ , el comportamiento de  $G'$  sigue la regla de aditividad lineal de mezclas. Este hecho se explicaría por la transición del polipropileno del estado vítreo al elastomérico, por lo que su efecto reforzante en el HDPE desaparece.

### *Conjunto de mezclas HDPE/PP/NR*

En la figura 4.6 B se muestra  $G'$  en función de la temperatura para el conjunto de mezclas HDPE/PP/NR. En estas gráficas se observa claramente las relajaciones  $\beta$  de ambas poliolefinas así como la relajación debida a la transición vítrea del NR entre  $-66^{\circ}\text{C}$  y  $-59^{\circ}\text{C}$ , dependiendo de la composición de la matriz de las poliolefinas.

En la figura 4.7 B se muestra la variación de  $G'$  en función de la composición a varias temperaturas. Como puede apreciarse, este conjunto también presenta una desviación de la regla de aditividad lineal de mezclas, pero en un intervalo de temperaturas comprendido entre  $-110^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$ ; o sea, casi dos veces mayor que el encontrado para el conjunto HDPE/PP. En el intervalo de temperaturas comprendido entre  $75^{\circ}\text{C}$  y  $110^{\circ}\text{C}$  el comportamiento de  $G'$  respecto a la composición de la matriz poliolefinica cumple con dicha regla.

La ampliación del intervalo de no linealidad causada por la presencia del NR podría atribuirse a la menor movilidad de las moléculas del elastómero comparada con la movilidad de la fase amorfa de las poliolefinas. En general, la fluidez del NR es despreciable frente a la de éstas, como lo confirma la determinación de los respectivos índices de fluidez. Por lo tanto, el elastómero contribuiría a mantener una estructura en la mezcla, a pesar de que la fase amorfa de las poliolefinas, en el intervalo de temperaturas que corresponde a la ampliación observada (de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ ), se encuentre en estado elastomérico.

A temperaturas más elevadas, entre los  $75^{\circ}\text{C}$  y  $110^{\circ}\text{C}$ , las moléculas del NR adquirirían la suficiente movilidad como para no constituir por sí mismas una estructura que ocasione una desviación de la regla de la aditividad lineal.

### *Conjunto de mezclas HDPE/PP/EPDM*

En la figura 4.6 C se muestra la variación del módulo en función de la temperatura para este conjunto. En estas gráficas se observan claramente las relajaciones  $\beta$  de ambas poliolefinas, así como la relajación debida a la transición vítrea del EPDM que ocurre entre  $-79^{\circ}\text{C}$  y  $-72^{\circ}\text{C}$ , dependiendo de la composición de la matriz de las poliolefinas.

La figura 4.7 C presenta el comportamiento de  $G'$  respecto a la composición, a diferentes temperaturas, para el conjunto de mezclas HDPE/PP/EPDM, en el que se observa una gran similitud con el del conjunto HDPE/PP.

Llama la atención que el comportamiento de  $G'$  tenga tanta similitud con el que corresponde a la mezcla sin elastómero. Esto posiblemente se debe

a la mayor fluidez del EPDM, cuyos dominios tendrían la suficiente movilidad a esas temperaturas para poder fluir e impedir la conservación de la estructura que poseía previamente la fase amorfa del PP, cuando se encontraba en estado vítreo.

#### *Conjuntos de mezclas (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM.*

En las figuras 4.8 A y B se muestra el comportamiento de  $G'$  en función de la proporción de elastómero para los conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM, respectivamente.

Para el conjunto con NR se observa que con 5% del elastómero, se produce una caída en  $G'$  a todas las temperaturas, lo que podría deberse a que el módulo del NR es menor al de la mezcla de las poliolefinas. En las curvas correspondientes a  $-110^{\circ}\text{C}$  y  $-75^{\circ}\text{C}$ , el valor del módulo para adiciones de NR de hasta el 15% se mantiene casi constante, debido a que a esas temperaturas el elastómero se encuentra en estado vítreo. A una proporción de elastómero del 15%, se observa el inicio de una caída pronunciada en el valor de  $G'$ , lo que podría atribuirse al umbral de percolación del NR dentro de la matriz poliolefinica.

A  $-50^{\circ}\text{C}$  se observa que el efecto de la percolación sobre  $G'$  prácticamente desaparece. Esto puede deberse a que, a esa temperatura, el NR se encuentra en estado elastomérico, y su módulo disminuye lo suficiente como para que el comportamiento de  $G'$  esté gobernado por el módulo de las poliolefinas.

A  $0^{\circ}\text{C}$  el efecto de la percolación vuelve a percibirse claramente. A esa temperatura se inicia la transición del PP del estado vítreo al amorfo, por lo que el módulo del NR vuelve a tener influencia en el valor de  $G'$  de la mezcla.

A  $75^{\circ}\text{C}$  y a  $110^{\circ}\text{C}$  se observa que la influencia del NR es mínima, ya que el comportamiento de  $G'$  tiende a ser horizontal.

Para el conjunto (HDPE-PP)/EPDM, figura 4.8 B, se presenta  $G'$  en función de la proporción de EPDM, a diferentes temperaturas. Se observa que con 5% del elastómero se produce una caída general del módulo, como en el caso del NR, pero mucho más pronunciada, posiblemente por la interacción ya mencionada entre los dominios del EPDM y los del HDPE, que se encuentra en estado elastomérico. El módulo del EPDM es mayor que el del NR, pero a causa de la interacción mencionada y por el hecho de que la otra poliolefina no interactúa con el EPDM, se estaría en presencia de una fase combinada (HDPE y EPDM), en proporción mayoritaria y de características elastoméricas, que gobernaría el comportamiento de  $G'$ .

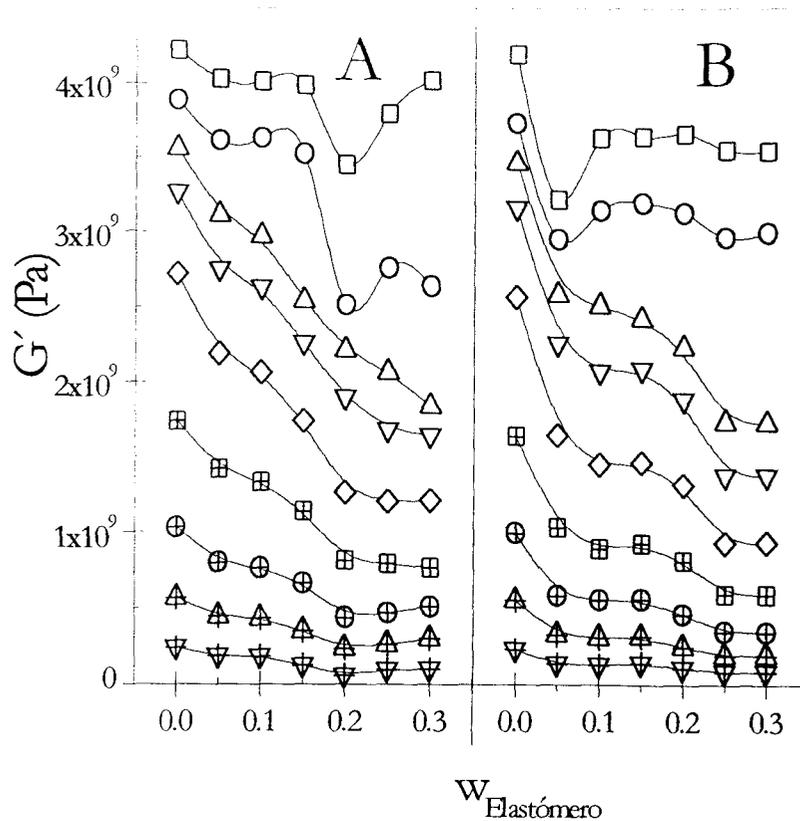


Fig. 4.8  $G'$  vs contenido de elastómero en peso, para los conjuntos de mezclas: (A) (HDPE-PP)/NR, (B) (HDPE-PP)/EPDM a diferentes temperaturas;  $-110^{\circ}\text{C}$  ( $\square$ ),  $-75^{\circ}\text{C}$  ( $\circ$ ),  $-50^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta$ ),  $-25^{\circ}\text{C}$  ( $\nabla$ ),  $0^{\circ}\text{C}$  ( $\diamond$ ),  $25^{\circ}\text{C}$  ( $\boxplus$ ),  $50^{\circ}\text{C}$  ( $\oplus$ ),  $75^{\circ}\text{C}$  ( $\boxtimes$ ),  $110^{\circ}\text{C}$  ( $\nabla$ ).

En el intervalo de temperaturas comprendido entre  $-110^{\circ}\text{C}$  y  $-75^{\circ}\text{C}$  y a proporciones mayores que la correspondiente al umbral de percolación (20%, como se observa en la figura 4.8 B) la influencia del EPDM sobre el módulo es pequeña en comparación con la que ejerce el NR, figuras 4.8 A y B. Esto podría deberse a que el módulo del EPDM en estado vítreo es del mismo orden de magnitud que el de las poliolefinas, figuras 4.4 y 4.5. En el intervalo de temperaturas en que el EPDM se encuentra en estado elastomérico ( $T > -50^{\circ}\text{C}$ ) se observa una disminución mayor de  $G'$ , y el efecto debido a la percolación del EPDM se hace más evidente. A temperaturas del orden de los  $110^{\circ}\text{C}$  el comportamiento de  $G'$  tiende a ser independiente de la proporción de elastómero.

Es importante señalar que los umbrales de percolación que fueron asociados a la variación del módulo de almacenamiento no coinciden con los asociados a la variación del módulo de Young, por más que ellos correspondan a puntos singulares en las respectivas gráficas. Esta

discordancia podría deberse a que el módulo de almacenamiento es determinado mediante un experimento dinámico y el módulo de Young lo es por medio de un experimento estático.

*Estudio cinético de la transición vítrea de los elastómeros dentro de la mezcla.*

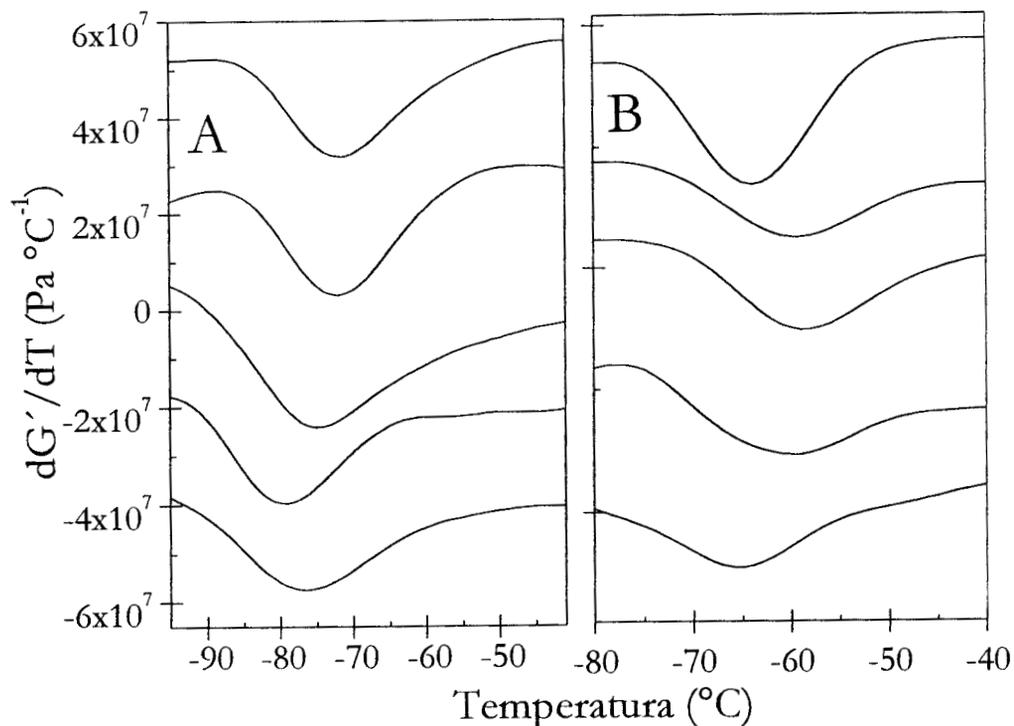


Fig. 4.10 Derivada de  $G'$  respecto de la temperatura para los conjuntos: A, HDPE/PP/NR y B, HDPE/PP/EPDM. En el intervalo de temperaturas donde se encuentra la transición vítrea de los elastómeros.

Este estudio, cuyo propósito es analizar, en función de la composición de la mezcla, la evolución de la energía de activación asociada a la relajación del elastómero, se realizó en el intervalo de temperaturas correspondiente a su transición vítrea dentro de la matriz formada por las poliolefinas. A estas temperaturas, figuras 4.6 B y C, ésa es la única transición que ocurre en los componentes de la mezcla sin interferencia causadas por otras relajaciones.

En la figura 4.10, se presenta la derivada de  $G'$  respecto de la temperatura, con la composición como parámetro, para la transición vítrea de los elastómeros dentro de la mezcla.

El elastómero experimenta la transición del estado vítreo al elastomérico a expensas de un aumento de la energía interna de sus moléculas. Este fenómeno es gradual y se inicia en aquellas moléculas que adquirieron suficiente energía para contrarrestar la atracción intermolecular. Esto quiere decir, que las moléculas del elastómero deben adquirir un mínimo de energía (energía de activación) para que se inicie el proceso de transición vítrea.

La energía de activación característica de la transición vítrea del elastómero se ve influenciada por la presencia de los dominios de las poliolefinas; la energía cambiará dependiendo de la composición. Esta energía puede ser determinada utilizando los modelos cinéticos de los procesos químicos. El proceso a través del cual las moléculas de elastómero pasan del estado vítreo al amorfo es comparable a una reacción química en la que una determinada especie se transforma en otra. En general, la variable utilizada en los procesos químicos es el cambio de la concentración del reactante o del producto. En el caso de la transición vítrea de un elastómero, en principio, se puede usar como variable cualquier parámetro físico del mismo, por ejemplo, el módulo de almacenamiento, la densidad, el índice de refracción, etc. Algunos de estos parámetros no son idóneos para determinar la energía de activación asociada al cambio, porque durante la relajación experimentan variaciones demasiado pequeñas. Un parámetro adecuado es  $G'$ , debido a que es sensible a los cambios de rigidez del polímero y eso es precisamente lo que ocurre al pasar éste del estado vítreo al elastomérico.

La determinación de la energía de activación se realizó utilizando la siguiente ecuación, Apéndice II (11,12):

$$\ln\left(\frac{g_1}{g_2}\right) = \frac{E}{Rn}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad 4.1$$

donde  $g_i$  es el módulo de almacenamiento normalizado (Apéndice II),  $E$  es la energía de activación,  $n$  es una constante para todas las mezclas,  $R$  es la constante general de los gases y  $T_i$  es la temperatura. Los valores de  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $T_1$  y  $T_2$  se obtienen a partir de las gráficas experimentales de  $G'$  (Apéndice II).

Es importante mencionar que el uso de  $G'$  para seguir una reacción química en polímeros ya se ha dado anteriormente, principalmente en procesos de entrecruzamiento (13).

Las gráficas de la figura 4.11, obtenidas a partir de la ecuación 4.1, muestran que las mezclas que contienen NR requieren una mayor energía de activación que las que contienen EPDM. En particular, en ausencia de PP, la

mezcla de HDPE con cada uno de los elastómeros presenta el mismo valor de energía de activación.

Como se concluyó en el capítulo 2 a partir de los experimentos de extracción, los dominios del NR dentro de la matriz formada por las poliolefinas tienen una forma compleja. En cambio los dominios del EPDM tienen formas regulares dentro de la misma matriz (10). Esta diferencia en las formas de los dominios es probable que influya en la transferencia de energía, siendo ésta más lenta en las mezclas con NR que con EPDM. Como consecuencia, la energía de activación para el NR es mayor que para el EPDM.

Para el caso de las mezclas 90/0/10, en ambos elastómeros se observa el mismo valor de la energía de activación. Una posible explicación de este hecho está relacionada con la forma y distribución de los dominios del NR (figura 2.7) y del EPDM (10). En consecuencia, la igualdad en el tamaño y

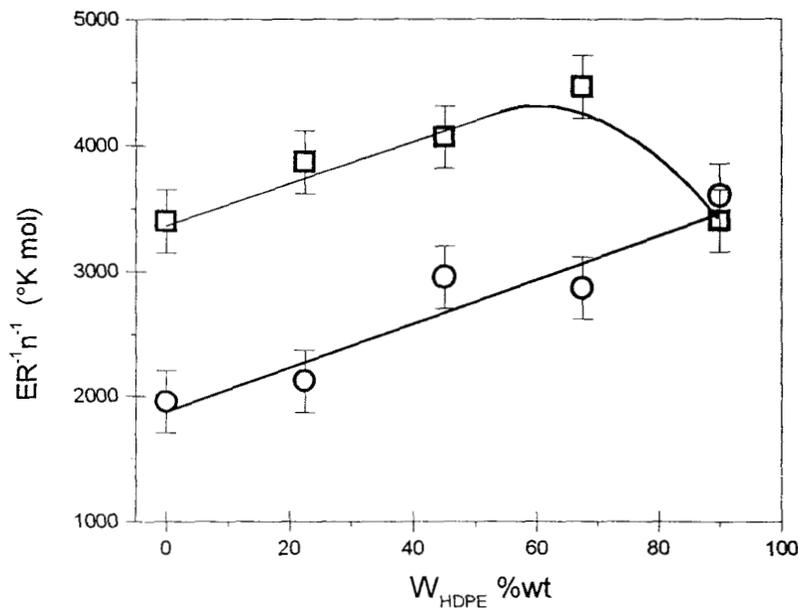


Fig. 4.11 Comportamiento de la energía de activación como una función de la composición, para los conjuntos de mezcla: HDPE/PP/NR (□), HDPE/PP/EPDM (○).

distribución de los respectivos dominios de elastómero determinaría que la transferencia de energía en ambos casos se realizara con la misma facilidad, correspondiendo energías de activación del mismo orden.

Las energías de activación en la transición vítrea de los elastómeros puros fueron determinadas mediante este método, utilizando los datos del DMA obtenidos mediante un sistema de platos paralelos, indicado para estos materiales. Los resultados obtenidos en ambos elastómeros son muy similares

entre sí, aunque de otro orden de magnitud si se les compara con los calculados para las mezclas (probablemente por causa de las diferentes geometrías de los sistemas empleados). Esto excluiría el efecto debido a la energía de activación del elastómero puro y confirmaría el papel que juega el tamaño y la distribución de los dominios del elastómero dentro de la mezcla en la determinación de la energías de activación asociadas a su transición vítrea.

En la figura 4.12 se presenta la energía de activación para los conjuntos donde se varía la proporción de elastómero. Se observa que en el orden del 5% de elastómero la energía es aproximadamente la misma para los dos conjuntos de mezclas.

A partir de este punto se aprecia un comportamiento marcadamente distinto de ambos conjuntos, pudiendo aplicarse aquí las mismas consideraciones que para los conjuntos HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM de la figura 4.11. Nuevamente, la homogeneidad en el tamaño y en la distribución de los dominios del EPDM hacen que su energía de activación permanezca prácticamente constante, mientras no se alcance el umbral de percolación. En cambio, la irregularidad en el tamaño de los dominios del NR

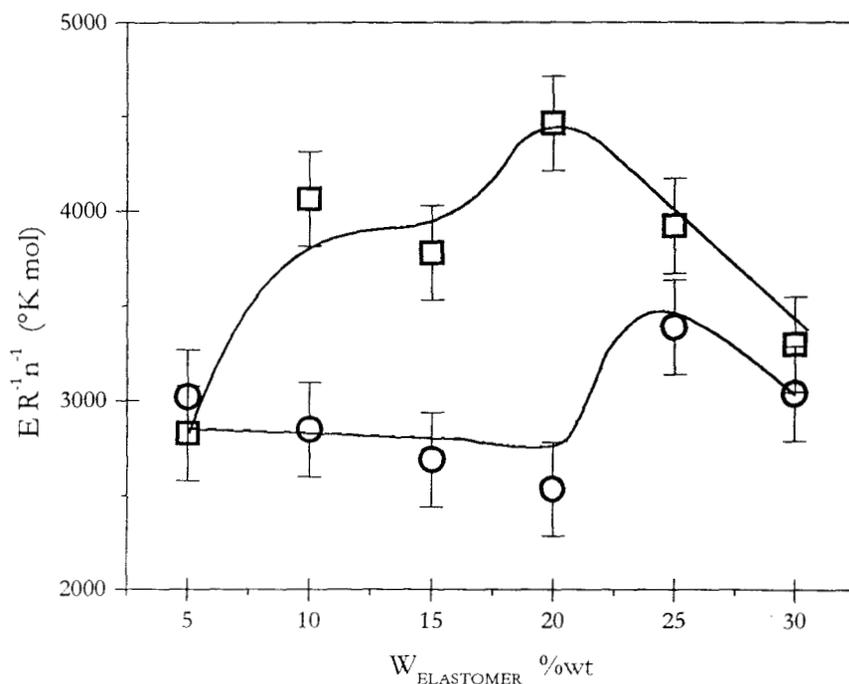


Fig. 4.12 Comportamiento de la energía de activación como una función de la composición, para los conjuntos de mezcla: (HDPE-PP)/NR (□), (HDPE-PP)/EPDM (○).

dificultan la transferencia de energía y determinan, por lo tanto, una mayor energía de activación para la transición estudiada.

A partir de una proporción de elastómeros del orden de 15% para el NR y de 20% para el EPDM, se observa en ambos casos un cambio en el mismo sentido en la tendencia de la energía de activación. Esas proporciones de elastómeros son las mismas que en el análisis del módulo de almacenamiento  $G'$ , figuras 4.8 A y B, se supuso que correspondían a los respectivos umbrales de percolación.

Más allá de los respectivos umbrales de percolación se observan máximos seguidos de una caída que tiende a aproximar las energías de activación de los elastómeros cuando éstos alcanzan una proporción del 30% en la mezcla. Esto sería consistente con el hecho de la proximidad observada entre las energías de activación de los elastómeros puros en la transición vítrea.

### *Conclusiones*

El comportamiento de  $G'$  en función de la proporción de HDPE para los tres conjuntos de mezclas, indica que en la zona en la que por lo menos uno de los componentes se encuentra en estado vítreo, no se cumple la regla de aditividad lineal.

Cuando los elastómeros y las fases amorfas de las dos poliolefinas se encuentran en estado elastomérico,  $G'$  cumple la regla de aditividad lineal, salvo para el conjunto HDPE/PP/NR en el intervalo de temperaturas en el que las moléculas del NR presentarían baja movilidad.

Los resultados mostrados en las figuras 4.11 y 4.12 confirmarían que es aplicable un modelo cinético al análisis de la transición vítrea de los elastómeros en estas mezclas en términos de sus respectivas energías de activación. Su variación respecto a la composición de la matriz de poliolefinas y respecto a la proporción de elastómeros muestra una clara relación con los umbrales de percolación de éstos últimos.

El análisis de la energía de activación en el umbral de percolación mostró concordancia con los resultados obtenidos en el estudio del módulo de almacenamiento.

## CAPÍTULO 5

### *Comportamiento Reológico*

En este capítulo se presenta el estudio reológico de los cinco conjuntos de mezclas. Se estudia la variación de la viscosidad de la mezcla con respecto a su composición a diferente tasa de corte, así como, las características de su naturaleza no-newtoniana (plasticidad). Los datos de viscosidad se obtuvieron en un viscosímetro tipo cono-plato. El estudio de la plasticidad se realizó por medio del análisis del exponente del modelo de ley de potencias, aplicado a las gráficas del logaritmo del esfuerzo al corte versus el logaritmo de la tasa de corte (curvas de flujo). Al analizar el exponente de la ley de potencias se obtiene una cuantificación del comportamiento no-newtoniano de las mezclas. A continuación se presenta el modelo de ley de potencias que se utilizó en este trabajo.

#### *Modelo de ley de Potencias.*

Una de las maneras de analizar el comportamiento reológico de las mezclas es a partir de las gráficas de esfuerzo de corte contra tasa de corte. Estas gráficas cumplen con la ley de potencias siguiente:

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \quad 5.1$$

donde  $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$  son el esfuerzo al corte y la tasa de corte, respectivamente;  $K$  es la constante de proporcionalidad y  $n$  es el exponente de la ley de potencias.

Cuando  $n=1$  el fluido tiene un comportamiento newtoniano y cuando es diferente a 1 se dice que es no-newtoniano; por lo tanto, el exponente  $n$  puede utilizarse como una cuantificación de la plasticidad de la mezcla (1). De esta forma, el comportamiento reológico de las mezclas puede analizarse a través del cambio del exponente en función de la composición. Los valores del exponente pueden calcularse a partir de la pendiente de las rectas obtenidas aplicando una transformación logarítmica a la ecuación 1.

## Resultados y discusión

### Conjunto HDPE/PP

En la figura 5.1 A se muestra la viscosidad en función del contenido de HDPE, a diferentes esfuerzos al corte. Por limitaciones del equipo, no fue posible medir algunas viscosidades del HDPE a esfuerzos al corte altos. La viscosidad en todas las mezclas de este conjunto resultó más baja que la que se esperaría si esta propiedad cumpliera la regla de aditividad lineal (representada por la línea recta que une los puntos que corresponden a las poliolefinas puras, figura 5.1 A). Esto se debe a que ambas fases, la discreta y la continua, tienen una respuesta elástica y, en consecuencia, pueden almacenar una parte de la energía elástica suministrada a la mezcla por el viscosímetro cono-plato, como ha sido reportado en la literatura (2,3). Sin embargo, es razonable suponer que los dominios discretos, mientras fluyen en el viscosímetro, disiparán menos energía que la fase continua, la cual “moja”

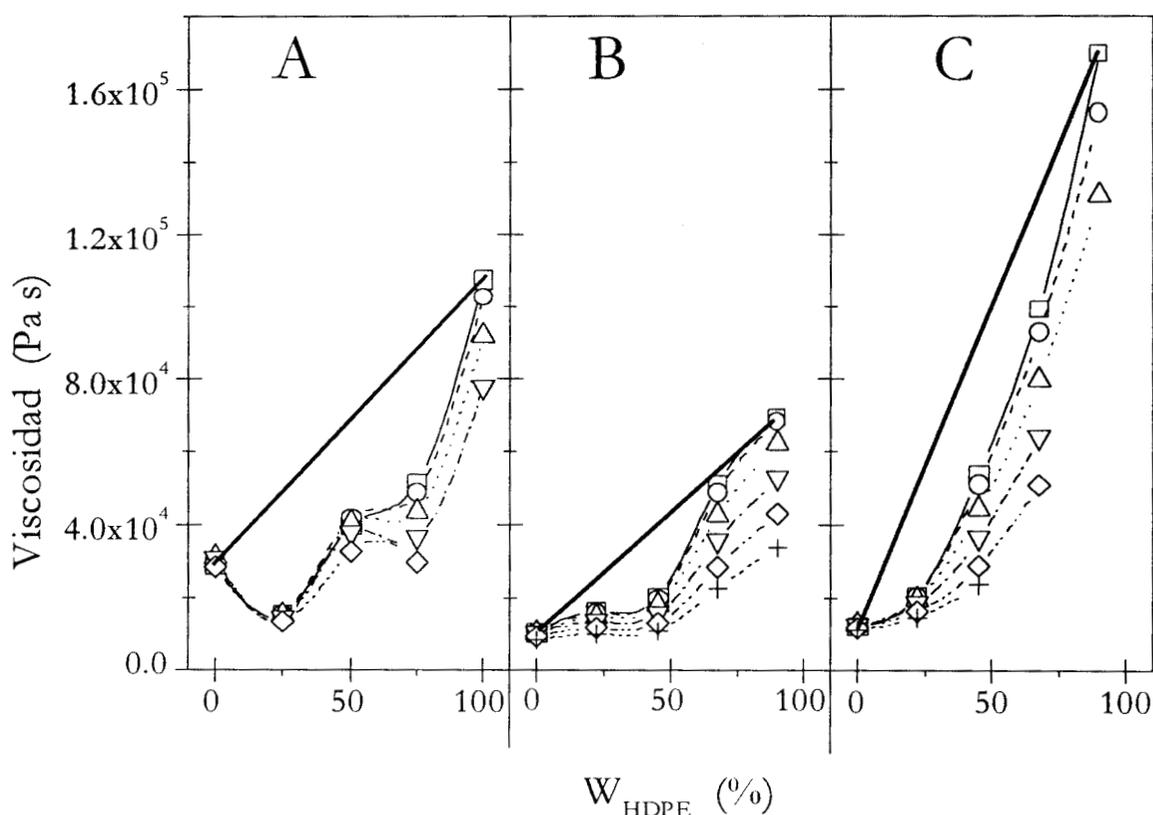


Fig. 5.1 Comportamiento de la viscosidad como una función del contenido de HDPE: (A), HDPE/PP; (B), HDPE/PP/NR; (C), HDPE/PP/EPDM a  $180^\circ\text{C}$ , a diferente tasa de corte ( $\text{s}^{-1}$ ): 0.0058 ( $\square$ ), 0.0093 ( $\circ$ ), 0.0147 ( $\triangle$ ), 0.0233 ( $\nabla$ ), 0.0369 ( $\diamond$ ), 0.0585 (+).

las paredes del sistema cono-plato. Es decir, que los dominios discretos fluirán con más facilidad que la fase continua dando como resultado una menor viscosidad, la que sería aún menor si estos dominios resultaran deformados durante el flujo. En la zona central (50/50) puede decirse que las fases son predominantemente continuas, por lo que la viscosidad de la mezcla se desvía menos de la regla de aditividad lineal (4). Después de la composición 75/25 la viscosidad se incrementa con el contenido de HDPE. Esto puede atribuirse a la mayor viscosidad del HDPE, así como al hecho de que el PP se encuentra ahora en forma de dominios discretos (4).

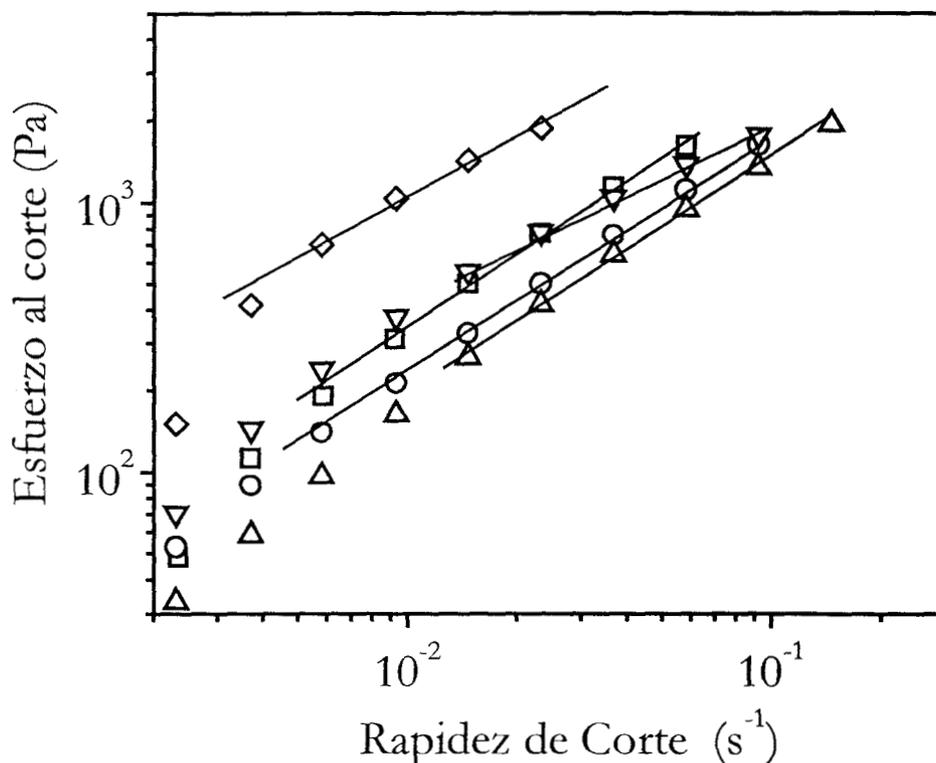


Fig. 5.2 Curvas de flujo para el conjunto de mezclas HDPE/PP; 0/100 ( $\square$ ), 25/75 ( $\circ$ ), 50/50 ( $\triangle$ ), 75/25 ( $\nabla$ ), 100/0 ( $\diamond$ ). Las líneas rectas corresponden a la zona donde se aplicó la ley de potencias.

En la figura 5.2 se presentan las curvas de flujo para el conjunto de mezclas HDPE/PP. Estas curvas presentan una zona lineal a partir de una cierta tasa de corte, la cual depende de la composición. El comportamiento de estas rectas proporciona información acerca de la plasticidad de cada una de las mezclas. Sin embargo, como puede observarse, por la forma que adquieren estas curvas no es fácil de cuantificar la plasticidad de las mezclas.

El cálculo de la pendiente de estas rectas y su gráfica con respecto a la composición proporciona una forma cualitativa de comparar la plasticidad entre las mezclas del conjunto, como se mencionó en la sección del *Modelo de ley de Potencia* (ecuación 5.1).

En la figura 5.3 se presentan las gráficas del exponente de la ley de potencias para los conjuntos HDPE/PP, HDPE/PP/NR y HDPE/PP/EPDM. En el primero de ellos, el exponente del HDPE tiene un valor más bajo que el del PP. El exponente de la mezcla 25/75, es prácticamente el mismo que el del PP. Simétricamente, el exponente de la mezcla 75/25 es similar al del HDPE. En la mezcla 50/50 las dos poliolefinas presentan fases continuas, y esta morfología domina el comportamiento del exponente de la ley de potencias que en este caso presenta un valor intermedio, como se ve en la figura.

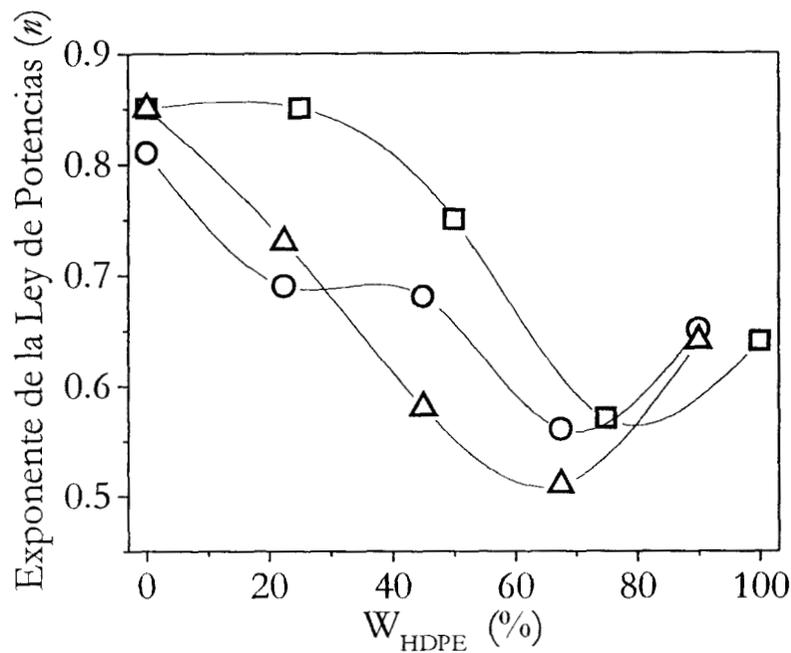


Fig. 5.3 Exponente de la ley de potencias versus contenido de HDPE para los conjuntos de mezclas: HDPE/PP (□), HDPE/PP/NR (○), HDPE/PP/EPDM (Δ).

El comportamiento general de la ley de potencias es consistente con el comportamiento que presenta la viscosidad como una función de la composición. En ambos casos, los puntos correspondientes a la proporción 50/50 evidencian un comportamiento especial.

### *Conjunto HDPE/PP/NR.*

El comportamiento de la curva de viscosidad en este conjunto (figura 5.1 B) es más simple que el que presenta el conjunto HDPE/PP. Existen dos zonas en las cuales los puntos tienden a disponerse linealmente, la mezcla con proporciones iguales de poliolefinas marca el límite entre ellas. La presencia de 10% de NR en las mezclas del conjunto HDPE/PP, hace que se modifique la estructura y por lo tanto la forma de la curva de viscosidad, figuras 5.1 A y B, posiblemente a causa de la formación de dominios discretos de NR dentro de la mezcla. Los dominios del NR producen un decremento en la viscosidad de las mezclas que carecen de fase discreta, cambiando con ello la forma de la curva. La presencia de los dominios del NR contribuyen a reducir la viscosidad de la mezcla 45/45/10, lo que concuerda con los experimentos reportados en el capítulo 2, sugiriendo una distribución de tamaños que tiene un máximo local en la zona central (5). Los dominios grandes son más fáciles de deformar que los pequeños; por lo que los primeros tienen mayor capacidad de almacenamiento de energía elástica y, en consecuencia, la viscosidad de las mezclas decrece (3-5).

En general, la viscosidad de estas mezclas disminuye con el incremento de la tasa de corte.

La mezcla 22.5/67.5/10 de este conjunto presenta una sensibilidad de la viscosidad con la tasa de corte mayor que la correspondiente a la mezcla sin elastómero. Este comportamiento se puede atribuir a que los dominios del NR se deforman y se alinean en la dirección de rotación al incrementar la tasa de corte, lo cual da como resultado un decremento en la viscosidad.

La mezcla 67.5/22.5/10 presenta una sensibilidad de la viscosidad con la tasa de corte similar a la presentada por la mezcla 75/25. En este caso, los dominios discretos del PP se deformarían y alinearían en forma similar a la ya descrita para los dominios del NR. Comparando las figuras 5.1 A y B, se observa que, aparentemente, el efecto de los dominios del NR es mínimo sobre la sensibilidad de la viscosidad de estas mezclas a la tasa de corte. Dicha sensibilidad parece deberse exclusivamente al papel de los dominios del PP.

En la figura 5.3, se observa que en la zona rica en PP para el conjunto de mezclas HDPE/PP/NR, la forma de la variación del exponente de la ley de potencias como una función del contenido de HDPE es diferente al observado para el conjunto de mezclas HDPE/PP. En la mezcla 0/90/10, los dominios discretos de NR en el PP ocasionan un pequeño decremento en el valor del exponente de la ley de potencias. El valor del exponente para la mezcla 22.5/67.5/10 (con fase continua de PP) decrece debido a la combinación de los dominios discretos de HDPE y NR. Cuando las poliolefinas se encuentran

presentes en fase continua y el NR en dominios discretos (mezcla 45/45/10), el valor del exponente es casi el mismo que el del punto precedente. En estas dos mezclas el valor del exponente es independiente de la forma de los dominios del HDPE, pudiendo ser éstos discretos o continuos. En la mezcla 67.5/22.5/10, el PP está en forma de dominios discretos y los exponentes son muy próximos a los que presentan las mezclas correspondientes sin elastómero. Al igual que en el caso de la viscosidad los dominios discretos del PP, para estas mezclas, juegan un papel preponderante en el comportamiento de su plasticidad.

#### *Conjunto HDPE/PP/EPDM*

Para este conjunto, el comportamiento de la viscosidad como una función de la composición se ilustra en la figura 5.1 C. La forma de la curva de la viscosidad es más simple en comparación con la presentada por el conjunto HDPE/PP (figura 5.1.A). En la mezcla 0/90/10, los dominios discretos de EPDM provocan un decremento en la viscosidad con respecto a la del PP. En la mezcla 90/0/10 los dominios de EPDM causan un incremento en su viscosidad, comparada con la viscosidad del HDPE. Esto significa que los dominios del EPDM interactúan de manera distinta con cada poliolefina. En el primer caso prácticamente no existe una interacción del PP con el EPDM y la deformación de los dominios discretos provoca el decremento en la viscosidad, mientras que en el segundo caso existe una interacción entre el HDPE y el EPDM que dificulta la deformación y alineación de los dominios del EPDM, causando un incremento en la viscosidad. En la mezcla 22.5/67.5/10 la viscosidad es prácticamente la misma que en la mezcla 25/75, lo que permite suponer que la presencia de los dominios discretos de EPDM no afecta el valor de la viscosidad de la mezcla. En aquellos puntos en que el HDPE forma una fase continua, el efecto siempre es un incremento en la viscosidad.

La viscosidad decrece en función de la tasa de corte. Los cambios en la viscosidad en los dos primeros puntos de este conjunto, figura 5.1 C, en la zona rica en PP, es similar a la observada en las mezclas correspondientes de HDPE/PP/NR, figura 5.1 B. En la zona rica en HDPE, el cambio en la viscosidad es mayor que el observado en sus correspondientes mezclas en los otros dos conjuntos. Debido a la interacción entre el HDPE y el EPDM la presencia de los dominios de EPDM tiene más influencia en esta zona sobre la viscosidad de la mezcla, con la particularidad de que el aumento de la tasa de corte anularía parcialmente dicha interacción, reflejándose este hecho en un incremento en la sensibilidad de la viscosidad de estas mezclas a la tasa de corte.

El comportamiento del exponente de la ley de potencias para este conjunto confirmaría este análisis (figura 5.3), ya que se aprecia una caída uniforme conforme aumenta el contenido de HDPE y que es diferente para los otros dos conjuntos. Los puntos correspondientes a proporciones de HDPE mayores al 67.5% no representan mediciones válidas debido a limitaciones del equipo utilizado.

#### *Conjunto (HDPE-PP)/NR.*

La variación de la viscosidad como una función del contenido de elastómero a diferente tasa de corte, se muestra en la figura 5.4 A. Inicialmente la viscosidad decrece conforme aumenta la proporción de NR hasta alcanzar ésta el 10% en peso. La viscosidad presenta pequeñas fluctuaciones en el intervalo entre el 15 y 30% de NR, las que tienden a desaparecer conforme aumenta la tasa de corte. El comportamiento de la viscosidad muestra una dependencia con la proporción de NR hasta el 10% de éste, debida probablemente al aumento correspondiente en el tamaño de los dominios del elastómero. La viscosidad de la mezcla después del 10% de NR se hace independiente de la proporción de NR y se mantiene la misma sensibilidad a la tasa de corte en ese intervalo. En este experimento el efecto de la percolación sobre la viscosidad es mínimo, desapareciendo totalmente a alta tasa de corte.

La figura 5.5 muestra el comportamiento del exponente de la ley de potencias para las mezclas de los conjuntos (HDPE-PP)/NR y (HDPE-PP)/EPDM.

Para el conjunto (HDPE-PP)/NR el exponente muestra un decremento hasta concentraciones de 15% en peso de NR. En el intervalo entre 15 y 30% en peso de este elastómero, existen cambios en la curvatura de la gráfica mostrando un punto de inflexión muy definido alrededor de la concentración de 15% en peso de NR. Este cambio en la forma de la curva se puede atribuir a la percolación de los dominios del NR dentro de la matriz formada por las poliolefinas. La percolación debería ocurrir entre el 15 y el 20% en peso de contenido de este elastómero; como el contenido de NR se incrementa de 0 a 15% en peso, los dominios discretos de NR se incrementan en tamaño y número (5), por lo tanto, el exponente de la ley de potencias de la mezcla disminuye. En la zona de percolación del NR, la mayoría de los dominios discretos se unen y forman una fase continua dentro de la matriz, lo que causa un cambio en el comportamiento de la ley de potencias.

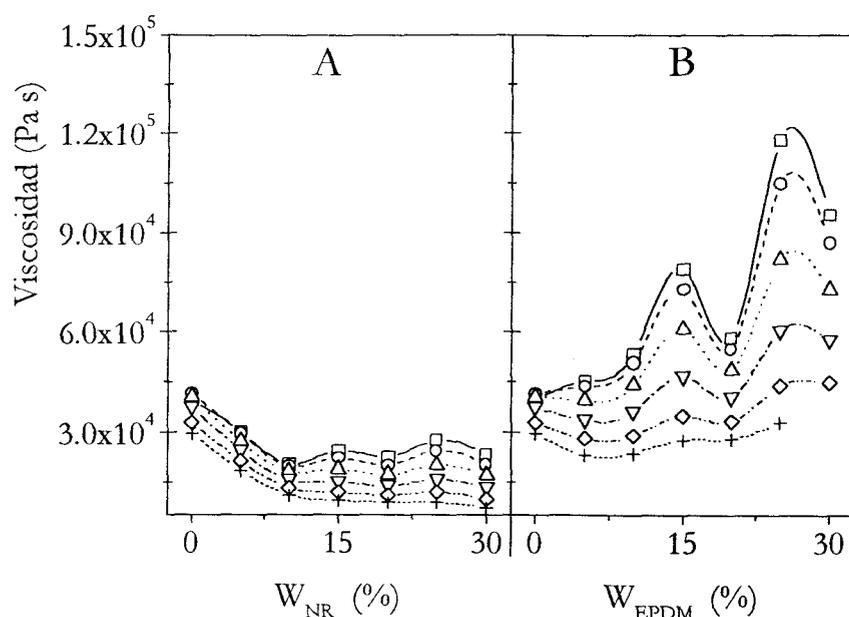


Fig. 5.4 Comportamiento de la viscosidad como una función del contenido de HDPE: (A), (HDPE-PP)/NR; (B), (HDPE-PP)/EPDM a 180°C, a diferentes tasa de corte ( $s^{-1}$ ): 0.0058 ( $\square$ ), 0.0093 ( $\circ$ ), 0.0147 ( $\Delta$ ), 0.0233 ( $\nabla$ ), 0.0369 ( $\diamond$ ), 0.0585 (+).

#### *Conjunto (HDPE-PP)/EPDM.*

La figura 5.4.B muestra la gráfica de la viscosidad como una función del contenido de EPDM para distinta tasa de corte, para las mezclas de este conjunto. En estas gráficas se observa un incremento en la viscosidad conforme la composición del EPDM aumenta, con máximos relativos en 15% y 25% de elastómero. Se aprecia una marcada influencia de la proporción de elastómero sobre la viscosidad de la mezcla, particularmente a baja tasa de corte. Esta mayor influencia, en comparación con la ejercida por el NR sería concordante con la interacción entre el EPDM y el HDPE mencionada en los capítulos anteriores. Este comportamiento podría corresponder a la zona de percolación, pero debido a la compleja morfología de los dominios discretos de EPDM, no es posible determinar su umbral. Desde que se estableció que este elastómero puede migrar a las interfases (capítulo 2), la interacción propuesta entre el EPDM y el HDPE podría ser la causa de los grandes cambios en la viscosidad, pero, nuevamente los efectos de la morfología casi desaparecen al incrementarse la tasa de corte

Cuando se incrementa el contenido de EPDM en este conjunto, el valor del exponente de la ley de potencias decrece continuamente hasta concentraciones de 15% en peso del elastómero (figura 5.5); este comportamiento es muy parecido al presentado por el conjunto (HDPE-

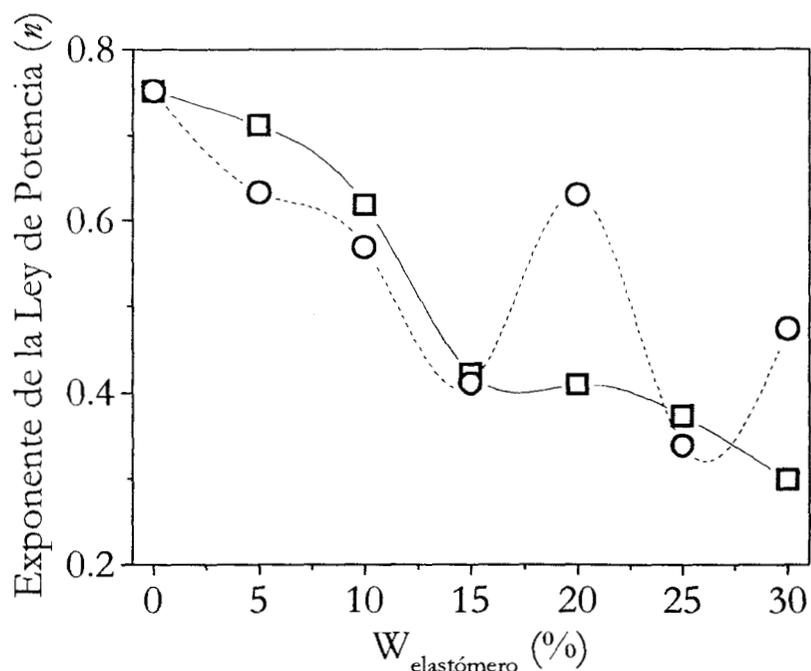


Fig. 5.5 Exponente de la ley de potencias versus contenido de elastómero: (HDPE-PP)/NR, ( $\square$ ); (HDPE-PP)/EPDM, ( $\circ$ ).

PP)/NR. La forma de la curva del exponente de la ley de potencias es diferente en el intervalo de concentraciones entre 15 y 30% en peso de EPDM que el presentado por el conjunto con NR. En el caso del EPDM se presentan mayores fluctuaciones y este comportamiento podría estar relacionado con la distinta morfología de los dominios discretos del EPDM (capítulo 2).

### Conclusiones.

La viscosidad para el conjunto de mezclas HDPE/PP presenta un máximo local en la composición 50/50, cuya explicación estaría dada por la suposición de que las fases de ambas poliolefinas son continuas.

El análisis del exponente de la ley de potencias concuerda con esta suposición ya que las mezclas ricas en PP tienen aproximadamente la misma plasticidad (mismo valor de exponente). Lo mismo ocurre para las mezclas ricas en HDPE, pero el exponente para la mezcla 50/50 tiene un valor intermedio entre los de las mezclas ricas en PP y ricas en HDPE.

La presencia de 10% de NR en las mezclas de poliolefinas afecta su viscosidad, haciendo desaparecer el máximo local observado en la mezcla 50/50, en la que ambas poliolefinas se presentan como fases continuas. La forma de la curva de la viscosidad contra la composición muestra este efecto y es el elastómero el responsable del comportamiento reológico de estas mezclas.

Los dominios discretos del EPDM tienen un efecto diferente sobre cada poliolefina. A altas concentraciones de HDPE el elastómero se integra a la mezcla (debido a su afinidad con el HDPE, como ya se mencionó), produciendo un incremento de la viscosidad y volviéndola más sensible a la tasa de corte. En las mezclas ricas en PP, el EPDM se segrega y produce un decremento en la viscosidad y en su sensibilidad a la tasa de corte.

A proporciones entre 15% y 20% de contenido de elastómero (NR o EPDM) en mezclas con partes iguales de poliolefinas el comportamiento de la viscosidad sufre un cambio. Este cambio está asociado a la percolación del elastómero dentro de la matriz formada por la mezcla de las poliolefinas. Es notable que en el caso del EPDM la complejidad de la morfología produciría una mayor fluctuación en el comportamiento reológico.

El exponente de la ley de potencias es afectado claramente por el efecto de la percolación y, también, por la morfología compleja de los dominios del EPDM.

## CONCLUSIONES GENERALES

Este trabajo permitió encontrar elementos de utilidad para ampliar la comprensión de la correlación morfología-propiedades en mezclas de PE, PP y un elastómero.

En particular, se encontró que la interacción entre las poliolefinas disminuye por la presencia de elastómeros. La incorporación de 10% de NR determina que, tanto la variación del módulo de Young como la del volumen específico de la mezcla, sean lineales con respecto a la fracción en peso de las poliolefinas. Esto contrasta de manera notoria con el comportamiento de dichas propiedades en el caso de las mezclas con sólo poliolefinas.

El efecto del EPDM sobre esas propiedades es similar, salvo que su influencia en la linealización del comportamiento del módulo de Young comienza a ser efectiva a partir de una proporción de HDPE del 18%.

En cuanto a la morfología de estas mezclas, se determinó que el tamaño de los dominios del NR dentro del conjunto HDPE/PP/NR depende de la proporción de poliolefinas.

Se observó que el umbral de percolación del NR en el conjunto de mezclas (HDPE-PP)/NR es alrededor del 20%, lo cual fue confirmado por el comportamiento del módulo de Young y del módulo de almacenamiento  $G'$  a diferentes proporciones del elastómero.

Si el componente elastomérico de la mezcla es el EPDM, se observa que a proporciones del orden del 15% de éste el comportamiento del módulo de Young y del módulo de almacenamiento  $G'$  es similar al que exhibe la mezcla con NR en el umbral de percolación. Este hecho permitiría concluir que en ese orden se encuentra el umbral de percolación del EPDM para el conjunto de mezclas (HDPE-PP)/EPDM.

Se aplicó un modelo cinético al fenómeno de relajación en el intervalo de temperaturas correspondiente a la transición vítrea de cada elastómero. Esto permitió determinar el valor de la energía de activación en términos de las constantes  $n$  y  $R$  para las diferentes proporciones de NR y de EPDM. De este modo fue posible poner en evidencia cambios en dicha energía, los que corresponderían a los respectivos umbrales de percolación.

Se estableció para todos los conjuntos, la relación entre la variación de la viscosidad a corte cero con la morfología, obteniendo resultados que son congruentes con las otras técnicas. En algunos casos, éste podría constituir un recurso para poner en evidencia determinadas morfologías como, por ejemplo, la que corresponde al estado de percolación.

Esta técnica, el estudio del módulo de Young y el análisis dinámico mecánico, pueden ser una alternativa para el estudio de la morfología de las

mezclas cuando no es posible la extracción del componente elastomérico. En todas ellas se establece una relación entre el comportamiento mecánico y reológico con la morfología, en particular, en lo que corresponde al estudio de la percolación del elastómero en la matriz de poliolefinas.

Se halló que el análisis de exponentes de la ley de potencias permite llegar a resultados más cuantitativos, útiles para destacar diferencias y semejanzas de comportamiento entre los elastómeros.

Se encontró que el comportamiento del módulo de Young en las mezclas del conjunto HDPE/PP enfriadas rápidamente, con respecto a la composición, presenta una inflexión, al contrario de lo que muestran los datos de la literatura, que corresponden a mezclas enfriadas lentamente.

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

Considerando que:

- I. El desarrollo y procesamiento de mezclas de materiales poliméricos en general y de estas mezclas en particular exige ampliar el conocimiento relativo a estos sistemas.
- II. La aplicación del modelo cinético al fenómeno de relajación, en el intervalo de temperaturas correspondiente a la transición vítrea de cada elastómero dentro de la mezcla, permitió determinar la energía de activación durante esta transición en términos de  $n$  y de  $R$ , pero no permitió establecer su valor en unidades de energía.
- III. Al estudio de las propiedades mecánicas en el umbral de percolación de los elastómeros dentro de una matriz rígida no se le ha dado la importancia debida, y que en este trabajo se encontró un cambio significativo de los módulos de Young y almacenamiento  $G'$  de las mezclas en el umbral de percolación.
- IV. El análisis de la reología a corte cero puede ser un instrumento para determinar algunas características de la morfología de mezclas en general, se formulan a continuación las siguientes

*Recomendaciones:*

1. Extender el presente estudio a otras proporciones de poliolefinas y elastómero, en las que los respectivos dominios adoptan diferentes formas y tamaños, con efectos sobre las propiedades mecánicas y reológicas de la mezcla.
2. Estudiar los alcances de la técnica de extracción de la fase dispersa en el análisis de la morfología de este tipo de mezclas.
3. Extender la aplicación del modelo cinético a otras relajaciones presentadas por estas mezclas y cuantificar las energías de activación en unidades de energía.
4. Estudiar la reología a corte cero de estas mezclas, en particular, a otras temperaturas.

## PERSPECTIVAS.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten constatar que es posible extraer información adicional de sistemas complejos de mezclas de polímeros, por medio de la aplicación de técnicas diferentes a las que generalmente se utilizan.

Estas técnicas, aplicadas en particular al análisis de la correlación morfología-propiedad en mezclas de poliolefinas y elastómero, demuestran su potencialidad para emprender el estudio de la morfología de aquellas mezclas en las que el componente elastomérico no es extraíble con disolventes.

Este hecho señala la importancia de proseguir en esta línea de investigación, en la perspectiva de aplicar sus resultados a la resolución de problemas en el procesamiento industrial de mezclas de materiales poliméricos vírgenes o reciclados.

En consecuencia, resulta de interés continuar con la aplicación de estos métodos al estudio de otros sistemas análogos, con el propósito de extender su aplicación, de acuerdo con las siguientes consideraciones:

- 1 La determinación cuantitativa de la energía de activación, así como la aplicación de esta técnica a otras relajaciones presentadas por la mezcla, constituye un complemento a este trabajo.
- 2 Sería interesante estudiar la aplicación de esta técnica a otro tipo de mezclas de polímeros.
- 3 Es importante, abrir esta línea de estudio para otras mezclas en las que el elastómero se encuentre incluido dentro de una matriz rígida.

## APÉNDICE I

### *Modelo de Kerner Modificado*

El modelo de Kerner (1) fue propuesto para predecir el comportamiento del módulo de Young de materiales compuestos (en general, formado por una fase dispersa de alto módulo dentro de una matriz de bajo módulo). Este modelo no puede predecir el módulo de Young en el umbral de percolación. Posteriormente, Halpin y Tsai (1) modificaron este modelo y propusieron el modelo inverso, o sea, una fase dispersa de bajo módulo dentro de una fase continua de alto módulo. Al combinar estos dos modelos, se logra la predicción del módulo en el umbral de percolación. Las ecuaciones de estos dos modelos son:

$$\frac{M_L}{M_I} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\Psi\phi_2} \quad (\text{AI-1})$$

$$\frac{M_I}{M_U} = \frac{1 + A_i B_i \phi_2}{1 - B_i \Psi \phi_2} \quad (\text{AI-2})$$

la ecuación 1 es el modelo de Kerner y la ecuación 2 es el modelo de Kerner inverso. En estas ecuaciones,  $\phi_2$  es la fracción de volumen de la fase dispersa;  $A$  y  $A_i$  son parámetros que consideran la geometría de los dominios de la fase discreta y la razón de Poisson de la matriz. Las constantes  $B$  y  $B_i$  están relacionadas con la razón entre el módulo de la fase dispersa y el módulo de la matriz. El factor  $\Psi$  depende de la fracción de empaquetamiento máxima (1) de la fase dispersa;  $M_I$  es el módulo de la matriz,  $M_L$  y  $M_U$  son los módulos de la mezcla en la región en la que la matriz es de bajo y alto módulo, respectivamente. Cada una de las ecuaciones anteriores tiene dos parámetros de ajuste,  $A$ ,  $\Psi$ , y  $A_i$ ,  $\Psi$ . Al utilizarlas, es posible predecir el comportamiento del módulo de Young de la mezcla en las regiones en las que una fase es dispersa y la otra continua. Sin embargo, estas dos ecuaciones no predicen el módulo de Young en las regiones en las que las dos fases son parcialmente continuas. El valor del módulo se aproxima al promedio del logaritmo de los dos valores teóricos, de acuerdo con la ecuación:

$$\log(M) = \phi_U \log(M_U) + \phi_L \log(M_L) \quad (\text{AI-3})$$

En esta ecuación,  $\phi_U$  y  $\phi_L$  son las fracciones respectivas de los componentes de alto y bajo módulo en la región en la que ambas fases son parcialmente continuas, definidas por:

$$\phi_U = \frac{\phi_C - (1 - \phi'_m)}{\phi_m - (1 - \phi'_m)} \quad \text{y} \quad \phi_L = \frac{\phi_m - \phi_C}{\phi_m - (1 - \phi'_m)}$$

$\phi'_m$  y  $\phi_m$  son, respectivamente, las fracciones de máximo empaquetamiento del componente de bajo y alto módulo, y  $\phi_C$  es cualquier concentración arbitraria en la región mencionada.

Por lo anteriormente expuesto, el módulo de Young de las mezclas de interés puede predecirse para todo el intervalo de concentraciones. La ecuación AI.1 predice el módulo en la región en la que la matriz es la fase de menor módulo, la ecuación AI.2 lo predice en la región en la que la matriz es la fase de mayor módulo y la ecuación AI.3 predice el módulo en la región de percolación de ambas fases.

## APÉNDICE II

### *Cálculo de la Energía de Activación de la Transición Vítrea de los Elastómeros Dentro de la Matriz de Poliolefinas.*

La transición vítrea de un polímero es un proceso que puede analizarse desde un punto de vista cinético, para lo cual resulta válido emplear una ecuación como las que utiliza la cinética química:

$$\frac{dC}{dt} = C^n K(t) \quad \text{AII.1}$$

Donde C es un parámetro o propiedad representativo de la sustancia o material que experimenta la transformación. En el caso que nos atañe el parámetro que se usará como representativo de la transición vítrea es el módulo de almacenamiento  $G'$  normalizado,  $n$  es una constante y K es una función de la temperatura que se conoce como velocidad de reacción, la cual puede ser modelada. El modelo más simple es el de Arrhenius, por lo que la ecuación AII.1 queda:

$$\frac{dC}{dt} = K_0 C^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{AII.2}$$

Esta ecuación es válida para cualquier punto de la transición y, para dos puntos cualesquiera será:

$$\frac{dC_1}{dt} = K_0 C_1^n \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \quad \frac{dC_2}{dt} = K_0 C_2^n \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \quad \text{AII.3}$$

En el caso particular en que  $\frac{dC_1}{dt} = \frac{dC_2}{dt}$ , queda:

$$K_0 C_1^n \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) = K_0 C_2^n \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \quad \text{AII.4}$$

esta ecuación puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = \frac{E}{Rn} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{AII.5}$$

Si se toma  $\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$  como variable dependiente y a  $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$  como variable independiente, se tiene la ecuación de una recta con ordenada al origen y pendiente  $\frac{E}{Rn}$ .

Para ilustrar el cálculo de la energía de activación, se aplicó el procedimiento a la mezcla 22.5/67.5/10 del conjunto HDPE/PP/NR. Como ya se mencionó, el parámetro que se usó para seguir la cinética es  $G'$  normalizado. Se define el módulo de almacenamiento normalizado como  $g = \frac{G'(T) - G'_{final}}{G'_{inicial} - G'_{final}}$ , donde  $G'_{inicial}$  es el módulo en el inicio de la transición vítrea,  $G'_{final}$  es el módulo al término de la misma y  $G'(T)$  es el módulo en cualquier punto intermedio. Para la determinación de los cuatro parámetros ( $g_1$ ,  $g_2$ ,  $T_1$  y  $T_2$ ) se analiza la forma de la derivada de  $g$  con respecto a la temperatura, figura AII.1 (gráfica superior), obtenida de los datos experimentales de  $g$  (gráfica inferior de la figura AII.1). La derivada de  $g$  para el intervalo de temperatura de la transición vítrea del NR es un pico, como se muestra en la figura AII.1. Se puede ver que para cada valor de la derivada de  $g$  respecto a la temperatura, hay dos valores de temperatura ( $T_1$  y  $T_2$ ). Con estos dos valores de temperatura se puede determinar, a su vez, dos valores de  $g$  ( $g_1$  y  $g_2$ ), como se muestra en la figura AII.1. Substituyendo estos valores en la ecuación AII.5 se obtiene la ecuación 4.1 del capítulo 4 (1,2):

$$\ln\left(\frac{g_1}{g_2}\right) = \frac{E}{Rn} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad 4.1$$

Si este proceso se repite para diferentes pares de temperaturas dentro del intervalo de la transición vítrea, se obtiene una serie de valores de  $\ln\left(\frac{g_1}{g_2}\right)$  y de  $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$  los cuales pueden ser graficados obteniéndose una recta con ordenada al origen cero y una pendiente que da el valor de la energía de activación dividida por una constante, ver figura AII.2.

Obteniendo los valores de las pendientes de todas las mezclas con elastómero, se generan las figuras 4.12 y 4.13 presentadas en el capítulo 4.

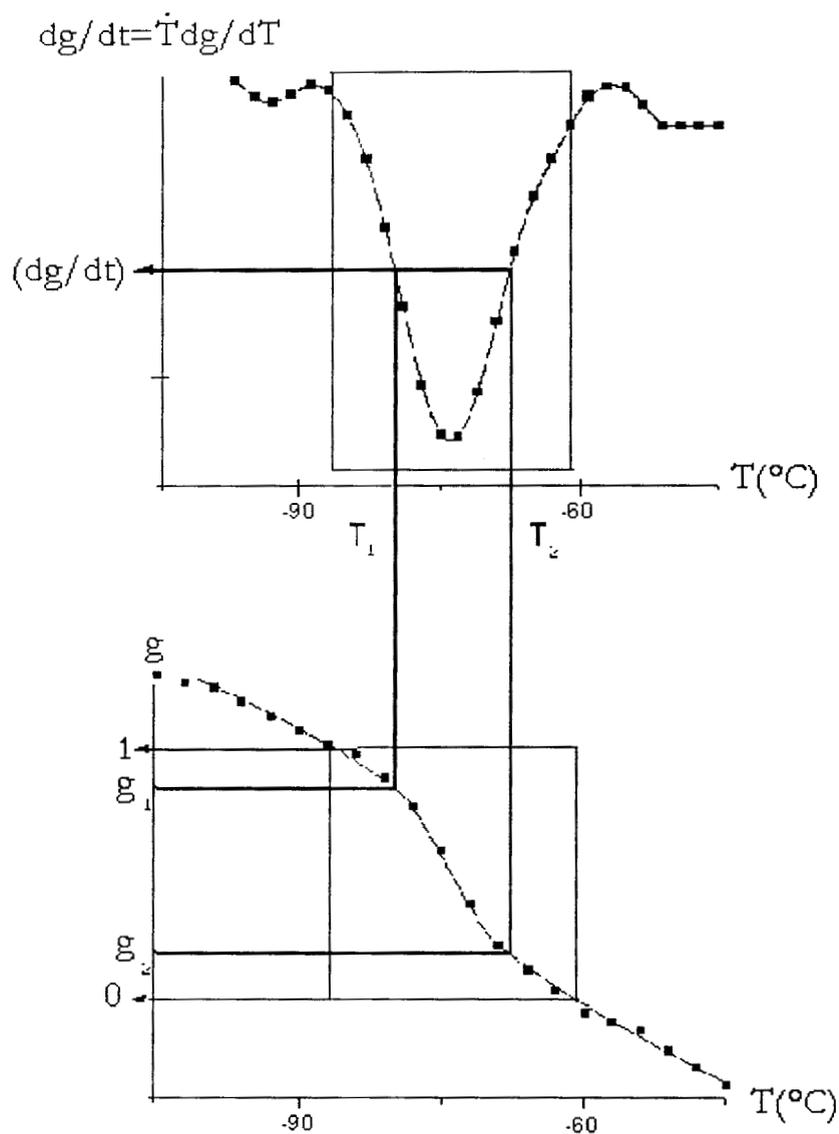


Fig. AII.1 Gráfica superior: derivada de  $g$  respecto al tiempo, para un valor de  $dg/dt$  se tienen dos temperaturas. Gráfica inferior: valores experimentales de  $g$ , dadas las dos temperaturas se obtienen dos valores de  $g$ .

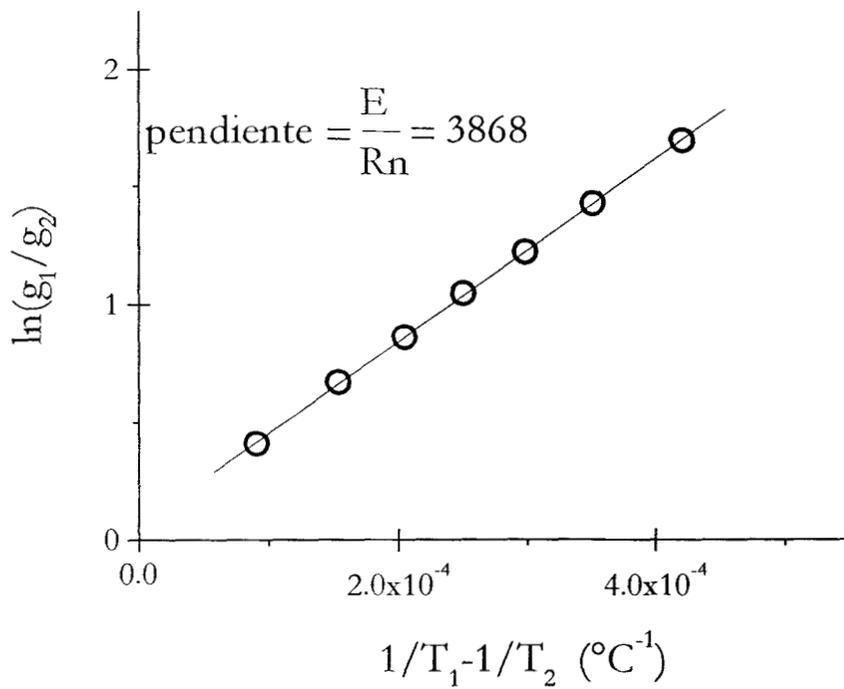


Fig. AII.2 Gráfica obtenida de la ecuación 4.1 para la determinación de la energía de activación. Caso particular de la mezcla 22.5/67.5/10 del conjunto de mezclas HDPE/PP/NR.

## REFERENCIAS

### *Introducción*

- 1 Utracki L.A., *Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology*, Hanser, New York, 1989.
- 2 Utracki L.A., *Commercial Polymer Blends*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- 3 Mcevoy R., Krause S., *J. of Appl. Polym. Sci.* V64, pp2221(1997).
- 4 Wang C. L., Wang S. J., Qi Z. N., *J. Polym. Sci. Part B: V34*, pp193(1996).
- 5 Zachariah Oommen, Sabu Thomas J. *Appl. Polym. Sci.* V65, pp1245(1997).
- 6 Utracki L.A. and Sammut P., *Annual Polym. Processing Soc. Meeting*, Kyoto, Japan, April 11-14, 1989.
- 7 Plochocki A.P., *Polymer Blends*, V2, D.R.Paul and S. Newman (Eds.), Academic, New York, 1978.
- 8 Then J., Rudin A. and Keung J, *Advances in Polymer Technology*, V13, pp1(1994).
- 9 Flaris V. and Stachurski Z., *J. Polym. Sci.*, V45, pp1789(1987).
- 10 Ha C., *J. Appl. Polym. Sci.*, V37, pp317(1989).
- 11 Barlett D.W., Barlow J.W. and Paul D.R., *J. Polym. Sci.*, V27, pp2351(1982).
- 12 Robertson A.P. and Paul D.R., *J. Polym. Sci.*, V17, pp2579(1973).
- 13 Teh J.W. *J. Polym. Sci.*, V28, pp605(1983).
- 14 Teh J.W. *J. Polym. Sci.*, V35, pp1680(1994).
- 15 Noel III O., and Carley J., *Polym. Eng. Sci.* V15, pp117(1975).
- 16 D'Orazio, Greco R., Mancarella C., Martuscelli, E., Ragosta G. and Silvestre C., *Polym. Eng. Sci.* V22, pp536(1982).
- 17 Holz N., Goizueta G. and Capiati J., *Polym. Eng. Sci.*, V36, pp2765(1996).
- 18 Mendes L., Mano E., Martuscelli E. and Cimmino S., *Polym. Bull.*, V35, pp237(1995).
- 19 Choudhary V., Varma H. and Varma I., *Polymer*, V.32, pp2534(1991).
- 20 Choudhary V., Varma H. and Varma I., *Polymer*, V.32, pp2543(1991).
- 21 Nomura T., Nishio T., Fujii T., Sakai J., Yamamoto M., Uemura A. and Kakugo M., *Polym. Eng. Sci.* V35, pp1261(1992).
- 22 Kolarik J., Velek J., Agrawal L. and Fortelny I., *Polym. Comp.*, V7, pp472(1986).
- 23 Ha C., *J. Appl. Polym. Sci.*, V37, pp317(1989).

- 24 Kim W., Hong S. Choi J. and Lee Kwang, J. Appl. Polym. Sci., V54, pp1741(1994).
- 25 Zhu W., Zhang X., Feng Z. and Huang B., Journal of Applied Polymer Science, V58, pp551(1995).
- 26 Zhu W., Zhang X., Feng Z. and Huang B., J. Macromol. Sci. Phys., V35, pp795(1996).
- 27 Ghaffar A., Sadrmohegh C. And Scott G., Euro. Polym. J. V17, pp941(1981).
- 28 Utraki L.A., Polym. Eng. Sci. V23, pp602(1983).
- 29 Utraki L.A., Polym. Eng. Sci. V27, pp1512(1987).
- 30 Gupta A., Ratnam B. and Srinivasan K., J. Appl. Polym. Sci., V46, pp281(1992).
- 31 Bains M., Balke S., Reck D. and Horn J., Polym. Eng. Sci. V34, pp1260(1994).
- 32 Minick J., Moet A. and Baer, Polymer, V36, pp1923(1995).
- 33 Jo W.J. and Salovey R., Polym. Eng. Sci. V21, pp839(1981).
- 34 Dumoulin M.M., Utracki L.A., C.S. Ch.E. Meeting, Quebec, Que., Canada, Sep. 30-Oct. 3 (1984)
- 35 Kallitsis J.K. and Kalfoglu, Europ. Polym, J. V23, pp117 (1987)
- 36 McIntyre J.E., Denton M.J., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, , Second Edition, Wiley Interscience, V6, 9,12, pp802, 1985.  
Michael L., ibid V8, pp487.  
Hadley D.H.; Ward J.M., ibid V9, pp379.  
Paul D.R. and Barlow J.W., ibid V12, pp399.
- 37 Jiang E., Liang H., Ahang J., He D. and Jiang B., J. Appl. Polym. Sci V58, pp537(1995).
- 38 Sanchís A., Prolongo M., Masegosa R. And Rubio R., Macromolecules, V28, pp2693(1995).
- 39 Liang Z. and Williams L., J. Appl. Polym. Sci., V44, pp699(1992).

### *Capítulo 1*

- 1 Nielsen L.E. and Landel R.F., Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, New York, 1994.
- 2 Halpin, J., Com. Mater., V3, pp732(1969).
- 3 Tsai S.W., U.S. Govt. Rept. AD 834851, J.C., 1983.

### *Capítulo 2*

- 1 Ou C., Lin C., J. Appl. Polym. Sci. , V54, pp1223(1994).

- 2 Pilar J., Sikora A., Labsky J., Schlick S., *Macromolecules*, V26, pp137(1993).
- 3 Canevarolo S., Decandia F., *J. Appl. Polym. Sci.*, V57, pp533(1995).
- 4 Chiu J. "Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis", Editor, Chiu J., Marcel Dekker, New York (1974).
- 5 Grebowicz J. and Pakula T., "Polymer Blends", Editor, Martuscelli, Palumbo and Kryszevski, Plenum, New York, 1979.
- 6 Bartczak Z. and Galeski A., *Polymer*, V27, pp537(1986).
- 7 Teh J., Rudin A. and Keung J., *Adv. Polym. Tech.*, V13, pp1(1994).

### Capítulo 3

- 1 Wei Z., Xuequan Z., Zhiliu F. and Baotong H., *J. Appl. Polym. Sci.*, V58, pp551(1995).
- 2 D'Orazio L., Greco R., Martuscelli E. and Ragosta G., *Polym. Eng. Sci.*, V23, pp489(1983).
- 3 Ha. C. and Kim S., *J. Appl. Polym. Sci.*, V37, pp317(1989).
- 4 Lovinger and Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, V25, pp1703(1980).
- 5 Mann J. and Williamson G.R., Haward N., Ed., *The Physics of Glassy Polymers*, John Willy & Sons, New York, 1973.
- 6 Ghaffar A., Sadrmohaghegh C. And Scott G., *Euro. Polym. J.* V17, pp941(1981).

### Capítulo 4

- 1 McCrum N.G., Read B.E. and Williams G., "*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*", Dover Publications, New York, 1967.
- 2 Takayanagi M., *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, V23, pp1(1963).
- 3 Iwayanagi, *Progr. Polymer Phys.*, (Japan), V135(1962).
- 4 Rempel R.C. *J. Appl. Phys.*, V28, pp1082(1957).
- 5 Petrelin A. and Olf H.G., *Polymer letters*, v2, pp409(1964).
- 6 Kline, Sauer y Woodward, *J. Polym. Sci.*, v22, pp455(1956).
- 7 Willbourn, *Trans. Faraday Soc.*, v54, pp717(1958).
- 8 McCrum N.G., *Polymer Letters*, v2, pp495(1964).
- 9 Passaglia y Martin, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, v68, pp519(1964).
- 10 D'Orazio L., Greco R., E. Martuscelli and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, v23, pp489(1983).
- 11 Hernández-Sánchez F. and Vazquez-Torres H., *J. Polym Sci. A*, V28, pp1579(1990).
- 12 Hernández-Sánchez F. and Vera-Graciano R., *J. Appl. Polym Sci.*, V46, pp571(1993).

- 13 Flory P. J., "*Principles of Polymer Chemistry*", Cap. XI (Rubber Elasticity), Cornell University Press, Ithaca and London, pp423, 1983.

#### *Capítulo 5*

- 1 Bhattacharya A.K., Santra R.N., Tikku V.K., Nando G.B. *J Appl Polym Sci.* V55 pp1747(1995).
- 2 Han C.D. "*Rheology in Polymer Processing*". Academic Press, New York, 1976.
- 3 Han C.D. "*Multiphase Flow in Polymer Processing*". Academic Press, New York, 1981.
- 4 Ha C.S. and Kim S.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, V37, pp317(1989).
- 5 Hernández-Sánchez F., Manzur A., Olayo R. Influence of NR on the Mechanical and Thermal Properties of HDPE/PP Blends. Gramado, Brazil (4th Latin-American Polymer Symposium -SLAP, pp900-902 (1994).

#### *Apéndice I*

- 1 L.E. Nielsen and R.F. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Cap. 7, pp377-398, Marcel Dekker, New York, 1994.

#### *Apéndice II*

- 1 Hernández-Sánchez F. and Vazquez-Torres H., *J. Polym Sci. A*, V28, pp1579(1990).
- 2 Hernández-Sánchez F. and Vera-Graciano R., *J. Appl. Polym Sci.*, V46, pp571(1993).