

300618

1
rej.



UNIVERSIDAD LA SALLE
ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

**ESTUDIO Y CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE FASE
PARA LOS SISTEMAS POLIMERICOS
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD - POLIPROPILENO
Y
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD - POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD**

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
ALFREDO RICARDO A. CALVIMONTES CANDIA

DIRECTOR DE TESIS: MTRO. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

MEXICO D.F.

1990

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	pp.
1. INTRODUCCION	1
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 GENERALIDADES	2
1.2.1 OBTENCION DE MEZCLAS POLIMERICAS	2
1.2.2 COMPATIBILIDAD DE UNA MEZCLA POLIMERICA	3
2. TERMODINAMICA DE MEZCLAS POLIMERICAS	5
2.1 CONCEPTOS TERMODINAMICOS	5
2.1.1 EQUILIBRIO DE FASES	5
2.2 TEORIA DE FLORY - HUGGINS	6
2.2.1 SISTEMAS POLIMERO - SOLVENTE	6
2.2.2 SISTEMAS POLIMERO - POLIMERO	8
2.2.3 EL PARAMETRO DE INTERACCION EN EL MODELO DE FLORY - HUGGINS	13
2.3 MORFOLOGIA DE SISTEMAS POLIMERICOS Y TEORIA DE MICROFASES	15
2.3.1 DETERMINACION DE LA ENTROPIA COMBINATORIA	16
2.3.2 DETERMINACION DE LA ENTALPIA DE MEZCLADO	21
3. PREDICCION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS EN EL MODELO DE RED	25
3.1 LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS	25
3.1.1 CRITERIOS DE COMPATIBILIDAD	25
3.1.2 VOLUMEN EN EXCESO	26
3.1.3 REGLAS DE MEZCLADO	26
3.1.4 TEORIAS DE ECUACION DE ESTADO	28

3.2	OBTENCION DEL PARAMETRO DE INTERACCION	30
3.2.1	MEDIANTE EL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD	30
3.2.2	UTILIZACION DE DATOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD DE MEZCLA Y PUNTOS DE FUSION	34
3.3	CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE FASES	35
3.3.1	MODELOS MATEMATICOS PARA LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS	35
3.3.2	EVALUACION DE LAS CURVAS ESPINODAL Y BINODAL	38
3.4	PREDICCION DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA DE FUSION DE LA MEZCLA CON LA COMPOSICION	49
3.4.1	CASO I: MEZCLA DE UN POLIMERO CRISTALINO Y UNO AMORFO	50
3.4.2	CASO II: MEZCLA DE DOS POLIMEROS CRISTALINOS	51
4.	PREDICCION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS EN EL MODELO DE MICROFASES	53
4.1	ANTECEDENTES	53
4.2	DIAMETRO DE PARTICULA Y ENERGIA INTERFACIAL	53
4.3	METODO DE CALCULO	54
5.	APLICACION DE LOS MODELOS TERMODINAMICOS DE RED A LOS SISTEMAS POLIMERICOS	56
5.1	LOS SISTEMAS POLIMERICOS	56
5.2	PROPIEDADES FISICOQUIMICAS	57
5.3	CALCULOS Y RESULTADOS	58
5.3.1	DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION	58
5.3.2	EVALUACION DE LAS CURVAS DE VOLUMEN ESPECIFICO	61

5.3.3	EVALUACION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS	65
5.3.4	EVALUACION DE LAS ZONAS DE COMPATIBILIDAD	65
5.3.5	EVALUACION DE LOS POTENCIALES QUIMICOS Y DE LAS ZONAS DE METAESTABILIDAD	72
5.4	DIAGRAMAS DE FASES	72
5.4.1	VARIACION DEL PARAMETRO DE INTERACCION CON LA TEMPERATURA	72
5.4.2	CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS DE FASES (CURVAS ESPINODAL Y BINODAL)	82
5.	PREDICCION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS EN EL MODELO DE MICROFASES	86
6.1	CALCULOS Y RESULTADOS	86
6.1.1	DETERMINACION DEL DIAMETRO DE PARTICULA Y DE LA ENERGIA INTERFACIAL	86
6.1.2	EVALUACION DE LAS CURVAS DE VOLUMEN ESPECIFICO	90
6.1.3	EVALUACION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS	93
6.1.4	EVALUACION DE LAS ZONAS DE COMPATIBILIDAD	96
7.	DISCUSIONES Y CONCLUSIONES EN TORNO A LA INVESTIGACION	97
7.1	LOS MODELOS DE RED	97
7.1.1	EL EXPERIMENTO	97
7.1.2	LA ADAPTACION DE LOS MODELOS	98
7.1.3	LA PREDICCION DE LAS REGIONES DE COMPATIBILIDAD	99
7.1.4	LOS DIAGRAMAS DE FASES	99
7.2	EL MODELO DE MICROFASES	100
7.2.1	EL EXPERIMENTO	100
7.2.2	LA ADAPTACION DEL MODELO	101

7.2.3 PREDICION DE LAS REGIONES DE COMPATIBILIDAD	101
7.2.4 LOS DIAGRAMAS DE FASES	102
7.3 CONCLUSIONES	102
APENDICE A	117
APENDICE B	121
APENDICE C	112
APENDICE D	126
REFERENCIAS	135

1. INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES

Durante las últimas tres décadas los polímeros termoplásticos han aventajado en producción a los termofijos, al mismo tiempo, la búsqueda de nuevos materiales ha conducido al desarrollo de los copolímeros y más recientemente al desarrollo de nuevos materiales hechos a base de mezclas de polímeros.

Las mezclas poliméricas son el resultado de la combinación física de dos o más polímeros. En este caso se estudiarán los sistemas binarios de combinación física de homopolímeros:

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD - POLIPROPILENO y
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD - POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Estos sistemas pueden ser compatibles o no, dependiendo de las condiciones (presión y temperatura), peso molecular, composición y de las interacciones entre ambos homopolímeros.

La teoría termodinámica aplicada a macromoléculas logra predecir, hasta cierto punto, la estabilidad de sistemas como estos, mediante modelos propuestos originalmente para sistemas polímero-solvente (1) y posteriormente ampliados a mezclas de polímeros (2). Sin embargo, estos estudios además de ser escasos en la literatura, resultan poco adecuados, como se verá mas adelante, cuando se los aplica a sistemas que presentan la formación de microfases.

Dada la enorme aplicación que hoy en día tienen las mezclas poliméricas (en el procesamiento de polímeros muy rara vez se utilizan materiales puros), resulta necesaria una investigación más profunda de la termodinámica de mezclas poliméricas y el desarrollo de modelos matemáticos que sean capaces de predecir con mayor precisión el comportamiento real.

1.2 GENERALIDADES

1.2.1 OBTENCIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Las técnicas más comunes para la preparación de mezclas son la fusión y la disolución de mezclas (3). Para pares inmiscibles, los detalles en el proceso de mezclado son determinantes en la morfología y en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del producto resultante (4).

Si se quiere estar seguro de que una mezcla polimérica es miscible, debe tenerse cuidado en que se alcance el equilibrio físico. Hay casos, por ejemplo, en que al fundir copolímeros tienen lugar reacciones de intercambio tales que se establece una estructura en una sola fase, dando la impresión de que los polímeros son miscibles cuando en realidad no lo son (5,6).

Los métodos de solución, que son utilizados cuando las cantidades de mezcla son pequeñas y los polímeros no pueden ser sometidos a altas temperaturas, ofrecen también algunas probabilidades de error en la interpretación de la miscibilidad. Por ejemplo,

dos polimeros que forman mezclas en una sola fase, pueden dar lugar a sistemas inmiscibles si son mezclados utilizando un solvente en el cual sus respectivas solubilidades sean considerablemente diferentes (7,8).

En tales casos debe buscarse un disolvente en el que ambos polimeros alcancen un grado de solubilidad semejante (9). Por otro lado, dos polimeros inmiscibles pueden llegar a formar mezclas en una sola fase si luego de ser disueltos se procede a una remoción extremadamente rápida del disolvente (secado en frio), quedando atrapados los polimeros en un estado de no equilibrio homogéneo (11,12).

1.2.2 COMPATIBILIDAD EN UNA MEZCLA POLIMERICA

El término compatibilidad en una mezcla de polimeros debe entenderse como la formación de una estructura microscópica tal que permita el arreglo en una fase de las cadenas de los polimeros componentes del sistema. Cuando esto no suceda y se formen microfases en el sistema se hablará de incompatibilidad, comportándose el sistema como una aleación.

Cuando se aplica el modelo de Flory-Huggins y todas sus posteriores modificaciones para el cálculo de la entropía combinatoria del sistema, se está considerando que la mezcla es compatible; sin embargo, la estructura compatible se presenta solo en contadas ocasiones dependiendo de la composición, la temperatura, el peso molecular y las propiedades fisicoquímicas individuales (volumen específico, coeficiente de dilatación térmica, cristalinidad y grado de polimerización) de cada uno

de los componentes. Este distanciamiento entre el comportamiento real y el que considera el modelo, es corregido usualmente con la introducción de un parámetro experimental, que involucra a la entropía en exceso y a la entalpía de la mezcla.

Con el presente trabajo se pretende predecir las zonas de compatibilidad de tres sistemas poliméricos mediante dos modelos generales: el de Red y el de Microfases. Dentro del Modelo de Red se manejan tres versiones: la original de Flory-Huggins, su modificación posterior, desarrollada por Scott-Tempa y una modificación a la versión de Scott-Tempa, cuyo desarrollo es parte de la contribución de esta tesis al estudio de mezclas poliméricas. El Modelo de Microfases, por su parte, ha sido desarrollado íntegramente para la elaboración de este trabajo y por lo tanto constituye una parte importante dentro del aporte del mismo.

Para la aplicación de los modelos termodinámicos, se desarrolló una serie de programas de computadora cuyos algoritmos se transcriben en el Apéndice C.

Aunque el objetivo de este trabajo es el de construir los diagramas de fases de los tres sistemas en estudio, tanto las ecuaciones presentadas como sus algoritmos de aplicación, pueden ser utilizados para la predicción de propiedades fisicoquímicas y la construcción del diagrama de fases de cualquier mezcla binaria de polímeros.

2. TERMODINAMICA DE MEZCLAS POLIMERICAS

2.1 CONCEPTOS TERMODINAMICOS

En el equilibrio, una mezcla de dos polimeros amorfos puede existir como una sola fase de segmentos de ambos intimamente mezclados o separados en dos fases distintas compuestas cada una por los componentes individuales. Para cualquiera de ambos casos, el comportamiento del sistema se basa en principios termodinamicos de mezclas liquidas de componentes de bajo peso molecular, con algunas diferencias considerando la alta masa molecular en el caso de los polimeros.

Cuando existe compatibilidad entre dos polimeros, se obtiene un sistema homogeneo a nivel molecular. Estos sistemas no presentan ninguna discontinuidad en toda su extensión uz.

Cuando el sistema es incompatible, un polimero esta disperso en el otro. A estas dispersiones se las considera sistemas en dos fases.

Para uno y otro caso, resulta de gran importancia determinar el conjunto de condiciones favorables al mezclado y la morfologia resultante del sistema.

2.1.1 EQUILIBRIO DE FASES

Termodinamicamente, la evaluación de la compatibilidad en una mezcla no sometida a un estado de deformación o flujo está

cuantificada por la función de energía libre de Gibbs de mezclado (ΔG^M), complementada con su primera y segunda derivada con respecto a la concentración de cada componente en el sistema.

ΔG^M se define como:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad \dots (2.1)$$

que consiste en una parte entálpica (ΔH^M) y otra entrópica (ΔS^M) afectada por la temperatura.

Los puntos críticos de temperatura y composición que determinan el comportamiento de un sistema pueden estimarse como una función del peso molecular de cada constituyente y su concentración relativa, como se verá en este y en los siguientes capítulos.

2.2 TEORIA DE FLORY - HUGGINS

2.2.1 SISTEMAS POLIMERO-SOLVENTE

P.J. Flory (13,14) y M.L. Huggins (16,17) realizaron independientemente en 1941 el cálculo de la entropía de un sistema polimero-solvente mediante un modelo de red en el que se calcula el número de maneras de disponer el conjunto de macromoléculas flexibles.

Las moléculas de solvente son indiscernibles y cada una de ellas ocupa una celda de la red. El problema consiste en calcular las configuraciones posibles de todas las macromoléculas, suponiendo que los distintos arreglos poseen la misma energía y que cada unidad repetitiva ocupa una celda de la red.

Con todas las consideraciones anteriores, Flory y Huggins obtuvieron la siguiente expresión:

$$\Delta S_c = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad \dots (2.2)$$

Donde ϕ_i es la fracción volumen del componente i y n_i el número de moles. R es la constante de los gases ideales.

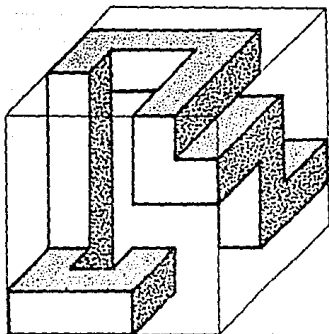


FIG. (1) Disposición posible de una macromolécula dentro de la red tridimensional.

Posteriormente y con el mismo modelo de red, Huggins obtuvo, luego de un cálculo más riguroso, otra expresión más compleja que introduce el número de coordinación de la red (z) y el grado de polimerización (x):

$$\Delta S_c = -R \left\{ n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 - n_1 \left(\frac{z}{2} \right) \ln \left[1 - \phi_2 \left(\frac{z}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right] - n_2 x \left[\left(\frac{z}{2} \right) - \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right] \ln \left[1 + \frac{\phi_1 \left(1 - \frac{1}{x} \right)}{\left(\frac{z}{2} \right) - \left(1 - \frac{1}{x} \right)} \right] \right\} \quad \dots (2.3)$$

Sin embargo esta expresión, que fue obtenida separadamente por Orr, Miller y Guggenheim no mejora en forma considerable el modelo original de Flory de acuerdo a verificaciones experimentales (1). Lo anterior se debe a que el modelo de red tiene imperfecciones desde su concepción que no se pueden superar con refinamientos matemáticos sobre el mismo modelo, como es el caso de considerar que no se forman microfases y que una molécula de solvente ocupa siempre el mismo volumen que una unidad de cadena del polímero (17,18).

2.2.2 SISTEMAS POLIMERO-POLIMERO (Teoría de Scott-Tompa)

En 1949, ocho años después de los trabajos de Flory y Huggins, R.L. Scott (19) y H. Tompa (20) extendieron la teoría al caso de dos o más elementos de alto peso molecular desarrollando en forma independiente el cálculo de la entropía combinatoria de la mezcla. Para ello se basaron en un modelo de red donde cada celda está ocupada por una unidad de cadena de las macromoléculas.

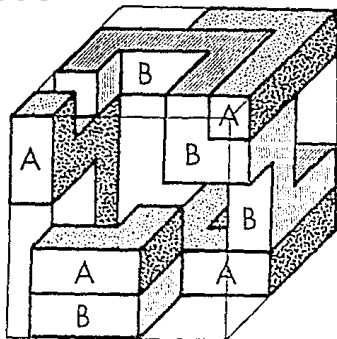


FIG. (2) Disposición de dos macromoléculas dentro de la red de acuerdo al modelo de Scott-Tompa.

Supongamos el caso de una mezcla binaria: los polímeros A y B tienen grados de polimerización x_A y x_B respectivamente. Si se tiene n_A moles del polímero A con n_B moles del polímero B, el número de celdas de la red será:

$$n_o = x_A n_A + x_B n_B \quad \dots (2.4)$$

y las fracciones volumen de ambos polímeros:

$$\phi_i = \frac{x_i n_i}{n_o} \quad \dots (2.5)$$

Partiendo del modelo de Flory-Huggins tenemos:

$$\Delta S_c = -R [n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B] \quad \dots (2.6)$$

De las ecuaciones (2.4) y (2.5) se obtiene:

$$\Delta S_c = -R n_o \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B \right] \quad \dots (2.7)$$

Introduciendo ahora el volumen de la mezcla V^M en cm^3/g y los volúmenes molares de las unidades de cadena asignadas a cada celda, V_{u_i} en cm^3/mol_i :

$$\Delta S_c = -R V^M \left[\frac{\phi_A}{x_A V_{u_A}} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B V_{u_B}} \ln \phi_B \right] \quad \dots (2.8)$$

Como en el modelo de la red se asume que todas las celdas tienen el mismo volumen, la ecuación (2.8) toma la forma:

$$\Delta S_c = -R \left(\frac{V^M}{V_r} \right) \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B \right] \quad \dots (2.9)$$

donde V_r es el volumen molar del segmento interactuante más pequeño.

La ecuación (2.9) es a la que llegaron Scott (19) y Tompa (20) en sus respectivos trabajos.

Barlow y Paul (2) prefieren llevar la ecuación (2.8) a otra expresión en términos de los volúmenes específicos de los polímeros; partiendo de que:

$$V u_i = V_i M u_i \quad \dots (2.10)$$

y

$$x_i = \frac{H_i}{M u_i} \quad \dots (2.11)$$

donde V_i es el volumen en cm^3/g del polímero i , y $M u_i$ y H_i son los pesos moleculares de la unidad de cadena y promedio en peso de polímero i respectivamente. Con todo esto, la forma más común para el cálculo de la entropía combinatoria de una mezcla de dos polímeros queda:

$$\Delta S_c = -R V^M \left[\frac{\phi_A}{V_A H_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B H_B} \ln \phi_B \right] \quad \dots (2.12)$$

Se observa claramente como influye el tamaño de los polímeros en la entropía combinatoria de la mezcla. Para polímeros de alto peso molecular, la entropía resultará muy pequeña, lo que conduce, como se verá más adelante, a la formación de dos fases.

En los sistemas polímero-polímero, las energías de los diversos

contactos no tienen siempre el mismo valor, por tal motivo estos sistemas no son atermicos en la mayoría de los casos. En otras palabras, al variar el número de contactos según las configuraciones, estas no tendrán todas la misma energía, y la probabilidad de su existencia en la solución será diferente. Por esta razón, Guggenheim (4,21) supuso que era necesario no solamente introducir un término entálpico en las ecuaciones termodinámicas, como lo había hecho Flory (17,18), sino que además se debería tener en cuenta a las modificaciones de las conformaciones en la entropía total de la mezcla.

Sea \mathcal{B} el cambio medio de entalpia libre para la formación de un contacto segmento de polímero A - segmento de polímero B por volumen que ocupa dicho contacto en la mezcla, a partir de los componentes puros en sus propias redes. Como una primera aproximación, se puede expresar ΔG_{AB} de la mezcla considerando que el número de contactos en la mezcla es $x_A N_A \phi_B$ y el volumen que ocupa un contacto es Vr :

$$\Delta G_{AB} = Vr x_A N_A \phi_B \mathcal{B} \quad \dots (2.13)$$

o bien:

$$\Delta G_{AB} = N_0 Vr \phi_A \phi_B \mathcal{B} \quad \dots (2.14)$$

donde N_0 es el número de segmentos totales en la mezcla.

En función del volumen de la mezcla V^M en cm^3/g , la anterior expresión queda:

$$\Delta G_{AB} = V^M \phi_A \phi_B \mathcal{B} \quad \dots (2.15)$$

La entalpia libre total de la mezcla es:

$$\Delta G^M = -T \Delta S_c + V^M \phi_A \phi_B \mathcal{B} \quad \dots (2.16)$$

donde ΔS_c es la entropía combinatoria calculada despreciando la influencia de las interacciones.

Utilizando relaciones termodinámicas, se obtiene la entropía y la entalpía:

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} = \Delta S_c - V^M \phi_A \phi_B \left(\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right) \dots (2.17)$$

$$\Delta H_{nc} = - T^2 \frac{\left(\frac{\partial \Delta G^M}{T} \right)}{\partial T} = V^M \phi_A \phi_B \left[\mathcal{B} - T \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right] \dots (2.18)$$

quedando la energía libre de Gibbs del sistema expresada como:

$$\Delta G^M = V^M \phi_A \phi_B \left[\mathcal{B} - T \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right] - RTV^M \left[\frac{\phi_A}{V_A^M} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B^M} \ln \phi_B \right] + V^M \phi_A \phi_B T \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \dots (2.19)$$

de donde se pueden separar tres términos:

$$\Delta H_{nc} = V^M \phi_A \phi_B \left[\mathcal{B} - T \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right] \dots (2.20)$$

$$\Delta S_c = - V^M \phi_A \phi_B \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \dots (2.21)$$

$$\Delta S_{nc} = - RTV^M \left[\frac{\phi_A}{V_A^M} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B^M} \ln \phi_B \right] \dots (2.22)$$

dos de los cuales son no combinatorios: la entalpía y la entropía

en exceso (ΔS_e) y uno combinatorio (ΔS_c). Por esta razón, a veces la ecuación:

$$\Delta G^M = \Delta H_{nc} - T (\Delta S_c + \Delta S_e) \quad \dots (2.23)$$

puede expresarse como:

$$\Delta G^M = \Delta G^{no\ comb.} + \Delta G^{comb.} \quad \dots (2.24)$$

donde:

$$\Delta G^{no\ comb.} = \Delta H_{nc} - T \Delta S_e = \Delta H^M \quad \dots (2.25)$$

$$\Delta G^{comb.} = - T \Delta S_c = - T \Delta S^M \quad \dots (2.26)$$

Hasta el momento se sabe muy poco acerca de la entropía en exceso de la mezcla. Lo único que se puede decir al respecto es que resulta de los efectos de Ecuación de Estado asociados con el cambio de volumen de la mezcla (2.4).

El cambio de energía no combinatoria es manejado usualmente como cambio de entalpía de mezcla:

$$\Delta H^M = \Delta H_{nc} - T \Delta S_e \quad \dots (2.27)$$

que en función del cambio de entalpía para un contacto β , toma la forma:

$$\Delta H^M = V^M \phi_A \phi_B \beta \quad \dots (2.28)$$

2.2.3 EL PARAMETRO DE INTERACCION EN EL MODELO DE FLORY-HUGGINS

La dificultad para hallar una función β o algún modelo para su

predicción empujó a diversos autores en el pasado (1,17,19,21) al uso de parámetros adimensionales que pudieran estimarse a partir de datos experimentales. Actualmente la generalidad de los trabajos realizados sobre mezclas de polímeros sigue dicha corriente (22).

χ_H y χ_S son los parámetros de interacción entálpico y entrópico respectivamente (1,21,26). Las ecuaciones (2.17) y (2.18) toman, en función de dichos parámetros, la siguiente forma:

$$\Delta S^M = \Delta S_c - V^M \phi_A \phi_B \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \right) = \frac{V^M}{V_r} \phi_A \phi_B \chi_S \quad \dots (2.29)$$

$$\Delta H^M = V^M \phi_A \phi_B \left(\mathcal{Z} - T \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \right) = \frac{V^M}{V_r} \phi_A \phi_B \chi_H RT \quad \dots (2.30)$$

de donde:

$$\chi_S = \frac{V_r}{R} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \right) \quad \dots (2.31)$$

$$\chi_H = \frac{V_r}{RT} \left(\mathcal{Z} - \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \right) \quad \dots (2.32)$$

La expresión de la energía libre de Gibbs de la mezcla puede escribirse entonces:

$$\Delta G^M = \frac{V^M}{V_r} \phi_A \phi_B \chi_{AB} RT - T \Delta S_c \quad \dots (2.33)$$

donde

$$\chi_{AB} = \chi_S + \chi_H \quad \dots (2.34)$$

χ_{AB} es el parámetro de interacción entre ambos polímeros. Si se adopta ahora una expresión de entropía combinatoria como la que obtuvieron Scott (19) y Tompa (20), la anterior expresión se convierte en:

$$\Delta G^M = RT \left(\frac{V^M}{V_r} \right) \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right] \dots (2.35)$$

donde

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} \beta \dots (2.36)$$

χ_{AB} depende, para un sistema dado, de la temperatura y la presión y es, de acuerdo a este modelo, independiente de la composición. Sin embargo, los resultados experimentales demuestran que el parámetro de interacción de algunos sistemas depende con frecuencia de la composición (22); en tales casos, es necesario un ajuste numérico para obtener una correlación de la composición en función de dicho parámetro. Este procedimiento, aunque ajusta mejor los resultados experimentales a los teóricos, hace que las variables en juego pierdan la esencia de su significado físico dentro del modelo de red.

2.3 MORFOLOGIA DE SISTEMAS POLIMERICOS Y TEORIA DE MICROFASAS

Aunque ya han sido identificados muchos pares de polímeros compatibles (miscibles), la mayoría de los polímeros forman sistemas en dos fases (4). En muchos casos, los sistemas poliméricos de fases separadas tienen utilidad práctica; por tal

motivo, la morfología de la mezcla es controlada durante su proceso de preparación (23,24). La morfología puede consistir en una fase dispersa como simples esferas, fibrilas ó plaquetas en una matriz del otro polímero. Otra forma distinta de morfología consiste en dos fases que simultáneamente alcanzan un carácter continuo (25) o en fases de cadenas interpenetradas (26). Las dimensiones de las fases típicas resultan de suma importancia en todos estos casos morfológicos.

El fenómeno de la formación de microfases puede, hasta cierto punto, predecirse mediante la adecuada utilización de un modelo termodinámico. Si se tiene algún tipo de prueba (microscopía electrónica o calorimetría diferencial por ejemplo) de que una mezcla presenta formación de dos fases, la aplicación del modelo de Scott-Tompa que parte de la idea de que las cadenas de los polímeros interactúan unas con otras en una sola fase, resulta poco apropiada.

2.3.1 DETERMINACION DE LA ENTROPIA COMBINATORIA

Supongamos una mezcla de dos polímeros, uno A que al hallarse en baja concentración forma microfases de forma esférica en una matriz formada por moléculas del otro polímero B que se halla en mayor concentración.

En una primera aproximación se supondrá que el polímero A está monodisperso en la fase continua formada por el polímero B. Cada microfase de A está integrada por x macromoléculas.

Sea pues una mezcla, de volumen V , conteniendo N_A moléculas de polímero A agrupadas en N_A microfases con las características arriba señaladas y rodeadas por N_B moléculas de polímero B. El método de cálculo consiste en introducir sucesivamente las microfases de A en el volumen V y en expresar para cada una de ellas el volumen libre excluido. Para el centro de la primera microfase, este es igual al doble de su volumen total γ_A , el volumen libre queda así reducido a $(V - \gamma_A)$. De acuerdo a lo anterior, cada nueva microfase introducida excluye, para la siguiente, un volumen igual a $2\gamma_A$. El volumen excluido en el centro de la i -ésima es:

$$V = 2(i - 1)\gamma_A \quad \dots (2.37)$$

La probabilidad termodinámica, igual al número de arreglos del sistema se supone proporcional al volumen libre, es decir, el número de formas de colocar una microfase es igual al volumen libre de las que se añadan. Para N_A microfases, este número es igual al producto del número de posibilidades de cada una de ellas que tiene por valor: $V(V - 2\gamma_A)(V - 4\gamma_A)\dots(V - 2N_A\gamma_A + 2\gamma_A)$

Como las microfases son indiscernibles unas de otras, el número de complejiones reales Ω es el cociente de la expresión anterior por el número de permutaciones:

$$\Omega = \frac{V(V - 2\gamma_A)(V - 4\gamma_A)\dots(V - 2N_A\gamma_A + 2\gamma_A)}{N_A!} \quad \dots (2.38)$$

que factorizando puede escribirse:

$$\Omega = \frac{(2\gamma_A)^{N_A} \left(\frac{V}{2\gamma_A}\right) \left(\frac{V}{2\gamma_A} - 1\right) \dots \left(\frac{V}{2\gamma_A} - N_A + 1\right)}{N_A!} \dots (2.39)$$

introduciendo factoriales:

$$\Omega = \frac{(2\gamma_A)^{N_A} \left(\frac{V}{2\gamma_A}\right)}{N_A! \left(\frac{V}{2\gamma_A} - N_A\right)!} \dots (2.40)$$

La entropía de una mezcla es:

$$S = k \ln \Omega \dots (2.41)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Desarrollando el logaritmo, la expresión toma la forma:

$$\frac{S}{k} = \ln(2\gamma_A)^{N_A} + \ln\left(\frac{V}{2\gamma_A}\right)! - \ln N_A! - \ln\left(\frac{V}{2\gamma_A} - N_A\right)! \dots (2.42)$$

Utilizando la fórmula de Stirling: $\ln n! = n \ln n - n$, la anterior expresión se convierte en:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} = & \frac{V}{2\gamma_A} \ln \frac{V}{2\gamma_A} - \frac{V}{2\gamma_A} \ln \left(\frac{V}{2\gamma_A} - N_A\right) + N_A \ln \left(\frac{V}{2\gamma_A} - N_A\right) \\ & - N_A \ln N_A + N_A \ln 2\gamma_A \dots (2.43) \end{aligned}$$

que en función de la fracción volumen de A:

$$\phi_A = \frac{N_A \gamma_A}{V} \dots (2.44)$$

puede escribirse:

$$S = -k N_A \left[\frac{1 - \phi_A}{2\phi_A} \ln(1 - 2\phi_A) + \ln 2\phi_A \right] + N_A \ln \gamma_A \dots (2.45)$$

Esta expresión proporciona la entropía total del sistema, y para obtener la entropía de mezcla es preciso suprimir las entropías de los componentes puros S_A° y S_B° . Para el caso del polímero B, basta con anular N_A , lo que da $S_B^\circ = 0$. Para el polímero A se debe tener en cuenta que su máxima concentración en la mezcla es de cincuenta por ciento en volumen, debido a la consideración que se hizo al momento de determinar el volumen excluido para cada microfase; con esto, la entropía del polímero A puro se obtiene haciendo $\phi_A = 0.5$, lo que da $S_A^\circ = N_A \ln 2\gamma_A$ que es una entropía de desorientación, es decir, que tiene como referencia al estado amorfo.

La entropía combinatoria de la mezcla es, entonces:

$$\Delta S_c = S - S_A^\circ - S_B^\circ \dots (2.46)$$

que expresada en función del número de moléculas del polímero A, puede escribirse:

$$\Delta S_c = -k \frac{N_A}{x} \left[\frac{1 - 2\phi_A}{2\phi_A} \ln(1 - 2\phi_A) + \ln 2\phi_A \right] \dots (2.47)$$

y para manejarla en función del número de moles del polímero A, queda:

$$\Delta S_c = -R \frac{n_A}{x} \left[\frac{1 - 2\phi_A}{2\phi_A} \ln(1 - 2\phi_A) + \ln 2\phi_A \right] \dots (2.48)$$

Para fines de cálculo es mejor tener esta expresión en función del peso molecular de A:

$$\Delta S_c = -R V^M \frac{\phi_A}{x V_A M_A} \left[\frac{1 - 2\phi_A}{2\phi_A} \ln(1 - 2\phi_A) + \ln 2\phi_A \right] \dots (2.49)$$

En la expresión anterior se observa la dependencia de la entropía combinatoria del tamaño de microfase representado por el producto $x V_A M_A$. A una composición dada, la entropía combinatoria de mezcla será mayor cuanto menor sea el tamaño de las microfases.

De la estructura misma de este modelo de microfases resulta obvio que el valor de x depende de las cantidades relativas de cada polímero en la mezcla. Por otra parte, y como se verá más adelante, x también depende de las interacciones que puedan existir entre ambos polímeros. Es decir, en términos generales:

$$x = f(\phi_A) \dots (2.50)$$

El diámetro de cada microfase en función de x es:

$$d_A = 2 \left(\frac{3x(\phi_A) V_A M_A}{4 \pi N_A} \right)^{1/3} \dots (2.51)$$

donde N_a es el número de Avogadro.

La entropía combinatoria expresada en función del diámetro de cada microfase es:

$$\Delta S_c = -R v^M \frac{\phi_A}{\frac{\pi}{6} d_A^3 N_a} \left[\frac{1 - 2\phi_A}{2\phi_A} \ln(1 - 2\phi_A) + 2\phi_A \right] \dots (2.52)$$

Y, a manera general, como x depende de ϕ_A :

$$d_A = f(\phi_A) \dots (2.53)$$

2.3.2 DETERMINACION DE LA ENTALPIA DE MEZCLADO

Quando en un sistema polimérico se presenta formación de microfases, las interacciones entre los polímeros son de tipo superficial (2). Durante el proceso de mezclado por fusión en muchas mezclas comerciales, la morfología generada depende de la tensión interfacial entre las fases y de su viscosidad y elasticidad (27,28). El componente que ocupa el mayor espacio asume el rol de fase continua. El tamaño de la fase dispersa depende del tipo de mecanismo de mezcla utilizado, de la tensión interfacial y de las características reológicas de los componentes. En cuanto a la forma, la más común es la esférica, aunque usualmente y debido a la elongación durante el proceso de extrusión las microfases sufren deformaciones y toman la forma de fibrillas o plaquetas.

A la fecha existen muchos estudios morfológicos sobre distintos

sistemas poliméricos (4,20), que han llevado a pensar que la formación de microfases y su morfología alcanzada corresponde a un fenómeno de minimización de la energía libre interfacial en esos sistemas (30).

Siguiendo el mismo modelo que condujo a la expresión (2.52) la entalpía de mezclado puede definirse en función de la energía interfacial que es ahora la energía interactuante entre ambas fases. De acuerdo a lo anterior:

$$\Delta G_{AB} = V^M \mathcal{E}^* \quad \dots (2.54)$$

donde \mathcal{E}^* es una función de interacción entre ambos polímeros (energía por unidad de volumen) y depende de una función de interacción superficial \mathcal{E} (energía por unidad de superficie), del tamaño de la microfase, y por tanto, de la composición:

$$\mathcal{E}^* = \frac{6 \phi_A \mathcal{E}}{d_A(\phi_A)} \quad \dots (2.55)$$

El procedimiento termodinámico para encontrar las propiedades combinatorias y no combinatorias del sistema es, en general, el mismo del modelo de red.

La energía libre de Gibbs de la mezcla es:

$$\Delta G^M = -T \Delta S_c + V^M \mathcal{E}^* \quad \dots (2.56)$$

de donde:

$$\Delta S^M = - \frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} = \Delta S_c - V^M \left[\frac{\partial \beta^*}{\partial T} \right] \quad \dots (2.57)$$

$$\Delta H_{nc} = - T^2 \frac{\left(\frac{\Delta G^M}{T} \right)}{\partial T} = V^M \left[\beta^* - T \frac{\partial \beta^*}{\partial T} \right] \quad \dots (2.58)$$

Dentro del término de entropía total de mezcla se incluye a la entropía en exceso del sistema:

$$\Delta S_e = - V^M \left[\frac{\partial \beta^*}{\partial T} \right] \quad \dots (2.59)$$

Nuevamente, la energía libre de Gibbs de la mezcla se puede expresar como la suma de dos funciones no combinatorias (ΔH_{nc} y ΔS_e), y una combinatoria (ΔS_c). En este modelo, la parte no combinatoria de la energía libre es:

$$\Delta H^M = \Delta H_{nc} - T \Delta S_e = V^M \beta^* \quad \dots (2.60)$$

y en función de ξ y del diámetro de microfase se puede expresar como:

$$\Delta H^M = \frac{6V^M \phi_A \xi}{d_A(\phi_A)} \quad \dots (2.61)$$

Utilizando la expresión (2.51), la entalpía de mezcla en función del número de moléculas de polímero A por microfase queda como:

$$\Delta H^M = 3\phi_A V^M \xi \left(\frac{4\pi N_o}{3x(\phi_A)V_{AA}H_{AA}} \right)^{1/3} \dots (2.62)$$

Con el anterior desarrollo y la ecuación (2.49), la energía libre de Gibbs para la mezcla puede expresarse como:

$$\Delta G^M = \phi_A V^M \left\{ 3\xi \left(\frac{4\pi N_o}{3x(\phi_A)V_{AA}H_{AA}} \right)^{1/3} + \frac{RT}{x(\phi_A)V_{AA}H_{AA}} \left[\frac{1 - 2\phi_A}{2\phi_A} \ln[1 - 2\phi_A] + \ln 2\phi_A \right] \right\} \dots (2.63)$$

o, en función del diámetro de microfase:

$$\Delta G^M = \frac{6\phi_A V^M}{d_A(\phi_A)} \left\{ \xi + \frac{RT}{\pi [d_A(\phi_A)]^2 N_o} \left[\frac{1 - 2\phi_A}{2\phi_A} \ln[1 - 2\phi_A] + \ln 2\phi_A \right] \right\} \dots (2.64)$$

Este modelo debe adaptarse a un sistema de polímeros cuya incompatibilidad origina la formación de microfases, con mayor precisión de lo que lo haría el modelo tradicional de red. Su adaptabilidad es estudiada en este trabajo teóricamente y en relación a resultados experimentales (capítulos 4 y 6 respectivamente).

3. PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN EL MODELO DE RED

3.1 LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

3.1.1 CRITERIOS DE COMPATIBILIDAD

A medida que el estudio sobre mezclas poliméricas se fue desarrollando, los criterios para la predicción de la miscibilidad tendieron hacia el establecimiento de una Ecuación de Estado.

La evolución de dichos criterios ha sido la siguiente:

$$I \quad \Delta G^M < 0 \quad \dots (3.1)$$

$$II \quad \left[\frac{\partial^2 (\Delta G^M)}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P,V} > 0 \quad \dots (3.2)$$

$$III \quad \left[\frac{\partial^2 (\Delta G^M)}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P,V} + \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_{T,\phi_i} \cdot \left[\frac{\partial^2 (\Delta G^M)}{\partial \phi_i \partial V} \right]_{T,P}^2 > 0 \quad \dots (3.2)$$

Por supuesto, existe un intervalo de temperatura para el que el sistema estará en una fase. Así, los puntos críticos de temperatura y composición pueden estimarse como una función del peso molecular de cada constituyente y de la concentración relativa en el sistema para dos o más componentes de alto peso molecular.

3.1.2 VOLUMEN EN EXCESO

El volumen en exceso de la mezcla polimérica puede estimarse en función de la energía libre en exceso ΔG_e de la mezcla y de la presión:

$$V^e = \left[\frac{\partial(\Delta G_e)}{\partial P} \right]_{T, \phi_i} \quad \dots (3.4)$$

Para líquidos y sólidos puede obtenerse el volumen en exceso mediante la siguiente expresión (3) :

$$V^e = \frac{\Delta G_e}{P} \quad \dots (3.5)$$

3.1.3 REGLAS DE MEZCLADO

El volumen de la mezcla puede expresarse como:

$$V^M = \sum_i w_i V_i + \Delta V^M \quad \dots (3.6)$$

donde w_i es la fracción peso del componente i y V_i su volumen específico.

Como primera aproximación para el incremento de volumen de mezcla, ΔV^M , Paul y Barlow (2) proponen:

$$\Delta V^M = V^e \prod_i w_i \quad \dots (3.7)$$

Para una mezcla binaria donde los volúmenes se manejan en cm^3/g , se establece la siguiente ecuación para el volumen de la mezcla de un polímero A con otro B:

$$V^M = w_A V_A + w_B V_B + w_A w_B V^{\circ} \quad \dots (3.8)$$

Cuando $\Delta G^M > 0$, tendrá lugar una desviación positiva del volumen de mezcla respecto al volumen ideal V^I expresado en la ecuación (3.6) como la suma de las propiedades parciales, y cuando $\Delta G^M < 0$, una desviación negativa. Sin embargo, como se verá más adelante, el hinchamiento o contracción de la mezcla no son necesariamente criterios de estabilidad, pero constituyen en esta tesis un punto experimental de partida para la obtención de los parámetros de interacción χ_{AB} .

El modelo de volumen de mezcla que se utilizará en esta tesis es el anterior. Cabe mencionar que queda por demostrarse si es posible obtener una Ecuación de Estado de mezclas poliméricas basándose en las contribuciones de grupos (unidades de cadena de cada polímero) que para sistemas polímero-solvente ya se ha desarrollado con bastante éxito (32,33,34). Para este caso, el modelo UNIFAC establece la siguiente regla de mezclado para el volumen:

$$V^M = \frac{w_A V_A + w_B V_B}{k (R_A w_A + R_B w_B)} \quad \dots (3.9)$$

donde k es una constante adimensional que depende de las interacciones entre unidades de ambas moléculas (unidad de cadena

para la macromolécula). R_A y R_B son contribuciones de grupo para las unidades de celda (UNIFAC se basa en la teoría de Flory-Huggins). de cada molécula.

La dependencia de la temperatura para el volumen de mezcla está regida por dos fenómenos: uno es la variación de V° debida a cambios estructurales dentro del modelo de red. En este caso, al aumentar la temperatura, V° decrece. El otro fenómeno es la dilatación cúbica de los compuestos que, como resulta lógico, conlleva un efecto contrario. El modelo presentado en este trabajo considera ambos fenómenos.

3.1.4 TEORIAS DE ECUACION DE ESTADO

La Teoría de Flory-Huggins no considera el cambio de volumen en la mezcla; fenómeno que en la realidad ocurre debido a la naturaleza compresible de los componentes puros o de la misma mezcla polimérica. Las teorías que toman en cuenta la naturaleza compresible de la materia son las llamadas teorías de Ecuación de Estado, y en el caso de mezclas poliméricas merecen gran atención.

Para una mezcla binaria de polímeros se dispone de la siguiente ecuación (4):

$$\psi_1 = \left[\frac{\partial^2 (\Delta G^M)}{\partial \phi_1^2} \right]_{T,P,V} + \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_{T,\phi_1} \cdot \left[\frac{\partial^2 (\Delta G^M)}{\partial \phi_1 \partial V} \right]_{T,P} \dots (3.10)$$

donde P es la presión y V el volumen de la mezcla. El primer término es el único obtenido a partir de la teoría de Flory-Huggins (volumen constante). El segundo término es el efecto de la naturaleza compresible de la materia, y de acuerdo a lo que se explicó anteriormente, es el resultado de la aplicación de una Teoría de Ecuación de Estado. Para que exista compatibilidad debe cumplirse que la función Ψ tenga un valor positivo. El término $(\partial V/\partial P)$ es siempre negativo y tiende a desestabilizar la mezcla ya que $(\partial^2(\Delta G^M)/\partial\phi_i\partial V)$ es siempre positivo o cero.

Es preciso hacer notar que la evaluación de la ecuación (3.10) requiere del conocimiento de χ_{AB} , que es, además, función de la temperatura.

L.P. Mc Master (35,36) notó que la Teoría de Flory-Huggins da resultados comparables a los que daría una teoría de Ecuación de Estado cuando las propiedades de los polímeros son parecidas. Esto significa que la teoría de Flory-Huggins es satisfactoria si ambos componentes tienen similares coeficientes de expansión térmica. Mc Master desarrolló un análisis numérico que condujo a la construcción de diagramas de fase para mezclas líquidas y demostró que existe un factor superficial que es importante para la posición de la curva espinodal (37).

I.C. Sánchez y R.H. Lacombe (38, 39-44) aplicaron una Ecuación de Estado para determinar la compatibilidad de mezclas poliméricas en estado líquido. Su modelo resultó exitoso cuando se les aplicó a mezclas de hidrocarburos. El trabajo requirió de un

número considerable de propiedades fisicoquímicas de los componentes puros, muchas más de las que precisa el modelo de Flory-Huggins. El método de Sánchez y Lacombe se fundamenta, de cualquier manera, en el modelo de Flory-Huggins.

Modelos como el de Sánchez y Lacombe se han ido desarrollando para distintos sistemas poliméricos (45-53).

J. Eiros, L. Zeman y D. Patterson (36,54), dieron un paso importante al relacionar los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad de un polímero con su parámetro de solubilidad (ver sección 3.2.1).

3.2 OBTENCION DEL PARAMETRO DE INTERACCION

3.2.1 MEDIANTE EL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD

La introducción de los parámetros de solubilidad en el cálculo de la entalpía de mezcla de una disolución es justificada por Scott y Magat (1), al adoptar la expresión propuesta por Hildebrand para el estudio de soluciones regulares:

$$\Delta H^M = (n_1 v_1 + n_2 v_2) \phi_1 \phi_2 \left[\left(\frac{\Delta U_1}{v_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{\Delta U_2}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \dots (3.11)$$

en la cual n_i es el número de moles, ϕ_i la fracción volumen, v_i el volumen molar y ΔU_i la energía molar de vaporización del componente i .

El término $\Delta U_i/v_i$ es la densidad de energía cohesiva (CED), que representa la energía para vaporizar un centímetro cúbico del componente i en el estado líquido. Además:

$$\delta_i = \left(\Delta U_i/v_i \right)^{1/2} \quad \dots (3.12)$$

donde δ_i es su parámetro de solubilidad.

Para una mezcla polimérica, la ecuación (3.11) toma la siguiente forma en función de los parámetros de solubilidad de los polímeros:

$$\Delta H_{nc} = V^M \phi_A \phi_B (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \dots (3.13)$$

donde:

$$B = (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \dots (3.14)$$

La utilización de parámetros de solubilidad se ha popularizado para la predicción de propiedades de soluciones poliméricas y se cuenta a la fecha con innumerables tablas de parámetros de solubilidad para homopolímeros, copolímeros y solventes orgánicos.

El mayor obstáculo que se presenta para utilizar parámetros de solubilidad en mezclas poliméricas, es que estos son en realidad relaciones de solubilidad polímero-solvente. El parámetro de solubilidad de un polímero es igual, dicho en forma más sencilla, a la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva de su mejor solvente. Como la solubilidad del polímero de-

pende tanto de la temperatura como de la presión, nada garantiza que a distintas temperaturas el mejor solvente para un polímero siga siendo el mismo.

P.A. Small (21,22,26,25,30) desarrolló una correlación que permite conocer el parámetro de solubilidad de un polímero en base a su estructura:

$$\delta = \frac{1}{\rho} \frac{\sum F_j}{M_k} \quad \dots (3.15)$$

donde ρ es la densidad del polímero en g/cm^3 , F_j es la atracción molar de los grupos que componen la unidad de cadena ($\text{cal}^{1/2} \text{mol/cm}^{3/2}$) y es una propiedad aditiva; y M_k el peso molecular de la unidad de cadena (g/mol). Para los valores de F_j existen tablas lo suficientemente completas. Sin embargo, los resultados reportados en base a pruebas experimentales resultan a menudo distintos para un mismo polímero ya que dependen del grado de polimerización y de las ramificaciones de la cadena (22, 26,30).

Uno de los principales limitantes para la utilización de la ecuación (3.15) es el hecho de que los valores de F_j dependen de si el grupo es polar, no polar o si permite la formación de puentes de hidrógeno. Además, se sabe mediante experimentación que la correlación de Small falla para un número considerable de polímeros (30).

J. Biros y otros autores (36,43), propusieron que el parámetro de

solubilidad es función del coeficiente de expansión térmica y del coeficiente de compresibilidad del polímero:

$$\left[\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} \right]_P = -\alpha \quad \dots (3.16)$$

y

$$\left[\frac{\partial \ln \delta}{\partial P} \right]_T = \beta \quad \dots (3.17)$$

Con las anteriores expresiones se podría conocer en forma aproximada el parámetro de solubilidad de un polímero a cualquier presión y temperatura si se cuenta con el dato a 25 °C y 1 atm de presión, lo cual es posible gracias a la extensa literatura sobre el tema. Sin embargo, la determinación de la zona de compatibilidad es muy sensible a cambios en el valor de β , por tal motivo, el método de Biros no será contemplado a la hora de entrar al estudio de datos experimentales en este trabajo.

Por último, Scott (36) relacionó la media aritmética de los pesos moleculares promedio en peso de dos polímeros en una mezcla, con sus parámetros de solubilidad para determinar si se presenta o no compatibilidad:

$$\Delta \delta = 3.3 \left[\frac{RT_P}{2M_w} \right]^{1/2} \quad \dots (3.18)$$

Este criterio lamentablemente no permite conocer las composiciones en las que es compatible la mezcla.

La utilización de los parámetros de solubilidad en la determinación de las zonas de compatibilidad en mezclas poliméricas puede ser un método bastante veraz, si se parte de mediciones experimentales de parámetros de solubilidad mediante distintos solventes y a distintas temperaturas.

3.2.2 UTILIZACION DE DATOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD DE MEZCLA Y PUNTOS DE FUSION

Combinando las ecuaciones (2.55), (3.5) y (3.8) se puede dejar en forma explícita el parámetro de interacción χ_{AB} acorde al modelo de Flory-Huggins:

$$\chi_{AB} = \frac{\left(\frac{v^M}{v^I} - 1 \right) \frac{RV_r}{RTw_A w_B} - \frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A - \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B}{\phi_A \phi_B} \dots (3.19)$$

La anterior expresión permite el cálculo del parámetro de interacción a partir de valores de densidad o volumen específico de la mezcla.

De acuerdo al desarrollo matemático de Huggins, Scott, Magat y otros autores (1.57), el parámetro de interacción cambia con la temperatura en la forma:

$$\chi_{AB} = a + \frac{b}{T} \dots (3.20)$$

donde a y b son constantes. Para obtener valores de a y b se puede correlacionar el parámetro de interacción obtenido mediante datos de densidad con el que se determina mediante las pruebas de Calorimetría ó Termomicroscopía (puntos de fusión). Los cálculos y resultados al respecto se presentan en el capítulo 5.

3.3 CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE FASES

3.3.1 MODELOS MATEMATICOS PARA LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

La aplicación estricta del modelo de Flory-Huggins, considera que todas las unidades de cadena de polímero son del mismo tamaño en una mezcla. Es decir, la fracción volumen de un componente sería igual a su fracción molar (entendiéndose ahora por *molécula* la unidad de cadena o monomérica). Si se tienen dos polímeros como polietileno y polipropileno por ejemplo, tal suposición estaría, en principio, errada.

Al respecto, Scott y Tompa (19,20), modificaron el modelo original considerando la diferencia de volúmenes molares de uno y otro componente. La ventaja de esta modificación está en que permite considerar, a la hora de construir el diagrama de fases, los efectos de la dilatación térmica en la estructura de red.

De cualquier manera, ninguno de los dos modelos permite el cálculo de la energía libre de Gibbs tomando en cuenta la entropía en exceso. En esta tesis, además de la evaluación de los modelos de Flory-Huggins y Scott-Tompa, se hará el cálculo de ΔG^M en función del aumento o disminución de volumen de la mezcla.

es decir, de la entropía en exceso.

a) Modelo de Flory-Huggins:

$$\phi_A = \frac{\frac{w_A}{M u_A}}{\frac{w_A}{M u_A} + \frac{w_B}{M u_B}} \quad \dots (3.21)$$

$$S = \frac{RT \left[\left(\frac{V^M}{V^I} - 1 \right) \frac{P}{RT w_A w_B} - \frac{\phi_A}{x_A V r} \ln \phi_A - \frac{\phi_B}{x_B V r} \ln \phi_B \right]}{\phi_A \phi_B} \quad \dots (3.22)$$

$$V^M = V^I \left[1 + \frac{RT}{P V r} \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right] w_A w_B \right] \quad \dots (3.23)$$

$$\Delta G^M = RT \frac{V^I}{V r} \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right] \quad \dots (3.24)$$

b) Modelo de Scott-Tompson:

$$\phi_A = \frac{w_A V_A}{w_A V_A + w_B V_B} \quad \dots (3.25)$$

$$S = \frac{RT \left[\left(\frac{V^M}{V^I} - 1 \right) \frac{P}{RT w_A w_B} - \frac{\phi_A}{x_A V u_A} \ln \phi_A - \frac{\phi_B}{x_B V u_B} \ln \phi_B \right]}{\phi_A \phi_B} \quad \dots (3.26)$$

$$V^M = V^I \left[1 + \frac{RT}{P} \left[\frac{\phi_A}{x_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B V_B} \ln \phi_B + \frac{x_{AB}}{V_T} \phi_A \phi_B \right] \omega_A \omega_B \right] \dots (3.27)$$

$$\Delta G^M = RTV^I \left[\frac{\phi_A}{x_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B V_B} \ln \phi_B + \frac{x_{AB}}{V_T} \phi_A \phi_B \right] \dots (3.28)$$

c) Modelo de Scott-Tempa modificado:

$$\phi_A = \frac{\omega_A V_A}{\omega_A V_A + \omega_B V_B}$$

$$\mathcal{B} = \frac{(V^M - V^I)P}{\omega_A \omega_B} - \left[V^M - V^I + \frac{V_A V_B}{\phi_A V_A + \phi_B V_A} \right] \left[RT \left[\frac{\phi_A}{H_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{H_B V_B} \ln \phi_B \right] \right]$$

$$\phi_A \phi_B \left[V^M - V^I + \frac{V_A V_B}{\phi_A V_A + \phi_B V_A} \right] \dots (3.29)$$

$$V^M = \omega_A V_A + \omega_B V_B + \frac{\omega_A \omega_B}{P}$$

$$\frac{V_A V_B}{\phi_A V_A + \phi_B V_A} \left[RT \left[\frac{\phi_A}{H_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{H_B V_B} \ln \phi_B \right] + \phi_A \phi_B \mathcal{B} \right]$$

$$1 - \frac{\omega_A \omega_B}{P} \left[RT \left[\frac{\phi_A}{H_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{H_B V_B} \ln \phi_B \right] + \phi_A \phi_B \mathcal{B} \right] \dots (3.30)$$

$$\Delta G^M = \frac{\frac{V_A V_B}{\phi_A V_B + \phi_B V_A} \left[RT \left(\frac{\phi_A}{H_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{H_B V_B} \ln \phi_B \right) + \phi_A \phi_B \chi \right]}{1 - \frac{w_A w_B}{P} \left[RT \left(\frac{\phi_A}{H_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{H_B V_B} \ln \phi_B \right) + \phi_A \phi_B \chi \right]} \dots (3.31)$$

También es posible la evaluación de los potenciales químicos por mol de unidad de cadena:

Para el modelo de Flory-Huggins es:

$$\mu_{AU} = RT \left[\frac{\ln \phi_A}{x_A} + \left(\frac{1}{x_A} - \frac{1}{x_B} \right) \phi_B + \chi_{AB} \phi_B^2 \right] \dots (3.32)$$

mientras que para el modelo de Scott-Tompa:

$$\mu_{AU} = RTVr \left[\frac{\ln \phi_A}{x_A V u_A} + \left(\frac{1}{x_A V u_A} - \frac{V u_A}{V u_B^2} \cdot \frac{1}{x_B} \right) \phi_B + \frac{\chi_{AB}}{Vr} \phi_B^2 \right] \dots (3.33)$$

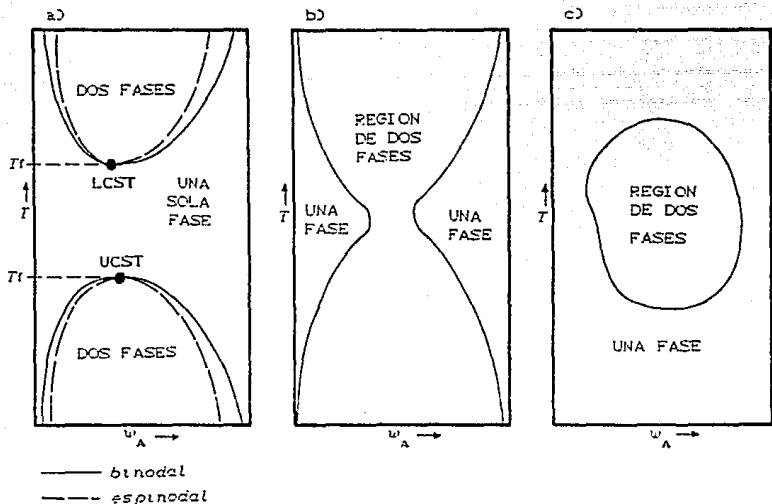
Para el modelo modificado, el potencial químico se expresa de la misma manera que para el modelo de Scott-Tompa (ec.(3.33)).

3.3.2 EVALUACION DE LAS CURVAS ESPINODAL Y BINODAL

En mezclas poliméricas de dos componentes, los diagramas de fase tienen la forma de los representados en la figura (3.1).

Dependiendo de las características de los componentes de la mezcla y de su parámetro de interacción se puede dar casos en que el diagrama de fase presenta temperatura crítica superior (UCST) o inferior (LCST), (fig.3.1.a), o en algunos casos no presenta temperaturas críticas (figs. 3.1.b y 3.1.c).

Fig 3.1



Para la evaluación de la curva espinodal se debe encontrar para cada temperatura, las composiciones en las que la función de energía libre de Gibbs presenta un punto de inflexión (fig. 3.2).

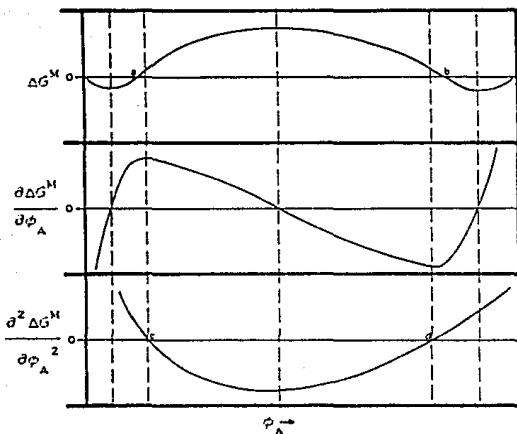


Fig 3.2

De acuerdo al primer criterio (ec. 3.1), existe incompatibilidad en la mezcla en el intervalo (a,b) de composiciones. El segundo criterio establece un intervalo de composiciones (c,d), donde se presenta incompatibilidad en el sistema.

Analicamente, los puntos de la curva binodal cumplen la condición:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A^2} \right) = 0 \quad \dots (3.34)$$

De la ecuación (3.24) resulta:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A^2} \right) = RT \frac{V^I}{V^R} \left[\frac{1}{x_A \phi_A} + \frac{1}{x_B \phi_B} - 2\chi_{AB} \right] \quad \dots (3.35)$$

para el modelo de Flory-Huggins.

La ecuación de la curva espinodal es, entonces:

$$(x_{AB})_{sp} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_A (\phi_A)_{sp}} + \frac{1}{x_B (\phi_B)_{sp}} \right] \quad \dots (3.36)$$

donde $(x_{AB})_{sp}$ depende de la temperatura.

Por su parte, el punto crítico del diagrama de fases cumple la condición:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A^2} \right) = \left(\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial \phi_A^3} \right) \quad \dots (3.37)$$

donde:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial \phi_A^3} \right) = \frac{RTV^1}{Vr} \left[-\frac{1}{x_A \phi_A^2} + \frac{1}{x_B \phi_B^2} \right] \quad \dots (3.38)$$

El parámetro de interacción en el punto crítico es:

$$(x_{AB})_{cr} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_A^{1/2}} + \frac{1}{x_B^{1/2}} \right]^2 \quad \dots (3.39)$$

además,

$$(\phi_A)_{cr} = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}; \quad (\phi_B)_{cr} = \frac{x_A^{1/2}}{x_B^{1/2} + x_A^{1/2}} \quad \dots (3.40)$$

De acuerdo a lo anterior, en el modelo de Flory-Huggins, la composición crítica sólo depende del grado de polimerización de cada componente.

El mismo desarrollo para el modelo de Scott-Tompa a partir de la ecuación (3.29) conduce al siguiente juego de ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A^2} \right) = RTV^1 \left[\frac{1}{x_A v_{u_A} \phi_A} + \frac{1}{x_B v_{u_B} \phi_B} - 2 \frac{x_{AB}}{V_T} \right] \quad \dots (3.41)$$

$$(x_{AB})_{sp} = \frac{1}{2} V_T \left[\frac{1}{x_A v_{u_A} \phi_A} + \frac{1}{x_B v_{u_B} \phi_B} - 2 \frac{x_{AB}}{V_T} \right] \quad \dots (3.42)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial \phi_A^3} \right) = RTV^1 \left[- \frac{1}{x_A v_{u_A} \phi_A^2} + \frac{1}{x_B v_{u_B} \phi_B^2} \right] \quad \dots (3.43)$$

$$(x_{AB})_{cr} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B} + \frac{v_{u_A} + v_{u_B}}{(x_A x_B v_{u_A} v_{u_B})^{1/2}} \right] \quad \dots (3.44)$$

$$(\phi_A)_{cr} = \frac{(x_B v_{u_B})^{1/2}}{(x_A v_{u_A})^{1/2} + (x_B v_{u_B})^{1/2}} ;$$

$$(\phi_B)_{cr} = \frac{(x_A v_{u_A})^{1/2}}{(x_A v_{u_A})^{1/2} + (x_B v_{u_B})^{1/2}} \quad \dots (3.45)$$

En la ecuación (3.45), se verifica que aplicando el modelo de Scott-Tompa, la composición crítica depende no sólo del grado de polimerización, sino de los volúmenes que ocupan las unidades de cadena.

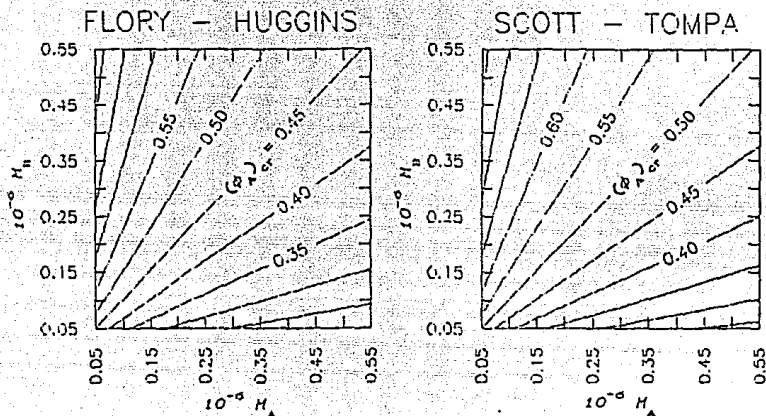


Fig. 3.3

Si se tiene una mezcla de dos polímeros A y B, donde se cumpla que $\rho_A > \rho_B$ y $V_{uA} < V_{uB}$ para casos en que $H_A \approx H_B$, el Modelo de Flory Huggins predice que el punto crítico de composición se hallará desplazado hacia la región rica en el polímero B. El Modelo de Scott-Tompa, bajo las mismas condiciones, predice una curva espinoial perfectamente simétrica.

Para el tercer modelo, no es posible contar con una expresión para el parámetro de interacción ni para el punto crítico, debido a la complejidad algebraica que presenta. Obtener los puntos de la curva espinodal consiste, entonces, en hallar las raíces de la expresión:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial^2 \phi_A} \right) = \frac{(bA+aB+BC+cD)(E-DF)-(AB+CD)(d-BF-eD)}{(E-DF)^2} \quad \dots (3.46)$$

donde:

$$A = \frac{\Delta G^M}{P} \phi_A \phi_B + \phi_A V_B + \phi_B V_A \quad \dots (3.47)$$

$$B = RT \left[\frac{\ln \phi_A}{H_A V_A} - \frac{\ln \phi_B}{H_B V_B} + \frac{1}{H_A V_A} - \frac{1}{H_B V_B} \right] \quad \dots (3.48)$$

$$C = \frac{1}{V_A - V_B} + \frac{\Delta G^M (\phi_B V_A - \phi_A V_B)}{P (\phi_A V_B + \phi_B V_A)} \quad \dots (3.49)$$

$$D = RT \left[\frac{\phi_A}{H_A V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{H_B V_B} \ln \phi_B \right] + \phi_A \phi_B^3 \quad \dots (3.50)$$

$$E = \frac{(\phi_A V_B + \phi_B V_A)^2}{V_A V_B} \quad \dots (3.51)$$

$$F = \frac{\phi_A \phi_B}{P} \quad \dots (3.52)$$

$$a = \left[\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_A} \right] \frac{\phi_A \phi_B}{P} + \frac{\Delta G^M}{P} (\phi_B - \phi_A) + V_B - V_A \quad \dots (3.53)$$

$$b = RT \left[\frac{1}{\phi_A H_A V_A} - \frac{1}{\phi_B H_B V_B} \right] - 23 \quad \dots (3.54)$$

$$c = \frac{(\phi_B^2 V_A^2 - \phi_A^2 V_B^2) \left[\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_A} \right] - 2V_A V_B \Delta G^M}{P (\phi_A V_B + \phi_B V_A)^2} \quad \dots (3.55)$$

$$d = \frac{2(V_B - V_A)}{V_A V_B} (\phi_A V_B + \phi_B V_A) \quad \dots (3.56)$$

$$e = \frac{\phi_B - \phi_A}{P} \quad \dots (3.57)$$

$$\left[\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_A} \right] = \frac{AB + CD}{E - DF} \quad \dots (3.58)$$

En este punto, es posible aplicar el criterio de Ecuación de Estado (3.3), al modelo modificado cuya ΔG^M se expresa en la ecuación (3.29). Para ello, se parte de las ecuaciones de volumen de mezcla (3.5) y (3.8), de donde se obtiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, \phi_A} = \frac{\partial \left[w_A w_B \frac{\Delta G^M}{P} \right]}{\partial P} = - w_A w_B \frac{\Delta G^M}{P^2} \quad \dots (3.59)$$

Para la expresión $(\partial^2 \Delta G^M / \partial \phi_A \partial V)_{T, P}$, se puede tomar la siguiente relación:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A \partial V}\right)_{T, P} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial V} \right)_{T, \phi_A}}{\partial \phi_A} \right]_{T, V} \quad \dots (3.60)$$

donde

$$\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial V}\right)_{T, \phi_A} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, \phi_A} \cdot \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial P}\right)_{T, \phi_A} \quad \dots (3.61)$$

Utilizando la ecuación (3.59), se tiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial V}\right)_{T, \phi_A} = - \frac{(\phi_A V_B + \phi_B V_A)^2 P}{\phi_A \phi_B V_A V_B} \quad \dots (3.62)$$

y por último:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A \partial V}\right)_{T, P} = \frac{(\phi_B^2 V_A^2 - \phi_A^2 V_B^2) P}{\phi_A \phi_B V_A V_B} \quad \dots (3.63)$$

La función Ψ , puede expresarse finalmente como:

$$\Psi(T, P, \phi_A, H_i) = \left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi_A^2} \right)_{T, P, V} - w_A w_B \Delta G^M \left(\frac{\phi_B^2 V_A^2 - \phi_A^2 V_B^2}{\phi_A \phi_B V_A V_B} \right)^2 \dots (3.64)$$

Para aplicar el criterio de Ecuación de Estado a un sistema polimérico, se debe fijar las condiciones de presión y temperatura y hallar las composiciones para las que la función Ψ es igual a cero; tales composiciones corresponden a pares de puntos en la curva espinodal.

En este punto, es pertinente profundizar sobre el significado del término de compresibilidad del criterio de Ecuación de Estado. Tal término es una consideración de la influencia del volumen en exceso sobre la compatibilidad de la mezcla y parte del hecho de que cuando el sistema es compatible, se produce, por lo general, una desviación negativa del volumen ideal de la mezcla. Por tanto, cuando el sistema es incompatible, suele producirse más bien un hinchamiento. El término de compresibilidad expresa entonces, qué tanto se desvía el volumen de mezcla del comportamiento ideal. $(\partial V / \partial P)_{T, \phi_A}$ puede, por consiguiente, ser nulo o crecer en valores negativos a medida que la mezcla se hincha, en tal caso, Ψ disminuye detectando incompatibilidad en el sistema. Un valor positivo de $(\partial V / \partial P)_{T, \phi_A}$ carece de significado físico; en tales casos, no se debe utilizar el criterio de Ecuación de Estado.

La curva binodal, se genera calculando las composiciones donde los potenciales químicos de los polímeros A y B son iguales (coexistencia de dos fases). El sistema de ecuaciones para este cálculo es el siguiente:

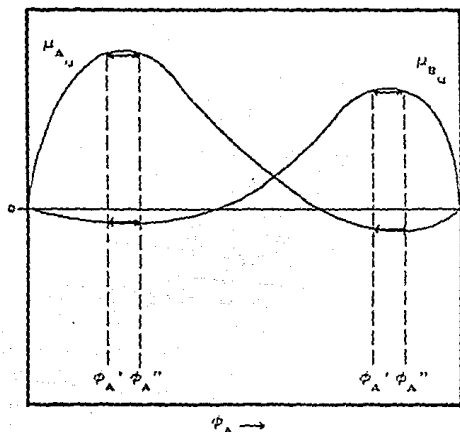
$$\begin{aligned}
 \mu_{Au}(\phi'_A) &= \mu_{Au}(\phi''_A) \\
 \mu_{Bu}(\phi'_B) &= \mu_{Bu}(\phi''_B) \\
 \phi'_A + \phi'_B &= 1 \\
 \phi''_A + \phi''_B &= 1
 \end{aligned}
 \quad \dots (3.65)$$

donde se usan primas para designar una fase y dobles primas para la otra. De acuerdo a las ecuaciones (3.32) y (3.33), el sistema contiene términos logarítmicos y no logarítmicos que dificultan su resolución numérica, aún, a veces, con la ayuda de la computadora.

Para un sistema dado, a unas condiciones establecidas, se debe encontrar dos soluciones al sistema de ecuaciones (3.65) si se trabaja en zonas por arriba del UCST o por debajo del LCST. Para cada disolución, la zona de composiciones comprendida entre ϕ'_A y ϕ''_A será considerada, de acuerdo al modelo termodinámico, como zona de metaestabilidad.

Otro método para el cálculo de la curva binodal es el gráfico, representado en la figura (3.3). Este método consiste en encontrar valores de composición que cumplan con las condiciones establecidas en el sistema (3.65).

Fig. 3.4



3.4 PREDICCIÓN DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA DE FUSION DE LA MEZCLA CON LA COMPOSICION

A la fecha, los estudios realizados sobre este punto han probado, la mayoría de las veces, que la teoría de modelo de red es aplicable a mezclas poliméricas en el punto de fusión (30,59,60,61,62,63).

En la práctica se distinguen dos tipos importantes de mezclas desde el punto de vista de sus propiedades fisicoquímicas. El estudio que a continuación se presenta, considera ambos casos.

3.4.1. CASO I: MEZCLA DE UN POLIMERO CRISTALINO (A)
Y UNO AMORFO (B)

La diferencia entre el potencial químico de la unidad de polímero cristalino $\mu_{Au}^{(c)}$ y el potencial químico de la misma unidad en el estado de líquido puro $\mu_{Au}^{(o)}$, puede ser expresada como:

$$\mu_{Au}^{(c)} - \mu_{Au}^{(o)} = - (\Delta H_{Au}^{(c)} - T_m \Delta S_{Au}^{(c)}) \quad \dots (3.66)$$

donde $\Delta H_{Au}^{(c)}$ y $\Delta S_{Au}^{(c)}$ son la entalpía y entropía de fusión de la unidad repetitiva de polímero cristalino.

Si además se asume que:

$$T_m^o = \frac{\Delta H_{Au}^{(c)}}{\Delta S_{Au}^{(c)}} \quad \dots (3.67)$$

siendo T_m^o la temperatura de fusión del polímero cristalizante (amorfo) puro, se tiene:

$$\mu_{Au}^{(c)} - \mu_{Au}^{(o)} = - \Delta H_{Au}^{(c)} \left(1 - T_m / T_m^o \right) \quad \dots (3.68)$$

La temperatura de fusión de la mezcla resulta:

$$T_m = \left[1 + \frac{\mu_{Au}^{(c)} - \mu_{Au}^{(o)}}{\Delta H_{Au}^{(c)}} \right] \cdot T_m^o \quad \dots (3.69)$$

En el punto de fusión se cumple que:

$$\mu_{Au}^{(c)} - \mu_{Au}^{(o)} = \mu_{Au}^{(b)} - \mu_{Au}^{(o)} \quad \dots (3.70)$$

donde $(\mu_{Au}^{(b)} - \mu_{Au}^{(o)})$ es la diferencia entre el potencial químico de la unidad de polímero cristalizante (amorfo) y el potencial de la misma unidad en el estado de líquido puro.

$(\mu_{Au}^{(b)} - \mu_{Au}^{(o)})$ es igual al valor de μ_{Au} expresado en las ecuaciones (3.32) y (3.33) según el modelo que se esté manejando.

3.4.2 CASO II: MEZCLA DE DOS POLÍMEROS CRISTALINOS (A Y B)

Para este caso, el razonamiento es, en principio, similar al anterior. Se parte del balance de energía libre en el momento de la fusión:

$$x_A n_A (\mu_{Au}^{(c)} - \mu_{Au}^{(o)}) + x_B n_B (\mu_{Bu}^{(c)} - \mu_{Bu}^{(o)}) =$$

$$x_A n_A (\mu_{Au}^{(b)} - \mu_{Au}^{(o)}) + x_B n_B (\mu_{Bu}^{(b)} - \mu_{Bu}^{(o)}) \quad \dots (3.71)$$

Si además se tiene en cuenta que:

$$\phi_A = \frac{n_A x_A}{n_o} \quad \text{y} \quad \phi_B = \frac{n_B x_B}{n_o} \quad \dots (3.72)$$

La ecuación (3.71) se puede escribir en función de las fracciones volumen:

$$\phi_A (\mu_{Au}^{(c)} - \mu_{Au}^{(o)}) + \phi_B (\mu_{Bu}^{(c)} - \mu_{Bu}^{(o)}) =$$

$$\phi_A (\mu_{Au}^{(b)} - \mu_{Au}^{(o)}) + \phi_B (\mu_{Bu}^{(b)} - \mu_{Bu}^{(o)}) \quad \dots (3.73)$$

además:

$$\Delta G_u^M = \phi_A (\mu_{Au}^{(b)} - \mu_{Au}^{(o)}) + \phi_B (\mu_{Bu}^{(b)} - \mu_{Bu}^{(o)}) \quad \dots (3.74)$$

ΔG_u^M es la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de la unidad repetitiva más pequeña.

En consecuencia, las expresiones de la temperatura de fusión de la mezcla para los modelos de Flory-Huggins y de Scott-Tompa son, respectivamente:

$$T_m = \frac{\phi_A \Delta H_{Au}^{(c)} + \phi_B \Delta H_{Bu}^{(c)}}{\frac{\phi_A \Delta H_{Au}^{(c)}}{T_m^o} + \frac{\phi_B \Delta H_{Bu}^{(c)}}{T_m^o} - R \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right]} \quad \dots (3.75)$$

$$T_m = \frac{\phi_A \Delta H_{Au}^{(c)} + \phi_B \Delta H_{Bu}^{(c)}}{\frac{\phi_A \Delta H_{Au}^{(c)}}{T_m^o} + \frac{\phi_B \Delta H_{Bu}^{(c)}}{T_m^o} - R \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B V_{Au}}{x_B V_{Bu}} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right]} \quad \dots (3.76)$$

4. PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS EN EL MODELO DE MICROFASES

4.1 ANTECEDENTES

La fundamentación teórica para el Modelo de Microfasas expuesta en la sección 2.3 de esta tesis, está probada experimentalmente en un número considerable de trabajos sobre sistemas poliméricos (ver referencias en dicha sección).

Tanto las ecuaciones como la metodología que se formula en esta tesis para el cálculo de las propiedades físicoquímicas mediante el Modelo de Microfasas corresponden a parte de la contribución que se pretende hacer al enorme campo del estudio de los sistemas poliméricos.

4.2 DIÁMETRO DE PARTICULA Y ENERGÍA INTERFACIAL

Uno de los mayores problemas que el Modelo presenta es la necesidad de dar un valor numérico a la ecuación (2.50), que conduzca al cálculo del diámetro de partícula mediante la ecuación (2.51).

Es importante tener presente que cada sistema va a tener dos expresiones para el número de moléculas por microfase en función de la composición, ya que dependiendo de esta última, se tendrá una zona rica en polímero A y otra rica en polímero B, siendo A y B la fase continua en la zona respectiva.

En base a los resultados de varias pruebas numéricas realizadas para el presente trabajo[†], la expresión que mejor se aproxima a los resultados experimentales es de tipo exponencial:

$$x_i = f + g e^{h\phi_i} \quad \dots (4.1)$$

f , g y h son constantes. La expresión (2.51) se convierte en:

$$d_i = 2 \left[\frac{3(f + g e^{h\phi_i}) V_i M_i}{4 \pi N_a} \right]^{1/3} \quad \dots (4.2)$$

Por otro lado, y de acuerdo a la teoría expuesta en el Capítulo 2, la Energía Superficial de interacción depende de las propiedades de los polímeros y de la temperatura siendo independiente de la composición de la mezcla.

4.3 METODO DE CALCULO

Si se cuenta con datos experimentales de densidad de mezcla a una temperatura determinada, es posible ocupar un método numérico para la solución del sistema.

Supongamos que se cuenta con N datos experimentales de volumen específico ($1/\rho$) contra composición. El método consiste en encontrar la solución del siguiente sistema de ecuaciones no lineales:

[†] Ver Capítulo 5. En el que se hace la evaluación numérica del Modelo de Microfases.

$$k_{i,j,1} = k_{i,j,2} \delta_j \left[k_{j,3} + k_{j,4} e^{k_{j,5} \phi_j} \right]^{-1/3} +$$

$$k_{i,j,5} \left[k_{j,3} + k_{j,4} e^{k_{j,5} \phi_j} \right]^{-1} \dots (4.3)$$

donde:

$$i = 1, N \quad y \quad j = 1, 2$$

y.

$$k_{i,j,1} = \frac{\left[V^M - \frac{w_A V_A}{w_A} - \frac{w_B V_B}{w_B} \right] P}{\frac{w_A w_B}{w_A w_B}} \dots (4.4)$$

$$k_{i,j,2} = 3 V^M \phi_j \left[\frac{4 \pi N a}{3 V_j H_j} \right]^{1/3} \dots (4.5)$$

$$k_{i,j,5} = \frac{RTV^M \phi_j}{V_j H_j} \left[\frac{1 - 2\phi_j}{2\phi_j} \ln(1 - 2\phi_j) + \ln 2\phi_j \right] \dots (4.6)$$

Se trata, entonces, de obtener los valores numéricos de $k_{j,3}$, $k_{j,4}$ y $k_{j,5}$ mediante la resolución de la matriz.

Para cada sistema polimérico existen dos zonas de evaluación, establecidas por el valor de j . Cuando j es igual a uno, se está evaluando la región donde el polímero A forma microfases, por tanto ϕ_1 es la fracción volumen de A (lo mismo con V_1 y M_1). Cuando j es igual a dos, de igual manera con el polímero B.

S. APLICACION DE LOS MODELOS TERMODINAMICOS DE RED A LOS SISTEMAS POLIMERICOS

5.1 LOS SISTEMAS POLIMERICOS

Para la elaboración de esta tesis se estudiaron tres sistemas poliméricos:

SISTEMA I Polietileno de alta densidad (PEAD)
 Polipropileno (copolimero) (PP)

SISTEMA II Polietileno de alta densidad (PEAD)
 Polipropileno (PP)

SISTEMA III Polietileno de alta densidad (PEAD)
 Polietileno de baja densidad (PEBD)

Los componentes de cada sistema consisten en mezclas cuyas composiciones se desglosan a continuación (expresadas en % masa):

I	<u>Polietileno de alta densidad</u>	<u>Polipropileno</u>
	50 % PEAD (a)	97 % PP (a)
	50 % PEAD (b)	3 % Antioxidante
II	<u>Polietileno de alta densidad</u>	<u>Polipropileno</u>
	50 % PEAD (a)	100 % PP(b)
	50 % PEAD (b)	

III Poliétileno de alta densidad

40 % PEAD (Ca)

60 % PEAD (Cb)

Poliétileno de baja densidad

100 % PEBD (Ca)

Las propiedades individuales de cada polímero se hallan en el Apéndice B.

Las premezclas se prepararon por fusión en un mezclador Banbury.

5.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Las propiedades fisicoquímicas de las premezclas de polímeros pueden leerse de la tabla 5.1 .

TABLA 5.1

PROPIEDAD	PEAD I, II	PEAD III	PEBD III	PP I	PP II
Mw x 10 ⁵ _a	1.290	1.390	1.040	1.040	1.165
Densidad (g/cc) _b	0.9638	0.9574	0.9229	0.8915	0.8970
T de Fusión (°C) _c	136	132	115	165	164
ΔH de Fusión (J/g) _d	166.5	135.4	90.7	49.6	-
% de Cristalinidad _e	57.4	46.7	31.3	28.75	31

a : Los pesos moleculares promedio en peso para cada premezcla fueron obtenidos a partir de correlaciones de los índices de fluidez de los polímeros individuales (64) y considerando propiedades parciales en el premezclado (ver Apéndice B).

b : Las densidades de las premezclas fueron medidas experimentalmente mediante el método ASTM D 792-66 (65).

- c : La temperatura de fusión fue medida experimentalmente mediante Termomicroscopia (ver sección 5.4.1).
- d : Las entalpías de fusión fueron obtenidas aplicando propiedades parciales a las entalpías de fusión de los polímeros individuales (ver Apéndice B).
- e : Los porcentajes de cristalinidad de las premezclas fueron obtenidos aplicando propiedades parciales a los porcentajes de cristalinidad de los polímeros individuales (ver Apéndice B).

5.3 CALCULOS Y RESULTADOS

5.3.1 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION

Como se vió en la sección 3.3.1 (Modelos matemáticos para la Energía Libre de Gibbs), es posible calcular los valores de la función de interacción \mathcal{B} y del parámetro de interacción χ_{AB} para cada uno de los sistemas poliméricos en base a sus densidades de mezcla.

Las densidades de mezcla medidas experimentalmente a distintas composiciones y de acuerdo con el método ASTM D 792-66 vienen tabuladas en las tablas 5.2, 5.3 y 5.4. Los sistemas I y III se trabajaron a 23°C de temperatura y el Sistema II a 28 °C.

Aplicando las ecuaciones (2.56), (3.22), (3.26) y (3.29) a los datos de volumen específico de mezcla se determinaron los valores de χ_{AB} y \mathcal{B} para cada composición.

TABLA 5.2

SISTEMA I

COMPOSICION (MASA) PEAD - PP	ρ (g/cc)	V° (cc/g)
0 - 100	0.8915	1.1217
20 - 80	0.8980	1.1138
40 - 60	0.9046	1.1055
60 - 40	0.9195	1.0875
76 - 24	0.9402	1.0636
85 - 15	0.9515	1.0510
94 - 6	0.9589	1.0429
100 - 0	0.9638	1.0376

TABLA 5.3

SISTEMA II

COMPOSICION (MASA) PEAD - PP	ρ (g/cc)	V° (cc/g)
0 - 100	0.8970	1.1148
10 - 90	0.8959	1.1162
20 - 80	0.8914	1.1218
30 - 70	0.8936	1.1191
40 - 60	0.9005	1.1105
50 - 50	0.9105	1.0979
60 - 40	0.9215	1.0852
79 - 21	0.9420	1.0616
100 - 0	0.9604	1.0412

TABLA 5.4

SISTEMA III

COMPOSICION (MASA)		ρ (g/cc)	V^* (cc/g)
PEAD	PEBD		
0	- 100	0.9229	1.0835
5	- 95	0.9243	1.0819
10	- 90	0.9238	1.0825
15	- 85	0.9223	1.0842
20	- 80	0.9229	1.0835
25	- 75	0.9250	1.0811
30	- 70	0.9252	1.0809
35	- 65	0.9271	1.0786
40	- 60	0.9273	1.0784
45	- 55	0.9305	1.0747
50	- 50	0.9338	1.0709
60	- 40	0.9400	1.0638
70	- 30	0.9418	1.0618
80	- 20	0.9440	1.0593
90	- 10	0.9513	1.0512
100	- 0	0.9574	1.0445

Los conjuntos de datos de cada sistema se sometieron a cálculo mediante cada uno de los tres modelos presentados utilizándose para ello los programas DET-FL, DET-ST y DET-MD (ver Apéndice C).

En la tabla 5.5 se presentan los valores de β y χ_{AB} promedio para cada sistema. La desviación estandar de β en cada sistema sirve como criterio de adaptación de un sistema a un modelo determinado (ver Capítulo 7).

TABLA 5.5

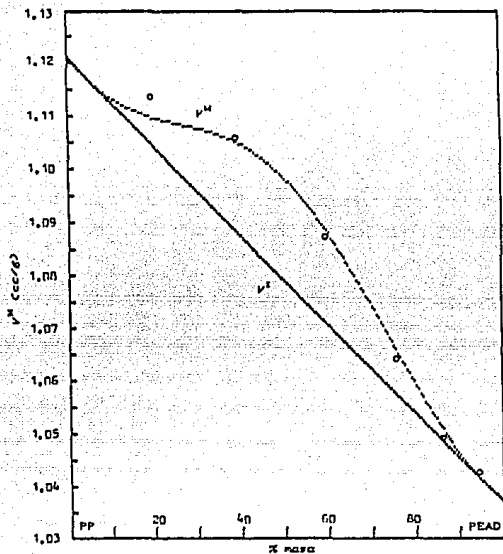
SISTEMA	MODELO	$\chi_{AB} \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3 (\text{cal/cc})$	$\rho_3 \cdot 10^3$
I	Flory-Huggins	1.3041	26.4144	4.5144
	Scott-Tompa	0.9028	18.2859	1.3892
	† S-T (modif.)	0.9010	18.2492	1.3754
II	† Flory-Huggins	1.2026	24.5831	3.0525
	Scott-Tompa	1.1168	22.9231	7.1385
	S-T (modif.)	1.1096	22.7754	7.0800
III	Flory-Huggins	0.9129	18.3692	3.0554
	Scott-Tompa	0.9014	18.1374	3.0524
	† S-T (modif.)	0.9069	18.2472	2.9340

† Modelo de mejor aproximación (menor desviación estándar de la función ρ).

5.3.2 EVALUACION DE LAS CURVAS DE VOLUMEN ESPECIFICO

En base a los resultados expuestos en la tabla 5.5 y utilizando el programas PFQ (ver Apéndice C) se construyó una serie de curvas de volumen específico contra composición para cada sistema.

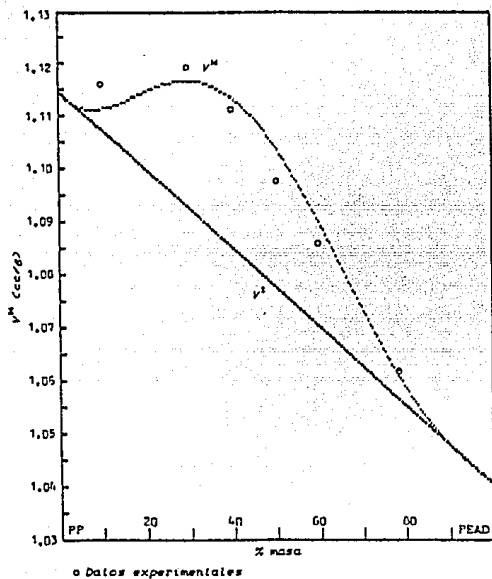
A continuación se presentan las gráficas correspondientes a los modelos que mejor se aproximan a cada sistema (menor desviación estándar). El conjunto completo de gráficas puede encontrarse en el Apéndice D.



o Datos experimentales

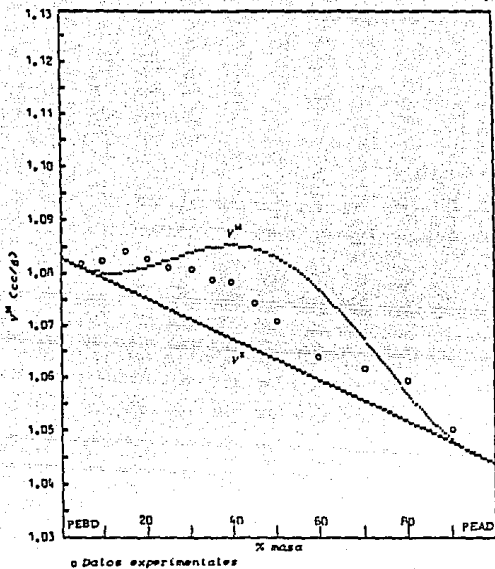
Gráf. 5.1

SISTEMA I : Volumen de mezcla contra Composición. Modelo de Scott - Tompa Modificado.



Gráf. 5.2

SISTEMA II : Volumen de mezcla contra Composición. Modelo de Flory - Huggins.



Gráf. 5.3

SISTEMA III: Volumen de mezcla contra Composición. Modelo de Scott-Tempa modificado.

De acuerdo a la expresión del volumen en exceso (ec.(3.5)), el hinchamiento se presenta cuando $\Delta G^M > 0$ y la contracción cuando $\Delta G^M < 0$. Por lo anterior, las graficas de volumen específico pueden servir también para evaluar la compatibilidad de la mezcla de acuerdo al primer criterio expuesto en la ecuación (3.1).

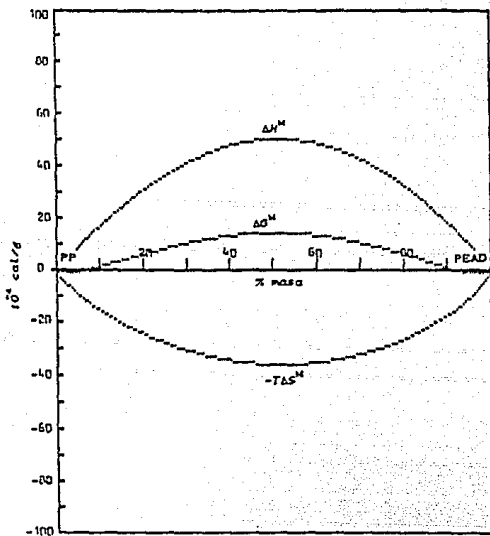
5.3.3 EVALUACION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS

El mismo algoritmo PFQ del Apéndice C sirve para evaluar las curvas de ΔG^M , ΔH^M y $T\Delta S^M$ contra composición para cada sistema. Gráficas 5.4 a 5.6 .

5.3.4 EVALUACION DE LAS ZONAS DE COMPATIBILIDAD

La función Ψ aplicada a los tres sistemas permite conocer las zonas de compatibilidad de acuerdo al segundo criterio (ec.(3.2)) cuando se aplica los modelos de Flory-Huggins o de Scott-Tompa y al tercer criterio (ec.(3.3)) cuando se aplica el modelo de Scott-Tompa modificado.

La evaluación de la función Ψ da lugar a curvas cuyas raíces constituyen pares de puntos de la curva espinodal del diagrama de fase. Para este fin se utilizó el conjunto de programas PSI (ver Apéndice C).

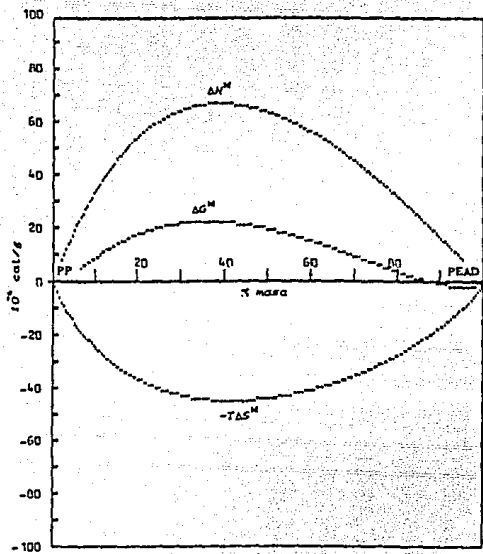


Graf. 5.4

SISTEMA I : Funciones Termodinamicas.

Modelo de Scott - Tempa

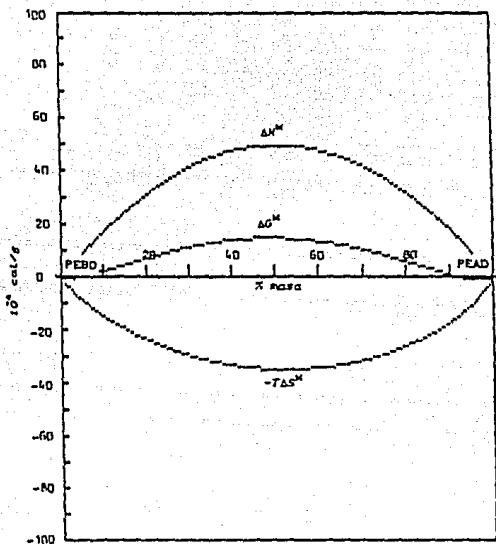
Modificado.



Gráf. 5.5

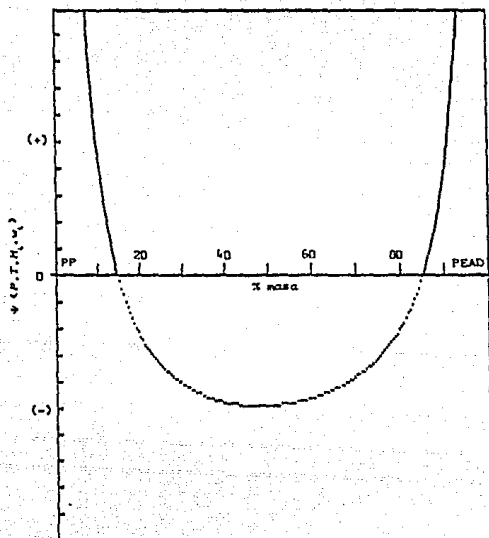
SISTEMA II: Funções Termodinâmicas.

Modelo de Flory-Huggins.



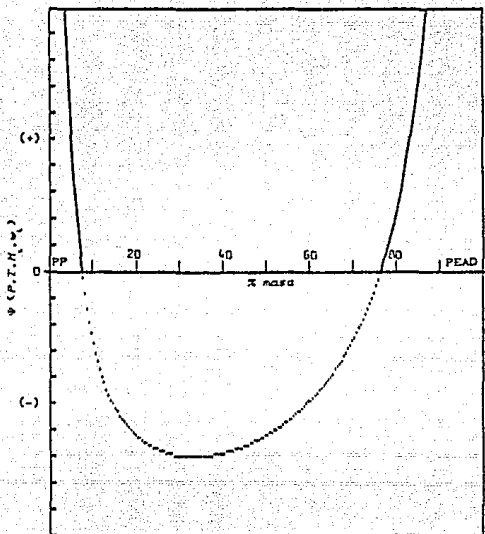
Gráf. 5.6

SISTEMA III: Funciones Termodinamicas.
 Modelo de Scott - Tompa
 Modificado.



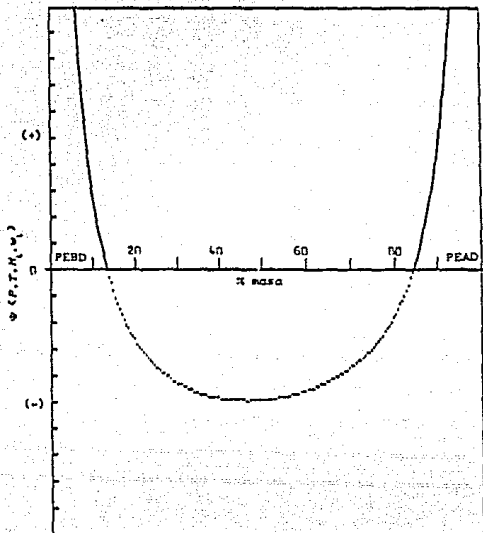
Gráf. 5.7

SISTEMA I : Função Ψ y Zonas de
Compatibilidad. Modelo
de Scott - Tompa Modif..



Gráf. 5.8

SISTEMA II : Función Ψ y Zonas de
Compatibilidad. Modelo
de Flory - Huggins.



Gráf. 5.9

SISTEMA III : Función Ψ y Zonas de
Compatibilidad. Modelo
de Scott- Tompa Modif..

5.3.5 EVALUACION DE LOS POTENCIALES QUIMICOS Y DE LAS ZONAS DE METAESTABILIDAD

Mediante el conjunto de programas POT (Apéndice C), se evaluaron los potenciales químicos de los componentes de cada mezcla a distintas composiciones.

La solución del sistema de ecuaciones (3.65) conduce a la obtención de puntos de la curva binodal y por consiguiente a las zonas de metaestabilidad.

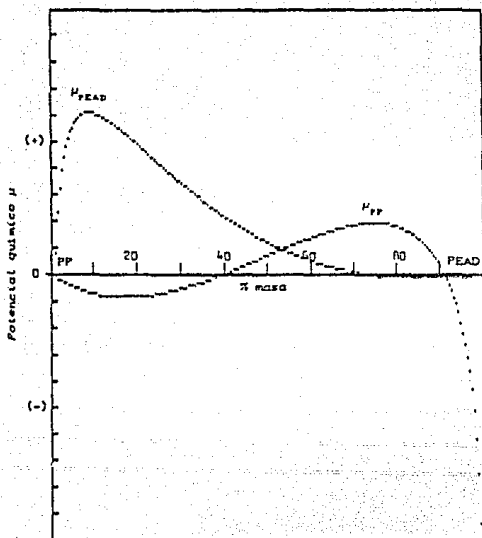
5.4 DIAGRAMAS DE FASES

5.4.1 VARIACION DEL PARAMETRO DE INTERACCION CON LA TEMPERATURA

Con la ecuación (3.20) se presenta la posibilidad de obtener una correlación entre el parámetro de interacción y la temperatura.

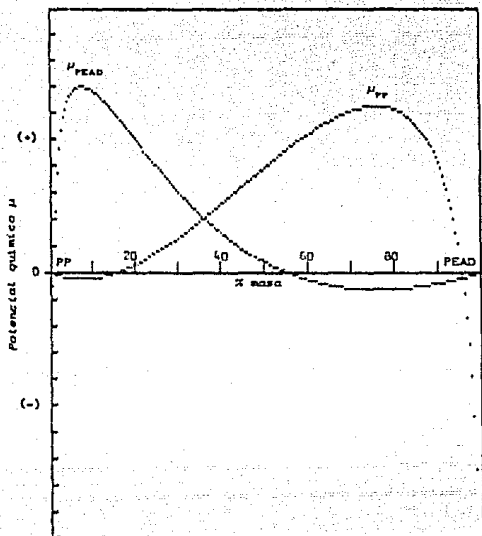
La necesidad de conocer otro par (T, χ_{AB}) puede ser satisfecha mediante la Termomicroscopía y la interpretación de las curvas de temperatura de fusión para cada sistema.

De acuerdo a la hipótesis, al aumentar la temperatura se favorecerá la compatibilidad en cada sistema, presentándose una sola temperatura de fusión para las composiciones donde se presenta compatibilidad. Dos temperaturas de fusión manifestarán entonces, que el sistema presenta formación de microfases.



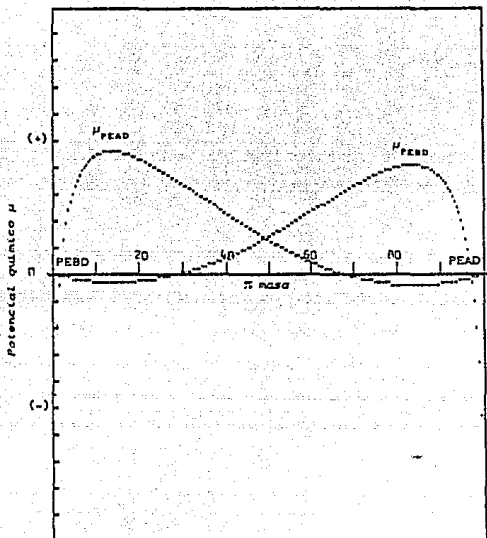
Graf. 5.10

SISTEMA I : Potenciales Químicos
Modelo de Scott-Tompa.



Gráf. 5.11

SISTEMA II : Potenciales Químicos.
Modelo de Flory-Huggins.



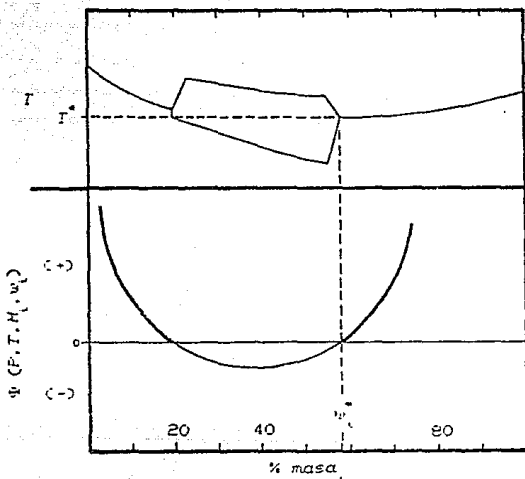
Gráf. 5.12

SISTEMA III : Potenciais Químicos.

Modelo de Scott-Tampa.

Si se aplica el modelo de Flory-Huggins no resulta difícil hallar el parámetro de interacción a la temperatura de fusión mediante la expresión (3.36). Para los otros modelos sin embargo, se hace necesaria la implementación de algún método numérico puesto que los volúmenes molares son también función de la temperatura. De cualquier forma, la iteración gráfica resulta cómoda para cualquier modelo si se cuenta con un programa de cómputo que proporcione las curvas Ψ contra T . El siguiente diagrama ilustra la explicación anterior:

Fig. 5.1



Mediante Termomicroscopia se obtuvieron los conjuntos de datos de la siguiente tabla :

% (MASA)		TEMPERATURA DE FUSION (°C)					
		SISTEMA I		SISTEMA II		SISTEMA III	
		PEAD	PP	PEAD	PP	PEAD	PEBD
0	- 100	⊙	- 165	⊙	- 164	⊙	- 115
5	- 95	---	- ---	---	- ---	⊙	- 115
10	- 90	⊙	- 165	⊙	- 163	125	- 117
15	- 85	---	- ---	---	- ---	125	- 116
20	- 90	127	- 165	135	- 162.5	126	- 116
25	- 75	---	- ---	---	- ---	128	- 117
30	- 70	127	- 160	137.5	- 160	125	- 117
35	- 65	---	- ---	---	- ---	126	- 118
40	- 60	130	- 156	135	- 161	127	- 118
45	- 55	---	- ---	---	- ---	128	- 118
50	- 50	130	- 155	135.5	- 155	129	- 117
60	- 40	132	- 156	136	- 156	131	- 119
70	- 30	132.5	- 157.5	135	- 159	130	- 120
73	- 27	132	- 158	135	- 162	---	- ---
76	- 24	133	- 158.5	135	- 159	---	- ---
79	- 21	135	- 159	135	- 160	---	- ---
80	- 20	---	- ---	---	- ---	130	- ⊙
82	- 18	134	- 159.5	135.5	- 158	---	- ---
85	- 15	135	- 160	135	- 160	---	- ---
88	- 12	134.5	- ⊙	135	- 157.5	---	- ---
90	- 10	---	- ---	---	- ---	131	- ⊙
91	- 9	135	- ⊙	136	- 157	131	- ---
94	- 6	135	- ⊙	136	- ⊙	131	- ---
97	- 3	135.5	- ⊙	136	- ⊙	131	- ---
100	- 0	135	- ⊙	136	- ⊙	132	- ⊙

⊙ no se detectó fusión.

--- no se realizó el experimento.

Los datos anteriores se utilizaron para probar los modelos termodinámicos a temperaturas de fusión de acuerdo a lo desarrollado en la sección 3.4. Para tal fin se utilizó el programa TEF del Apéndice C.

Los tres modelos hasta aquí utilizados se fundamentan en la Teoría de Red. Para cada sistema polimérico se ha seleccionado el que más se aproxima en la predicción de las propiedades fisicoquímicas. El hecho de que un sistema se apegue más a un modelo que a otro, depende de sus condiciones y de las propiedades de cada componente. Debido a lo anterior, es que el modelo de mejor aproximación para un sistema no es necesariamente el mismo a temperatura ambiente que a temperatura de fusión. La evaluación de los resultados experimentales de Termomicroscopia arrojó como resultado la siguiente tabla:

TABLA 5.7

SISTEMA	MODELO DE MEJOR APROXIMACION	
	TEMPERATURA AMBIENTE	TEMPERATURA DE FUSION
I	Scott-Tompa Modificado	Scott - Tompa
II	Flory - Huggins	Scott - Tompa
III	Scott-Tompa Modificado	Flory - Huggins

Para la selección del modelo adecuado a temperaturas de fusión de mezcla se evaluaron los sistemas con el programa PSI (Apéndice C), a dichas temperaturas y se compararon las zonas de compatibilidad con las reportadas experimentalmente mediante Termomicroscopía. Las regiones de composición que muestran dos curvas de fusión representan la existencia de dos fases.

El cálculo de los parámetros de interacción a las temperaturas de fusión reporta los siguientes valores para las constantes a y b en la ecuación (3.20).

TABLA 5.8

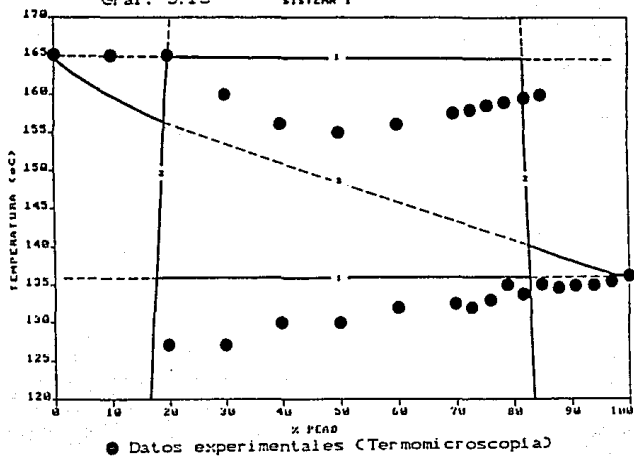
SISTEMA	Rango de incompatibilidad †	$a \cdot 10^3$	b (°K)
I	Entre 19 % y 81 % PEAD	0.9010	0.0000
II	Entre 17 % a 85 % PEAD	-0.1155	0.3688
III	Entre 20 % a 70 % PEAD	-0.3171	0.3841

† Evaluados a la temperatura de fusión (Gráf. 5.13 a 5.15)

En las siguientes gráficas se comparan los puntos de fusión experimentales con los calculados mediante la aplicación de los respectivos modelos termodinámicos a cada sistema. Para tal efecto se utilizó el programa TEF (Apéndice C).

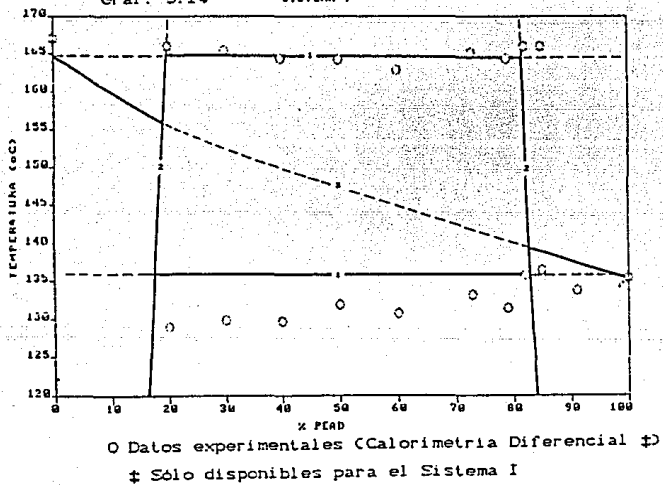
Graf. 5.13

SISTEMA I



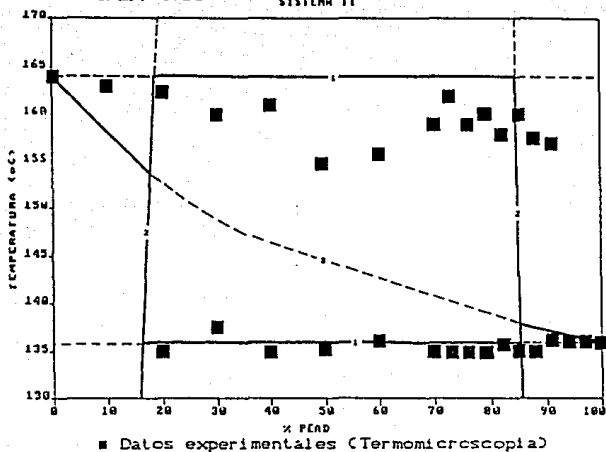
Graf. 5.14

SISTEMA I



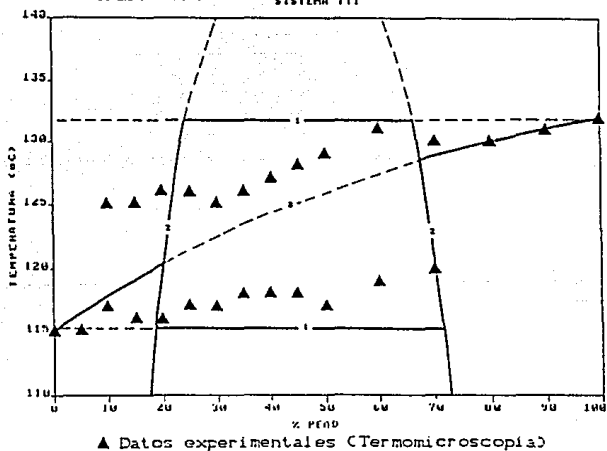
Gráf. 5.15

SISTEMA II



Gráf. 5.16

SISTEMA III



Las curvas marcadas con "1" representan el caso A de la sección 3.4 de esta tesis y fueron trazadas mediante la ecuación (3.69). El número "2" sobre las anteriores graficas indica que la curva fué trazada utilizando la función Ψ . El número "3" indica que se ocupó el caso B de la sección 3.4 y las ecuaciones (3.75) o (3.76) según el modelo que corresponde.

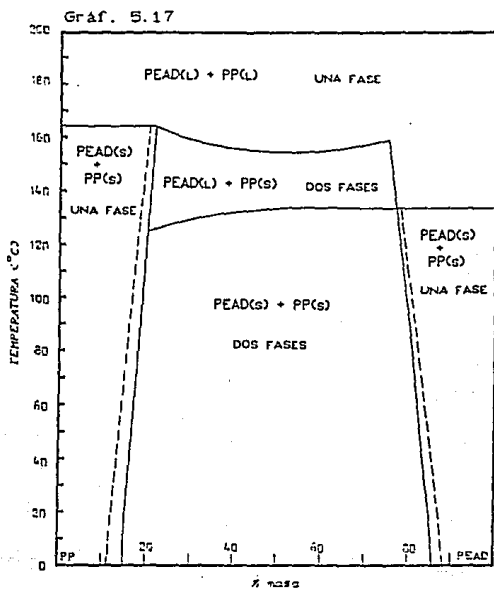
La interpretación de los resultados obtenidos con la aplicación de los modelos termodinámicos a temperaturas de fusión de mezcla se hará en el Capítulo 7: Discusión y Conclusiones.

5.4.2 CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS DE FASES (CURVAS ESPINODAL Y BINODAL)

Para la construcción de la curva espinodal se evalúa la función Ψ a distintas temperaturas tomando en cuenta la variación del parámetro de interacción (Tabla 5.8). En este trabajo se utilizó el programa FAS (ver APENDICE C).

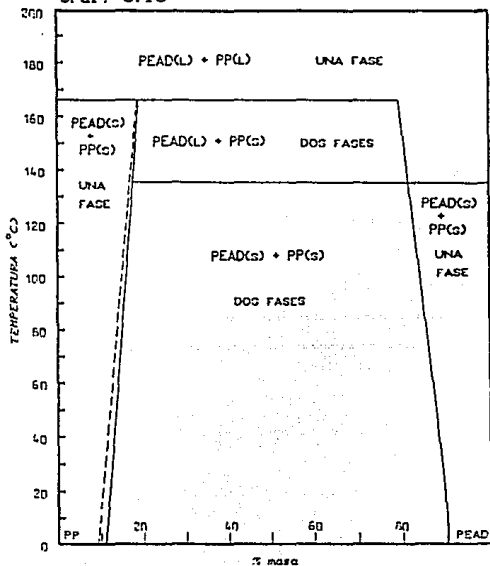
La curva binodal se construye con pares de puntos que sean solución, a distintas temperaturas, del sistema de ecuaciones (3.65). Este proceso se puede hacer gráficamente, como método más directo o bien en forma numérica, utilizando algún programa de cómputo que permita la solución de sistemas de ecuaciones no lineales con un margen de aproximación razonable. Para este trabajo se utilizó el paquete de cómputo "Eureka: The Solver" (66).

Para los diagramas de fase de las graficas siguientes, se utilizó el modelo que mejor aproxima a cada sistema a las zonas de incompatibilidad, en temperaturas de fusión aunque para las curvas mismas de fusión de prefirió utilizar una correlación de los datos experimentales al no alcanzarse con ningún modelo una simulación aceptable (Ver Capítulo 7).



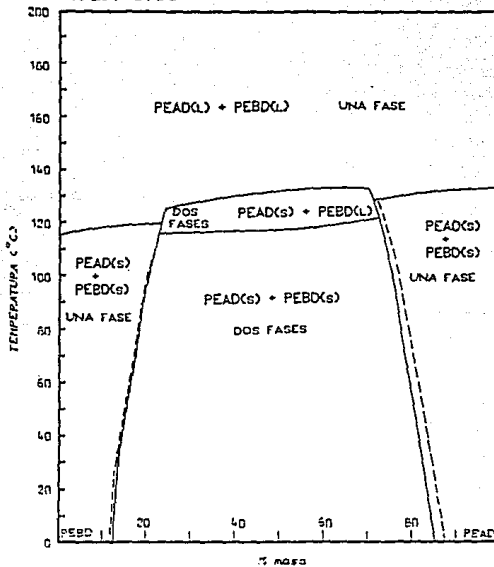
SISTEMA I : POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD -
POLIPROPILENO
(--- curva binodal)

Gráf. 5.18



SISTEMA II : POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD -
POLIPROPILENO

Gráf. 5.19



SISTEMA III : POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD -
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

6. PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN EL MODELO DE MICROFASES

En este Capítulo se aplicará las expresiones matemáticas desarrolladas para el Modelo de Microfasas a lo largo de los capítulos 2 y 4.

Los sistemas poliméricos y las propiedades fisicoquímicas de los polímeros que los conforman son los que se expusieron en las secciones 5.1, 5.2 y 5.3 del anterior Capítulo.

6.1 CALCULOS Y RESULTADOS

6.1.1 DETERMINACION DEL DIAMETRO DE PARTICULA Y DE LA ENERGIA INTERFACIAL

La resolución del sistema de ecuaciones (4.3) para los tres sistemas poliméricos en estudio fué posible utilizando el paquete matemático: "Eureka: The Solver" (40).

Es preciso recordar que para la resolución del sistema (4.3), se deben evaluar previamente las expresiones (4.4), (4.5) y (4.6). Este paso puede facilitarse con la ayuda de un programa que convierta los datos experimentales de composición y volumen específico y las condiciones de presión y temperatura en valores de $k_{i,j,1}$, $k_{i,j,2}$ y $k_{i,j,0}$. El programa en cuestión se denomina MC-D y su estructura puede verificarse en el Apéndice C.

Para la resolución de cada sistema polimérico es preciso contar con por lo menos ocho pares composición - volumen específico por sistema polimérico, cuatro para composiciones $\phi_A < 0.5$ y cuatro para $\phi_A > 0.5$, dado el tamaño de la matriz (cuatro variables: δ , $k_{1,3}$, $k_{1,4}$ y $k_{1,5}$).

Si los datos experimentales no fueran suficientes, es válido extrapolar algunos puntos de la correlación gráfica. Sin embargo es importante tener en cuenta este paso al hacer la evaluación de las zonas de compatibilidad.

TABLA 6.1

SIS.	j = 1 ($\phi_A < 0.5$)				j = 2 ($\phi_B < 0.5$)			
	$k_{1,3}$	$k_{1,4}$	$k_{1,5}$	$\delta_1 \cdot 10^9$	$k_{2,3}$	$k_{2,4}$	$k_{2,5}$	$\delta_2 \cdot 10^9$
I	-101.4	85.053	4.6110	2.90411	143.18	495.76	0.6062	2.90367
II	-94.98	90.979	13.621	14.7956	-2.777	7.5257	1.5550	0.75912
III	109.44	101.35	11.705	4.45669	-82.17	74.389	13.673	3.81456

Resultados obtenidos mediante uso de Ref. (60).

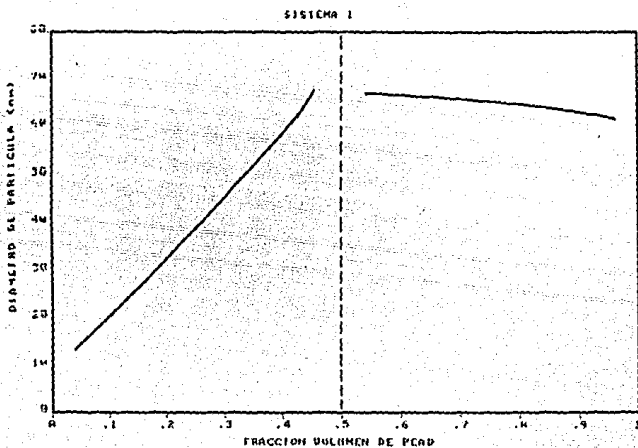
δ_j en cal/cm^2 .

Con los resultados obtenidos fué posible graficar el diámetro de partícula contra composición para cada sistema. Gráficas 6.1, 6.2 y 6.3.

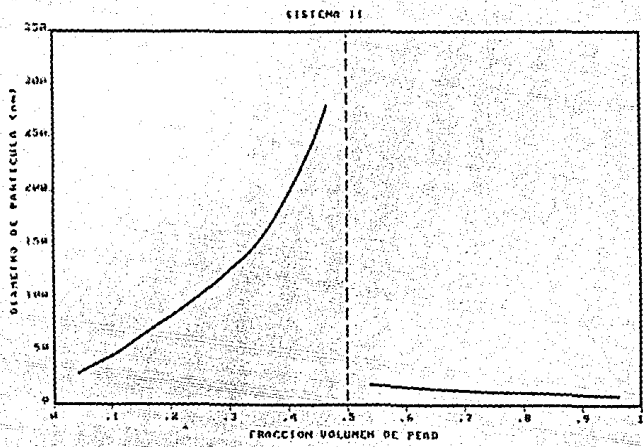
De acuerdo a la teoría que sustenta a este Modelo, el valor de δ

(energía interfacial) debe ser el mismo para cualquier composición de un sistema. En el Capítulo 7 se tomará en cuenta este punto como criterio de aproximación del Modelo.

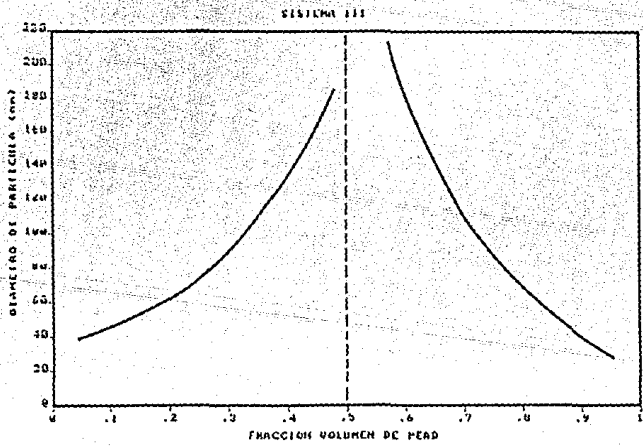
Gráf. 6.1



Gráf. 6.2

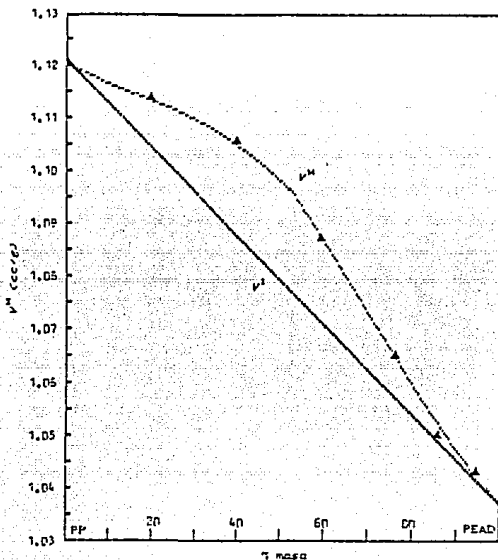


Gráf. 6.3



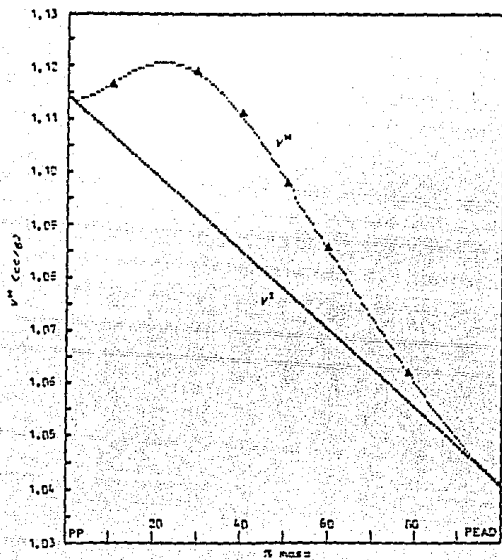
6.1.2 EVALUACION DE LAS CURVAS DE VOLUMEN ESPECIFICO

Mediante las ecuaciones (3.5), (3.8) y (2.63) ó (2.64) es posible evaluar las curvas de volumen especifico para cada sistema polimérico utilizando los valores reportados en la Tabla 6.1 . Para este fin, se utilizó el programa P-MC del Apéndice C.



A Datos experimentales
Gráf. 6.4

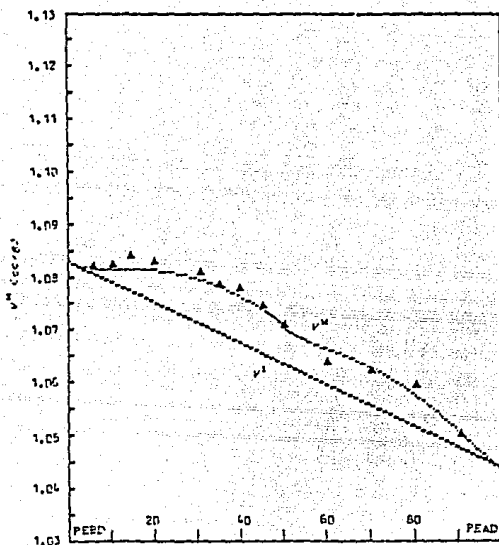
SISTEMA I : Volumen de mezcla contra
composición.



▲ Datos experimentales

Gráf. 6.5

SISTEMA II : Volumen de mezcla contra composición.



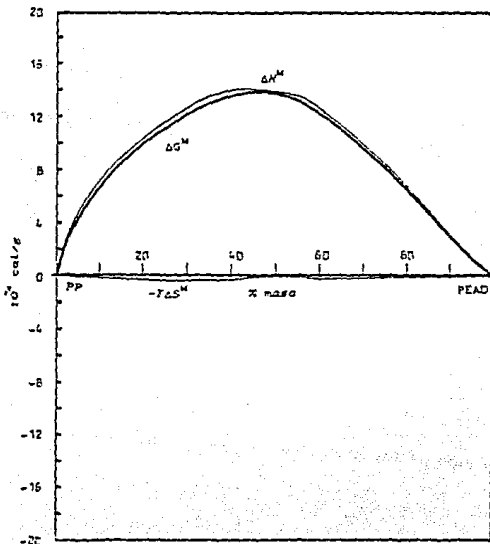
▲ Datos experimentales

Graf. 6.6

SISTEMA III : Volumen específico contra
composición.

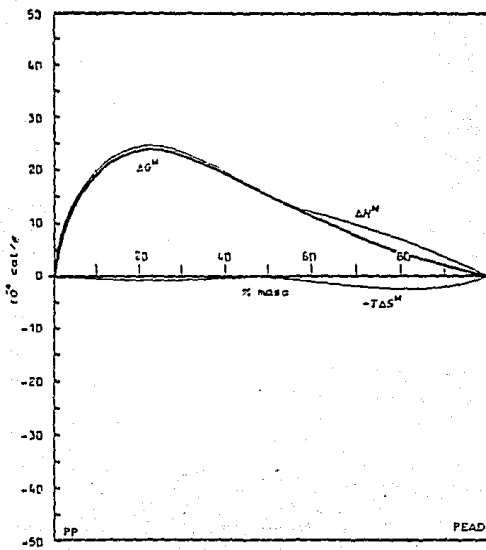
6.1.3 EVALUACION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS

El mismo programa P-MC del APENDICE C, se puede utilizar para evaluar las curvas de ΔG^M , ΔH^M y $T\Delta S^M$ contra composición para cada sistema. Gráficas 6.7, 6.8 y 6.9 .

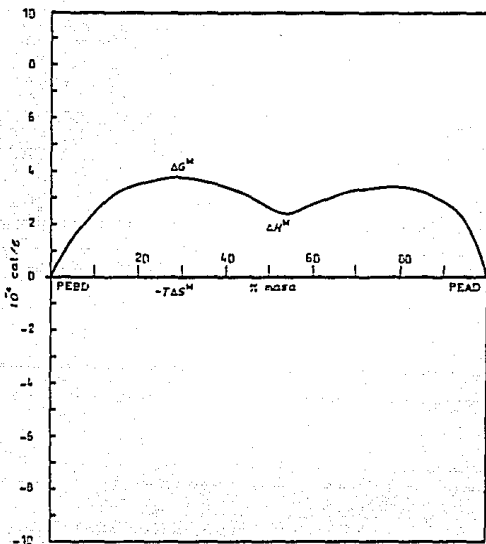


Gráf. 6.7

SISTEMA I : Funciones Termodinámicas.



Gráf. 6.8
 SISTEMA II : Funciones Termodinámicas.



Gráf. 6.9

SISTEMA III : Funciones Termodinámicas.

6.1.4 EVALUACION DE LAS ZONAS DE COMPATIBILIDAD

La evaluación de las zonas de compatibilidad mediante el Modelo Microfases no puede ser llevada a cabo mediante el cálculo de la función Ψ , debido a que las aproximaciones numéricas hechas durante la resolución del sistema de ecuaciones (4.3) (el paquete de cálculo utiliza métodos iterativos) hacen que las funciones termodinámicas muestren pequeñas desviaciones (errores por aproximación) en su comportamiento funcional, no así, si se evalúan puntos aislados, donde se alcanza una buena aproximación (Ver Capítulo 7).

7. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES EN TORNO A LA INVESTIGACION

7.1 LOS MODELOS DE RED

7.1.1 EL EXPERIMENTO

Los resultados experimentales que se utilizan en esta tesis para la aplicación y comprobación de modelos termodinámicos de red, corresponden a pruebas realizadas paralelamente al desarrollo del proyecto de investigación (67). La confiabilidad de dichos resultados está, por tanto, fundamentada en la Referencia citada.

Como se verá más adelante, en muchos casos hubiera sido de gran ayuda conocer un mayor número de puntos experimentales para alcanzar un mejor ajuste y resultados más confiables. Además, el haber trabajado a determinadas temperaturas (en el caso de pruebas de densidad de mezcla a temperatura ambiente) obligó a utilizar expresiones como la ecuación (3.20) cuya validez está avalada más bien para sistemas en fase líquida.

Por otro lado, la utilización de resultados de pruebas de Termomicroscopia (67), que fue necesaria para conocer el comportamiento de los sistemas a temperaturas de fusión, no permitió conocer valores de calores de fusión de mezcla, cosa que sería posible mediante la aplicación de pruebas de Calorimetría Diferencial que se disponen solamente para el Sistema I.

Finalmente, cabe destacar que aunque no se menciona a lo largo de este trabajo, los modelos fueron aplicados a sistemas de polietileno-hule (68,72), con buenos resultados.

7.1.2 LA ADAPTACION DE LOS MODELOS

En el Capítulo 5 se probó que la adaptación del sistema a un modelo depende, en algunos casos, de la temperatura. Hay que tener en cuenta que los tres modelos presentados en esta parte se fundamentan en la teoría de red. Las diferencias entre uno y otro se basan en el tratamiento matemático que se le da al volumen molar de las unidades de cadena de las macromoléculas:

- Modelo de Flory-Huggins: Los volúmenes molares de ambos polímeros son iguales.
- Modelo de Scott-Tompa: Existe diferencia entre los volúmenes molares de ambos polímeros.
- Modelo de S-T Mod. : Además de considerar las diferencias entre volúmenes molares, se toma en cuenta que el volumen en exceso es función de la composición, consideración que en los otros dos modelos no se hace.

La adaptación de los sistemas a algún modelo está sujeta, entonces, a la naturaleza de los polímeros que los conforman (tamaño y estructura de las unidades de cadena, dilatación térmica, ramificaciones, peso molecular, etc.).

La Tabla 5.7 (pág. 78), reporta los modelos de mejor aproximación para cada sistema a temperatura ambiente y a temperatura de fusión.

7.1.3 LA PREDICCIÓN DE LAS REGIONES DE COMPATIBILIDAD

La determinación de las zonas compatibles está supeditada al modelo que se aplique. En este trabajo se hizo el estudio de la adaptabilidad de los sistemas a tres versiones del Modelo Red. Es preciso tener presente que la estructura real (probada por Termomicroscopia de los sistemas, presenta formación de microfases, que el Modelo de Red no contempla. Por tal motivo, los resultados correspondientes a la aplicación de este Modelo deben ser manejados como aproximaciones que otorga la termodinámica al equilibrio de mezclas poliméricas.

7.1.4 LOS DIAGRAMAS DE FASES

Para la construcción de los diagramas de fases se tomó información de dos regiones: compatibilidad de mezcla a temperatura ambiente y compatibilidad de mezcla a temperatura de fusión. Los parámetros de ambas regiones fueron correlacionados mediante la ecuación (3.20). De cualquier manera, se observó que

la curva espinodal presenta, de acuerdo a una simple correlación gráfica, un comportamiento prácticamente lineal.

Siendo que los puntos de la curva binodal distan muy poco de los de la espinodal, la consideración de zonas metaestables no reviste gran importancia; se debe tener nuevamente presente que la evaluación de regiones compatibles es sólo una aproximación.

7.2 EL MODELO DE MICROFASES

7.2.1 EL EXPERIMENTO

Para la utilización de este Modelo, se ocuparon sólomente los datos de densidad de mezcla contra composición a temperatura ambiente. La fuente de datos experimentales es la misma que la utilizada para la aplicación del Modelo de Red.

El método de cálculo, consiste en la correlación numérica de los datos experimentales al Modelo de Microfases mediante la solución del sistema (4.3) del Capítulo 4. Para este fin, se utilizó el paquete de cómputo "Eureka: The Solver" (68), que resuelve sistemas no lineales por medio de una versión depurada del método Simplex (71).

Por tal motivo, es conveniente contar con un buen número de datos experimentales (mínimo ocho pares composición-densidad de mezcla a una temperatura). Si no se cuenta con suficientes datos, será

factible hacer extrapolaciones de la curva de correlación de datos experimentales.

7.2.2 LA ADAPTACION DEL MODELO

Las gráficas 6.4, 6.5 y 6.6 pueden utilizarse para valorar la adaptación del Modelo a los resultados experimentales en relación con los Modelos de Red, cuyas gráficas se encuentran en el Capítulo 5.

Numéricamente, el Modelo de Microfases tiene una adaptación más cerrada a los resultados experimentales. Dnde se debe evaluar su validez es mas bién en los valores que reporta para diámetro de microfase; lamentablemente la fuente de datos experimentales (Referencia (67)) no proporciona dichos valores. Se sugiere, por tanto, el desarrollo de experimentos en esta dirección. De cualquier manera, es criterio de adaptabilidad la observación de la variación del diámetro de microfase con la composición.

7.2.3 PREDICCION DE LAS REGIONES DE COMPATIBILIDAD

La compatibilidad no puede ser evaluada mediante la utilización de una función Ψ para este Modelo. La razón es que el ajuste numérico, aunque sea bueno para los puntos experimentales, no garantiza que la forma de la curva (posición de máximos y mínimos y sobre todo de puntos de inflexión) sea la mas adecuada.

El criterio de compatibilidad que se debe manejar para este Modelo es el de tamaño de microfase, del cual en última instancia dependerán las propiedades de la mezcla.

7.2.4 LOS DIAGRAMAS DE FASES

Por la misma razón expuesta en el subtítulo anterior, no es posible construir un diagrama de fases con este Modelo del tipo de los obtenidos con el Modelo de Red. Sin embargo, si se cuenta con datos de experimentos de densidad de mezcla a distintas composiciones y temperaturas, sería posible la construcción de diagramas de estructura de fases para los sistemas.

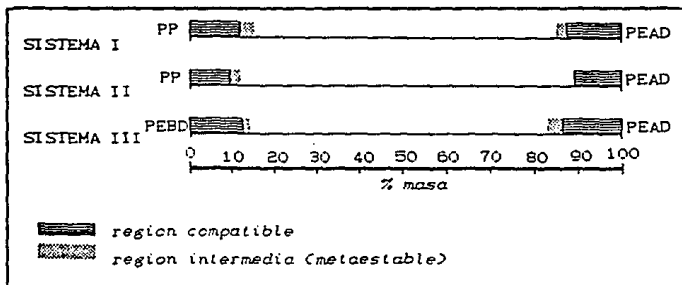
7.3 CONCLUSIONES

El estudio sobre los tres sistemas poliméricos arroja un número considerable de conclusiones relativas a los sistemas en sí y, en general, a la teoría de mezclas poliméricas.

- Las regiones de compatibilidad determinadas se resumen, a 25°C en la figura 7.1, donde se utilizaron los resultados considerando la mejor correlación de datos experimentales a temperatura ambiente y a temperatura de fusión.
- De acuerdo al Modelo de Red, en relación a la naturaleza misma de la entropía combinatoria (ver Capítulo 2), la compatibilidad es mayor cuanto menor sea el peso molecular de los polímeros;

es el caso del Sistema I en comparación con el Sistema II.

Fig. 7.1

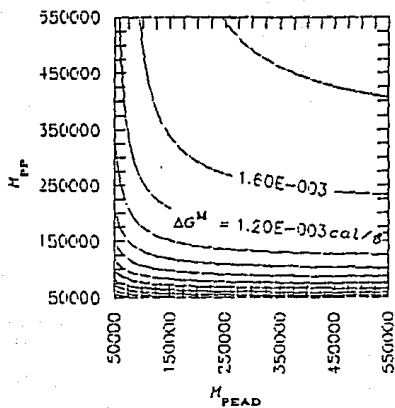


- El Sistema III consiste en una mezcla de polietileno de alta densidad con polietileno de baja densidad; esta particularidad le da mayor compatibilidad debido a que la interacción promedio entre unidades de cadena similares es menor. La incompatibilidad en regiones intermedias de composición se debe, bajo el criterio del Modelo de Red, a las ramificaciones que presentan las macromoléculas.
- En los sistemas I y II, el PEAD se funde antes que el PP. En el Sistema III el PEBD se funde antes que el PEAD. En los tres sistemas existe una región del diagrama de fases en que coexiste un polímero sólido con el otro líquido; dicha sección es pequeña para el Sistema III respecto del Sistema II.

- En las pruebas de temperatura de fusión para los tres sistemas, se verifica mejor adaptación al Caso I (ver Cap.3) en zonas de incompatibilidad que al Caso II en zonas de compatibilidad, debido a que aún cuando la mezcla es compatible, las interacciones entre ambos polímeros no se minimizan al punto de presentar una curva de temperaturas de fusión intermedia (curva "a" en las gráficas 5.13 a 5.16).
- En las curvas espinodales de los tres sistemas se refleja una variación mínima de las composiciones de la curva con la temperatura. Esto se debe a que la alta viscosidad de los sistemas dificulta considerablemente la separación de fases. Los cortos intervalos de metaestabilidad son también consecuencia de la elevada viscosidad del medio.
- Bajo el Modelo de Red, los pesos moleculares de los polímeros juegan un papel importante dentro del comportamiento de la función ΔG^M . La entropía combinatoria aumenta cuando los pesos moleculares son bajos, dando como resultado una ΔG^M de signo negativo que podrá, de acuerdo al primer criterio de estabilidad (Capítulo 3), ser interpretada como compatibilidad en el sistema. En las gráficas 7.1, 7.2 y 7.3 se puede observar dicho efecto.
- El peso molecular de uno de los polímeros también puede compararse con la composición del propio polímero y el valor que alcanza ΔG^M . En este caso, se observa que cuando se tiene polímeros de bajo grado de polimerización, el peso molecular es prácticamente quien determina la compatibilidad. Gráficas 7.4, 7.5 y 7.6.

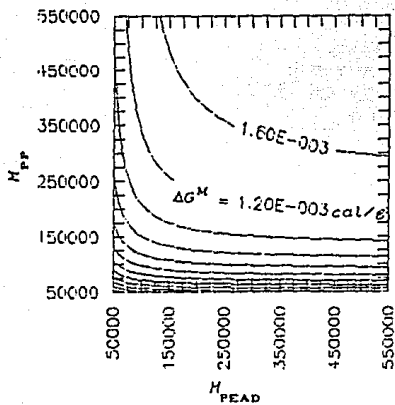
Graf. 7.1

SISTEMA I (90% PEAD)



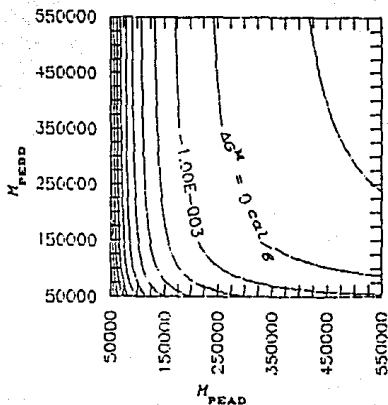
Graf. 7.2

SISTEMA II (90% PEAD)



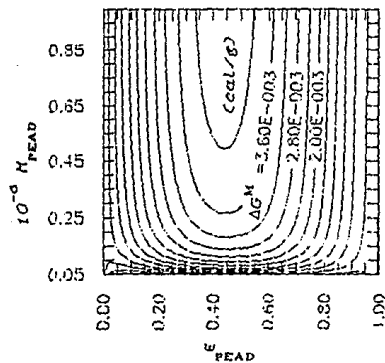
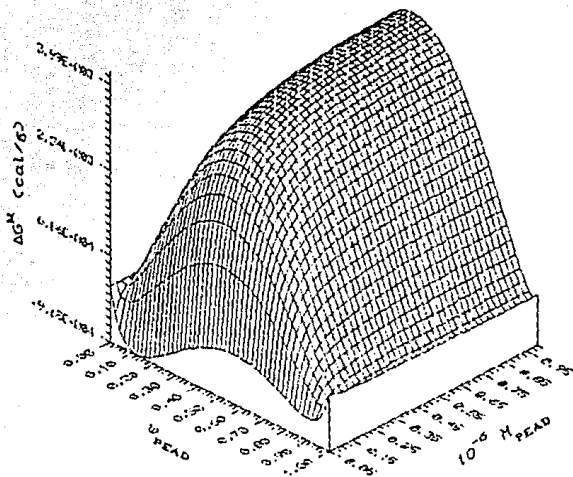
Gráf. 7.3

SISTEMA III (90% PEAD)

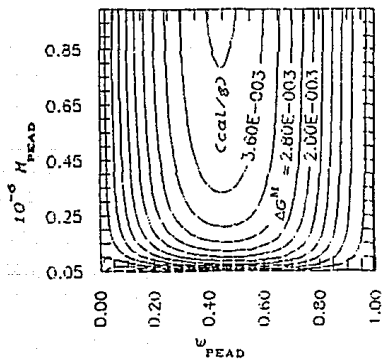
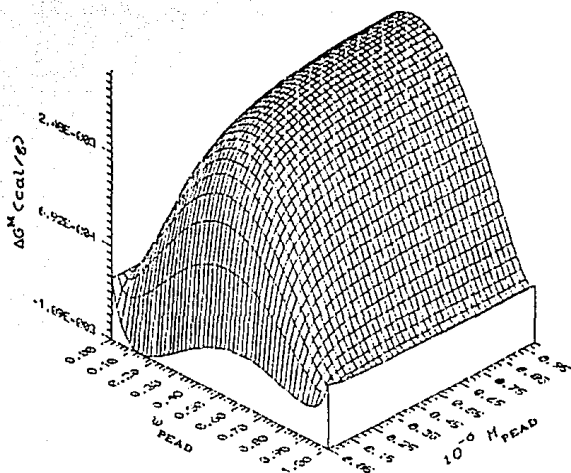


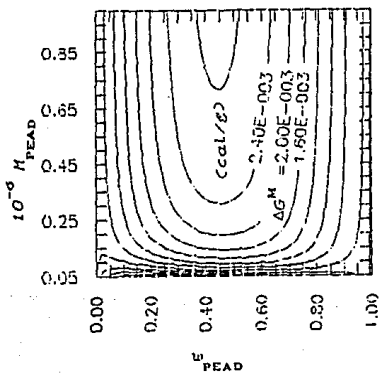
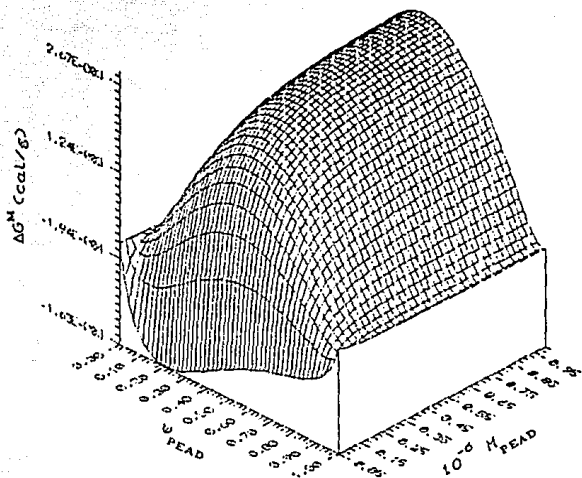
- La curva de diámetro de partícula (microfase) más uniforme es la que presenta el Sistema III debido, también, al hecho de que en este sistema ambos polímeros son de etileno.
- De acuerdo con el criterio de diferencia de energía interfacial (páginas 87 y 88), los sistemas que más se apegan al Modelo de Microfases son el I y el III. El Sistema II presenta por el contrario gran desviación respecto a este Modelo.

Gráf. 7.4 SISTEMA I (T=23°C)



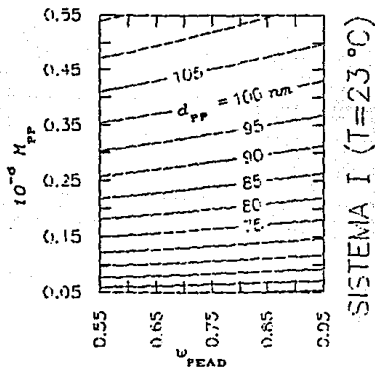
Gráf. 7.5 SISTEMA II (T=28°C)



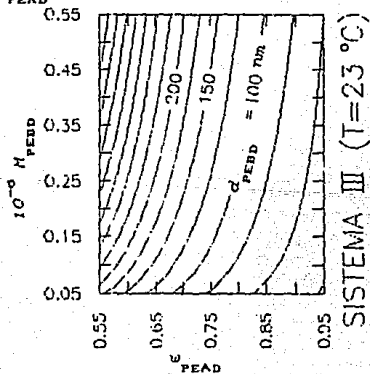
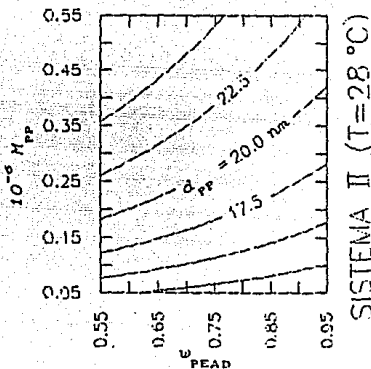


- El tamaño de microfase depende del peso molecular del polimero que se encuentra en la fase dispersa. Cuando éste es bajo, se espera un diámetro de microfase menor. Las gráficas 7.7, 7.8 y 7.9 ilustran esta observación para cada sistema a la temperatura ambiente.

Gráf. 7.7



Gráf. 7.8

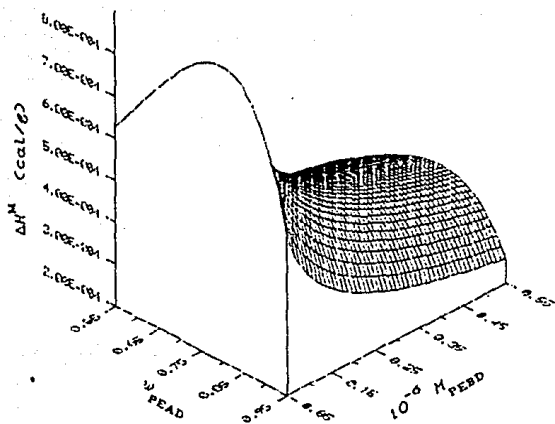
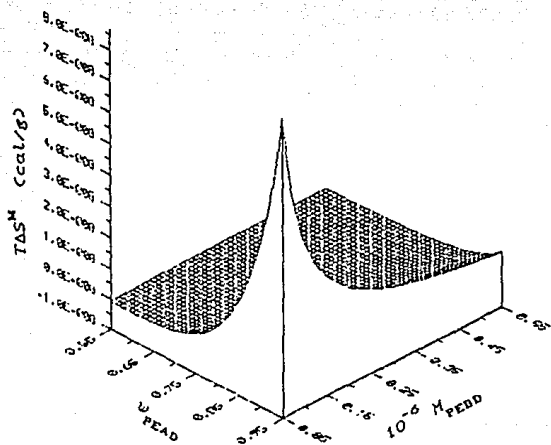


Gráf. 7.9

- En la gráfica 6.9 (página 95) se verifica que el Sistema III presenta dos máximos de energía libre de Gibbs de mezclado ΔG^M . Se observa también, que los valores de entropía combinatoria son mínimos y prácticamente toda la energía en exceso de la mezcla es de tipo superficial entre las microfases y la fase continua; esta observación es importante porque justifica la existencia de dos máximos de ΔG^M ; para cada una de las dos regiones de composición (una rica en PEBD y otra rica en PEAD), existe una composición en la que las microfases (de PEAD en una región y de PEBD en la otra) alcanzan un tamaño y concentración tal que maximizan a la superficie de contacto (área interfacial); por consiguiente, ΔG^M pasa por un máximo en cada caso. Este comportamiento es más notorio en el Sistema III porque, como se vió anteriormente, éste Sistema es el que mejor se apega al Modelo de Microfases.

- Siendo que la entropía combinatoria en el Modelo de Microfases es extremadamente pequeña (ver gráfica 7.10), la variación de ΔG^M con el peso molecular del polímero que forma microfases a una composición determinada, es contraria a la que manifiesta el Modelo de Red. Se tiene ahora, que un peso molecular mayor del polímero de fase dispersa, aumenta el tamaño de las microfases. Disminuye, por tanto, la interacción entre los polímeros, y la mezcla se hace más compatible.

Gráf. 7.10 SISTEMA III (T=23°C)



Las propiedades de las mezclas en las composiciones límite de compatibilidad son las que siguen:

<u>SISTEMA I</u>	<u>MODELO DE RED</u>	<u>MODELO DE MICROFASES</u>
composición límite		
(% A - % B)	(15.5-84.5), (85-15)	(15.5-84.5), (85-15)
ΔG^M (10^4 cal/g)	4.5 , 3.0	8.0 , 5.0
ΔH^M (10^4 cal/g)	24.8 , 24.0	9.0 , 5.1
$-T\Delta S^M$ (10^4 cal/g)	20.3 , 21.0	1.0 , 0.1
$\Delta \delta$ (cal/cm ³) ^{1/2}	0.1352	---
ξ (10^9 cal/cm ²)	---	2.9041 , 2.9037
d_j (nm)	---	33.0 , 62.5

<u>SISTEMA II</u>	<u>MODELO DE RED</u>	<u>MODELO DE MICROFASES</u>
composición límite		
(% A, % B)	(12-88) , (89-11)	(12-88) , (89-11)
ΔG^M (10^4 cal/g)	9.3 , 5.0	21.0 , 8.0
ΔH^M (10^4 cal/g)	25.0 , 22.0	22.5 , 12.0
$-T\Delta S^M$ (10^4 cal/g)	15.5 , 17.0	1.5 , 4.0
$\Delta \delta$ (cal/cm ³) ^{1/2}	0.1514	---
ξ (10^9 cal/cm ²)	---	14.7956 , 0.7691
d_j (nm)	---	50.0 , 13.0

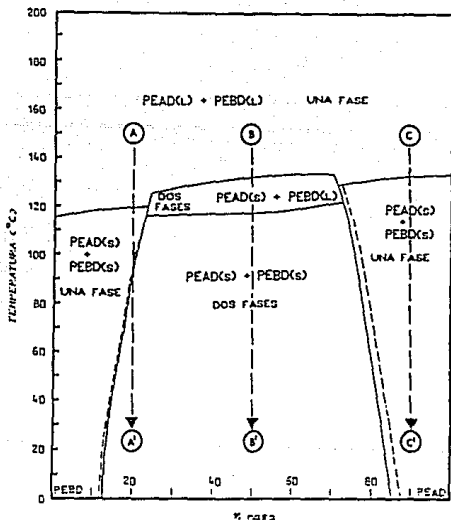
<u>SISTEMA III</u>	<u>MODELO DE RED</u>	<u>MODELO DE MICROFASES</u>
composición limite	(14,86) , (83-17)	(14-88) , (83-17)
(% A, % B)		
ΔG^M (10^4 cal/g)	1.0 , -8.0	3.0 , 3.5
ΔH^M (10^4 cal/g)	30.0 , 21.0	3.0 , 3.5
$-T\Delta S^M$ (10^4 cal/g)	29.0 , 29.0	0.0 , 0.0
$\Delta \delta$ (cal/cm^3) ^{1/2}	0.1355	---
δ (10^9 cal/cm ²)	---	4.4667 , 3.8146
d_j (nm)	---	51.0 , 51.0

La atención que merece a la industria la formulación de nuevas mezclas poliméricas, se vé reflejada en los estudios que se realizan constantemente en este campo. Sin embargo, y siendo esta práctica parte de la estrategia de muchas compañías que se mantienen a la vanguardia de la tecnología de materiales, no resulta fácil obtener información sobre estudios de sistemas específicos.

Los diagramas de fases construidos con el presente trabajo tienen una aplicación práctica en la formulación de mezclas para recubrimientos de cables de telecomunicaciones (67). Si se toman por ejemplo tres composiciones: A, B y C, de mezclas PEAD-PEBD (Sistema III) para prepararse por fusión a 150 °C de temperatura, se obtendrán, en primera instancia, mezclas líquidas en una sola

fase. A medida que las mezclas se enfrían, experimentarán distintos cambios estructurales: La muestra A (15% de PEAD) a los 118 °C solidificará en una sola fase resultando una mezcla compatible apta para su aplicación en el fin ya citado, dadas sus convenientes propiedades mecánicas; sin embargo, a temperatura ambiente, la mezcla perderá sus propiedades mecánicas al producirse una lenta separación de fases (ver Fig. 7.2). La muestra B (50 % PEAD), a los 132 °C, empezará a separarse en dos fases, una de PEAD que empieza a solidificarse y la otra de PEBD que permanece en estado fundido hasta los 118 °C cuando también solidifica, resultando, por último, un sistema en dos fases que a la temperatura ambiente, carecerá de las propiedades

Fig. 7.2



mecánicas indispensables para su aplicación en telefonía. Bajo el mismo criterio se concluye que la muestra c (90% PEAD), resulta ser la más apta en la aplicación industrial. En la práctica, las mezclas ricas en PEAD son preferidas ya que al tener este polímero una cristalinidad mayor que el PEBD (ver tabla 5.1), la dureza del material resultante es mayor.

El material que se presentó en esta tesis, puede ser utilizado con relativa facilidad para la evaluación preliminar de mezclas de dos polímeros. Los programas del Apéndice C, pueden servir de apoyo en su estructura para su ulterior adaptación a nuevas condiciones y materiales plásticos.

APENDICE A: NOTACION

a	función del Modelo de Scott-Tompa mod., L^3/M
A	función del Modelo de Scott-Tompa mod., L^3/M
b	función del Modelo de Scott-Tompa mod., FL/L^3
B	función del Modelo de Scott-Tompa mod., FL/L^3
3	cambio de entalpia libre para la formación de un contacto intersegmental, FL/L^3
3*	cambio de entalpia libre en un sistema de microfases, FL/L^3
c	función del Modelo de Scott-Tompa mod., adimensional
C	función del Modelo de Scott-Tompa mod., M/L^3
d	función del Modelo de Scott-Tompa mod., adimensional
d_i	diametro de microfase, L
D	función del Modelo de Scott-Tompa mod., FL/L^3
e	función del Modelo de Scott-Tompa mod., FL/L^3
E	función del Modelo de Scott-Tompa mod., adimensional
g	cambio de energia interfacial, FL/L^2
F	función del Modelo de Scott-Tompa mod., FL/L^3
F_j	constante de atracción molar de Small, $(FL)^{1/2} \text{mol}/L^{3/2}$
ΔG_{comb}	cambio de energia libre combinatoria, FL/M
$\Delta G_{\text{no comb}}$	cambio de energia libre no combinatoria, FL/M
ΔG	cambio de energia libre de Gibbs, FL/M
ΔH	cambio de entalpia, FL/M
k	constante de Boltzmann, $FL/\text{molec } T$
k	constante de interacción bimolecular (UNIFAC), adim.
$k_{i,j,1}$	función del Modelo de Microfases, FL/M
$k_{i,j,2}$	función del Modelo de Microfases, L^2/M
$k_{j,3}$	constante del Modelo de Microfases, adimensional
$k_{j,4}$	constante del Modelo de Microfases, adimensional
$k_{j,5}$	constante del Modelo de Microfases, adimensional

$k_{i,j,\alpha}$	función del Modelo de Microfases, FL/M
M	peso molecular, M/mol
\bar{M}_v	media aritmética del peso molecular promedio en peso, M/mol
n	número de moles, adimensional
n_0	número total de moles, adimensional
N	número de moléculas, adimensional
N_0	número de segmentos totales en la mezcla, adimensional
N_a	número de Avogadro, molec/mol
N	número de microfases en un volumen V de mezcla, adim.
P	presión en el sistema, F/L ²
R	constante de los gases ideales, FL/mol T
R	constante de contribución de grupo (UNIFAC), adim.
S	entropía, FL/M
ΔS	cambio de entropía, FL/M
T	temperatura del sistema, T
T_m	temperatura de fusión, T
ΔU	energía molar de vaporización, FL/mol
v	volumen molar, L ³ /mol
V	volumen por unidad de materia, L ³ /M
V_r	volumen molar de unidad de cadena más pequeña, L ³ /mol
ΔV	cambio de volumen, L ³ /M
v	volumen de microfase, L ³
w	fracción masa, adimensional
x	grado de polimerización, adimensional
x	número de moléculas por microfase, adimensional
z	número de coordinación de la red, adimensional
α	coeficiente de expansión térmica, L ³ /T
β	coeficiente de compresibilidad, L ³ /(F/L ²)

δ	parámetro de solubilidad, $(FL/L^3)^{1/2}$
μ	potencial químico, FL/mol
π	constante (3.141592), adimensional
ρ	densidad, M/L ³
σ_z	desviación estándar de z , adimensional
ϕ	fracción volumen, adimensional
χ	parámetro de interacción, adimensional
Ψ	función del segundo y tercer criterio de compatibilidad (Cap. 3), FL/M
Ω	número de compleciones reales de un sistema, adim.

Subíndices

A, B	relativo al polímero A ó B
AB	de interacción entre los polímeros A y B
c	función combinatoria
nc	función no combinatoria
cr	en el punto crítico
e	propiedad en exceso
H	propiedad entálpica
S	propiedad entrópica
i	del componente i
u_i	por mol del componente i
u	unidad de cadena más pequeña
o	propiedad total de mezcla

Superíndices

(b)	polímero cristalizabile (amorfo)
(c)	polímero cristalino

- (o) polimero en estado liquido puro
- o polimero puro
- e propiedad en exceso
- I propiedad de mezcla ideal
- M propiedad de mezcla real

APENDICE B : PROPIEDADES INDIVIDUALES DE LOS POLIMEROS

POLIMERO	I. FLUIDEZ	$M_w \times 10^5$	ΔH_f (J/g)	% CRIST.
PEAD (a)	5.0	0.80	179	61.72
PEAD (b)	0.3	1.78	154	53
PEBD (a)	2.0	1.04	90.7	31.35
PP (a)	2.0	1.04	49.6	28.75
PP (b)	1.26	1.19	-	31

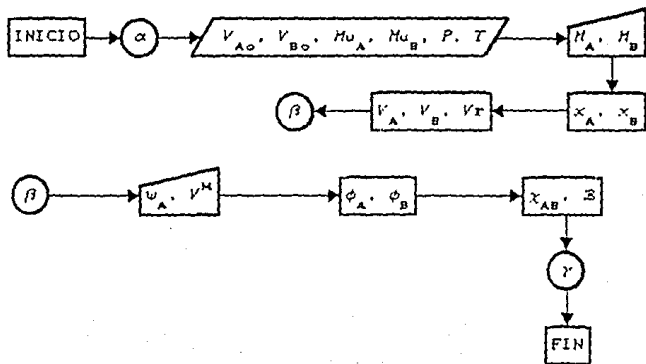
APENDICE C : METODOS DE CALCULO

Los programas a que se hace referencia en los capítulos 5 y 6 se estructuran básicamente de acuerdo a los diagramas de flujo que se exponen a continuación.

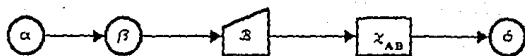
MODELO DE RED

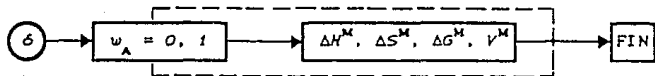
En general, los diagramas de flujo describen el método de cálculo bajo cualquier versión del Modelo de Red.

DET (DETERMINACION DEL PARAMETRO DE INTERACCION)

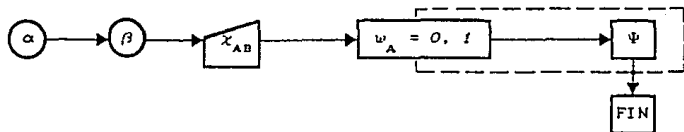


PFQ (DETERMINACION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS Y DEL VOLUMEN DE MEZCLA)

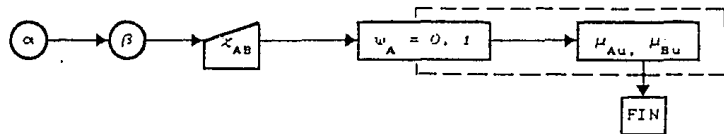




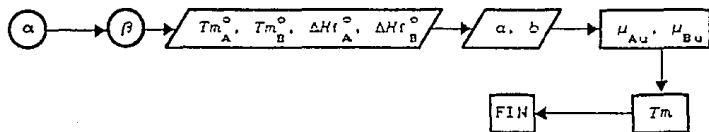
PSI (DETERMINACION DE LAS ZONAS DE COMPATIBILIDAD DE MEZCLA)



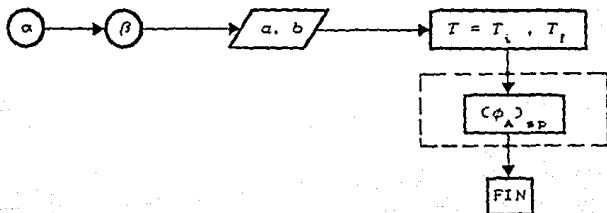
POT (DETERMINACION DE LOS POTENCIALES QUIMICOS)



TEF (DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE FUSION DE MEZCLA)

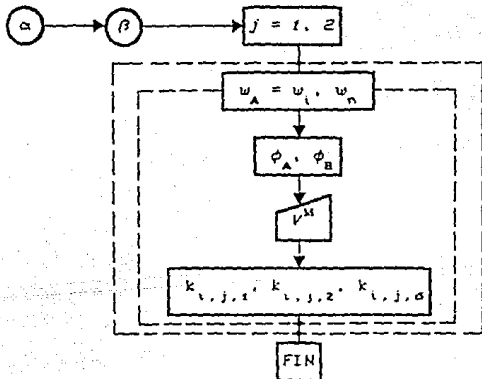


FAS (CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS DE FASES)

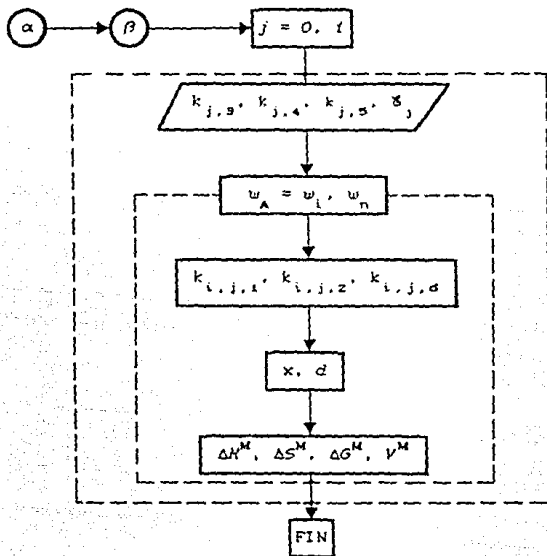


MODELO DE MICROFASES

MC-D (DETERMINACION DE PARAMETROS)

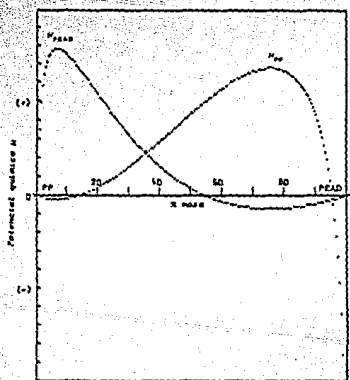
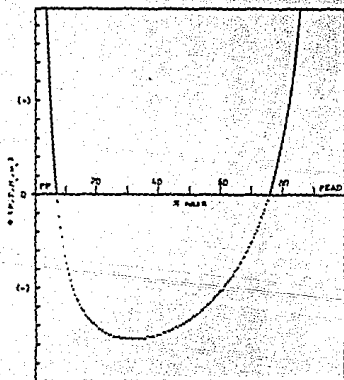
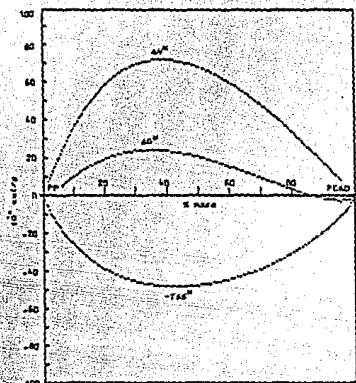
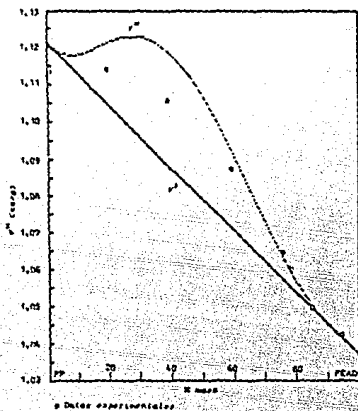


P-MC (DETERMINACION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS Y DEL VOLUMEN DE MEZCLA)

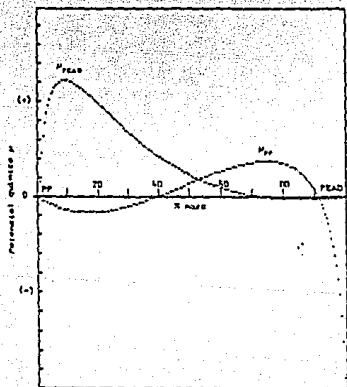
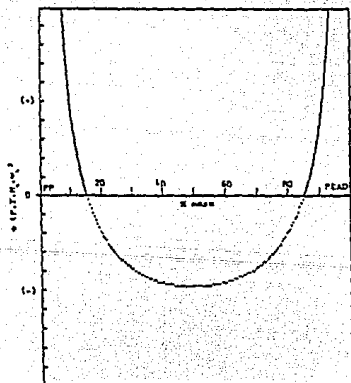
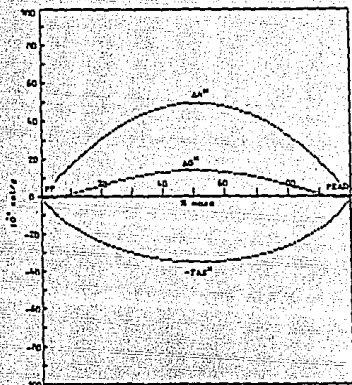
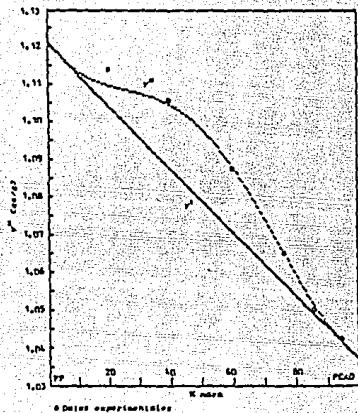


APENDICE D : GRAFICAS SUPLEMENTARIAS DEL MODELO DE RED

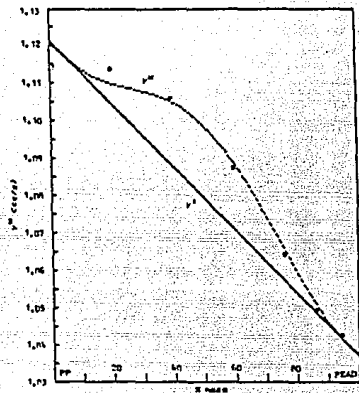
SISTEMA I : MODELO DE FLORY-HUGGINS



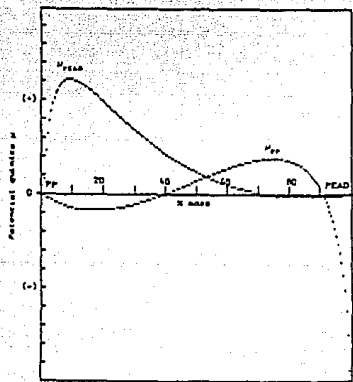
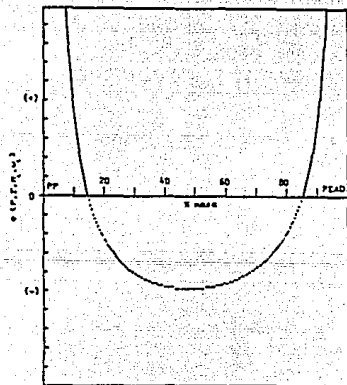
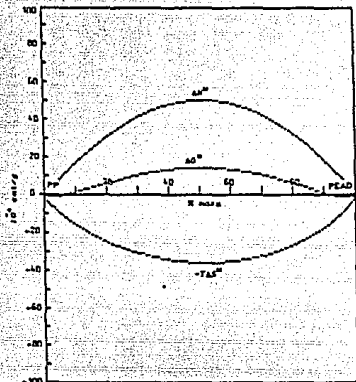
SISTEMA 1 : MODELO DE SCOTT-TOMPA



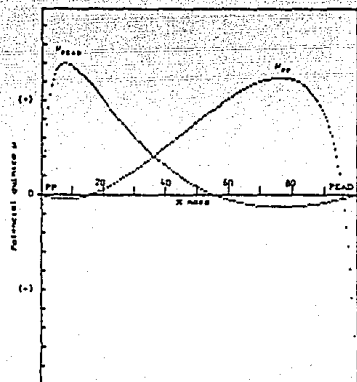
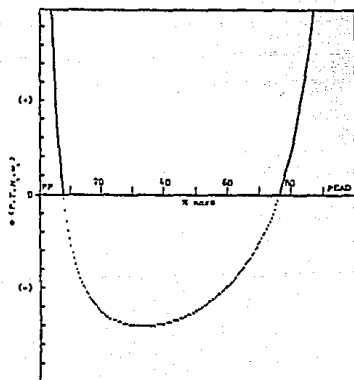
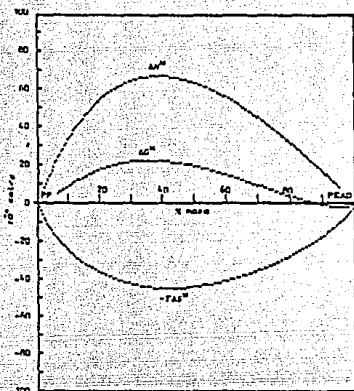
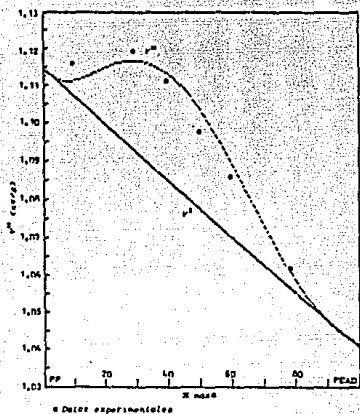
SISTEMA I : MODELO DE SCOTT-TOMPA MODIFICADO



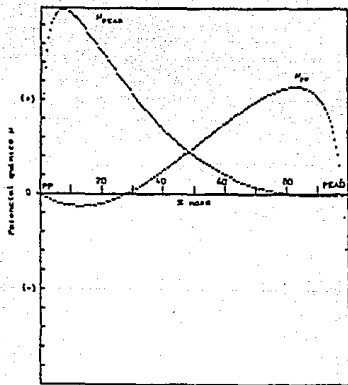
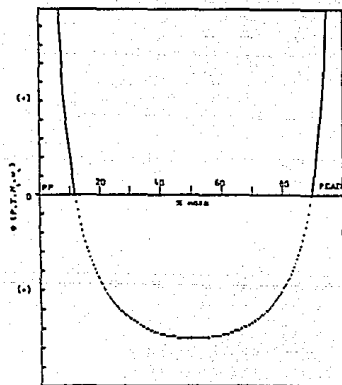
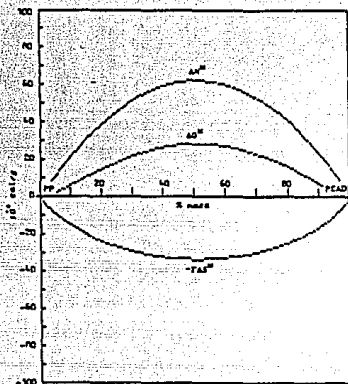
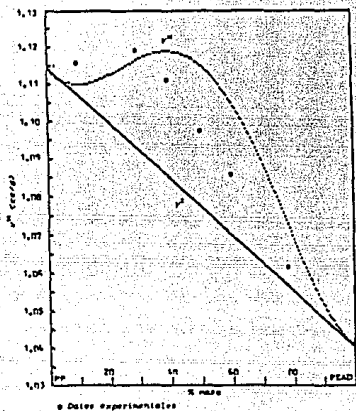
• Datos experimentales



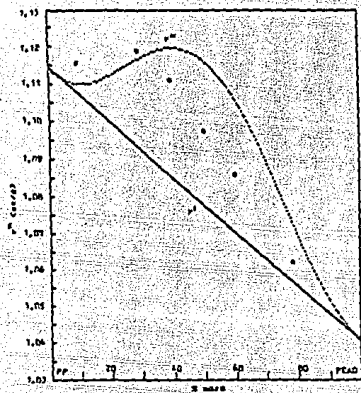
SISTEMA II : MODELO DE FLORY-HUGGINS



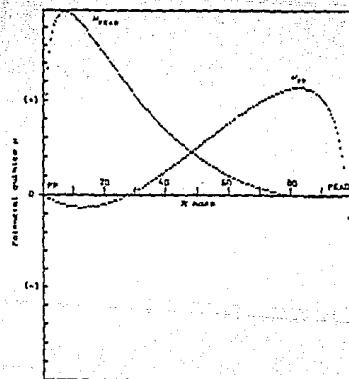
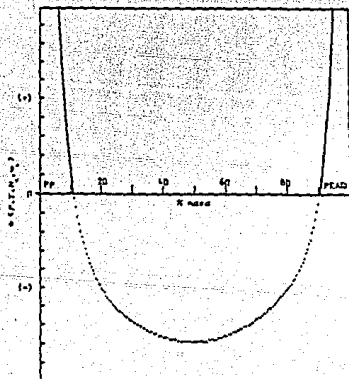
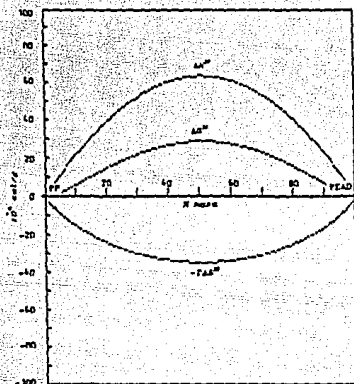
SISTEMA II : MODELO DE SCOTT-TOMPA



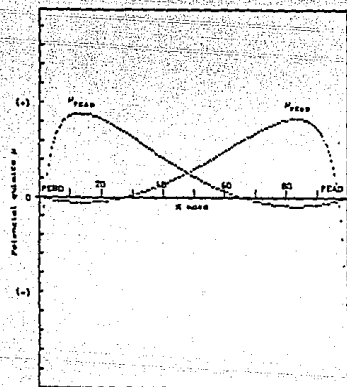
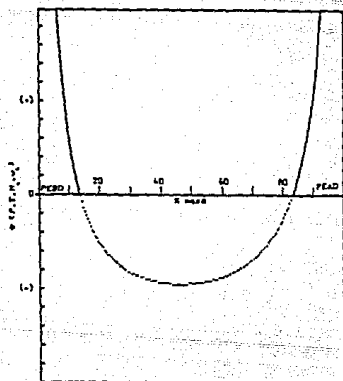
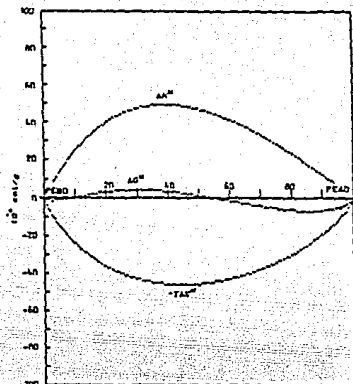
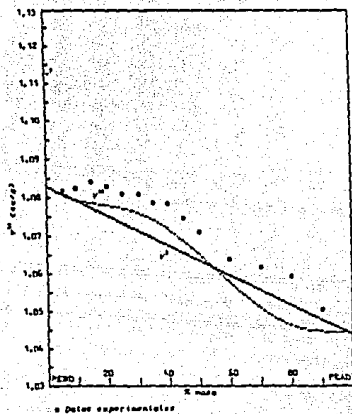
SISTEMA II : MODELO DE SCOTT-TOMPA MODIFICADO



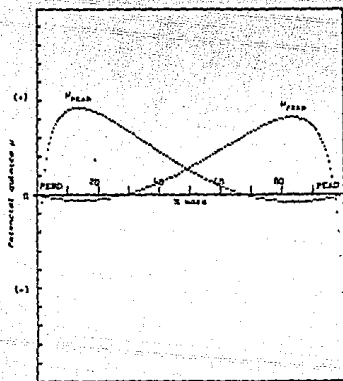
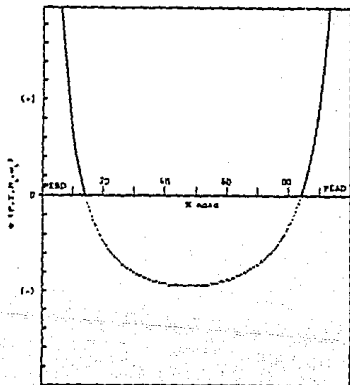
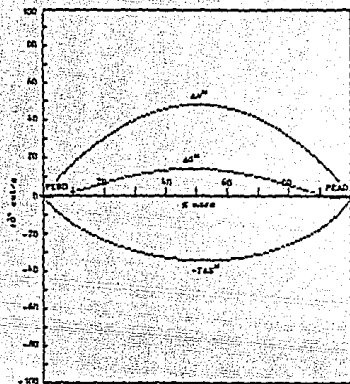
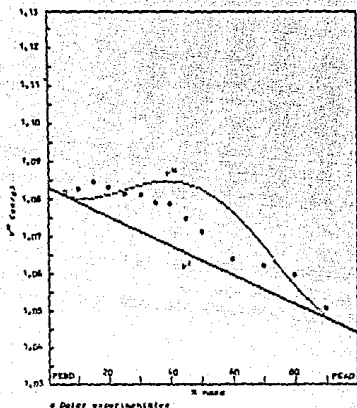
o Datos experimentales



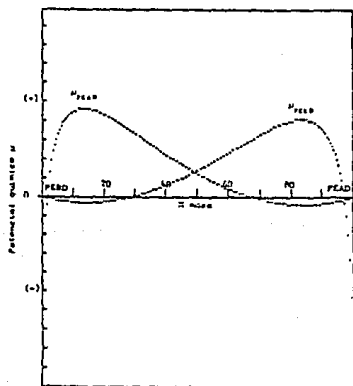
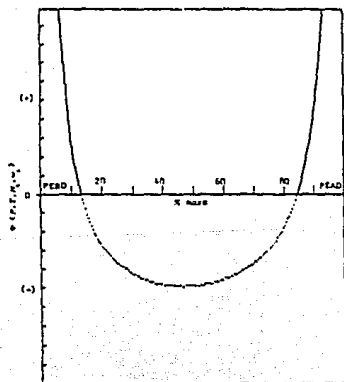
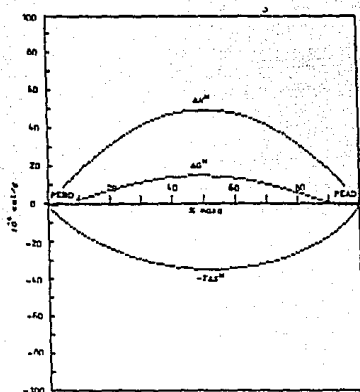
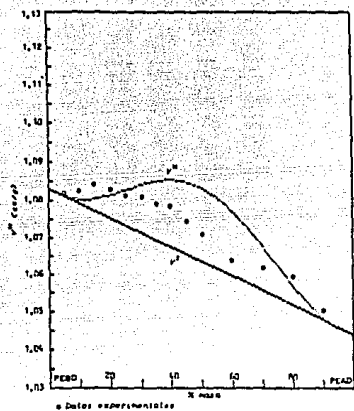
SISTEMA III : MODELO DE FLORY-HUGGINS



SISTEMA III : MODELO DE SCOTT-TOMPA



SISTEMA III : MODELO DE SCOTT-TOMPA MODIFICADO



REFERENCIAS

- (1) CHAMPETIER GEORGES, *Introducción a la Química Macromolecular Ed. Espasa Calpe, Madrid (España), 1973.*
- (2) BARLOW J.W., PAUL D.R., *Polymer Blends and Alloys - A Review of Selected Considerations, Polymer Eng. and Sci., 21, 15, (1981).*
- (3) PAUL D.R. en WALSH D.J., HIGGINS J.S. y MACONNACHIE A. eds., *Polymer Blends and Mixtures, NATO ASI Series E, Applied Sciences, No. 89, p.1. Martinus Nijoff Publishers Dordrecht, (the Netherlands), 1985.*
- (4) MARK, HERRMAN F., *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley ed., 9, 12, New York, 1968. (U.S.A.), 1968.*
- (5) DEVAUX J., GODARD P., MERCIER J.P., *Polym. Eng. Sci. 22, 229 (1982).*
- (6) ROBESON L.M., *J. Appl. Polym. Sci. 30, 4081 (1985).*
- (7) FERNANDES A.C., BARLOW J.W., PAUL D.R., *J. Appl. Polym. Sci. 32, 5481 (1986).*
- (8) CHIOU J.S., BARLOW J.W., PAUL D.R., *J. Appl. Polym. Sci. Part B 25, 1459 (1987).*
- (9) WOO E.H., BARLOW J.W., PAUL D.R., *J. Polym. Sci. Polym. Symp. 71, 137 (1984).*
- (10) SHULTZ A.R., MANKIN G.I., *J. Polym. Sci. Polym. Symp. 54, 341 (1976).*
- (11) SHULTZ A.R., YOUNG A.L., *Macromolecules 13, 663 (1980).*
- (12) NULL A.J., *Phase Equilibrium Processes, Academic Press, New York, 1974.*
- (13) FLORY P.J., *J. Chem. Phys. 9, 660 (1941).*
- (14) FLORY P.J., *J. Chem. Phys. 10, 51 (1942).*
- (15) HUGGINS H.L., *J. Chem. Phys. 9, 440 (1941).*

- (16) HUGGINS M.L., Ann., N.Y. Acad. Sci. 43, 1(1942).
- (17) FLORY P.J., KRIGBAUM W.R., Thermodynamics of high polymer solutions, Ann. Rev. Phys. Chem. 2, 383(1951).
- (18) FLORY P.J., J. Am. Chem. Soc. 86, 1833(1965).
- (19) SCOTT R.L., J. Chem. Phys. 17, 279(1949).
- (20) TOMPA H., Trans. Faraday Soc. 45, 1142(1949).
- (21) CHAMPETIER GEORGES, Chimie Macromoleculaire, Ed. Hermann, Paris (Francia), 1972.
- (22) BARTON A., CRC Handbook of Solubility Parameter and other Cohesion Parameters, CRC Press Inc., Florida (U.S.A.), 1987.
- (23) McMASTER L.P., Adv. Chem. Ser. 142, 43(1975).
- (24) PAUL D.R., NEWMAN S., Polymer Blends, Vols. I y II, Academic Press, Inc., New York, 1978, Cap.4
- (25) PAUL D.R., en Ref. (24), Cap.1
- (26) GERGEN W.P., DAVISON S., LUTZ G. en LEGGE N.R., HOLDEN G., SCHROEDER H.E., Thermoplastics Elastomers - Research and Development, Carl Hanser Verlag, Munich, 1986.
- (27) PAUL D.R., BARLOW J.W., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 18, 109(1980).
- (28) HAN C.D., Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, Inc., New York (U.S.A.), 1981.
- (29) FAYT R., JEROME R., TEYSSIE P., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 19, 79(1981)
- (30) LIU X., HU S., ZHANG X, SHI L. XU H. ZHOU Q., DUAN X., Chinese J. of Polym. Sci., Beijing, 6, 337(1988).
- (31) CASTELLAN GILBERT W., Fisicoquímica, Capítulo X, Ed. Iberoamericana, México, 1987.
- (32) OISHI T., PRAUSNIZ J., Ind. Eng. Chem. Process De. Dev. 17, 333(1978).

- (133) MISOVICH H. J., GRULKE E. A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 1036(1985).
- (134) RAMUSSEN D., RAMUSSEN P., *Chemical Engineering Progress*, February 1989, p. 50.
- (135) McMASTER L. P., *Macromolecules* 6, (760)(1973).
- (136) SONJA KRAUSE en Cap. 2, Vol I de Ref. (24).
- (137) ETCHECHURY E. J., *Memorias IV Congreso Nal. de Polimeros*, Soc. Quim. Mex., Oaxtepec Mor., Sept. 1989.
- (138) SANCHEZ I. C., LACOMBE R. H., *American Chemical Society* 11, 1145(1978).
- (139) SANCHEZ I. C., LACOMBE R. H., *J. Phys. Chem.* 80, 2352(1976).
- (140) SANCHEZ I. C., LACOMBE R. H., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 15, 71(1977).
- (141) SANCHEZ I. C. en Ref. (24).
- (142) SANCHEZ I. C., LACOMBE R. H., *J. Phys. Chem.* 80, 2568(1976).
- (143) SANCHEZ I. C., LACOMBE R. H., *J. Macromol. Sci. Phys.* B17, 565(1980).
- (144) SANCHEZ I. C. en SOLK K., *MMI Symp. Ser. Vol. 2: "Polym-Polym Compat. and Incompat. Princ. and Pract."*, Harwood Ac. Press, N. Y., 1980.
- (145) BIROS J., ZEMAN L., PATTERSON D., *Macromolecules* 4, 30(1971).
- (146) CURRO J. G., *J. Chem. Phys.* 56, 5739(1972).
- (147) PATTERSON D., DELMAS G., *Disc. Far. Soc.* 49, 98(1970).
- (148) CHAI Z., *Ph. D. Thesis*, Imperial College, 1982.
- (149) ROSTAMI S., *Ph. D. Thesis*, Imperial College, 1983.
- (150) HAMADA F., SHIOHI T., FUJISAWA K., NAKAJIMA A., *Macromolecules* 13, 729(1980).

- (151) CANOVAS A., RUBIO R.G., RENUNCIO J.A.R., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 20, 784(1983).
- (152) TOMPA H., *Polymer Solutions, Butterworths Sci. Publ.*, 1956.
- (153) BAKER J.A., *J. Chem. Phys.*, 20, 1526(1952).
- (154) WALSH D.J., ROSTAMI S., SINGH V.B., *Macromol. Chem.* 186, 145(1956).
- (155) SHALL P.A., *J. Appl. Chem.*, 3, 71(1953)
- (156) *Polymer Handbook*, Ed. Bandrup y E.H. Immergut, Interscience Publishers, 1980.
- (157) DESPHANDE D.D., *Physical Chemistry of Macromolecules* Ed. Mc.Graw-Hill, New York (U.S.A.), 1960.
- (158) NISHI T., WANG T.T., KWEI T.K., *Macromolecules* 8, 227(1975).
- (159) NISHI T., WANG T.T., *Macromolecules* 8, 909(1975).
- (160) CSER F., NYITRAI K., HARDY G., HENCZEL J., VARGA J., *J. Polym. Sci.: Polymer Symposium* 69, 91(1981).
- (161) MORRA B.S., STEIN R.S., *J. Polym. Sci.* 20, 2243(1982).
- (162) BARNUH R.S., GOH S.H., BARLOW J.W., PAUL D.R., *J. Polym. Sci.* 23, 395(1985).
- (163) SUN R., CHAI Z., *Chinese J. Polym. Sci.* 6, 370(1988).
- (164) MARK, HERRMAN F., *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley ed., 9, New York, 1988.
- (165) *Annual Book of ASTM Standards*, partes 25 y 26, American Society for Testing and materials, Philadelphia, USA (1979).
- (166) EUREKA :THE SOLVER, Borland Internacional, Inc., California, U.S.A., 1987.
- (167) PALACIOS J., CALVIMONTES A., CRUZ F., *Estabilidad de Mezclas Poliméricas. Proyecto de Investigación para la Compañía Conduxex. Div. de Est. de Posgrado (Fac. de Química), U.N.A.M., México D.F., 1989.*

- (68) TELLEZ ORTIZ, Minerva E., *Elaboración y Caracterización de Mezclas Elastómero-Termoplásticos (Tesis de Maestría en Físicoquímica)*, U.N.A.M., México D.F., 1987.
- (69) RUSSELL T.P., HJELM R.P., SEEGER P.A., *Macromolecules*, 23, 890-893(1990).
- (70) SURFER, Golden Software, Inc., Colorado U.S.A., 1984.
- (71) FICKEN F.A., *The Simplex Method of Linear Programming*, Ed. Holt, Rinehart and Winston, New York U.S.A., 1960.
- (72) PALACIOS J., CALVIMONTES A., *Modelo para la Predicción de las Propiedades Físicoquímicas de Mezclas Guayule-Poliétileno*, Div. Est. de Posgrado (Fac. de Química), U.N.A.M., México D.F., 1989.