

300618



UNIVERSIDAD LA SALLE

**ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.**

A
Zej

**ELABORACION DE DIAGRAMAS DE FASE PARA LAS MEZCLAS
DE PEAD-PP Y PEAD-PEBD, POR VIA EXPERIMENTAL.**

TESIS PROFESIONAL

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A

FRANCISCO CONSTANTINO CRUZ RIVERO

ASESOR DE TESIS :

M.E.S. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN
MEXICO, D. F.**

1994



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.

**POR LOS MULTIPLES
SACRIFICIOS QUE PASARON PARA
QUE PUDIERA TERMINAR MIS
ESTUDIOS, DEDICO ESPECIALMENTE
A MIS PADRES ESTE TRABAJO,
COMO UN TRIBUTO A SU EJEMPLO
Y CARINO MOSTRADO A TRAVES DE
LOS AÑOS.**

**A MIS HERMANAS: MARTHA,
ALICIA, LUCIA, VERONICA, CLARA,
DIANA, Y MONICA;**

**A MIS HERMANOS: AUGUSTO,
JOSE, JUAN, GERARDO, GABRIEL,
JESUS Y ANGEL;**

**LES AGRADEZCO POR TODO EL
SOPORTE EMOCIONAL Y ECONOMICO
QUE ME HAN BRINDADO DE MANERA
INCONDICIONAL.**

AGRADEZCO: A LA ESCUELA DE QUIMICA DE LA SALLE Y A LA DRA. ARACELI SANCHEZ DEL CORRAL POR EL APOYO OTORGADO PARA LA PRESENTACION DE ESTA INVESTIGACION;

AL PROFESOR ADOLFO OBAYA POR INVITARME A PARTICIPAR EN ESTE PROYECTO Y A SU AYUDA EN LOS TRAMITES DE TITULACION;

AL DR. JOAQUIN PALACIOS POR LA ASISTENCIA DADA EN LA ELABORACION DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EN LOS LABORATORIOS DE FISICOQUIMICA DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM;

A LA EMPRESA CONDUMEX Y AL M. EN C. ANTONIO SIERRA POR LAS SUGERENCIAS Y FACILIDADES EN LA PREPARACION DE LAS MUESTRAS EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO, ADEMAS DEL PATROCINIO PARA LA REALIZACION DE ESTA INVESTIGACION.

I N D I C E.

I.	INTRODUCCION	1
I.1	ANTECEDENTES	4
I.2	RECOPIACION DE PROPIEDADES	8
I.2.1	SISTEMA PEAD-PP	11
I.2.2	SISTEMA PEAD-PEBD	12
II.	TERMODINAMICA DE MEZCLAS POLIMERICAS	
II.1	TEORIA DEL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD	14
II.2	TEORIA DE FLORY-HUGGINS	17
II.3	TEORIA DE SCOTT-TOMPA	20
II.4	TEORIAS DE ECUACION DE ESTADO	22
II.5	CARACTERISTICAS DE LOS POLIMEROS CRISTALINOS	26
III.	PREPARACION DE LAS MUESTRAS	
III.1	COMPOSICION	28
III.2	MEZCLADO	
III.2.1	GENERALIDADES	32
III.2.2	MEZCLADORES INTENSIVOS DEL TIPO BANBURY	34
III.2.3	MEZCLADO DE POLIMEROS CON EXTRUSORES	35
III.2.4	MEZCLADO DE LAS MUESTRAS	37
III.3	MOLDEO DE LAS MUESTRAS	38
IV.	PARTE EXPERIMENTAL	
IV.1	DESCRIPCION DE LOS METODOS	
IV.1.1	DETERMINACION DE LA DUREZA SHORE D	39
IV.1.2	DETERMINACION DE LA DENSIDAD POR PICNOMETRIA	41
IV.1.3	DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE FUSION Y DE CRISTALIZACION, CON SUS RESPECTIVAS ENTALPIAS	44
IV.1.4	ESTIMACION DEL GRADO DE CRISTALINIDAD	46
IV.1.5	ANALISIS OPTICO	48

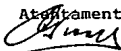
IV.2	TABULACION DE RESULTADOS	50
IV.2.1	DUREZA	51
IV.2.2	DENSIDAD	52
IV.2.3	VOLUMEN ESPECIFICO	53
IV.2.4	PORCENTAJE DE CRISTALIZACION EN LA MEZCLA	54
IV.2.5	TEMPERATURA DE FUSION	54
IV.3	GRAFICAS PRELIMINARES	56
IV.3.1	DUREZA	58
IV.3.2	DENSIDAD	60
IV.3.3	VOLUMEN ESPECIFICO	62
IV.3.4	FRACCION CRISTALINA DE PEAD EN LA MEZCLA	64
IV.3.5	TEMPERATURA DE FUSION	64
V.	DIAGRAMAS DE FASE	
V.1	REVISION DE CONCEPTOS	66
V.2	ELABORACION DE DIAGRAMAS DE FASE	70
V.2.1	MEMORIA DE CALCULO	76
V.2.2	TABULACION DE RESULTADOS FINALES	77
V.2.2.1	FRACCION MOL	77
V.2.2.2	FRACCION VOLUMEN	78
V.2.2.3	VOLUMEN MOLAR	81
V.2.2.4	PRIMER Y SEGUNDO CRITERIOS DE LA ENERGIA LIBRE DE MEZCLADO	84
V.2.3	GRAFICAS DEL PRIMER Y SEGUNDO CRITERIOS DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS	84
VI.	CONCLUSIONES	
VI.1	CRITERIOS QUE SE APLICAN PARA PREDECIR LA COMPATIBILIDAD	92
VI.1.1	SISTEMA I	94
VI.1.2	SISTEMA II	96
VI.1.3	SISTEMA III	96
VI.2	REPORTE GLOBAL	98
VII.	BIBLIOGRAFIA	101

Querétaro, Qro. a 3 de Octubre de 1994

A Quien Corresponda:

Por medio de la presente autorizo al Sr. Francisco Constantino Cruz Rivero la publicación de la tesis titulada " Elaboración de Diagramas de fase para las mezclas de PEAD-PP y PEAD-PEBD " por vía experimental, que se realizó dentro del proyecto de investigación " Estudio y determinación de zonas de compatibilidad en mezclas poliméricas " en el marco del convenio suscrito entre la Empresa CONDUMEX, la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad La Salle.

Atentamente.



M.C. Antonio Sierra Gutierrez
Gerente del Centro de Investigación y
Desarrollo de CONDUMEX.

I. INTRODUCCION.

EL desarrollo científico y tecnológico de los polímeros sintéticos ha sido un fenómeno de un ritmo muy acelerado. Actualmente se han fabricado miles, pero menos de 50 son lo que han alcanzado comercialmente hablando el éxito. Entre los mas conocidos y en orden de producción mundial se encuentran el polietileno, el cloruro de polivinilo y el poliestireno. La comercialización de estos materiales requirió de estudios detallados sobre sus posibilidades de aplicación en fibras, películas, moldes, revestimientos, etc. Este hecho ha desencadenado en los últimos años, una competencia mundial para crear procesos que reditúen polímeros de óptima calidad para un uso particular al mínimo costo posible.¹⁸

No obstante, que se tiene la seguridad de mercados existentes y por lo mismo cautivos para la gran mayoría de la producción de los polímeros, las investigaciones que por ahora se realizan están orientadas a mejorar alguna de sus propiedades físicas, por ejemplo, su resistencia y dureza a altas temperaturas, o su resistencia al impacto o a las deformaciones mecánicas para introducirlas en el campo de la construcción. Se han logrado adelantos importantes con algunos materiales induciéndoles un mayor porcentaje de cristalinidad o agregando grupos de átomos de alto peso

molecular que restrinjan su movilidad y grado de curvamiento de las moléculas que los forman o bien por el tradicional entrecruzamiento químico de sus moléculas.⁴⁴

Hoy en día en el procesamiento de polímeros muy rara vez se utilizan materiales poliméricos puros. Generalmente se usan soluciones o dispersiones de polímeros con plastificantes, pigmentos y materiales de relleno o cargas; entonces, cada elemento adicional agregado al sistema aporta consigo mismo un grado de libertad de más para la caracterización del conjunto, ésta puede ser termodinámica, o en cuanto a su microestructura, o conforme a su comportamiento dentro del equipo que lo procesa, o bien, con relación a sus propiedades finales obtenidas.

Aunque la mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles, el número de las mezclas miscibles se han estado incrementando recientemente por los conocimientos obtenidos en el mezclado. Esta etapa es vital en el procesamiento de polímeros y esta íntimamente ligada con la compatibilidad del sistema, un buen mezclado, es asociado con la magnitud de la tensión interfacial entre los componentes. Sin embargo, a pesar del gran esfuerzo teórico que se ha realizado, aún falta demasiado para comprender esta área.^{30,66}

Ya que es importante investigar la congruencia que existe entre las propiedades finales de un sistema y las

modificaciones de las mismas originadas por las diversas condiciones de obtención y de su historia reológica en este trabajo los objetivos principales serán los siguientes: analizar la información existente que se refiere a la estabilidad y propiedades fisicoquímicas de las mezclas de polietileno de alta densidad (PEAD) con polietileno de baja densidad (PEBD) y polietileno de alta densidad con polipropileno isotáctico (PP); estudiar la estabilidad de las mezclas (variando la composición) mediante métodos ópticos, termogravimétricos, térmicos y combinados; finalmente, con la información recolectada de la serie de experimentos propuestos, elaborar diagramas de fase de los cuales se predicen las zonas de miscibilidad para cada sistema.

I.1 ANTECEDENTES.

Las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y otras de una mezcla de polímeros, dependen fuertemente de su estado de miscibilidad. Conceptualmente, este estado es determinado por interacciones entre los componentes del mismo y éstas son funciones de su estructura física y química, por lo que es muy importante y relevante el determinar el conjunto de condiciones que conducen a la compatibilidad o incompatibilidad del sistema y la morfología que la misma alcanza en cada caso.^{30,48}

En anteriores investigaciones, ^{5,27,36,40} se ha determinado que las mezclas de polímeros pueden llegar a formar sistemas compatibles, estos tienen la característica que al final del mezclado se obtiene un sistema a una fase que no muestra discontinuidades en sus propiedades dentro de toda su extensión.³⁹

Las condiciones de compatibilidad para una mezcla no sometida a un estado de deformación o de flujo, están determinadas por variables extensivas (que son potencialmente medibles para cada constituyente del sistema), y son mejor entendidas en un contexto termodinámico a través de la energía libre de mezclado de Gibbs (ΔG_M) definida como:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$$

donde ΔH_M y ΔS_M son los cambios de entalpía y entropía de la mezcla, y T es la temperatura absoluta. Para que exista miscibilidad, ΔG_M deberá ser negativa y satisfacer el requerimiento adicional 5,19,34,41,43

$$[\delta^2 \Delta G_M / \delta \phi_i^2]_{T,P} > 0$$

donde ϕ_i es la fracción volumen del polímero i .

La relación que hay entre la composición y las propiedades físicas y químicas de una muestra, está íntimamente ligada con su morfología (arreglo espacial). Por lo que es fundamental conocer la correlación existente entre la morfología más adecuada para una aplicación y las características de composición, mezclado y grado de deformación que produjeron esa morfología o microestructura final.

La microestructura de una mezcla polimérica puede determinarse por 6,8,55 :

MICROSCOPIA OPTICA Y DE BARRIDO
 ESPÉCTROSCOPIA INFRARROJA Y RAMMAN
 CALORIMETRÍA, Y
 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al utilizar la técnica de microscopía, es necesario encontrar condiciones contrastantes entre los componentes de la mezcla, a fin de poder observar: texturas, formas y disposición espacial de cada uno de los elementos del sistema.²²

La espectroscopía de radiación infrarroja permite detectar, en el corrimiento de las bandas en las frecuencias de absorción para enlaces determinados, la presencia de una o dos fases en la mezcla.²⁵

Por calorimetría diferencial de barrido es posible establecer la homogenización de la mezcla a una escala muy baja (del orden de unos cuantos angstroms), registrando las temperaturas de fusión y de cristalización así como sus correspondientes entalpías. También, mediante este método se cuantifica el grado de c r i s t a l i n i d a d de un material.^{49,67,68,70,71}

Con la utilización de la técnica de difracción de rayos X, a ángulos grandes, se puede determinar parte de la estructura cristalina de cada componente, el tipo de celda unitaria y posibles cambios en la estructura por la presencia de otros componentes o por el efecto de mezclado y/o por algún otro tratamiento térmico o mecánico al que hubiera sido sometida la muestra analizada antes de la medición.^{1,15,58}

De las técnicas brevemente descritas, sólo se aplican en esta investigación la de microscopía óptica y calorimetría combinadas.

I.2 RECOPIACION DE PROPIEDADES.

Por medio de un convenio suscrito entre la Compañía CONDUMEX, la Universidad La Salle y la U.N.A.M., se realizó la presente investigación con el fin de analizar la estabilidad (desde un punto de vista termodinámico) de tres sistemas poliméricos, utilizando productos comerciales.

El sistema I esta constituido por polietilenos de alta densidad, mezclados con polipropileno isotáctico. Este es un copolímero de grado eléctrico y resistencia al impacto altos, diseñado para ofrecer un máximo de flexibilidad a bajas temperaturas, con un mínimo de sacrificio en: el esfuerzo a la tensión, resistencia al calor, dureza y procesabilidad. Su uso se adapta especialmente para el relleno de cables telefónicos.

El sistema II esta formado por la misma combinación de polietilenos del sistema I, y son mezclados con polipropileno puro comercial . El segundo sistema nos sirve de base para compararlo con el I y observar que tanto se modifican las propiedades por el uso del copolímero.

Finalmente, el sistema III también utiliza los polietilenos del sistema I, mezclados con polietileno de baja densidad.

A continuación, se muestran en la tabla I-A las principales propiedades fisicoquímicas de los materiales usadas en este trabajo.

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS.

T A B L A I-A

PROPIEDADES	PP1 *	PP2	PEAD	PEBD
CRISTALINIDAD, % i	28-75	31	70	40
DENS. g/cc 23°C i,ii	0.900	0.879	0.960	0.920
DUREZA SHORE D i	65-70	70-80	70-80	44-48
INDICE DE FLUIDEZ iii	2	1.26	5	2
TEMP. FUSION, °C iv	168.8	167	136	116
VOL. ESP. cc/g i,ii	1.1111	1.1376	1.0416	1.0869
P.M UNIT g/gmol iii,iv	43	43	28	28
P.M TOT. PROM. v	200000	300000	325000	325000
	S-I	S-II	S-III	
Ent. de int. cal/cc v	0.01346	0.01807	0.01857	

REFERENCIAS.

- i.- Bandrup, POLYMER HANDBOOK (1974)
 - ii.- Rodriguez, F., PRINCIPIOS DE SISTEMAS DE POLIMEROS Ed. El Manual Moderno (1984)
 - iii.- Boeing, PROPERTIES OF POLYMERS. THEIR ESTIMATION AND CORRELATION WITH CHEMICAL STRUCTURE (1966)
 - iv.- ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING vol. 6 (1987)
 - v.- Calvimontes, A., DESARROLLO DE MODELOS MATEMATICOS PARA POLIMEROS, Univ. La Salle (1990)
- * Datos proporcionados por el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de CONDUMEX (1989)

I.2.1 SISTEMA PEAD-PP

Desde un punto de vista mecánico, la mezcla de PEAD-PP se considera como un material muy insatisfactorio. En particular muestra, en sus propiedades mecánicas finales (módulo de flexión, módulo de tensión, resistencia a la tensión, etc.), características muy pobres a temperatura ambiente en comparación con aquellas de los constituyentes de la mezcla. Este hecho, hace imposible su uso para la mayoría de los propósitos comerciales.^{14,47}

En previas publicaciones,^{7,21,24,33,53,59,61,64} se ha encontrado que es posible incrementar las funciones mecánicas de estas mezclas con la variación apropiada de las condiciones de prueba, semejantes a la temperatura y a la velocidad de extracción, así como también, mediante la adición de un tercer componente análogo a un copolímero.¹² El copolímero, parecido a un aditivo, tiene características moleculares intermedias entre las dos especies de polímeros, puede actuar como un AGENTE COMPATIBILIZANTE en sus regiones amorfas. Este papel del copolímero, para mezclas de poliolefinas, fué sugerido primero por Paul y colaboradores.³⁸ Ellos mostraron que copolímeros con cierto grado de cristalinidad residual de etileno, eran más efectivos de los que casi no la tenían

I.2.2 SISTEMA PEAD-PEBD.

Una de las mejores áreas de estudio sobre las mezclas de polímeros es la dependencia de sus propiedades mecánicas con la composición. Esto es debido al hecho que estos sistemas poliméricos exhiben un comportamiento que no siguen la suma de las propiedades de los componentes.³¹ Se ha demostrado para sistemas miscibles que existe una correlación entre las interacciones termodinámicas, el tipo y desviación de la regla de la aditividad. Para un comportamiento de inmiscibilidad, una desviación positiva es siempre la que se espera.⁶⁵ Se ha comprobado que la mezcla PEAD-PEBD, presenta desviación positiva a negativa en el punto 50/50 de composición en peso de PEAD,³⁰ y esta conversión está relacionada con la inversión de fase.⁶⁵

Al analizar el comportamiento de la mezcla en estado fundido, se ha encontrado que el intervalo de 15 a 85 % en peso de PEAD, los termogramas presentan dos picos.^{17,29,31,57}

También se ha reportado como inmisible, por el hecho de inducir entalpías de mezclado positivas.⁵

Otras investigaciones han determinado la miscibilidad de esta mezcla como ambigua, ya que esta en función de la distribución de pesos moleculares.²⁷

La conclusión general que puede ser obtenida a partir de estos estudios es que la mezcla de cadenas de PE lineal con lineal tienen la habilidad de cocrystalizar juntos, mientras que el mezclado de PE lineal con ramificado tienden a separar los cristales.³¹

II. TERMODINAMICA DE MEZCLAS POLIMERICAS.

II.1 TEORIA DEL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD

La predicción cuantitativa de la solubilidad esta basada en teorías moleculares estadísticas, que toman en cuenta factores semejantes como las interacciones internas y las diferencias en el tipo de molécula y, entre el soluto y el solvente.²⁰

La primera formulación empírica de la teoría del parámetro de solubilidad fué hecha por Hildebrand en 1916, y es todavía utilizada ampliamente para entender y predecir la miscibilidad de sistemas soluto-solvente, incluyendo sistemas poliméricos.

Un soluto podría disolverse espontáneamente, para formar una solución homogénea, si el cambio de energía libre ΔG_M , para el proceso de disolución es negativo. Si,

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (2.1)$$

donde ΔH_M y ΔS_M son los cambios de entalpía y entropía respectivamente para el proceso de mezclado. Para que ΔG_M sea negativa, ΔS_M deberá ser positiva

(como usualmente es el caso del desarrollo del mezclado, el cual incrementa el desorden, a menos que exista una asociación o formación compleja entre el soluto y el solvente) y ΔH_M de un valor pequeño positivo o ser negativo.

En el caso de una unión soluto-solvente o una mutua interacción fuerte, ΔH_M es negativa y el valor absoluto de $\Delta H_M > T \Delta S_M$ provocando que ΔG_M sea negativa. Cuando la magnitud de ΔH_M es pequeña, el signo de ΔG_M esta gobernada por ΔS_M . Hildebrand, no obstante, consideró solamente el cambio de ΔH_M para tener una correlación con el proceso de disolución y propuso una relación:

$$\Delta h_M = \phi_1 \phi_2 \bar{V}_1 (d_1 - d_2)^2 \quad (2.2)$$

donde Δh_M esta designada como la entalpia de mezclado por mol de solución, ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumen del solvente (1) y el soluto (2), \bar{V}_1 es el volumen molar del solvente y d_1, d_2 son los parámetros de solubilidad definidos por-

$$d_i = (E_{av} / \bar{V}_i)^{1/2} \quad (2.3)$$

donde E_{ev_i} es la energía de evaporación y \bar{V}_i el volumen molar del componente dado. La relación E_{ev}/\bar{V} es conocida como la densidad de energía cohesiva, y es una medición de la atracción intermolecular.

La ecuación 2.2 predice que Δh_M será positiva para todos los sistemas y es una seria limitación de la aproximación de Hildebrand. Un valor endotérmico Δh_M grande significa que los dos componentes serán inmiscibles uno con el otro. Sin embargo, a partir de datos del calor de mezclado o solubilidades, las tablas de parámetros de solubilidad son confiables y sirven como guía útil para encontrar el solvente adecuado.¹⁶

II.2 TEORIA DE FLORY-HUGGINS.

La energía libre de mezclado puede ser escrita en términos de la contribución entálpica y entrópica:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T [\Delta S^e_M + \Delta S^c_M] \quad (2.4)$$

donde ΔH_M es la entalpía de mezclado, ΔS^e_M es la contribución entrópica en exceso de la mezcla, y ΔS^c_M es la contribución entrópica combinatoria de la mezcla.

Flory, 19,43 asume en principio los efectos causados solamente por la entropía combinatoria y es aproximadamente:

$$\Delta S^c_M = -R(V_1 + V_2) [\phi_1 / \bar{V}_1 \ln \phi_1 + \phi_2 / \bar{V}_2 \ln \phi_2] \quad (2.5)$$

Esta expresión describe la entropía combinatoria de la mezcla del polímero segmentado con disolvente (u otro segmento polimérico) sobre una red de volumen estable, donde \bar{V}_i es el volumen molar de la especie i , R la constante universal de los gases, ϕ_i la fracción volumen en la mezcla, y V_i el volumen del polímero i . Por el hecho de que los polímeros comercialmente importantes son

de pesos moleculares altos, \bar{V}_1 (el cual es proporcional al peso molecular) es muy alto y ΔS^c_M es virtualmente cero. Por lo anterior, la miscibilidad en polímeros sólo se dará cuando $\Delta H_M < 0$ ó $\Delta S^e_M > 0$.

La entropía de mezclado, es función del cambio de energía asociada con el componente vecino en contacto durante el mezclado y una aproximación es hacerla independiente del peso molecular. La interacción de los segmentos es por dispersión o por fuerzas del tipo van Der Waals.

El calor de mezclado puede ser calculado empleando el parámetro de interacción X_{12} . Esta aplicación de Flory tiene ventaja sobre la de Hildebrand, ya que este parámetro puede tener valores positivos o negativos, y por lo tanto, es aplicable a sistemas endotérmicos u exotérmicos. Por esto, para una mol de mezcla

$$\Delta h_M = \phi_1 \phi_2 X_{12} RT \quad (2.6)$$

donde el parámetro adimensional X_{12} esta definido como

$$X_{12} = z \Delta W / RT \quad (2.7)$$

Aquí, z es el número de vecinos más cercanos o número de coordinación, y ΔW es la diferencia de interacciones de los pares en contacto.

En resumen, valores altos del parámetro de interacción de Flory podrían conducir a la precipitación o separación de fase, mientras que, valores positivos pequeños o negativos indican que la solución deberá formarse.¹⁶

II.3 TEORIA DE SCOTT-TOMPA

Scott ⁵⁴ y Tompa ⁶³, desarrollaron independientemente una ecuación termodinámica para cuantificar el mezclado de dos o más polímeros, extendiendo para ello la teoría de Flory-Huggins ⁵⁰ al caso de dos o más elementos de alto peso molecular

$$\Delta G_M = RT V/V_r [\phi_1/X_1 \ln \phi_1 + \phi_2/X_2 \ln \phi_2 + X_{12} (\phi_1 - \phi_2)] \quad (2.8)$$

donde V/V_r , es un parámetro adecuado que relaciona el volumen molar de monómeros; X_i , el grado de polimerización del polímero i ; R , la constante universal de los gases; T , la temperatura absoluta y X_{12} es el parámetro de interacción entre los dos polímeros, el cual es relacionado con la entalpía de interacción B de la unidad repetitiva:

$$X_{12} = V_r / RT B \quad (2.9)$$

donde V_r , es el segmento interactuante de volumen igual al volumen molar de la unidad repetitiva más pequeña de los polímeros.⁴³

Los dos primeros términos de la ecuación 2.8, contribuyen a la disolución de los polímeros, donde $\ln \phi_1$ siempre es negativo. Desafortunadamente, el grado de polimerización X_i tiende a ser grande, y por lo tanto, estos términos son prácticamente cero. Por esto, la ecuación sólo queda en función de $X_{12} (\phi_1 - \phi_2)$ que generalmente es positivo.

X_{12} es un parámetro dependiente de la temperatura y de la concentración del sistema y se conocen muy pocas mezclas poliméricas para las que el valor de X_{12} se haya determinado. Por otro lado, no existe actualmente una ecuación constitutiva universal que lo relacione con la temperatura, la concentración y el grado de polimerización de cada uno de los componentes. De ahí que este parámetro sea muy específico para el sistema bajo estudio y que su determinación deba hacerse experimentalmente.

Para el caso de sistemas que contengan mezclas de polímeros cristalinos y amorfos, la técnica empleada para determinar X_{12} consiste en medir la disminución del punto de fusión del polímero semicristalino debido a la presencia del polímero amorfo.^{28,37}

II.4 TEORIAS DE ECUACION DE ESTADO.

La termodinámica da un criterio que debe satisfacer cualquier fase si va a ser estable respecto a la alternativa que se divida en dos fases. Este criterio es consecuencia de la ecuación siguiente:

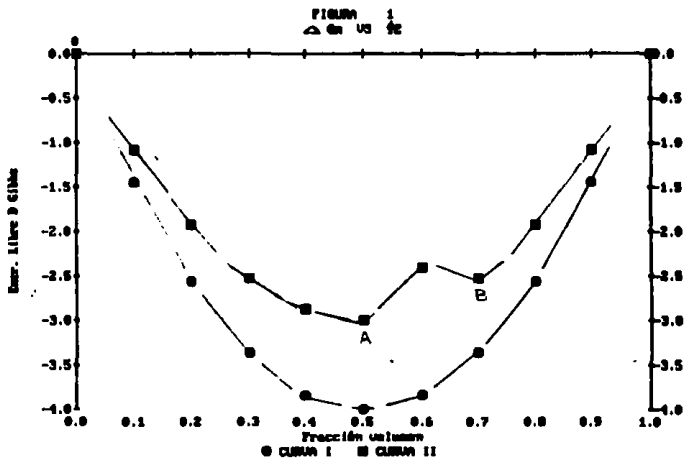
$$\Delta G_M \leq 0 \quad (2.10)$$

La cual establece que la energía libre de Gibbs de un estado de equilibrio debe tener el mínimo valor posible respecto a todos los cambios posibles a la T y p dadas.

Una gráfica de ΔG_M contra ϕ_2 para un sistema binario debe aparecer como se muestra por la curva I de la figura. Con relación a la curva II, hay una consideración adicional: si el sistema puede alcanzar un valor más bajo de la energía libre de Gibbs, es decir, si forma dos fases en vez de una sola cuando se efectúa una mezcla, entonces el sistema se divide de dos fases.

Esta es la situación representada entre los puntos A y B en la curva II, porque la línea recta que los une representa la ΔG_M que podría obtenerse para el intervalo

de estados que consisten en dos fases de composiciones ϕ_{2A} y ϕ_{2B} en diversas proporciones.



La curva continua que aparece entre los puntos A y B no puede representar una fase estable respecto a la división en dos fases. Los estados de equilibrio entre A y B consistirán en dos fases.

Estas consideraciones permiten establecer el criterio sobre la estabilidad de un sistema binario de una sola fase. A temperatura y presión constantes, ΔG_M , su

primera y segunda derivadas deben ser funciones continuas de ϕ_2 ; y además 5,56,

$$\delta^2 \Delta G_M / \delta \phi_2^2 > 0 \quad (2.11)$$

Las teorías de Flory-Huggins y Scott-Tampa, no toman en cuenta la naturaleza compresible de los componentes puros o de la mezcla y, asumen que el mezclado ocurre sin cambio en el volumen, el cual sólo es una aproximación a como proceden los sistemas reales. Básicamente, las teorías de ecuación de estado (que admiten la conducta compresible) expanden los elementos de la teoría de Flory-Huggins. 41,51

La condición de estabilidad para una mezcla binaria dada por la ecuación (2.11), puede ser escrita de la siguiente forma equivalente 51 :

$$\left[\delta^2 G_M / \delta \phi_i^2 \right]_V + \left[\delta V / \delta P \right]_{T, \phi_i} \left[\delta^2 G_M / \delta \phi_i \delta V \right]^2 > 0 \quad (2.12)$$

donde P es la presión, V el volumen de la mezcla y G_M la energía libre de mezclado.

El primer término en la ecuación (2.12), es el único considerado por la teoría de Flory-Huggins, se aplica a volumen constante. El segundo, es el efecto de índole compresible y de la contribución adicional estimada por las teorías de ecuación de estado. Puesto que

$[\delta V / \delta P]_{T, \phi_i}$ es siempre negativo, el segundo miembro tiende a desestabilizar la mezcla, ya que $[\delta^2 G_M / \delta \phi_i \delta V]^2$ es positivo o cero.

II.5 CARACTERISTICAS DE LOS POLIMEROS CRISTALINOS.

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse, con base a su estructura molecular, como cristalinos y amorfos. Un sólido cristalino presenta un ordenamiento periódico de las moléculas, y a este arreglo se le llama cristalita.

Por el tipo y complejidad de la cadena, que por lo general es grande, los polímeros son parcialmente cristalinos, aunque poseen regiones de alta cristalinidad, contienen mucho más defectos que sus análogos de bajo peso molecular.⁵⁰

Un polímero con estructura regular y flexibilidad en su cadena, tiene mayor tendencia a cristalizar, sin embargo, esto depende de las condiciones de cristalización. Si el polímero cristaliza a partir de una fase fundida, habrá más imperfecciones, ya que las cadenas se enredan y como el medio es viscoso, dificulta su ordenamiento.

Cuando la cristalización se hace a partir del polímero fundido hay dos fases, una cristalina y otra amorfa, con cadenas participando en varias cristalitas que crecen radialmente en tres direcciones a partir de un punto de nucleación las cuales están conectadas por segmentos moleculares amorfos, que a su vez, forman estructuras llamadas esferulitas.⁴⁸

Existen factores estructurales y cinéticos que determinan el grado de cristalinidad, los primeros se pueden agrupar en dos:

a) Regularidad de la estructura molecular.

Es la que hace posible el acomodamiento de las moléculas en una red cristalina; tales como simetría, tacticidad, configuración cis-trans, ramificaciones y peso molecular.

b) Polaridad.

Entre mayor sea, mayor es la atracción entre cadenas adyacentes, permitiendo un ordenamiento significativo y los cristales presentarán una estructura uniforme.

Los factores cinéticos son todos aquellos que afectan la velocidad de cristalización y dependen de la flexibilidad de la molécula, de su estructura química (ramificaciones, grupos aromáticos, dobles enlaces, etc.) y de la temperatura de cristalización.

III. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

III.1 COMPOSICION

Se analizan tres tipos de mezclas de polímeros. El primer sistema, S-1, consiste de polietileno de alta densidad (PEAD) mezclado con copolímero (PP1).

El segundo sistema, S-2, utiliza el PEAD del sistema uno, mezclado con polipoprileno puro (PP2). Este sistema nos sirve de base para compararlo con el sistema 1, y observar que tanto se modifican las propiedades por el uso del copolímero.

Finalmente, el tercer sistema S-3, utiliza también el PEAD del S-1, solo que este está mezclado con polietileno de baja densidad (PEBD).

Los componentes de los sistemas I y II se preparan variando la composición, en base al interés de CONDUMEX y a su experiencia recopilada en experimentos análogos, de la siguiente manera: a partir de 0/100 hasta 70/30 por ciento en peso de PEAD/PP1, se mezclan en intervalos de 10 en 10 (0/100, 10/90, 20/80, ..., 60/40, 70/30) y de 70/30 en adelante por ciento en peso de PEAD/PP1 en intervalos de 3

en 3 (70/30, 73/27, 76/24,, 97/3, 100/0). Para el tercer sistema de 0/100 hasta 50/50 por ciento en peso de PEAD/PEBD en intervalos de 5 en 5 (0/100, 5/95, 10/90,, 45/55, 50/50) y de 50/50 por ciento en peso de PEAD/PEBD en adelante en intervalos de 10 en 10 (50/50, 60/40,, 90/10, 100/0).

La base de preparación es de 1200 gramos para todos los sistemas, tal como se describen en las tablas IIIA y IIIB en las páginas siguientes.

T A B L A I I I - A

PEAD-PP(1)	PEAD	PP1 o PP2
g W	gr	gr
0-100	0	1200
10-90	120	1080
20-80	240	960
30-70	360	840
40-60	480	720
50-50	600	600
60-40	720	480
70-30	840	360
73-27	876	324
76-26	912	288
79-21	948	252
82-18	984	216
85-15	1020	180
88-12	1056	144
91-9	1092	108
94-6	1128	72
97-3	1164	36
100-0	1200	0

T A B L A I I I - B .

PEAD-PEBD % W	PEAD gr	PEBD gr
0-100	0	1200
5-95	60	1140
10-90	120	1080
15-85	180	1020
20-80	240	960
25-75	300	900
30-70	360	840
35-65	420	780
40-60	480	720
45-55	540	660
50-50	600	600
60-40	720	480
70-30	840	360
80-20	960	240
90-10	1080	120
100-0	1200	0

III.2 M E Z C L A D O.

III.2.1 GENERALIDADES

El proceso de mezclado tiene como objetivo reducir la heterogeneidad de la mezcla. Conforme lo establecido anteriormente, la mayoría de los plásticos procesados no son polímeros puros sino mezclas de polímeros con aditivos, pigmentos, lubricantes, estabilizadores térmicos, antioxidantes, absorbedores de radiaciones ultravioleta, etc. y, cuyo conjunto esta genéricamente catalogado con el nombre de resina. Generalmente, cada uno de los componentes es incorporado al(los) polímero(s) en una etapa previa a su procesamiento, en algún momento posterior a la polimerización de el(los) polímero(s) principal(es) de la resina. El grado de homogenización de la mezcla determina, desde luego, las propiedades reológicas, mecánicas, fisicoquímicas y de apariencia del sistema. Por lo tanto, el mezclado es una etapa vital para el procesamiento de polímeros con todos sus aditivos. 30,46,60

La distribución de los componentes de una resina, se realiza mediante dos mecanismos de mezclado conocidos como del tipo intensivos o extensivos.

Los mezcladores intensivos (o dispersivos), son aquellos que, además de reducir el tamaño de las partículas de los componentes, tratan de aleatorizar la distribución de las mismas dentro del sistema. El mezclado depende principalmente del grado de deformación de corte existente en el proceso.

En los mezcladores extensivos, el mezclado depende de la magnitud del flujo o del desarrollo de nuevas superficies de contacto entre los componentes del sistema.

El proceso de mezclado que ahora nos ocupa, se lleva a cabo mediante una operación del tipo mezclado líquido-líquido, que es el caso de polímeros fundidos. Este tipo de mezcladores, están en función de las viscosidades de las mezclas con las que operan.²⁶ Para bajas viscosidades se utilizan se utilizan aparatos del tipo propela. Para valores intermedios, se usan los mezcladores de aspas dobles y, para sistemas de muy alta viscosidad se utilizan los mezcladores extensivos de alta intensidad del tipo Banbury.⁵²

111.2.2 MEZCLADORES INTENSIVOS DEL TIPO BANBURY.

Esencialmente, el mezclador Banbury consiste de una cámara de mezclado (con forma de " 8 ") con un rotor espiral en cada una de las cavidades. Los componentes de la mezcla se alimentan por una tolva vertical complementada con el émbolo, que confina al material dentro de la cámara de mezclado. El rotor induce un mezclado axial, que añadido con el émbolo, asegura un flujo de corte de muy alta intensidad entre los espacios del rotor y la cámara. Las paredes del rotor y de la cámara se mantienen a una temperatura controlada, y las condiciones de operación incluyen la velocidad de rotación en rpm, la temperatura de mezclado y tres intervalos de tiempo característicos: i) de cero a t_1 , lapso medido desde que se alimentan al mezclador los constituyentes de la mezcla y se les comprime hasta el tiempo t_1 ; ii) de t_1 a t_2 , espacio durante el cual el émbolo es levantado, permitiendo la relajación de algunos de los esfuerzos mecánicos existentes en la mezcla ; iii) de t_2 a t_3 , etapa en la cual el émbolo vuelve a posicionarse para comprimir el material en la cámara y finalizar el mezclado hasta el tiempo t_3 . Todas estas condiciones de operación tienen una influencia muy profunda sobre las propiedades subsecuentes de la mezcla.^{10.69}

III.2.3 MEZCLADO DE POLIMEROS CON EXTRUSORES.

La gama de equipos industriales de extrusores de husillos simples y dobles, caen dentro del grupo de mezcladores continuos. Este tipo de mezcladores tienen como ventajas: alta producción, operación continua, uniformidad en su producción y un control de calidad apropiado. Sus desventajas son: menor cantidad de mezclado dispersivo y menor flexibilidad para cambiar de una mezcla a otra, es decir, generalmente los husillos se diseñan para un número reducido de sistemas y no son de ninguna manera universales.

El mezclado de componentes de alta viscosidad presenta aspectos teóricos y tecnológicos de gran importancia. En su lado práctico, se tiene que el empiricismo ha rebasado por mucho a la teoría y, consecuentemente, las consideraciones teóricas están en una etapa de pleno desarrollo.¹¹

En el caso específico de la extrusión de materiales termoplásticos, con pocas excepciones, todos los polímeros pueden ser extruídos y pasan dos o más veces por un extrusor. Dentro de este, las partículas de polímeros se mezclan en un tiempo promedio de residencia corto,³⁵

siguiendo un flujo laminar y un movimiento helicoidal debido a las altas viscosidades que estos sistemas poseen. También, es debido a éstas, que la difusión de un elemento en otro es muy lenta, y por lo mismo, despreciable para el proceso de mezclado. En el extrusor, se busca primordialmente reducir la escala de segregación de los componentes, por medio de energía mecánica,¹³ reduciendo el tamaño físico de las partículas en la fase discontinua.

III.2.4 MEZCLADO DE LAS MUESTRAS.

El mezclado de los sistemas I y II se realizaron en el mezclador tipo Banbury, el último sistema, en una extrusora marca Pirelli.

Procedimiento.

Se alimentaron los componentes de la mezcla por la tolva vertical, para cada composición ya indicada en el inciso III.1, registrándose las siguientes lecturas (promedio) en los tres intervalos de tiempo característicos:

	0-t1	t1-t2	t2-t3
t(min)	1	6	7
rpm	50	50	85
A(ampere)	4	12	9
T(°C)	95	150	175

III.3 MOLDEO DE LAS MUESTRAS.

Para el moldeo de las muestra se utilizaron prensas de laboratorio marca Carver (modelo M, con la que es posible alcanzar 22 TN métricas de presión) y marca Dake (modelo 944250, que proporciona 45 TN métricas de presión)

Procedimiento.

Se introduce el molde vacío (ya sea para obtener placas de 1 o 3 mm de espesor) entre las planchas de la prensa, éstas se calientan a una temperatura de 180 °C, para los sistemas I y II, y a 150 °C para el sistema III, ejerciendo una ligera presión; una vez alcanzada la temperatura requerida se reduce la presión y se extrae el molde, colocando ahora en el mismo la muestra recién obtenida del mezclador acomodándolo nuevamente en las planchas; posteriormente, durante minuto y medio se aplica una presión aproximada de 5 TN para luego elevarla a 20 TN durante 5 minutos (con el fin de que se expanda el material); finalmente, se procede al enfriamiento lento hasta alcanzar una temperatura de 60 °C, logrando así el moldeo de la muestra.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 DESCRIPCION DE LOS METODOS

IV.1.1 DETERMINACION DE LA DUREZA SHORE D

Se siguen los lineamientos que marcan las normas ANSI/ASTM D2240-75,² utilizando un durometro tipo D para materiales duros.

El método esta basado sobre la penetración de un indentor especificado, que es forzado en el material de prueba, sobre sus condiciones establecidas.

La dureza de indentación es inversamente proporcional a la penetración, y dependiendo sobre el módulo de elasticidad y el comportamiento viscoelástico del material.

Las pruebas se realizan a 23 ± 2 °C. El durómetro y los especímenes, se condicionan a la temperatura de prueba por lo menos una hora antes.

Procedimiento.

Se coloca la placa de 3 mm de espesor sobre una superficie horizontal dura. En posición vertical, se coloca el durómetro encima de la muestra, manteniendo el punto del indentor a lo menos 6 mm de cualquier parte final de la placa. Se ejerce una presión lo suficientemente fuerte durante un segundo. La base del durómetro debe permanecer

durante un segundo. La base del durómetro debe permanecer paralela a la superficie del espécimen. Por último, se calcula el promedio de cinco lecturas realizadas en distintas partes de la placa.

IV.1.2 DETERMINACION DE LA DENSIDAD POR PICNOMETRIA.

Se sigue el método de prueba estándar para la gravedad específica y densidad de plásticos ANSI/ASTM D792-75.³

Los cambios en densidad de una muestra, pueden ser debidos: a cambios en cristalinidad, pérdida de plasticidad, absorción del solvente o por otras causas.

La gravedad específica esta establecida por la razón del peso en aire de un volumen unitario de la porción impermeable del material a 23°C, al peso en aire de igual densidad de un volumen igual de agua destilada libre de gas a la misma temperatura, se expresa gv.esp. 23/23°C.

La densidad, es peso en aire en gramos por cc de porción impermeable del material a 23°C, se expresa D 23°C, g/cc.

La gravedad específica puede ser convertida a densidad usando la siguiente ecuación:

$$D \text{ 23°C, g/cc} = (\text{gv. esp. 23/23°C}) \times 0.9975$$

Las placas de 1 mm de espesor, ya moldeadas, son cortadas a un tamaño aproximado de 0.4 cm².

Procedimiento.

El primer paso es determinar la gravedad específica del líquido de inmersión, que para nuestro caso es alcohol etílico absoluto (99.9%).

Pesar el picnómetro, seco y limpio, lo más cercano a 0.1 mg (registrando este peso como e); llenarlo con agua destilada, hasta que alcance al tope del capilar, registrando este peso como w; por último, una vez seco el picnómetro, se llena con alcohol etílico hasta el tope del capilar, registrando el peso de la lectura como b.

Al llenar el picnómetro, ya sea con agua o con el alcohol, se debe cuidar que no se derrame líquido en las paredes del mismo, en caso de que suceda, secarlas.

La gravedad específica del líquido de inmersión se calcula mediante la ecuación:

$$gv. \text{ esp. } 23/23 \text{ } ^\circ\text{C} = d = (b - e) / (w - e)$$

Estimación de la gravedad específica de la muestra.

Pesar el picnómetro, seco y limpio, lo más cercano a 0.1 mg (recordar este peso como e); se llena el picnómetro con alcohol etílico hasta el tope del capilar y pesar lo más cercano 0.1 mg(b); limpiar y secar el picnómetro, agregar de 1-5 gramos del material de prueba, pesar lo más

cercano a 0.1 mg. Restar e de este peso y registrar la diferencia como a. Llenarlo con alcohol hasta el tope del capilar, registrando la lectura como m (peso conteniendo el líquido, el picnómetro y el material de prueba).

La gravedad especifica se determina:

$$gv. \text{ esp. } 23/23 \text{ } ^\circ\text{C} = a \times d / (b + a - m)$$

donde d, es la gravedad especifica del liquido de inmersión determinada previamente.

IV.1.3 DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE FUSION Y DE CRISTALIZACION, CON SUS RESPECTIVAS ENTALPIAS.

Se sigue la guía establecida por las normas ANSI/ASTM-D3417-75.⁴

La técnica de calorimetría diferencial por barrido, se utiliza en medidas calorimétricas, ya sea por el registro e integración de diferencias de temperatura, o por el rastreo de la energía necesaria para establecer una diferencia de temperaturas, entre una sustancia estándar y el material de prueba, a las que son sometidas en un medio de calentamiento y enfriamiento a una velocidad constante, en atmósfera controlada.

Es necesario calibrar los aparatos, aplicando una velocidad de calentamiento-enfriamiento análoga a la de las muestras. Se compara la escala de temperaturas del aparato con materiales de referencia que cubran el rango de temperatura de interés.

Para muchos polímeros comerciales, este intervalo puede ser definido por las siguientes sustancias:

Estándard	punto de fusión (°C)	calor de fusión (KJ/Kg)
Acido benzoico	122.4	142.04
Indio	156.4	28.45
Estaño	231.9	59.50

Procedimiento.

- i- Pesar una muestra de 2-6 mg con una exactitud de 0.01 mg
- ii- Purgar la celda con N₂ a una velocidad de flujo 30 ml/min
- iii- Efectuar y registrar un ciclo térmico preliminar por calentamiento de la muestra, a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de N₂, desde la temperatura ambiente hasta 30 °C arriba del punto de fusión con el fin de remover su historia térmica.
- iv- Mantener la temperatura por 10 minutos
- v- Enfriar a 50 °C abajo de la temperatura pico de cristalización, a una velocidad de 10°C/min
- vi- Repetir el ciclo a partir de iii, registrando las curvas de calentamiento-enfriamiento. Con éstas se obtienen las temperaturas de fusión y de cristalización con sus respectivas entalpías.

IV.1.4 ESTIMACION DEL GRADO DE CRISTALINIDAD

Se llevo a cabo por el método del volumen específico y por el de las entalpías de fusión.⁶²

Volumen específico. La (C) del material viene dada en términos de los volúmenes específicos de la muestra (V), de los cristales puros (Vc) y del material completamente amorfo (Va).

$$C = \frac{V_a - V}{V_a - V_c}$$

En esta relación se supone la aditividad de los volúmenes específicos, pero esto, sólo la cumplen los polímeros con estructura homogénea. Se asume que la muestra está libre de huecos.

La exactitud del método, depende de la precisión en Va y Vc. El volumen específico del cristalino se determina a partir de las dimensiones de la celda unitaria, obtenida por rayos X, en tanto que Va, se obtiene por extrapolación de los volúmenes específicos de los polímeros fundidos.

Entalpia de fusión. Método que se basa en la medición de la entalpia de fusión a lo largo del intervalo de fusión, es decir, como el área bajo la curva de la

endoterma de fusión de la fase cristalina. El porcentaje de cristalinidad (%C), se puede calcular como la relación entre el calor de fusión de la fase cristalina de la muestra (ΔH_f) y el calor de fusión del compuesto puro y perfectamente cristalino ($\Delta H'_f$)

$$\% C = \Delta H_f / \Delta H'_f \times 100$$

El valor reportado para la $\Delta H'_f$ del polietileno lineal a máxima cristalinidad es de 52.2 cal/g (218.41 J/g).

IV.1.5 ANALISIS OPTICO

Los estudios morfológicos son básicos para la comprensión de los sistemas poliméricos, porque además de que sus morfologías determinan las propiedades mecánicas, aquellas están relacionadas con la naturaleza de los componentes. Las fisonomías morfológicas que dan las variaciones causadas por la densidad óptica, son visibles utilizando un microscopio con luz polarizable. Más aún, ya que los polímeros cristalinos y orientados son, a menudo, muy birefringentes, esta técnica proporciona información muy útil en la investigación de estos materiales.

La morfología en una composición amorfo-cristal con fases interpenetradas, muestran relativas mejorías en las propiedades mecánicas con las usuales fases continuas dispersadas, en donde el comportamiento de una de ellas es el dominante. Claramente, una red interpenetrada de fases da la contribución máxima de cada fase en todas direcciones y sin rigurosos requerimientos para la adhesión entre las mismas.³⁰

En resumen, las contrastantes interferencias producen imágenes que tienen un carácter marcado tridimensional, el cual persistentemente es de valor considerable en el

estudio de las variaciones detalladas en la topografía superficial.

Procedimiento.

Características del espécimen. Las muestras son representativas y de composición variable, con espesor aproximado de 0.1 mm.

Aparato empleado. Microscopio tipo Kofler, con dos lentes polarizados, que facilitan la observación de birefringencia; tiene adaptada una placa o platina de acero, con un orificio pequeño en el centro que permite el paso de la luz blanca, además de que tiene insertado un termómetro, posee conexiones para un reóstato (para la manipulación de la velocidad de calentamiento-enfriamiento); el ocular es de una potencia del rango de 10x a 20x.

La película se coloca entre dos cubreobjetos, sometiéndola a un ciclo preliminar de calentamiento-enfriamiento, a una velocidad de 10°C/min, partiendo de la temperatura ambiente hasta 30°C arriba del punto de fusión, se mantiene durante 5 minutos. Posteriormente se procede al enfriamiento hasta llegar a 50°C abajo del punto de cristalización, se repite el ciclo, observando y registrando en esta etapa cualquier cambio de textura o de birefringencia.

IV.2 TABULACION DE RESULTADOS.

IV.2.1 DUREZA.

W	S-I	S-II	S-III
0-100	63	74	50
5-95	-	-	52
10-90	64.1	73.25	54
15-85	-	-	55.2
20-80	65.6	71	56.8
25-75	-	-	57.5
30-70	66.4	70.25	58.3
35-65	-	-	59.1
40-60	66.8	69.5	59.8
45-55	-	-	61
50-50	69.3	69.1	62
60-40	66.6	68.9	62.9
70-30	66.7	68.95	64
73-27	67	68.8	-
76-24	67.2	68.8	-
79-21	66.9	68.6	-
80-20	-	-	64.9
82-18	67.3	68.5	-
85-15	67.4	68.4	-
88-12	67.6	68.3	-
90-10	-	-	65.5
91-9	67.6	68.2	-
94-6	67.8	68	-
97-3	68	68	-
100-0	68.2	68	66

T A B L A IV.1

IV.2.2 DENSIDAD. (23°C, g/cc)

% W	S-I	S-II	S-III
0-100	0.8915	0.8970	0.9229
5-95	-	-	0.9243
10-90	0.8915	0.8959	0.9238
15-85	-	-	0.9223
20-80	0.8921	0.8914	0.9229
25-75	-	-	0.9250
30-70	0.9186	0.8935	0.9252
35-65	-	-	0.9271
40-60	0.9046	0.9005	0.9273
45-55	-	-	0.9305
50-50	0.9174	0.9108	0.9310
60-40	0.9055	0.9215	0.9350
70-30	0.9411	0.9300	0.9418
73-27	0.9131	0.9340	-
76-24	0.9402	0.9380	-
79-21	0.9165	0.9421	-
80-20	-	-	0.9440
82-18	0.9461	0.9451	-
85-15	0.9515	0.9487	-
88-12	0.9394	0.9524	-
90-10	-	-	0.9513
91-9	0.9355	0.9546	-
94-6	0.9589	0.9566	-
97-3	0.9539	0.9597	-
100-0	0.9638	0.9638	0.9574

T A B L A IV.2

IV.2.3 VOLUMEN ESPECIFICO. (cc/g)

% W	S-I	S-II	S-III
0-100	1.1217	1.1148	1.0835
5-95	-	-	1.0819
10-90	1.1217	1.1162	1.0825
15-85	-	-	1.0842
20-80	1.1210	1.1218	1.0835
25-75	-	-	1.0811
30-70	1.1111	1.1192	1.0808
35-65	-	-	1.0786
40-60	1.1055	1.1105	1.0784
45-55	-	-	1.0747
50-50	1.0900	1.0979	1.0741
60-40	1.0753	1.0852	1.0695
70-30	1.0626	1.0753	1.0618
73-27	1.0624	1.0707	-
76-24	1.0604	1.0661	-
79-21	1.0582	1.0615	-
80-20	-	-	1.0593
82-18	1.0570	1.0581	-
85-15	1.0510	1.0541	-
88-12	1.0504	1.0500	-
90-10	-	-	1.0512
91-9	1.0471	1.0476	-
94-6	1.0429	1.0454	-
97-3	1.0417	1.0420	-
100-0	1.0376	1.0376	1.0445

T A B L A IV.3

IV.2.4 PORCENTAJE DE CRISTALIZACION DE LA MEZCLA.

S-W	S-I	S-II	S-III
0-100	0.2875	0.3289	0.5168
5-95	-	-	0.5264
10-90	0.2875	0.3205	0.5228
15-85	-	-	0.5126
20-80	0.2917	0.2869	0.5168
25-75	-	-	0.5312
30-70	0.3001	0.3031	0.5330
35-65	-	-	0.5462
40-60	0.3302	0.3547	0.5474
45-55	-	-	0.5696
50-50	0.3500	0.4304	0.5924
60-40	0.3914	0.5066	0.6351
70-30	0.4306	0.5660	0.6471
73-27	0.4460	0.5935	-
76-24	0.4602	0.6212	-
79-21	0.4800	0.6483	-
80-20	-	-	0.6621
82-18	0.5200	0.6687	-
85-15	0.5600	0.6933	-
88-12	0.5800	0.7179	-
90-10	-	-	0.7107
91-9	0.6500	0.7323	-
94-6	0.6600	0.7455	-
97-3	0.7000	0.7659	-
100-0	0.7304	0.7923	0.7509

T A B L A

IV.4

IV.2.5 TEMPERATURA DE FUSION (°C).

SISTEMA I

% W	Calorimetría		Microscopía	
	PEAD	PP1	PEAD	PP1
0-100	-	167	-	165
10-90	+	+	-	165
20-80	129	166	127	165
30-70	129.9	165.4	127	160
40-60	129.7	164.4	130	156
50-50	131.9	164.3	130	155
60-40	130.7	163	132	156
70-30	+	+	132.5	157.5
73-27	133.3	165.2	132	158
76-24	+	+	133	158.5
79-21	131.4	164.4	135	159
82-18	135.9	166.1	134	159.5
85-15	136.4	166	135	160
88-12	+	+	134.5	-
91-9	133.8	-	135	-
94-6	+	-	135	-
97-3	+	-	135.5	-
100-0	135.5	-	136	-

T A B L A IV.5.1

%	SISTEMA II		SISTEMA III	
	PEAD	PP2	PEAD	PEBD
0-100	-	164	-	115
5-95	-	-	-	115
10-90	-	163	125	117
15-85	-	-	125	116
20-80	135	162.5	126	116
25-75	-	-	126	117
30-70	137.5	160	125	117
35-65	-	-	126	118
40-60	135	161	127	118
45-55	-	-	128	118
50-50	135.5	155	129	117
60-40	136	156	131	119
70-30	135	159	130	120
73-27	135	162	-	-
76-24	135	159	-	-
79-21	135	160	-	-
80-20	-	-	130	-
82-18	135.5	158	-	-
85-15	135	160	-	-
88-12	135	157.5	-	-
90-10	-	-	131	-
91-9	136	157	-	-
94-6	136	-	-	-
97-3	136	-	-	-
100-0	136	-	132	-

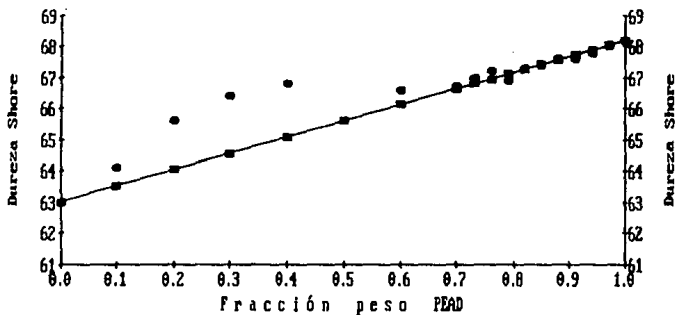
NOTA: Los resultados estimados en los sistemas II y III se obtuvieron por microscopía.

Solamente fue posible aplicar el método de calorimetría de barrido al sistema I, sin embargo, de los datos obtenidos por este procedimiento y por los de microscopía, se observa muy poca diferencia.

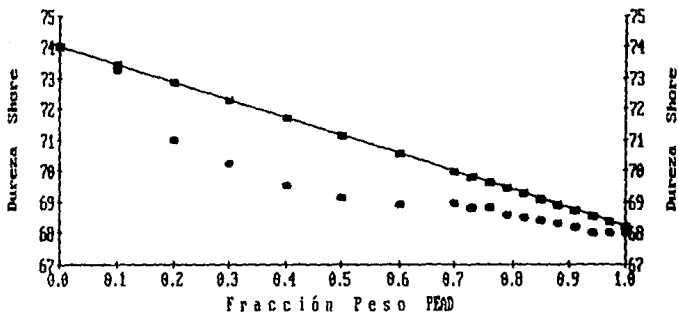
T A B L A IV.5.2

IV.3 GRAFICAS PRELIMINARES.

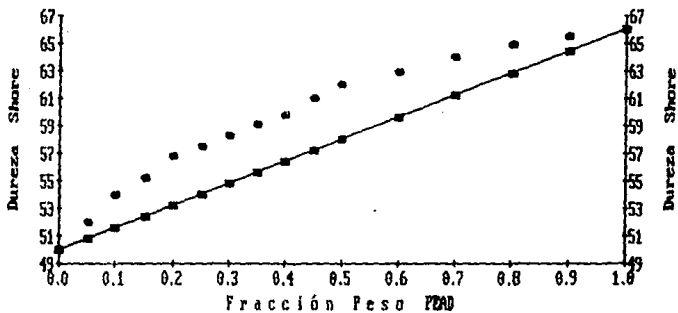
IV.3.1 DUREZA SHORE D.

GRAFICO IV.1
SISTEMA - I

GRAFICA IV.2
SISTEMA II



GRAFICA IV.3
SISTEMA III



IV.3.2 DENSIDAD (g/cc, 23°C)

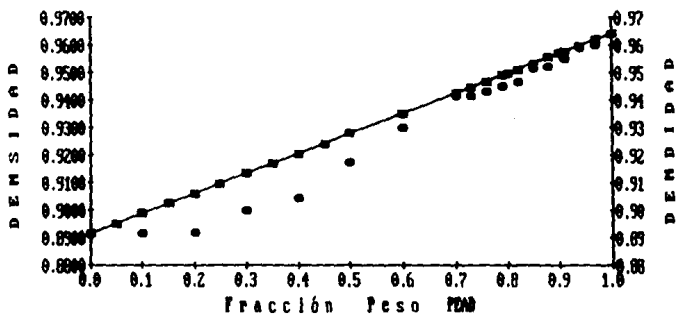
GRAFICO IV.4
SISTEMA I

GRAFICO IV.5
SISTEMA II

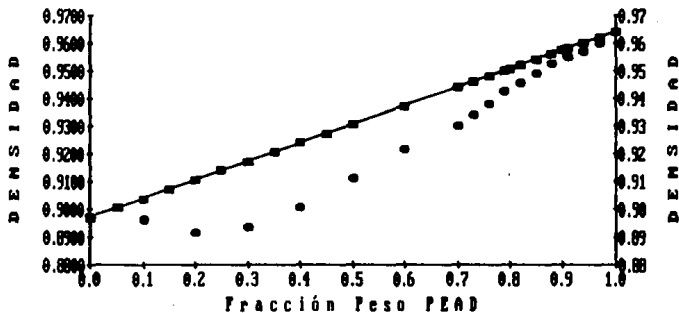
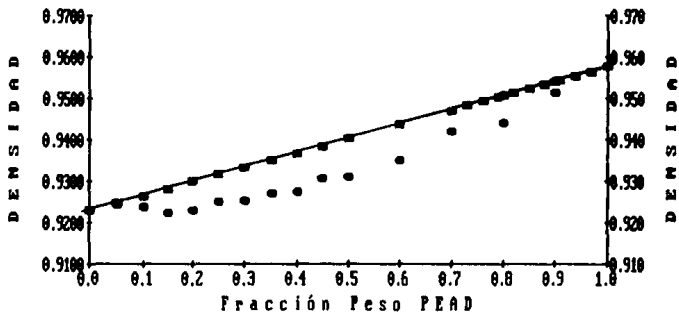


GRAFICO IV.6
SISTEMA III



IV.3.3 VOLUMEN ESPECIFICO (cc/g)

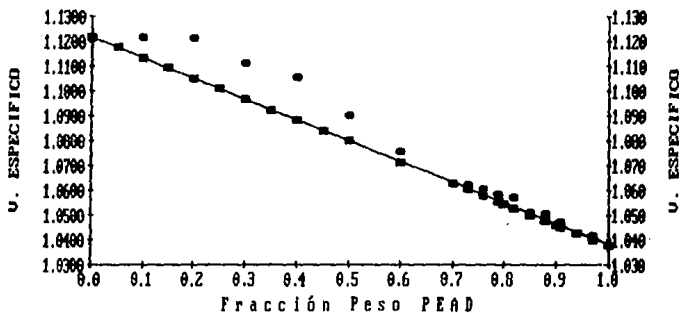
GRAFICO IV.7
SISTEMA I

GRAFICO 10.8
SISTEMA II

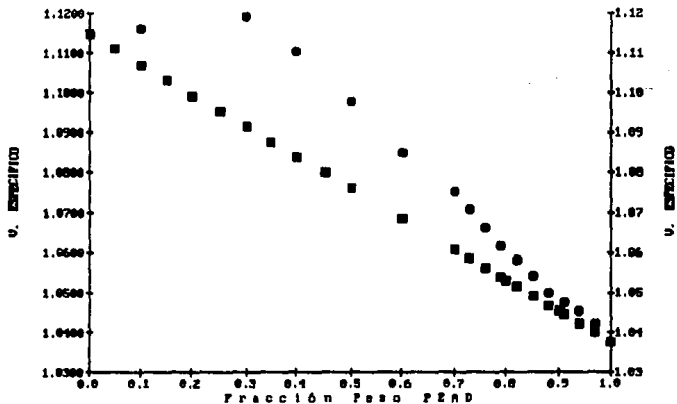
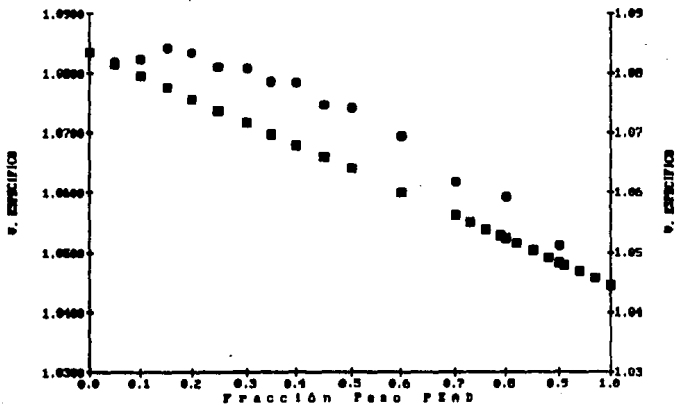


GRAFICO 10.9
SISTEMA III



IV.3.4 FRACCION CRISTALINA DE PEAD EN LA MEZCLA

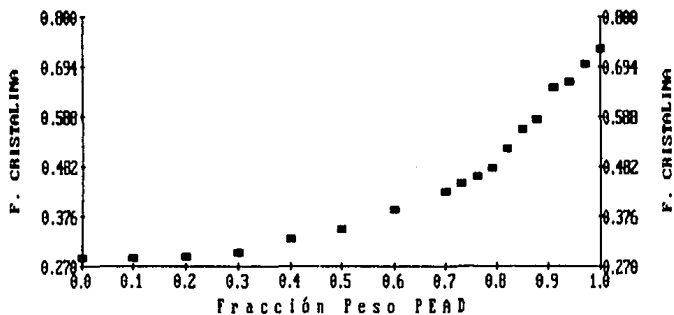
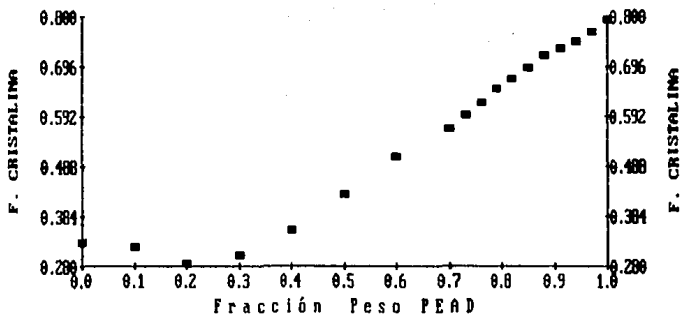
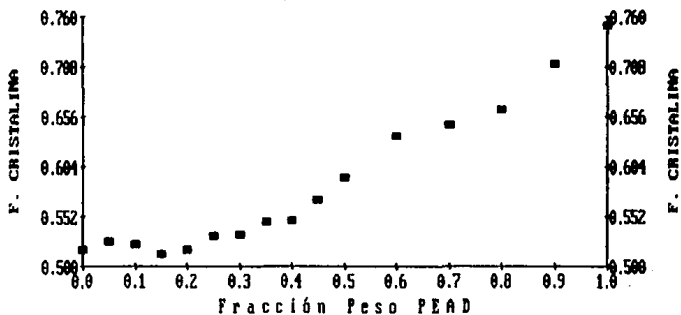
GRAFICO IV.10
SISTEMA I

GRAFICO IV.11
SISTEMA IIGRAFICO IV.12
SISTEMA III

IV.3.5 TEMPERATURA DE FUSION (°C)

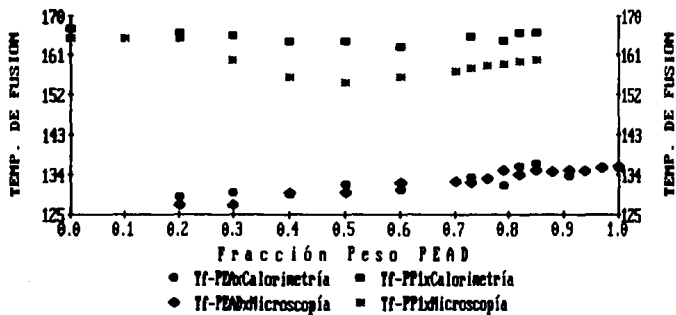
GRAFICO IV.13
SISTEMA I

GRAFICO IV.14
SISTEMA II

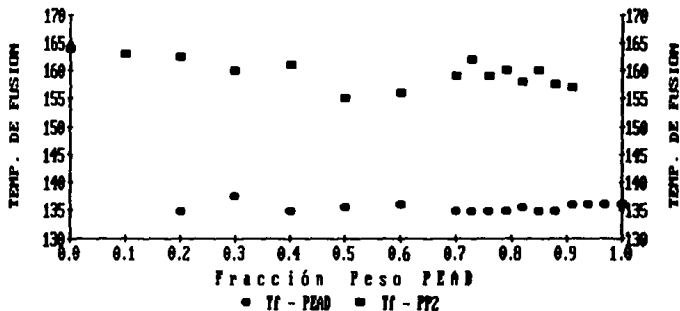
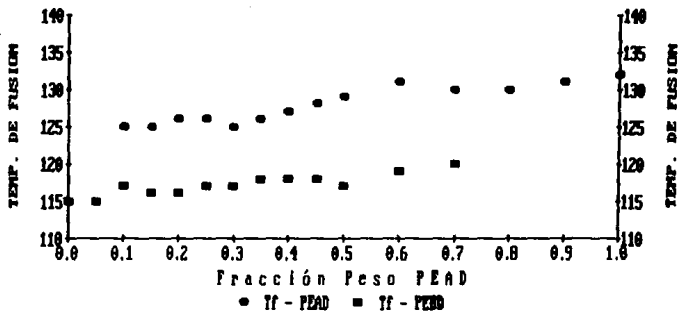


GRAFICO IV.15
SISTEMA III

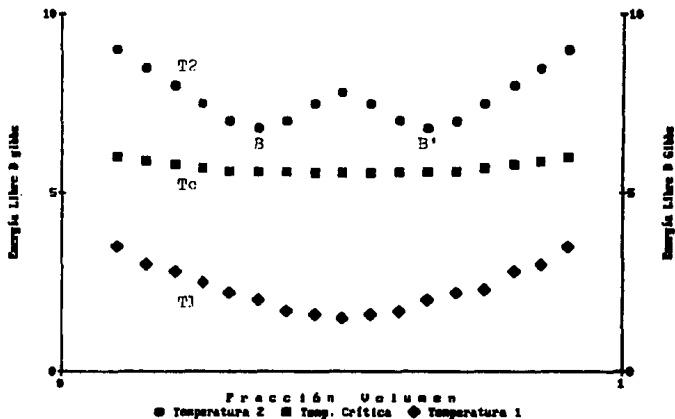


V. DIAGRAMAS DE FASE.

V.1 REVISION DE CONCEPTOS.

Una fase es una agregación de materia que es homogénea con respecto a todas sus propiedades macroscópicas: no únicamente a su densidad, temperatura, presión y composición, sino también con respecto a su índice de refractividad, constante dieléctrica, etc. Si la fase está formada por una mezcla de sustancias, entonces el mezclado debe haber ocurrido incluso hasta el nivel molecular.⁴⁵

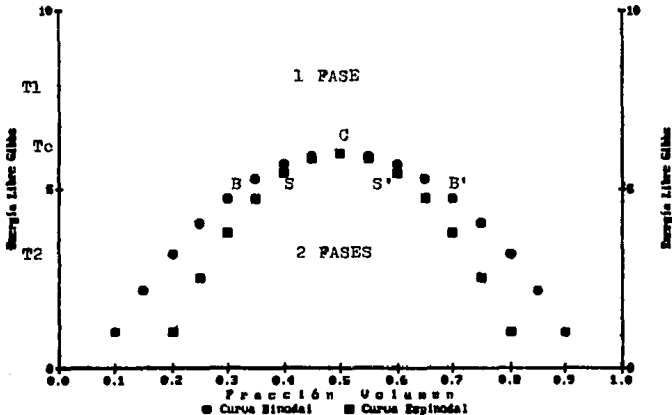
FIGURA 1

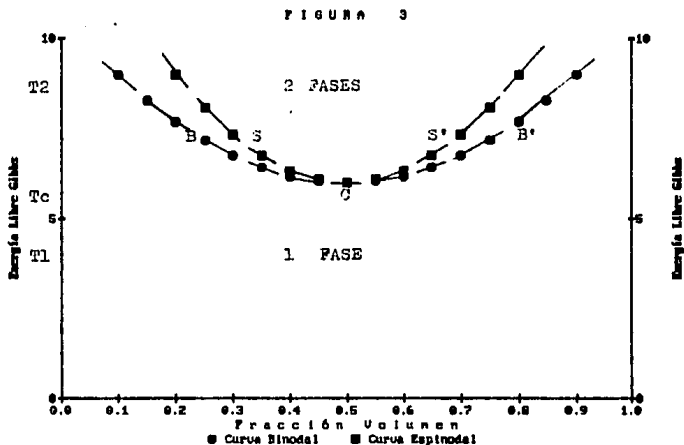


A partir de los conceptos presentados en la sección II, pueden formularse métodos cuantitativos para el cálculo

de las condiciones de equilibrio de fases. La figura 1 muestra la dependencia de la energía libre de una mezcla con la composición a tres temperaturas. A T_1 , las dos condiciones para miscibilidad (ecs. 2.10 y 2.11) se cumplen completamente, y se presenta una sola fase en la mezcla, para todas las composiciones. A T_2 , la ecuación 2.11 no se satisface para todas las composiciones, las mezclas entre los puntos B y B' se separan en dos fases. La curva para una temperatura intermedia T_c , ha sido dibujada de una manera que satisfaga las condiciones de un punto crítico en C.19

FIGURA 2





Para la mayoría de los sistemas, los componentes llegan a ser más solubles uno con el otro a medida que la temperatura aumenta. En la figura 2 se representa lo anterior, $T_1 > T_2$, y T_c es una temperatura crítica superior de la solución, mientras que en la figura 3, $T_2 > T_1$, y T_c es una temperatura crítica inferior de la solución, que corresponde al caso de sistemas cuyas solubilidades de los líquidos aumentan al disminuir la temperatura.^{23,56}

Estos planos, $T - \phi$, definen diagramas de fase líquido-líquido para una mezcla de dos componentes. Más complejos diagramas, incluyendo aquellos con ambas temperaturas críticas, son posibles. La línea que divide el área de una fase de la región de dos fases, donde están

localizados los puntos B y B' es llamada curva binodal. Los puntos de inflexión S y S' sobre la curva de la energía libre para T₂, definen la curva espinodal mostrada por líneas cortadas en los planos T - ϕ . La curva binodal define el comportamiento del equilibrio de fase, mientras que la espinodal es significativa con respecto al mecanismo y cinética de los procesos de separación de fase.^{27,32}

V.2 ELABORACION DE LOS DIAGRAMAS DE FASE.

V.2.1 MEMORIA DE CALCULO

En este capítulo se muestra la secuencia de cálculo para obtener los resultados del primer y segundo criterios de la Energía Libre de Gibbs, tomando como ejemplo la concentración de 73/27 (PEAD/PP1) de por ciento en peso del sistema I.

i.- Conversión de la fracción masa a fracción mol.

$$x_i = [w_i / PM_{Ti}] / \sum [w_i / PM_{Ti}]$$

donde w_i , es la fracción peso del componente i ; y PM_{Ti} , el peso molecular promedio del polímero i .⁴⁵ De la tabla I.A (cap. I.2) y tabla III.A (cap. III.1):

$$x_{PEAD} = (876/325,000) / (876/325000+324/200000)$$

$$x_{PEAD} = 0.6246 \quad (\text{Tabla V.1})$$

$$x_{PP1} = 1 - 0.6246 = 0.3754$$

ii.- Estimación de la fracción volumen del polímero cristalino (PEAD).⁴⁸

$$\phi_1 = x_1 * A1 / [x_1 * A1 + x_2 * B1]$$

$$A1 = V_1 * PM_{T1} * r_1$$

$$B1 = V_2 * PM_{T2} * r_2$$

$$r_1 = PM_{Ti} / PM_{Ui}$$

donde r_i es el grado de polimerización del polímero i ⁴⁸; PM_{Ti} , peso molecular promedio del polímero i ; PM_{Ui} , peso molecular unitario del polímero i ; x_i , la fracción mol del componente i y V_i , el volumen específico del componente i . De la tabla IV.3 (cap. IV.2.3), tabla I.A (cap. I.2) y de la tabla V.1:

$$r_{PEAD} = 325,000 / 28 = 11,607$$

$$A1 = 1.0376 * 325,000 * 11607 = 3.91E+09$$

$$r_{pp1} = 200,000 / 43 = 4651$$

$$B1 = 1.1217 * 200,000 * 4651 = 1.04E+09$$

$$\phi_{PEAD} = 0.6246 * 3.91E+09 / (.6246 * 3.91E+09 + .3754 * 1.04E+09)$$

$$\phi_{PEAD} = 0.8619 \quad (\text{Tabla V.2})$$

$$\phi_{PP1} = 1 - 0.8619 = 0.1381$$

iii.- Estimación del volumen molar del componente i a partir del volumen específico de la mezcla.⁴⁵

$$\bar{v}_i = v^m_e * PM_{Ti} * x_i$$

donde v^m_e , es el volumen específico de la mezcla. De la tabla IV.3 (cap. IV.2):

$$\bar{v}_{PEAD} = 1.0624 \text{ cc/g} * 325,000 \text{ g/gmol} * 0.6246$$

$$\bar{v}_{PEAD} = 215,654 \text{ cc/gmol} \quad (\text{Tabla V.3})$$

$$\bar{v}_{PP1} = 1.0624 \text{ cc/g} * 200,000 \text{ g/gmol} * 0.3754$$

$$\bar{v}_{PP1} = 79,762 \text{ cc/gmol} \quad (\text{Tabla V.3})$$

iv.- Estimación del criterio de la primera derivada, con respecto al polímero cristalino (PEAD), de la Energía Libre de Gibbs. La ecuación $\Delta H_m = V_m^e * B * \phi_1 * \phi_2^5$, que es análoga a la 2.6, se sustituye junto con la 2.5 en la 2.1. La ecuación resultante es la que se aplica para los cálculos. Primer término.

$$\text{GIBBS-A} = V_m^e * B * \phi_1 * \phi_2$$

donde B, es la entalpía de interacción de la mezcla. De la tabla I.A (cap. I.2):

$$\text{GIBBS-A} = 1.0624 \text{ cc/g} * 0.01346 \text{ cal/cc} * 0.8619 * 0.1381$$

$$\text{GIBBS-A} = 0.0017 \text{ cal/g}$$

Segundo término.

$$\text{GIBBS-B} = R T V_m^e [\phi_1 / \bar{v}_1 \ln \phi_1 + \phi_2 / \bar{v}_2 \ln \phi_2]$$

donde R es la constante universal y T es la temperatura absoluta.

donde R es la constante universal y T es la temperatura absoluta.

$$\begin{aligned} \text{GIBBS-B} &= 1.9872 \text{ cal/gmol K} * 296 \text{ K} * 1.0624 \text{ cc/g} * \\ & [(0.8619 / 215654) * \ln 0.8619 + \\ & (0.1381 / 79762) * \ln 0.1381] \text{ gmol/cc} \end{aligned}$$

$$\text{GIBBS-B} = 625 * (- 5.97\text{E-}07 - 3.43\text{E-}06) \text{ cal/g}$$

$$\text{GIBBS-B} = - 0.0025 \text{ cal/g}$$

PRIMER CRITERIO.

$$\Delta G_M = (0.0017 - 0.0025) \text{ cal/g}$$

$$\Delta G_M = - 0.81\text{E-}03 \text{ cal/g} \quad (\text{Tabla V.6})$$

v.- Estimación del criterio de la segunda derivada, con respecto al polimero cristalino (PEAD), de la Energía Libre de Gibbs.

$$\Delta G_M = RT V_e^m * [1/(\bar{v}_1 * \phi_1) + 1/(\bar{v}_2 * \phi_2)] + 2 * V_e^m * B$$

$$\Delta G_M = 1.982 \text{ cal/K gmol} \cdot 296 \text{ K} \cdot 1.0624 \text{ cc/g} \cdot \\ [1/(215,654 \cdot 0.8619) + 1/(79,762 \cdot 0.1381)] \text{ gmol/cc} \\ - 2 \cdot 1.0624 \text{ cc/g} \cdot 0.01346 \text{ cal/cc}$$

SEGUNDO CRITERIO

$$\Delta G_M = 31.49\text{E-}03 \text{ cal/g (Tabla V.6)}$$

V.2.2 TABULACION DE RESULTADOS FINALES.

V.2.2.1. Fracción Mol del PEAD.

	S-I	S-II	S-III
% w	x	x	x
0-100	0.0000	0.0000	0.0000
5-95	-	-	0.0352
10-90	0.0640	0.0930	0.0714
15-85	-	-	0.1089
20-80	0.1333	0.1875	0.1475
25-75	-	-	0.1875
30-70	0.2087	0.2835	0.2288
35-65	-	-	0.2716
40-60	0.2909	0.3810	0.3158
45-55	-	-	0.3616
50-50	0.3810	0.4800	0.4091
60-40	0.4800	0.5806	0.5094
70-30	0.5895	0.6829	0.6176
73-27	0.6246	0.7139	-
76-24	0.6609	0.7451	-
79-21	0.6983	0.7764	-
80-20	-	-	0.7347
82-18	0.7371	0.8079	-
85-15	0.7771	0.8395	-
88-12	0.8186	0.8713	-
90-10	-	-	0.8617
91-9	0.8615	0.9032	-
94-6	0.9060	0.9353	-
97-3	0.9521	0.9676	-
100-0	1.0000	1.0000	1.0000

T A B L A V.1

V.2.2.2

FRACCION VOLUMEN DEL PEAD

	S-I	S-II	S-III
% W	ϕ	ϕ	ϕ
0-100	0.0000	0.0000	0.0000
5-95	-	-	0.0683
10-90	0.2041	0.1476	0.1340
15-85	-	-	0.1973
20-80	0.3659	0.2804	0.2582
25-75	-	-	0.3170
30-70	0.4973	0.4005	0.3737
35-65	-	-	0.4285
40-60	0.6061	0.5096	0.4814
45-55	-	-	0.5326
50-50	0.6977	0.6092	0.5820
60-40	0.7759	0.7004	0.6762
70-30	0.8434	0.7844	0.7647
73-27	0.8619	0.8082	-
76-24	0.8797	0.8315	-
79-21	0.8967	0.8543	-
80-20	-	-	0.8478
82-18	0.9132	0.8766	-
85-15	0.9290	0.8983	-
88-12	0.9442	0.9196	-
90-10	-	-	0.9261
91-9	0.9589	0.9403	-
94-6	0.9731	0.9607	-
97-3	0.9868	0.9805	-
100-0	1.0000	1.0000	1.0000

T A B L A V.2

V.2.2.3

VOLUMEN MOLAR (cc/gmol)

S I S T E M A		
	I.	
W	PEAD	PP1
0-100	0	224341
10-90	23331	209983
20-80	48575	194298
30-70	75362	175845
40-60	104516	156774
50-50	134957	134957
60-40	167742	111828
70-30	203569	87244
73-27	215654	79762
76-24	227765	71926
79-21	240171	63843
82-18	253198	55580
85-15	265446	46843
88-12	279461	38108
91-9	293194	28997
94-6	307079	19601
97-3	322342	9969
100-0	337207	0

T A B L A

V.3

S I S T E M A

I I .

W	PEAD	PP2
0-100	0	334448
10-90	33745	303709
20-80	68362	273446
30-70	103107	240583
40-60	137490	206235
50-50	171278	171278
60 40	204785	136524
70-30	238657	102282
73-27	248425	91883
76-24	258163	81525
79-21	267842	71199
82-18	277814	60983
85-15	287593	50752
88-12	297321	40544
91-9	307509	30413
94-6	317771	20283
97-3	327669	10134
100-0	337207	0

T A B L A

V.4

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

S I S T E M A I I I .

% W	PEAD	PEBD
0-100	0	243797
5-95	12362	234869
10-90	25129	226162
15-85	38364	217396
20-80	51957	207827
25-75	65878	197635
30-70	80377	187545
35-65	95194	176789
40-60	110678	166017
45-55	126300	154367
50-50	142808	142808
60-40	177076	118051
70-30	213140	91346
80-20	252940	63235
90-10	294390	32710
100-0	339461	0

T A B L A

V.5

V.2.2.4 PRIMER Y SEGUNDO CRITERIO DE LA ENERGIA
LIBRE DE MEZCLADO. (Cal/gr $\times 10^3$)

S I S T E M A		
I.		
ϕ	1ER. CRITERIO	2DO. CRITERIO
0.0000	0	0
0.2041	-7.2894	112.2634
0.3659	-2.4722	12.2644
0.4973	-0.5583	-5 0829
0.6061	0.1427	-8.9674
0.6977	0.1835	-6.8201
0.7759	-0.1211	1.1488
0.8434	-0.6317	20.7803
0.8619	-0.8107	31.4855
0.8797	-1.0073	46.6219
0.8967	-1.2198	68.8049
0.9132	-1.4489	103.0358
0.9290	-1.7045	160.0147
0.9442	-1.9851	264.7028
0.9589	-2.3144	490.9439
0.9731	-2.7294	1136.9222
0.9868	-3.3566	4621.9945
1.0000	0	0

T A B L A

V.6

S I S T E M A I I .

$\% \phi$	1ER CRITERIO	2DO CRITERIO
0.0000	θ	θ
0.1476	-3.2503	93.9678
0.2804	0.0780	-2.7726
0.4005	1.6770	-19.9441
0.5096	2.2764	-24.3543
0.6092	2.2009	-23.8443
0.7004	1.6492	-19.1640
0.7844	0.7362	-6.8114
0.8082	0.3922	0.1772
0.8315	0.0185	10.0455
0.8543	-0.3869	24.5500
0.8766	-0.8250	46.9807
0.8983	-1.3070	84.4143
0.9196	-1.8445	153.6469
0.9403	-2.4610	303.8066
0.9607	- 3.2187	734.7604
0.9805	-4.3117	3072.4766
1.0000	θ	θ

T A B L A V.7

S I S T E M A

III.

$\% \phi$	1ER CRITERIO	2DO CRITERIO
0.0000	0	0
0.0683	-8.8160	731.6950
0.1340	-5.7204	167.2829
0.1973	-3.8531	62.8282
0.2582	-2.5662	26.5586
0.3170	-1.6444	10.1385
0.3737	-0.9754	1.5624
0.4285	-0.5111	-3.1291
0.4814	-0.2026	-5.6841
0.5326	-0.0393	-6.7123
0.5820	0.0169	-6.6718
0.6762	-0.1760	-3.0385
0.7647	-0.7179	8.3093
0.8478	-1.5862	43.1201
0.9261	-2.9554	233.7028
1.0000	0	0

T A B L A

V.8

V.2.3. GRAFICAS DEL PRIMER Y SEGUNDO CRITERIO
DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS.

GRAFICO U.1
SISTEMA I

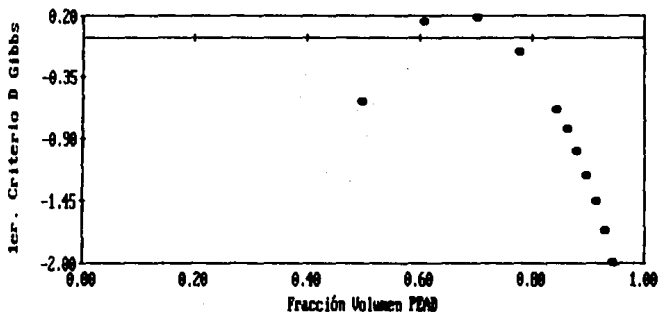


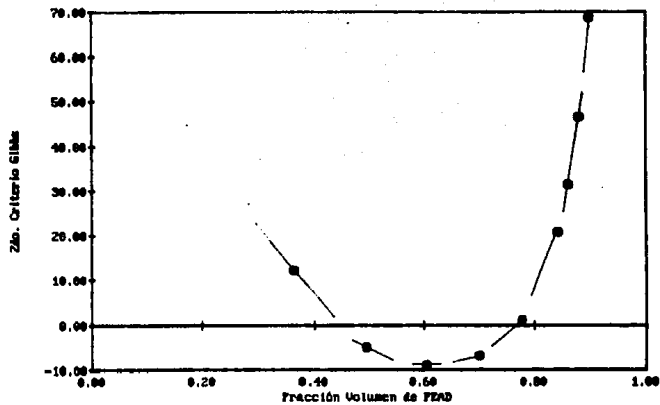
GRAFICO U.4
SISTEMA I

GRAFICO U.2
 SISTEMA II

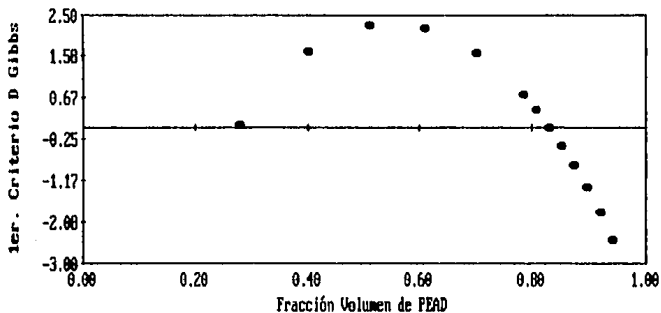


GRAFICO U.5
 SISTEMA II

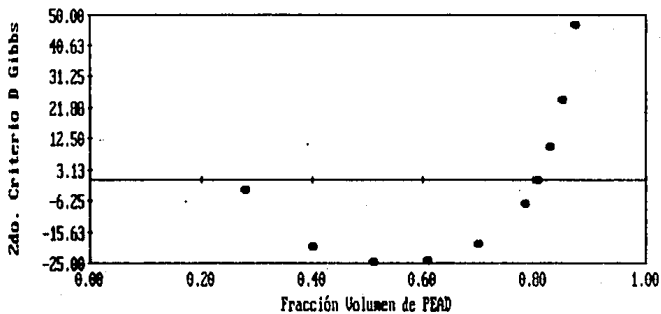


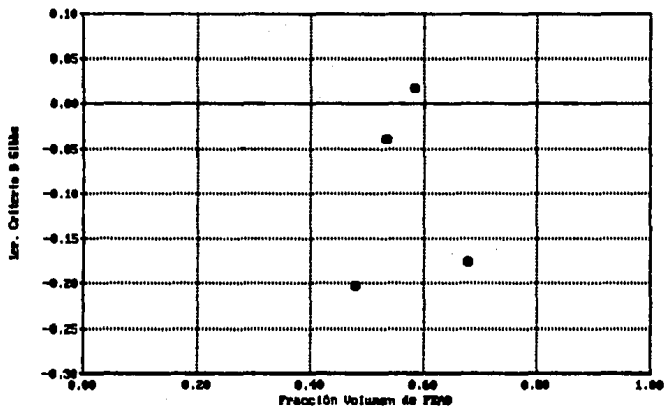
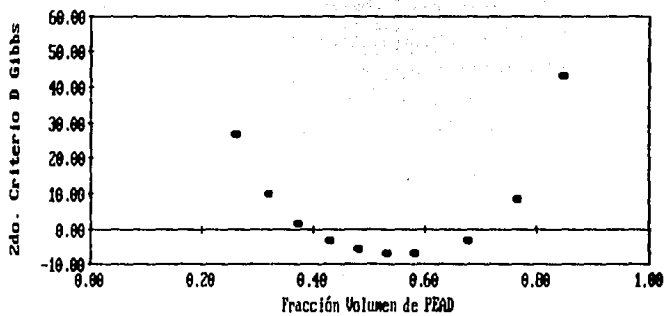
GRAFICO U.S
SISTEMA III

GRAFICO V.6
SISTEMA III

VI. CONCLUSIONES.

VI.1 CRITERIOS QUE SE APLICAN PARA PREDECIR LA COMPATIBILIDAD.

Criterio para la Dureza.

Las propiedades mecánicas de mezclas miscibles que contienen un componente cristalino dependen, en parte, del estado de cristalización de este componente y, por lo tanto, de la historia térmica del material. Sobre condiciones apropiadas de atemplamiento o induciendo que la velocidad de enfriamiento a partir de la fusión sea suficientemente baja, se favorece a que algunas propiedades mecánicas incrementen su valor.³⁷

Se ha demostrado para sistemas miscibles, que existe una correlación entre: las interacciones termodinámicas, el tipo y desviación de la regla de la aditividad. Para un sistema inmiscible, una desviación positiva con respecto a la idealidad es la que se espera.⁶⁵

Criterio del volumen específico.

Las interacciones exotérmicas entre los componentes de polímeros líquidos, pueden ser la causa de la contracción del volumen en el mezclado o una pérdida en el volumen libre de la mezcla con relación a aquella predicha por la simple aditividad. Este comportamiento ha sido observado en diversos sistemas miscibles.

Por lo anterior, si al graficar el volumen específico de la mezcla contra su composición, se presentan desviaciones negativas con respecto a la idealidad, el sistema es miscible, y si tienen desviaciones positivas nos indica que la mezcla será inmiscible.⁵

Criterio de la temperatura de fusión.

Una mezcla inmiscible de polímeros muestra múltiples fases amorfas que son determinadas, por ejemplo, por la presencia de múltiples temperaturas de transición. Para sistemas miscibles que contienen un componente cristalino, una simple temperatura de transición es observada como resultado de la fase amorfa mezclada que permanece; sin embargo, la diferencia en la composición entre la fase amorfa de la mezcla total, depende sobre el grado de separación de la fase cristalina.⁴²

Criterios de la Energía Libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs y su segunda derivada, se determinan por medio de las ecuaciones 5.1 y 5.2. En estas ecuaciones, no se toman en cuenta los efectos causados por la contribución entrópica en exceso de la mezcla, y se supone que el mezclado ocurre sin cambio en el volumen, es decir, que no se toma en cuenta la conducta compresible de los componentes puros o de la mezcla, ya que el objetivo de esta investigación es analizar el comportamiento de las mezclas desde un punto de vista experimental y no el de desarrollar nuevas ecuaciones, que expliquen, desde un enfoque teórico, la compatibilidad de las mezclas.⁹

La forma de interpretar los resultados de estas dos ecuaciones se detallan en el capítulo II.

VI.1.1 SISTEMA I

La curva de la dureza (gráfica IV.1), muestra en los extremos una aproximación a la recta de la idealidad, que es más pronunciada del 75 al 100 por ciento en peso de PEAD, y se aprecia, además, una ligera desviación positiva a negativa cuando la mezcla tiene un 85 % por ciento en peso de PEAD, indicando que en este rango la mezcla co-cristaliza.

Las curvas de densidad y volumen específico (gráficas IV.4 y IV.7), muestran exceso en sus propiedades en el intervalo de 0 -70 por ciento en peso de PEAD, y a partir de este punto exhiben un comportamiento más ordenado, acercándose a la recta de idealidad.

A bajo contenido de PEAD, la velocidad de cristalización es reprimida durante el enfriamiento por la diferencia entre la temperatura de fusión del PEAD y la temperatura de transición vítrea (T_g) de la mezcla, que es menor en relación a otras composiciones de PEAD. Por consecuencia, la mezcla es amorfa y ya que la T_g del PEAD (-120°C) es más baja que la del PPI (-18°C), el PEAD reduce la T_g de la mezcla y la plasticidad del PPI. Al incrementar la cantidad de PEAD en la mezcla, se favorece a que la velocidad de enfriamiento sea más baja, induciendo

a que la mezcla desarrolle su cristalinidad con mayor orden. (gráfica IV.10)

En relación al estudio calorimétrico y óptico que se aplicó a este sistema, ambos análisis muestran concordancia entre sí, ya que en la gráfica (IV.13), describen en el intervalo menor a 20 y mayor a 85 por ciento en peso de PEAD en la mezcla, una sola temperatura indicando la presencia de una sola fase.

A partir de los datos obtenidos experimentalmente y aplicando el primer y segundo criterios termodinámicos de la energía libre de Gibbs, se aprecia la formación de fases amorfas en la zona intermedia de por ciento de la fracción volumen del PEAD. Considerando los resultados de su segunda derivada, estos indican que la mezcla del sistema I, en el intervalo menor al 45 y mayor al 78 por ciento de la fracción volumen del PEAD en la mezcla (Tabla V.6 y Gráficas V.1 y V.4), es estable.

VI.1.2 S I S T E M A II.

La gráfica IV.2 (Dureza Shore), muestra en todo el rango inmiscibilidad, y es en los extremos donde se presenta un acercamiento a la recta de la idealidad, principalmente en los intervalos de 0 - 10 y 91 - 100 por ciento en peso de PEAD.

Con respecto a las gráficas de densidad y volumen específico (Gráficas IV.5 y IV.8), éstas exhiben mayor exceso en sus propiedades con relación al sistema I, reduciendo la zona de compatibilidad en los extremos, ya que la aproximación a la recta de la idealidad es más notoria a partir del 91 por ciento en peso del PEAD.

La fracción cristalina del PEAD en la mezcla, gráfica (Gráfica IV.11), de 0 a 30 por ciento disminuye ligeramente, posteriormente, conforme se agrega PEAD, la cristalinidad aumenta constantemente hasta llegar casi a 80 por ciento, ocurriendo los mismos efectos explicados para el sistema I.

En los resultados que se obtuvieron por análisis óptico, se aprecia en el rango menor a 20 y mayor al 91 por

De los resultados obtenidos en el Primer y Segundo criterio de la energía libre de Gibbs, tabla V.7, dan un ligero incremento en la formación de fases amorfas, con relación al sistema I, disminuyendo la región de estabilidad. Con respecto a la teoría termodinámica, se estima que este sistema es compatible en el intervalo menor al 28.04 y mayor al 83.15 por ciento de la fracción volumen del PEAD. (Gráficos V.2 y V.5)

VI.1.3 S I S T E M A III.

Con relación al sistema III, la gráfica IV.3 (Dureza Shore) muestra en todo el rango desviación positiva.

Tanto el gráfico de la densidad como el del volumen específico (gráficas IV.6 y IV.9), no presentan contracción de volumen a ninguna composición, y es solamente en los extremos donde se aproxima a la recta de la idealidad.

En la curva de la fracción cristalina de PEAD en la mezcla (gráfica IV.12), del 0 al 30 por ciento en peso de PEAD permanece constante, y partir de este punto empieza a aumentar constantemente hasta llegar a un 75 por ciento de cristalinidad. Por el hecho de que ambos componentes tienen semejantes temperaturas de transición vítrea, el material pierde ductibilidad, pero tiene, prácticamente en todo el rango de concentración, propiedades plastificantes.

Del análisis óptico, gráfico IV.15, se obtuvieron los siguientes resultados: En los rangos, menor al 10 y mayor al 70 por ciento en peso de PEAD en la mezcla, se observó una sola temperatura.

Con relación a los criterios termodinámicos aplicados en esta investigación, los resultados descritos en la tabla V.8 indican que el sistema III es estable en los rangos menor al 42.85 y mayor al 67.62 por ciento de fracción volumen de PEAD en la mezcla.(Gráficas V.3 y V.6)

VI.2 REPORTE GLOBAL.

Se determinaron las regiones de concentración y temperatura, variando la composición, por métodos ópticos, termogravimétricos y térmicos, a las cuales las mezclas de PEAD-PP1, PEAD-PP2 y PEAD-PEBD están en equilibrio termodinámico y en las que sus componentes no se separan, mostrando en sus propiedades finales características ventajosas para su aprovechamiento en la Industria.

Se analizó la información existente que se refiere a la estabilidad y propiedades fisicoquímicas de las mezclas mencionadas, cotejándola con los resultados obtenidos en esta investigación y en los cuales se observa concordancia entre ellos.

Por último, con la información recolectada en la serie de experimentos propuestos, se elaboraron diagramas de fase para todos los sistemas, concluyendo lo siguiente:

i.- La compatibilidad de todos los sistemas esta en función de la concentración, temperatura, distribución de los pesos moleculares, del peso molecular unitario, de la presión, del proceso de mezclado y de su historia térmica.

ii.- A una temperatura de 23 °C y 0.77 atm de presión, el sistema I es estable en las regiones de concentración de 0-45 y 77-100 por ciento de fracción volumen de PEAD en la mezcla. En estado fundido, es compatible de 0-20 y 85-100 por ciento en peso de PEAD en la mezcla; En zonas intermedias, a temperatura ambiente, las muestras eran quebradizas y su apariencia, mostraba irregularidades que eran debidas por la formación de fases amorfas. A bajas concentraciones de PEAD, en zonas compatibles, se formaba una sola fase amorfa; A altos contenidos de PEAD, en la región estable, se formaba una sola fase cristalina.

iii.- A una temperatura de 23 °C y y a 0.77 atm de presión, el sistema II es estable en las zonas de composición menor al 28 y mayor al 85 por ciento de fracción volumen de PEAD en la mezcla. En estado fundido, es compatible de 0-20 y 91-100 por ciento en peso de PEAD en la mezcla.

iv.- Comparando los sistemas I y II, el primero es favorecido por la presencia del copolímero, ya que la estructura del PP2 dificulta el mezclado, formando ramificaciones irregulares y por lo tanto disminuyendo las propiedades del sistema II. En cambio el copolímero, actúa como agente intermediario facilitando un crecimiento más ordenado y a su vez,

ayudando a estabilizar la mezclado con el PEAD. Los resultados obtenidos en estos dos sistemas, concuerdan con los reportados en otros trabajos, recopilados en la sección I.2.1.

v.- A temperatura ambiente y a 0.77 atm de presión, el sistema III es estable en los límites menor al 40 y mayor al 70 por ciento en fracción volumen de PEAD en la mezcla. En estado fundido, en el rango menor al 10 y mayor al 70 por ciento en peso de PEAD en la mezcla, es compatible. Con respecto a su apariencia, este sistema muestra una mayor flexibilidad, comparandolo con los sistemas I y II, en los intervalos donde es compatible la mezcla.

vi.- Aunque la resultados obtenidos en este trabajo son confiables para la caracterización de mezclas poliméricas, es sugerible aplicar estudios reológicos para corroborarlos, ya que, el mezclado es una etapa vital donde son modificadas sustancialmente las propiedades de los materiales y, por otro lado, la morfología generada en este proceso depende sobre propiedades que enmascaran la compatibilidad como son la tensión interfacial, la viscosidad y la elasticidad que existe en ellos.

VII. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Alexander, L.E., X-RAY DIFFRACTION METHODS IN POLYMER SCIENCE, R.E.Krieger Pub. Co., Huntington, N.Y. (1979)
- 2.- ANSI/ASTM D 2240-75, " Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness ", AMERICAN STANDARD TESTING METHODS, vol. 37 (1979) pp. 578-581
- 3.- ANSI/ASTM D 792-66 (Reapproved 1975), " Standard test Method for Specific Gravity and Density of Plastic by Displacement ", Ibid., vol. 36 (1979) pp. 331-337
- 4.- ANSI/ASTM D 3417-75, " Standard Test Method for Heat of Fusion and Crystallization of Polymers by Thermal Analysis ", Ibid., vol. 36 (1979) pp. 830-834
- 5.- Barlow, J.W., Paul, D.R., " Polymer blends and alloys. A review of selected considerations ", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 21 (1981) pp. 985-996
- 6.- Bassett, D.C., PRINCIPLES OF POLYMER MORPHOLOGY, Cambridge University Press, Cambridge, London (1980)
- 7.- Bernstein, B.S., " Service Life of Crosslinked Polyethylene as High Voltage Cable Insulation ", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 29 (1988) pp. 13-18
- 8.- Bunn, C.W., " Determination of Polymeric Structures by X-Ray Difraccion Methods ", en MOLECULAR BEHAVIOR AND DEVELOPMENT OF POLYMERIC MATERIALS, A. Ledwith ed., A.M. Noth Chapman and Hall London (1975)
- 9.- Calvimontes, A., DESARROLLO DE MODELOS MATEMATICOS PARA POLIMEROS, Univ. La Salle (1990)
- 10.- Cheng, J.J., Manas-Zloczower, I., " Hidrodinamic Analysis of a Banbury Mixer ", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 29 (1988) pp. 701-708
- 11.- Chung, C. I., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 11 (1971) p. 93

- 12.- D'Orazio, L., Greco, R., Mastuscelli, E., Ragosta, G., " Linear polyethylene/polypropylene/ethylene-propylene copolymer ternary blends: II. Relationship between mechanical properties and morphology ", vol. 2 en POLYMER BLENDS, PROCESSING, MORPHOLOGY AND PROPERTIES, Marian Kryszewski, Andrzej Galeski, Ezio Martuscelli, eds., Plenum Press, New York (1984)
- 13.- Danckwerts, P.V., APPD. SCI. RES., vol. A3 (1952) p. 279
- 14.- Deanin, R.D., Sansone, M.F., POLYMER SYMPOSIA, vol. 19 (1978) p. 211
- 15.- Dent-Glasser, L.S., CRYSTALLOGRAPHY AND ITS APPLICATIONS, Van-Nostrand Reinhold Co. Ltd., London (1979)
- 16.- Deshpande, D.D., PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES, pp. 51-53
- 17.- Donatelli, A., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 23 (1979) p. 3071
- 18.- Fenelon, Paul., " Multicomponent polymer systems could be industry bellwether ", PLASTIC ENGINEERING, vol 37 (1981) pp. 37-41
- 19.- Flory, P.J., PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953)
- 20.- Flory, P.J., " Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures ", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 87 (1965) pp. 1833-1838
- 21.- Greco, R., Mucciariello, G., Ragosta, G., J. MAT. SCI., vol 16 (1981) p. 1001
- 22.- Groenicks, G., Chandra, S., Berghmans, H., Smets, G., ADVANCES IN CHEMISTRY, vol. 176 (1979) p. 337
- 23.- Guerasimov, Y.A., et. al., CURSO DE QUIMICA FISICA, Tomo I, MIR, 2da. ed. (1977) pp. 402-425
- 24.- Hayashi, T., Inove, Y., Chujo, R., " Ethylene-propylene copolymerization mechanism based on the sequence distributions determined by ¹³C NMR spectra ", MACROMOLECULES, vol. 21 (1988) pp. 3139-3145

25.- Hirschfeld, T., FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, J.R. Ferraro & L.J. Basile Editores Academic Press, N.Y. (1979) vol. 2

26.- Irving, H. F., Saxton, R. L., en MIXING, vol.2, V.H.Uhl & J.B. Gray eds., Academic Press, New York (1967)

27.- Krause, S., " Polymer-polymer compatibility ", cap. 2, en POLYMER BLENDS, vol. 1, D.R. Paul and S. Newman eds., Academic Press (1978)

28.- Kwei, T.K., Patterson, G.D., Wang, T.T., "Compatibility in mixtures of poly(vinylidene fluoride) and poly(ethyl-methacrylate) ", MACROMOLECULES, vol.9 (1976) pp. 780-784

29.- Kyu, T., Vadhar, P., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 32 (1986) p. 5575

30.- Laguna, O., " Reuse of plastics recovered from solid wastes. Modifications of properties in PE blends ", JOURNAL OF POLYMER ENGINEERING, vol. 7 (1987) pp. 169-195

31.- Laguna, O., et al, " Reuse of plastics recovered from solid wastes. Thermal and Morphology studies from HDPE/LDPE blends ", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol 38 (1989), p. 667

32.- Leibler, L., " Phase Transformations ", ENCLYCOPEDIA OF POLYMER AND SCIENCE, vol. 11 (1984) p.30-45

33.- Lopez Cabarcos, e., Bayer, R.K., Zachmann, H.G., Balta Calleja, F.J., Meins, W., " Properties of elongational flow injection-molded polyethylene ", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 29 (1988) pp. 186-201

34.- Macknight, W.J., Karasz, F.E., Fried, J.R., en ref. 27, cap. 5

35.- Mohr, W.D., Saxton, R.L., Jepson, C.H., IND. ENG. CHEM., vol. 99 (1957) p. 1885

36.- Nishi, T., Wang, T.T., " Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in PVF₂-PMMA mixtures ", MACROMOLECULAS, vol. 8 (1975), pp. 909-915

37.- Nishi, T., Wang, T.T., Kwei, T.K., " Thermally induced phase separation behavior of compatible polymer mixtures ", MACROMOLECULES, vol.8 (1975) pp. 227-234

38.- Nolley, E., Barlow, J.W., Paul, D.R., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 20 (1980) p. 364

39.- Null, A.J., PHASE EQUILIBRIUM PROCESSES, Academic Press, Inc., New York (1974)

40.- Olabisi, O., " Polymer compatibility by gas-liquid Chromatography ", MACROMOLECULAS, vol. 8 (1975) pp. 316-322

41.- Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T., POLYMER-POLYMER MISCIBILITY, Academic Press, Inc., New York (1979)

42.- Pae, K.D., Sauer, J.A., " Effects of Thermal History on Isotactic Polypropylene ", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 12 (1968) pp. 1901-1919

43.- Paul, D.R., " Polymer blends and Mixtures ", en NATO ASI SERIES, SERIES E, APPLIED SCIENCES, No. 89, D.J. Walsh, J.S. Higgins and A. Maconnachie eds., Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1985) p.1

44.- Rangel Nafaile, Carlos, " En la era de los plásticos ", NATURALEZA, vol. 13 (1982) pp. 288-291

45.- Reklaitis, G.V., BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA, Nva Editorial Interamericana, México (1986)

46.- Ritzan, G., Ram, A., Izraikov, L., " Effect of shear modification on the Rheological behavior of two Low-density polyethylene (LDPE) ", POLYMER ENGINEERING OF SCIENCE, vol. 29 (1988) pp. 214-226

47.- Robertson, R.E., Paul, D.R., " Stress-strain Behavior of Polyolefin Blends ", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 17 (1973) pp. 2579-2595

48.- Rodríguez, Ferdinand, PRINCIPIOS DE SISTEMAS DE POLIMEROS, El Manual Moderno ed. (1984)

49.- Rostami, S., Walsh, D.J., MACROMOLECULES, vol.18 (1985) p. 1228

50.- Sánchez, I.C., ANN. REV. MATER SCI., vol. 13, (1983) p.387

51. Sánchez, I.C., " Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice ", en MMI PRESS SYMPOSIUM SERIES, vol.2, K. Solc. ed., Harwood Academic Publishers GmbH, New York (1982) p.59

52.- Schott, N. R., Weinstein, B., La Bombard, D., CHEM. ENG. PROG., vol. 71 (1975) p. 54

53.- Schwarz, T., Steiner, G., Koppelmann, J., "Measurement of diffusion of antioxidants in isotactic polypropylene by differential thermal analysis", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 38 (1989) pp. 1-7

54.- Scott, Robert L., " The Thermodynamics of high polymer solutions. V. Phase equilibria in the ternary system: Polymer-polymer-solvent ", THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, vol.17 (1949) pp. 279-284

55.- Siesler, H.W, Holland-Moritz, K., " Infrared and Raman Spectroscopy of Polimers ", PRACTICAL SPECTROSCOPY SERIES, Marcel Dekker, Inc., New York (1980) vol. 4

56.- Smith, J.M., Van Ness, H.C., INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA EN INGENIERIA QUIMICA, McGraw-Hill ed., (1980)

57.- Smith, P., Manley, R. St. J., MACROMOLECULES, vol. 12 (1979) p. 483

58.- Stein, R.S., en ref. 27, cap. 9

59.- Strate, G. Ver, Cozewith, C., Ju, S., " Near monodisperse ethylene-propylene copolymers by direct Ziegler-Natta polymerization, preparation, characterization, properties ", MACROMOLECULES, vol. 21 (1988) pp. 3360-3371

60.- Tadmor, Z., Gogos, C., PRINCIPLES OF POLYMER PROCESSING, John Wiley ed., New York (1980)

61.- Tang, Ma Rong, Greco, R., Ragosta, G., Cimmino, S., J. MAT. SCI., vol. 16 (1981)

62.- Tellez, Minerva, PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE MEZCLAS DE POLIMEROS, UNAM (1988)

63.- Tompa, H., TRANS. FARADAY SOC., vol. 45 (1949) pp. 1142-1148

64.- Tzoganakis, C., Vlachopoulos, J., Hamielec, A.E., Shindzaki, D.M., " Effect of molecular distributions on the rheological and mechanical properties of polypropylene ", Ibid., pp. 390-396

- 65.- Utracki, L. A., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 23 (1983) p. 602
- 66.- Van Oene, H., cap. 7, en POLYMER BLENDS, D.R. Paul and S. Newman eds., Academic Press, Inc., New York (1978)
- 67.- Walsh, D.J., Cheng, G.L., POLYMER, vol. 25 (1984) p. 499
- 68.- Walsh, D.J., Higgins, J.S., Rostami, S., Weeraperuma, K., MACROMOLECULES, vol. 16 (1983) p. 391
- 69.- White, J.L., RUBBER CHEM. TECHNOL., vol. 42 (1969) p. 257
- 70.- Woo, E.M., Barlow, J.W., Paul, D.R., POLYMER, vol. 26 (1985) p. 763
- 71.- Zhikvan, C., Ruona, S., Walsh, D.J., Higgins, J.S., POLYMER, vol. 24 (1983) p. 263