



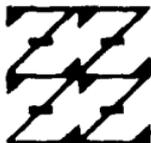
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS  
DE LA MEZCLA  
POLIPROPILENO, ETILENO-ACETATO DE VINILO  
POR ADICIÓN DE UN PEROXIDO

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
RITA GUADALUPE MEDINA PEDROZA

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO HUBIERO EN  
DE NUESTRA COLECCION

MEXICO, D. F.

1995



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/042/95

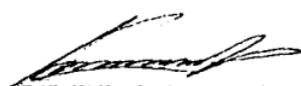
C. RITA GUADALUPE MEDINA PEDROZA  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ  
VOCAL: ING. MIGUEL JOSE FLORES GALAZ  
SECRETARIO: ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES  
SUPLENTE: M. en C. ROBERTO MENDOZA SERNA  
SUPLENTE: ING. RAFAEL SANCHEZ DIRZO

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 22 de agosto de 1995

  
ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS  
JEFE DE LA CARRERA

Irm

A mis queridos abuelos  
Mariano y Luciana  
que han sido como unos padres

A mis padres  
Moisés y Angélica  
que han sido mis guías y mejores amigos

A Laura  
por ser mi amiga y confidente

A Horacio M., Horacio y Gabby  
por estar a mi lado

A Juan  
por su apoyo, comprensión y cariño,  
y por ser mi primo favorito

¡Dioses!, por su amor y Paciencia

Al mirar atrás y ver en mi camino tantas experiencias y bellos momentos compartidos con buenos compañeros, excelentes amigos y maravillosos familiares, se que todo esfuerzo es digno de emprenderse, lo único que puedo hacer es agradecerles por estar conmigo.

Ayer cuando dormía  
Soñé: ¡Bendita ilusión!,  
Que una abogada tenía  
Dentro de mi corazón.  
Y los lindos abuelos  
Abun fabricados en él,  
Con los correspondientes viejos  
Buenos días y dulces miel.

## AGRADECIMIENTOS:

Al Instituto de Investigaciones en Materia por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Al I.Q. Ernesto Sánchez Colín por su asesoría en el empleo del equipo de extrusión.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos por su asesoría e interpretación en las pruebas de análisis térmico.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por su colaboración en los espectros de infrarrojo.

Al I.Q. Juan Manuel García de León y al I.Q. Raymundo Suarez Vivas (†) por su colaboración en las pruebas de cromatografía.

Al M. en C. José Guzmán Mendoza por su asesoría y colaboración en la realización de las pruebas morfológicas.

Al I.Q. Alfredo Maciel Cerda por su asesoría y colaboración para la realización de este trabajo y en las pruebas mecánicas.

# CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1. GENERALIDADES</b>	
1.1. EXTRUSION REACTIVA .....	6
1.1.1. Tipos de Reacción .....	13
1.1.2. Iniciadores de Radicales Libres .....	14
1.2. MEZCLAS DE POLIMEROS .....	17
1.3. POLIPROPILENO (PP) .....	20
1.3.1. Propiedades .....	23
1.3.2. Aplicaciones .....	24
1.4. ETILENO-ACETATO DE VINILO .....	26
1.4.1. Propiedades .....	27
1.4.2. Aplicaciones .....	28
<b>CAPITULO 2. METODOS DE CARACTERIZACION</b>	
2.1. METODOS QUIMICOS .....	31
2.2. METODOS INSTRUMENTALES .....	32
2.2.1 Métodos Espectroscópicos .....	33
2.2.1.1. Espectroscopía Infrarroja.....	34
2.2.1.2. Espectroscopía Ultravioleta y Visible .....	36
2.2.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear .....	36
2.2.1.4. Espectroscopía de Masas .....	37

2.2.2. Métodos de Análisis Térmicos .....	38
2.2.2.1. Análisis Térmico Diferencial .....	39
2.2.2.2. Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido .....	40
2.2.2.3. Análisis Termogravimétrico .....	42
2.2.2.4. Análisis Termomecánico .....	44
2.2.3. Métodos Cromatográficos .....	44
2.2.3.1. Cromatografía de Gases .....	46
2.2.3.2. Cromatografía de Líquidos .....	46
2.2.3.3. Cromatografía de Permeación en Gel .....	48
2.2.4. Métodos Microscópicos .....	50
2.2.4.1. Microscopía Óptica .....	50
2.2.4.2. Microscopía Electrónica y Difracción Electrónica .....	51
2.2.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido .....	51
2.3. METODOS FISICOS .....	52
2.3.1. Propiedades Mecánicas .....	54
2.3.1.1. Resistencia a la Tensión .....	54
2.3.1.2. Elongación .....	56
2.3.1.3. Resistencia de Compresión .....	57
2.3.1.4. Resistencia a la Flexión y Modulo de Flexión .....	59
2.3.1.5. Resistencia al Impacto .....	60
2.3.1.6. Dureza .....	61

### CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. DETERMINACION DE CDB .....	64
3.2. DETERMINACION DE IR .....	67
3.3. DETERMINACION DE CPG .....	67
3.4. DETERMINACION DE MEB .....	68
3.5. DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS .....	71

## CAPITULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACION TERMICA .....	76
4.2. CARACTERIZACION INFRAROJA .....	80
4.3. CARACTERIZACION CROMATOGRAFICA .....	83
4.4. CARACTERIZACION MORFOLOGICA .....	86
4.5. CARACTERIZACION MECANICA .....	96
CONCLUSIONES .....	116
BIBLIOGRAFIA .....	108
ANEXO 1	
TERMOGRAMAS .....	111
ANEXO 2	
LISTA DE SIGLAS DE IDENTIFICACION DE POLIMEROS .....	118

## RESUMEN

Mediante un proceso de extrusión reactiva, a una mezcla de Polipropileno/Etileno-Acetato de Vinilo se le adiciona peróxido de dicumilo, para favorecer la miscibilidad entre estos dos polímeros, mejorando sus propiedades térmicas, cromatográficas, mecánicas y morfológicas.

El intervalo de composiciones en estudio van de 96/4 a 76/24 (% en peso), con 0.08 % en peso de peróxido como iniciador. Las temperaturas de proceso son 205, 215 y 225 °C.

Los resultados obtenidos de las pruebas térmicas, mecánicas y morfológicas se presentaron en: Simposio Iberoamericano de Polímeros en Vigo, (España 1992).

El análisis de pruebas térmicas, mecánicas, morfológica y cromatográficas se presentó en: III Congreso Nacional en Ciencia de Materiales en Cancún, (México 1993).

## INTRODUCCION

Años atrás la industria plástica se limitó a usos especiales en productos tales como fibras, películas y revestimientos o bien a la utilización habitual de materiales poliméricos; aunque los materiales tradicionales han venido manteniendo su dominio, se ha experimentado un enorme crecimiento en la demanda de polímeros para alto rendimiento.

Los avances en la síntesis y en los métodos de procesamiento están generando polímeros con excelentes propiedades, como consecuencia de los conocimientos adquiridos sobre la relación entre estructura y propiedades.

El proceso de extrusión es uno de los más utilizados en la transformación de polímeros. Este proceso puede ser utilizado como un reactor de flujo continuo, donde se efectúa un cambio químico, creando un material con nuevas propiedades. A esta operación se le conoce como Proceso de Extrusión Reactiva.

El Polipropileno (PP) tiene resistencia a la tensión y alta elongación, pero a bajas temperaturas es débil con respecto a otros materiales como el copolímero de Etileno-Acetato de Vinilo (EVA) el cual es flexible y elástico; al combinar estas resinas obtenemos un material resistente al impacto e incrementamos sus propiedades generales.

S. Thomas<sup>28</sup>, estudió las propiedades de impacto por tensión de éste sistema, en el intervalo 100/0 a 30/70 (% en peso), reportando un máximo en 30% de EVA en propiedades mecánicas con una morfología homogénea.

Estudiar y evaluar las propiedades de las mezclas físicas y químicas de Polipropileno/Etileno-Acetato de Vinilo en el intervalo 96/4 a 76/24 nos permite observar mediante métodos instrumentales de caracterización el cambio en propiedades térmicas, cromatográficas, morfológicas y mecánicas que ocasiona el peróxido de dicumilo al emplearse como iniciador en la mezcla reactiva.

La evaluación de las nuevas propiedades se vuelve algo primordial, de aquí la necesidad de caracterizar correctamente el material polimérico y así darle un uso adecuado; o bien sabiendo cuales son las propiedades requeridas proporcionar al material los cambios físicos y químicos necesarios para lograr las propiedades deseadas.

Los resultados obtenidos son confiables, el intervalo de error en promedio para todas las pruebas realizadas fue de 8 %.

La mezcla física son fragiles, sin embargo las mezclas químicas poseen flexibilidad, resistencia a la tensión y a la abrasión con buena apariencia.

## CAPITULO 1

### GENERALIDADES

Los polímeros están constituidos por macromoléculas, que a su vez están formadas por la unión química de uno, dos y ocasionalmente tres tipos de moléculas pequeñas; también llamadas unidades repetitivas o monómeros.

En base a su estructura y comportamiento al calor, los polímeros se clasifican en termoplásticos y termofijos.

Los termoplásticos son polímeros que bajo la acción del calor pueden reblandecerse, fundirse y reprocesarse, sin que se produzcan cambios importantes en su estructura.

Los termofijos son polímeros que no reblandecen al ser calentados y con un exceso de temperatura se degradan.

Existen diferentes procesos por los cuales se les da forma a los polímeros: moldeo, inyección, termoformado y extrusión.

El proceso de extrusión cuyo elemento principal es un tornillo de Arquímedes rotado en un barril cilíndrico, es en la actualidad una de las técnicas más importante para el procesado de polímeros. La combinación tornillo-barril es la componente central de un grupo completo de máquinas de proceso, las cuales incluyen el extrusor plastificador, el extrusor de fusión y las máquinas de inyección y soplado.

La palabra *Extrude* se compone de las palabras latinas *Ex* (afuera), y *Trude* (empuje hacia), esto describe el proceso por sí mismo: *Formado por paso forzado a través de un dado* <sup>16</sup>.

El tornillo (husillo) convierte el polímero sólido (de muy alta viscosidad) en material fundido y lo bombea a alta presión a través de un dado.

Un extrusor, consta básicamente de cinco partes: (fig 1.1)

**TOLVA:** En ella se alimenta el material por procesar. Es necesario un intercambio de calor entre la tolva y el medio ambiente con el objeto de que el polímero no se aglomere a la entrada del barril.

**CILINDRO:** Es el sistema de transporte, plastificación y presurización del polímero. Acciones en las cuales toma parte el husillo. Por lo que su material de fabricación debe ser altamente resistente al desgaste y ser un buen conductor del calor.

**TORNILLO:** Actúa simultáneamente con el cilindro para fundir el polímero. El tipo de husillo a emplear, esta sujeto a las propiedades físicas del polímero por extruir y de las características requeridas del

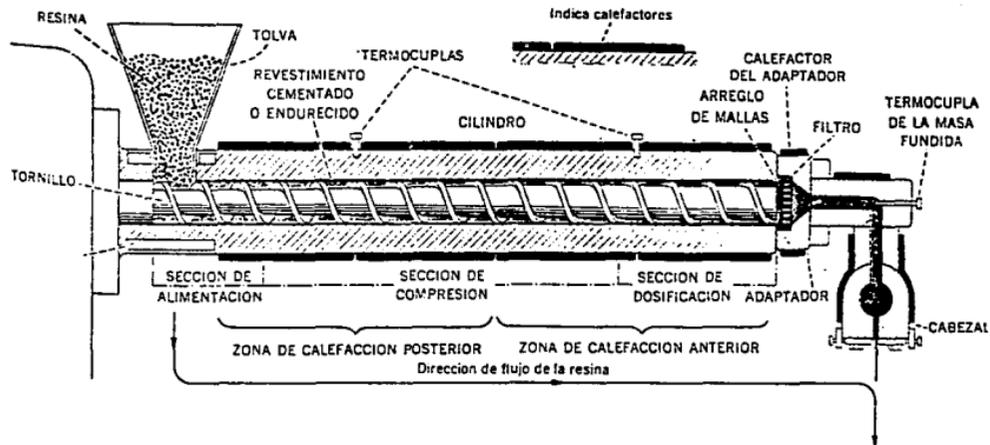


Fig 1.1 Sección longitudinal típica de un extrusor

extruido.

**SISTEMA DE CALEFACCION:** El calentamiento del cilindro puede realizarse mediante resistencias eléctricas, chaquetas de vapor, baños de aceite, etc.

**BOQUILLA:** La boquilla juega un papel importante en la forma del producto. Los perfiles pueden ser mangueras, películas, tubos, recubrimiento para cables, etc. (fig 1.2).

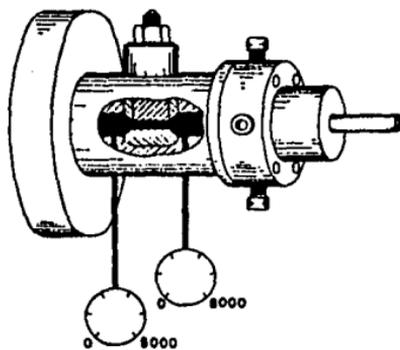
Tradicionalmente los extrusores se usan para fusión, homogeneización y bombeo de polímeros a través de un cierto troquel.

Son de vanguardia los procesos nuevos de monitoreo, y sistemas sofisticados de control en el desarrollo de maquinaria de extrusión.

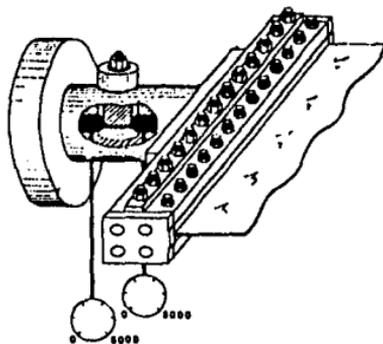
## 1.1. EXTRUSION REACTIVA

En un proceso de extrusión reactiva, la síntesis y modificación de un material polimérico se efectúan simultáneamente con el proceso y dan forma al acabado del producto plástico.

Actualmente la extrusión reactiva se considera un medio eficiente para la polimerización continua de monómeros, tanto como la modificación química de polímeros. Esto está definido en la especialidad de ingeniería, la



Extrusión de tubería



Extrusión de película plana

Fig 1.2 Boquilla (o dado) para diferentes perfiles

cual combina dos operaciones separadas tradicionalmente; la reacción química para la formación o modificación de macromoléculas poliméricas y el proceso de estructuración de la forma final del producto polimérico.

El proceso de extrusión reactiva para fusión involucra la introducción de agentes reactivos en el punto óptimo de la secuencia de reacción y homogeneización de ingredientes, proporcionando tiempo suficiente para que se lleven a cabo las reacciones.

En un proceso típico, los reactivos se alimentan al interior del extrusor a través de la tolva, sin embargo, algunos líquidos o reactivos gaseosos se pueden alimentar en puntos específicos en la secuencia de reacción, usando orificios de inyección a lo largo del cilindro del extrusor.

La mezcla reactiva se transporta a través del extrusor y la reacción se guía al grado deseado de terminación.

En este punto y después de eliminar cualquier subproducto volátil, el producto polimérico fundido se bombea a través de un troquel y subsecuentemente se enfría y solidifica finalizando como "pellet", o como producto terminado. Así es como producción y procesamiento se pueden integrar en una sola etapa.

Las ventajas asociadas con polímeros obtenidos por extrusión reactiva se han discutido en publicaciones diferentes y se apoyan en criterios tales como mejorar el control de procesamiento, factores económicos y el

aumento de propiedades del material <sup>18,21,26,28,31</sup>.

En un reactor intermitente, como los usados para los procesos de polimerización, la viscosidad se incrementa y en un punto determinado el material se vuelve no procesable en términos de mezclado y transferencia de calor. En esta etapa el material de reacción se puede transferir a un extrusor para terminar la reacción.

La capacidad de los extrusores para crear superficies delgadas y separadas puede incrementar el grado de mezclado y minimizar los gradientes de temperatura dentro del polímero producido, otro factor que se puede controlar vía condiciones de operación y geometría del extrusor de tornillo es el tiempo de residencia del polímero en el sistema. Generalmente el tiempo de residencia en un extrusor es inferior comparado con el requerido en un reactor intermitente para la misma reacción <sup>29,30</sup>.

Por este medio se evita la exposición excesiva del polímero a temperaturas altas, las cuales causan la degradación del material. La capacidad de un extrusor para manejar material de alta viscosidad sin emplear disolvente trae como resultado una reducción en costos de materias primas y produce polímeros más procesables para usos diversos.

El proceso de extrusión reactiva ofrece un medio natural para la modificación de polímeros por entrecruzamiento y sustitución via agentes reactivos, en la etapa de alimentación. Por este camino se pueden hacer polímeros a la medida.

El diseño del equipo para aplicaciones en extrusión reactiva involucra la manipulación e integración de áreas distintas.

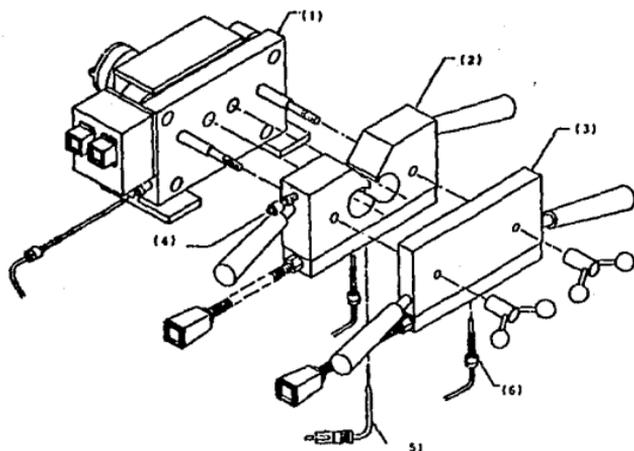
El mezclado es un factor importante cuando se usa un extrusor como reactor. Especialmente en mezclas que involucren una reacción de radical libre. En estas mezclas se puede influir la distribución del tiempo de residencia, el curso de la reacción y afectar la distribución del peso molecular del producto final.

Los fenómenos de mezclado se consideran retardados cuando el reactivo de mezcla es de alta viscosidad y el resultado no es homogéneo en composición química y temperatura, lo cual puede conducir a una calidad pobre del producto.

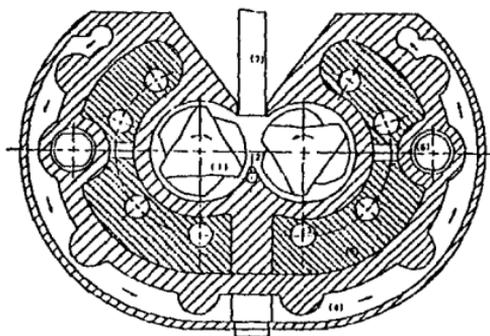
Los plastógrafos (pequeñas cámaras con sistemas de calentamiento y rotores), son los indicados para un mezclado previo (fig 1.3).

Es posible emplear extrusores de simple y doble tornillo para el proceso de extrusión reactiva. El de tornillo doble se ve cada vez más favorecido sobre el tornillo simple. Esto se debe al grado de homogeneización y la capacidad de transferencia de masa.

El extrusor de tornillo simple se adapta mejor a trabajos de fusión simple, plastificación y fusión de descarga para la producción de películas, tuberías, cables, perfiles, etc.



(1) Plato frontal de mezclado (motor), (2) Parte móvil del mezclador, (3) Plato frontal (cierre), (4) Entrada de aire de enfriamiento, (5) Termopar de medición (temperatura de mezcla), (6) termopar de control.



(1) Rotor, (2) Termopar de medición (temperatura de mezcla), (3) Resistencias de calentamiento, (4) Corriente de aire, (5) Metal conductor (cuerpo de la mezcladora), (6) Guías, (7) Ariete.

Fig 1.3 Plastógrafo: mezclado previo cuando se usa un extrusor como reactor

La diferencia mayor entre estos dos tipos de extrusores es el mecanismo de transporte. En la máquina de tornillo simple depende de la fuerza de fricción de los sólidos en la zona de transporte y fundido, además de las fuerzas viscosas en la zona de bombeo del líquido; en el extrusor de tornillo doble se tiene acción de bombeo positiva (no depende de las condiciones de operación) que depende grandemente de la configuración geométrica y la velocidad de rotación del tornillo.

El modelo de proceso de extrusión convencional ha sido cubierto extensivamente en la literatura, principalmente para extrusores de tornillo simple, tanto para fusión como para extrusor plastificante.

En términos generales se deben obtener perfiles de velocidad, temperatura y presión, con lo cual las otras variables de interés pueden ser calculadas. En extrusión reactiva la presencia de la reacción en sí, también es incluida en el modelo de transferencia de calor y masa. En contraste con el proceso de extrusión convencional, en la extrusión reactiva las propiedades del material cambian continuamente debido al fenómeno de reacción, a la interacción entre flujo y a la transferencia de calor. Dependiendo del sistema pueden ocurrir interacciones complejas, en estos casos el flujo afecta al modelo de transferencia de masa y calor a través de la disipación viscosa, que a su vez es afectado por la distribución de temperatura y la naturaleza química de los materiales poliméricos.

Todas estas consideraciones tienen que ser tomadas en cuenta para los sistemas de extrusión reactiva. Los fundamentos para definir el modelo

apropiado son leyes de conservación general para masa, momento, concentración de especies y la ecuación constitutiva concerniente a la conducta termoquímica de la mezcla de reactivos poliméricos.

### 1.1.1. TIPOS DE REACCIÓN

La experiencia ha demostrado que en un extrusor se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones<sup>30</sup>:

a) Radical libre, aniónico, catiónico, condensación y polimerización de coordinación de monómeros y oligómeros para polímeros de alto peso molecular.

b) Degradación controlada y entrecruzamiento de polímeros (usualmente poliolefinas) por medio de un iniciador de radical libre para una producción con distribución controlada del peso molecular y alta concentración del reactivo para la sustitución.

c) Funcionalización de los polímeros comerciales para producir materiales que pueden ser usados en aplicaciones de sustitución.

d) Modificación de polímeros por sustitución de monómeros o mezclas de monómeros sobre la cadena de polímeros existentes, para mejorar propiedades del material nuevo (los iniciadores de radical libre y radiación de ionización pueden ser usados para iniciar las reacciones de sustitución).

e) Formación de copolímeros de intercadena. Usualmente este tipo de reacción involucra la combinación de un grupo de reactivos de diferentes

polímeros para formar de un copolímero de sustitución.

f) Reacciones que involucran la formación de un homopolímero con un par de agentes polifuncionales o un agente de condensación para construir pesos moleculares por extensión de cadena o ramificación.

### 1.1.2. INICIADORES DE RADICALES LIBRES

Un radical libre es un átomo o grupo de átomos con un electrón no apareado. Las reacciones de radicales libres son reacciones en cadena, que incluyen:

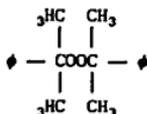
- a) *Iniciación*: formación de radicales libres
- b) *Propagación*: reacciones en las que se forman nuevos radicales libres
- c) *Terminación*: acoplamiento desproporción o formación de radicales libres estables

Los iniciadores son sustancias que causan o inician la formación de radicales libres. Diversos tipos de compuestos pueden adicionarse a una mezcla de reacción para iniciar reacciones. Estos compuestos se llaman erróneamente catalizadores (aceleradores de reacción). Sin embargo no son verdaderos catalizadores ya que con frecuencia se consumen en la reacción.

Cualquier compuesto que pueda descomponerse fácilmente en radicales libres puede actuar como iniciador. Los peróxidos (ROOR) son un ejemplo. Forman radicales libres fácilmente porque la energía de disociación del enlace RO—OR es de alrededor de 35 Kcal/mol, más baja que la mayoría de los enlaces conocidos.

Algunos polímeros pueden ser reticulados por la acción de peróxidos orgánicos; los más empleados son los peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo y peróxido de ésteres. (Tabla 1.1)

El peróxido de dicumilo (peróxido de dialquilo) es un buen reticulante pero demasiado volátil para uso general, su estructura es la siguiente:



En la iniciación el peróxido forma radicales libres dando radicales metil y cumiloxil; tiene una eficiencia estimada de 1.0. Por cada mol de peróxido, un mol de enlace entrecruzado es formado; cada enlace se lleva a cabo en la unión de los radicales poliméricos; el peróxido da dos radicales libres y su reacción con el polímero forma radicales que se acoplan formando un entrecruzamiento.

Tabla 1.1. clasificación de peróxidos comerciales.

TIPO DE PEROXIDO	ESTRUCTURA
Peróxidos de diacilo	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{RCOOCR} \end{array}$
Peróxidos de acetil-alquilsulfonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{RSOOCCH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$
Peróxidocarbonatos de dialquilo	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{ROCOOCR} \end{array}$
Peroxiésteres de tert-alquilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{R}'\text{COOR} \end{array}$
Monoperoxicarbonatos	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{ROOCOR}' \end{array}$
Di (tert-alquilperoxi) cetales	$\begin{array}{c} \text{ROO} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{ROO} \quad \text{R}'' \end{array}$
Di-tert-alquil peróxidos	$\text{ROOR}'$
Hidroperóxidos de tert-alquilo	$\text{ROOH}$
Peróxidos de cetonas	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{OOH} \end{array}$

El peróxido de dicumilo es un excelente agente compatibilizante y es utilizado en sistemas binarios (PVC/PE, PVC/EVA, PE/EVA, PP/EVA, etc.) y sistemas ternarios (PVC/PS/PE) con excelentes resultados<sup>1</sup>.

## 1.2 MEZCLAS DE POLIMEROS

Se refiere a mezclas íntimas de dos o más polímeros. Se da en la forma de partículas dispersas de tamaño microscópico dentro de una matriz más o menos continua, se pueden identificar tres regiones: la matriz continua, el interior de las partículas dispersas y la frontera entre ambas. Los componentes individuales pueden ser mezclados en estado fundido, en solución o coprecipitados y coagulados antes del procesamiento final.

Las mezclas pueden ser homogéneas y heterogéneas a escala microscópica, pero no deben exhibir ninguna inhomogeneidad a nivel macroscópico. Pueden ser caracterizadas por su comportamiento de fase como miscibles o inmiscibles; las mezclas inmiscibles muestran fases amorfas múltiples; las mezclas miscibles tienen una sola fase amorfa.

Los términos compatible e incompatible se refieren al grado de intimidad de las mezclas poliméricas. Una mezcla compatible no exhibe segregación de los componentes, la mezcla heterogénea a nivel macroscópico es considerada como incompatible. La mayoría de las mezclas son inmiscibles, es

decir poseen una morfología de fase separada.

El proceso de mezclado se realiza a temperaturas suficientemente altas para lograr la movilidad y afinidad de ambos materiales. Adicionalmente es necesario un trabajo de agitación que facilite la dispersión a escalas que pudieran llegar a nivel molecular.

Para comprender el comportamiento de una mezcla polimérica es necesario analizar la relación entre su estructura molecular y sus propiedades físicas (mecánicas, térmicas, reológicas, etc.), así como el proceso mediante el cual fue obtenida.

Existe mucha información en la literatura en relación a las mezclas de polímeros, generalmente limitada a algunos sistemas específicos, sin embargo, es posible calcular las propiedades de sistemas menos conocidos basados en la teoría y experimentación.

Para modificar una mezcla polimérica es necesario agregar diversos aditivos con los cuales se minimizan los espacios vacíos y se produce una fuerte cohesión entre los constituyentes, obteniendo así propiedades específicas.

La selección de aditivos y su dosis depende de cada aplicación y del polímero empleado. Pueden ser:

- a) *Auxiliares de Proceso*: Mejoran la procesabilidad de los polímeros sin afectar sensiblemente sus propiedades, reducen el costo,

son altamente compatibles con el polímero. (copolímeros de ABS y copolímeros de metacrilato de metil-butadieno-estireno)

b) *Plastificantes*: Son líquidos de baja presión de vapor o sólidos de bajo peso molecular, mejoran flexibilidad y procesabilidad; reducen la temperatura de fusión, el módulo y la temperatura de transición vítrea. (aceites minerales y líquidos derivados de alcoholes vinílicos y ácidos ftálicos)

c) *Lubricantes Externos*: Reducen la fricción entre partículas del polímero antes y durante la fusión, disminuyen la adherencia polímero-metal. (aceites minerales, silicón, grasas)

d) *Lubricantes Internos*: Reducen la fricción entre las moléculas del polímero, la viscosidad del fundido y la resistencia al flujo. (ceras, ácidos grasos, amidas, alcoholes grasos)

e) *Estabilizantes*: Impiden el deterioro del polímero causado por el medio ambiente, el calor, la radiación ultravioleta. (fosfitos, sales minerales, estearatos y jabones de metales como el cadmio, zinc, bario, etc.)

f) *Antioxidantes*: Bloquean los radicales libres que se generan por la acción del oxígeno sobre el polímero; detienen las reacciones en cadena de la oxidación. (fenoles y aminas, tereftalato y el más utilizado en la industria butil-hidroxi-tolueno BHT)

g) *Pigmentos*: Producen colores en plásticos y pinturas, deben resistir las temperaturas y presiones durante el procesamiento, son estables y compatibles con el polímero.

h) *Agentes Espumantes*: Expanden los polímeros en forma de espumas; el polímero es producido como gotas sólidas que contienen en

agente expansor. Cuando la gota se calienta, el polímero se vuelve plástico; el agente se descompone para formar un gas dentro de la gota y las paredes de ésta se expanden. Son excelentes materiales aislantes con una densidad baja.

*l) Agentes Acoplantes:* Son añadidos para mejorar la unión del polímero con los materiales inorgánicos de relleno. (silanos y titanatos)

*j) Rellenos:* Mejoran las propiedades mecánicas del polímero, aumentan el volumen y bajan el precio algunos son inertes y otros son activos. (negro de humo, talco, carbonato de calcio, sílice, arcilla)

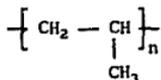
*k) Refuerzos:* La resistencia y la rigidez del polímero se mejora. (filamento de vidrio polímero o grafito)

### 1.3. POLIPROPILENO (PP)

El polipropileno es un termoplástico perteneciente a la familia de las poliolefinas, obtenido por la polimerización del gas propileno. Su presentación comercial es en forma de gránulos blancos translúcidos y de apariencia cerosa.

Básicamente existen dos grados comerciales de PP: homopolímero y copolímero.

El polipropileno antes de 1955 no tenía ninguna utilidad.



Este año, en Milán, Giulio Natta utilizó para hacer el polipropileno, los catalizadores que Karl Ziegler había desarrollado para el polietileno. Estos catalizadores hechos a base de tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y trietilo de aluminio ( $\text{AlEt}_3$ ), acomodan a los monómeros de tal manera que todos los grupos  $\text{CH}_3$  (metilo) quedan colocados del mismo lado en la cadena (*isotáctico*). Hasta ese momento con los procedimientos convencionales, sólo se habían podido hacer polímeros *atácticos*, es decir sin regularidad estructural. Otros catalizadores permiten colocar los grupos alternadamente, formando polímeros que se llaman *sindiotácticos*. (fig. 1.4)

Los polímeros isotácticos y sindiotácticos poseen excelentes propiedades mecánicas, sin embargo el polipropileno atáctico es un material ceroso, con pésimas propiedades.

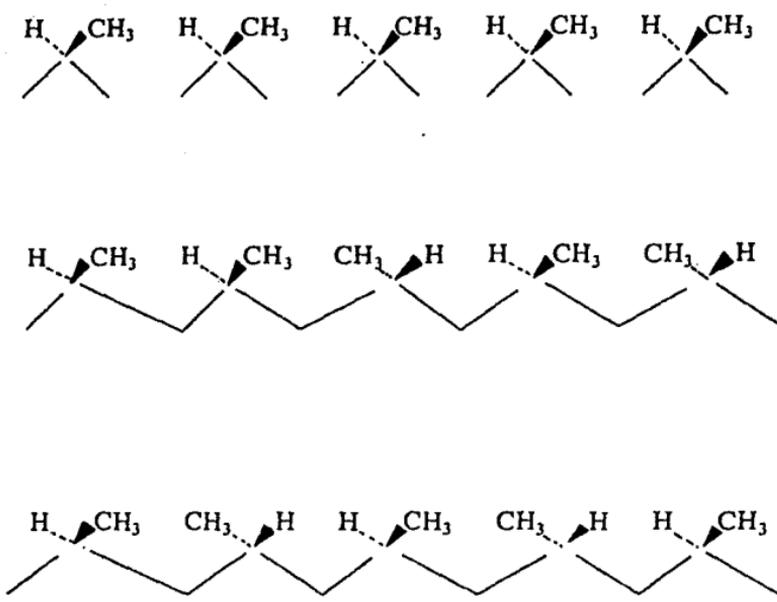


Fig 1.4 Configuraciones básicas de polipropileno, a) isotáctica, b) atáctica (sin regularidad estructural) y c) sindiotáctica

### 1.3.1. PROPIEDADES

El PP homopolímero posee una alta resistencia a los ácidos y bases; a temperatura ambiente no hay sustancia orgánica que lo pueda disolver sin embargo a temperaturas elevadas, se disuelve en hidrocarburos alifáticos y aromáticos (de puntos de ebullición elevados). Presenta resistencia a la temperatura y puede ser esterilizado con Rayos Gamma y con óxido de etileno. Tiene buena resistencia a la tensión y una alta elongación; su resistencia al impacto es buena a temperatura ambiente, pero mala a bajas temperaturas. Es más flexible que el tipo copolímero que es menos resistente a la temperatura y a productos químicos. Se pueden mejorar su resistencia al impacto cuando se les modifica con hules como el EPDM (etileno-propileno-dieno). Con el fin de abaratar costos o para incrementar sus propiedades mecánicas, el PP es formulado con carbonato de calcio, talco o fibra de vidrio principalmente.<sup>4,7,19,28</sup>

La reactividad del PP es aprovechada en el tratamiento con peróxidos, puede reducir o aumentar el peso molecular, producir distribución de pesos moleculares, estrecha o entrecruzamiento. Estas propiedades se utilizan para mejorar la compatibilidad con otros polímeros o materiales. Así los monómeros de vinilo se pueden injertar a la cadena del PP por tratamiento con peróxido.<sup>8,17</sup>

### 1.3.2. APLICACIONES

El PP tiene un espectro de aplicaciones amplio. Se puede inyectar, termoformar, extruir o transformar por soplado en cuerpos huecos. Este material sustituyó a productos naturales tales como madera, yute, sisal, metal o vidrio, así como a otros polímeros, entre ellos los materiales plásticos técnicos.

Los productos fabricados son translúcidos, en el caso de las películas son altamente transparentes y brillantes. Puede fabricarse en cualquier tono y tiene la capacidad de ser metalizado.

Con el PP se pueden fabricar una gran variedad de objetos desde envases y empaques, hasta artículos para la industria automotriz y electrónica. De acuerdo al proceso de producción tenemos:

*Moldeo por inyección:* La industria automotriz es el mayor consumidor utilizando el PP en baterías, asientos e interiores. Se fabrican con copolímeros resistentes al impacto.

El PP es esterilizable razón por la cual es adecuado para dispositivos médicos (jeringas desechables, lentes de contacto, etc), dado que es compatible con el tejido humano, se utiliza en implantes y catéteres.

En utensilios domésticos con alta transparencia, copas, platos, etc. así como frutas artificiales. Otros usos incluyen equipaje,

Juguetes y equipos deportivos.

Las formulaciones con cargas imparten rigidez y hacen posible su uso a temperaturas altas. Con PP formulado con minerales se producen muebles para exteriores.

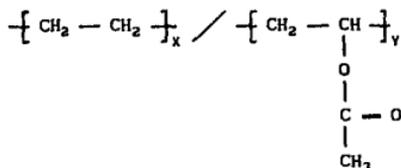
*Termoformado:* La mayoría de los artículos de PP termoformado son recipientes de uso doméstico y para alimentos como: jugos, margarina, yogurt y otros. La posibilidad de esterilizar el recipiente es importante así como evitar que se transfieran los sabores.

*Extrusión:* El PP se extruye en forma de láminas (para termoformado y estampado), tubos, perfiles y como recubrimiento de cable. Los extrusores de un husillo que tengan relaciones altas de longitud/diámetro (24:1 a 30:1), proporcionan un buen mezclado. Las temperaturas de fusión utilizadas para laminado son comúnmente, entre 230 y 260 °C. Temperaturas altas ocasionan degradación, decoloración y pérdida de propiedades.

La temperatura del dado y el adaptador se mantienen cercanas a la temperatura de fusión. Las condiciones de extrusión para la producción de tuberías se mantiene a una temperatura inferior que la temperatura del material fundido, para controlar las dimensiones de la tubería. Las láminas se enfrían sobre una serie de rodillos bajo condiciones que minimizan la orientación y la reducción de espesores, los rodillos se mantienen entre 90 y 100 °C

#### 1.4. ETILENO - ACETATO DE VINILO (EVA)

El etileno-acetato de vinilo es un termoplástico que se obtiene por la copolimerización del etileno con acetato de vinilo (VA).



Donde: x va de 60 a 95 % en peso

y va de 5 a 40 % en peso

Existen diferentes grados de este copolímero que se obtienen aumentando o disminuyendo la cantidad de acetato de vinilo. A medida que se incrementa el contenido de este monómero, la flexibilidad, elasticidad, tenacidad y transparencia del producto son mayores, por lo tanto sus propiedades y usos varían con respecto al % de VA.<sup>4,7,24,28</sup>

El EVA puede usarse sólo o para mejorar las características funcionales de otras resinas y elastómeros. Se elabora utilizando las técnicas y equipos convencionales para termoplásticos o caucho.<sup>8</sup>

#### 1.4.1. PROPIEDADES

Se recomienda que según el % de VA su empleo sea el siguiente:

- a) por abajo del 10 % de VA se procesa como el PE
- b) de 18 a 35 % aproximadamente se utiliza para adhesivos
- c) de 35 a 45 % como goma vulcanizable con ayuda de un peróxido

Como el monómero de acetato de vinilo tiene una densidad mayor que la del etileno, la densidad del copolímero aumenta con el mayor contenido de VA a pesar de que su cristalinidad y temperatura de fusión disminuyen.

Este material posee una elevada elongación y resistencia al impacto además de regular resistencia a la tensión, exhibe excelente resistencia al ozono y a la fisuración causada por esfuerzos interiores. En cuanto a las condiciones ambientales, es resistente a la luz UV y al intemperismo a bajas temperaturas. Además de ser transparente y flexible, tiene la ventaja de poder pigmentarse, adicionarle cargas, etc. Una desventaja es que lo atacan los ácidos fuertes y los solventes orgánicos como hidrocarburos clorados y aromáticos.

Los copolímeros del etileno con VA entre 25 y 32 % son mucho más suaves y flexibles y por supuesto, mucho más polares.

## 1.4.2. APLICACIONES

Su aplicación principal es en: empaques, películas termoencogibles, tubos y mangueras flexibles, sellos para tapas de bebidas carbonatadas (liners), en la industria del calzado como suelas espumadas para zapatos tenis; en el sector eléctrico compuestos para recubrimiento de alambre y cable industrial, juguetes, concentrados de color, piezas moldeadas.

No es posible hacer películas con copolímeros puros de alto contenido de VA, por su gran tendencia a bloquearse. Sin embargo, esas películas sirven como promotores de adherencia en la coextrusión de polietileno con poliestireno de alto impacto: la película final lleva una capa de polietileno, luego la de EVA y después la de poliestireno y sirve como envoltura de mariscos, yoghurt y margarina.

Los copolímeros con alto contenido de VA, se usan para fabricar mangueras en competencia con el PVC plastificado.

El EVA puede ser procesado mediante técnicas termoplásticas, incluyendo el moldeo por inyección, moldeo alveolar estructural, extrusión, moldeo por soplado y recubrimiento de alambre.

*Moldeo por inyección:* Se emplean máquinas de pistón o de tornillo (los usados para LDPE son satisfactorios). Para aplicaciones donde EVA es la única resina empleada se sugiere un índice de fusión

menor de 45. La temperatura de fundido durante el moldeo no deberá exceder los 220°C.

*Espumado:* Puede elaborarse en forma alveolar (espuma) utilizando equipos de moldeo por inyección y extrusión. Es posible emplear agentes de expansión química (azodicarbamidas) o agentes de expansión física (nitrógeno o freón).

*Extrusión:* El EVA es procesado en equipos para la extrusión de termoplásticos, los diseños de tornillos usados para el procesamiento de PE son satisfactorios. La temperatura de fusión durante la extrusión no deberá exceder los 204°C (para índices de fusión inferiores a 10). La depuración o purga se hace fácilmente empleando PE de bajo índice de fusión.

Como resina de mezcla, mejora la flexibilidad, elasticidad y tenacidad de muchas resinas olefínicas y cauchos, se mezcla fácilmente con PE, PP, resinas ABS, PVC, cauchos termoplásticos de nitrilo, natural y otros elastómeros. La amplia compatibilidad del EVA con otras resinas y su capacidad para aceptar altas cargas inertes y de pigmentos lo hacen ideal para la preparación de mezclas maestras y concentrados de colores.

EVA puede reticularse mediante el uso de agentes del tipo peróxido de dicumilo. Los compuestos vulcanizados ofrecen mayor resistencia a la deformación permanente por compresión.

## CAPITULO 2

### METODOS DE CARACTERIZACION

Cuando se busca desarrollar algún nuevo producto y se requiere identificar correctamente un material, debe recurrirse a métodos de análisis profundos y exactos. Dentro de estos métodos tenemos los químicos y los instrumentales.

Los métodos químicos se fundamentan en mediciones gravimétricas y volumétricas, proporcionando información cualitativa y cuantitativa referente a la presencia o ausencia de cada uno de los componentes de una muestra.

La química experimental ha logrado importantes avances en el análisis e identificación de polímeros. Se han desarrollado métodos instrumentales que facilitan en gran medida los análisis, proporcionando datos confiables en un mínimo de tiempo.

Algunas técnicas instrumentales son más sensibles y por lo tanto más exactas que las técnicas clásicas, pero otras no lo son, por esta razón se puede afirmar que ambos métodos son complementarios entre sí.

## 2.1. METODOS QUIMICOS

En el análisis químico para la determinación de elementos y compuestos inorgánicos se sigue una metodología. Inicialmente la muestra se disuelve, los elementos se separan en grupos por precipitación y finalmente se identifican por reacciones características. A partir de estos resultados puede conocerse la composición de un material o mezcla.

Es el caso de los plásticos y otros materiales poliméricos de origen orgánico, este procedimiento es posible solamente en un número reducido de casos.

Para lograr una identificación exacta, de materiales poliméricos por métodos químicos es importante que el material sea un producto puro y no contenga aditivos como plastificantes, cargas o pigmentos, ya que estos pueden actuar como impurezas y afectar los resultados. Por esta razón el material deberá ser purificado antes del análisis. Esto se efectúa por extracción con disolventes. El disolvente empleado varía con el tipo de polímero y no se puede dar una metodología general.

Los análisis más comunes son clasificados en dos grupos: preliminares y específicos:

*Ensayos Preliminares:*

*a) Comportamiento al calor*

**b) Propiedades e índices característicos**

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| * Propiedades exteriores | * Índice de refracción |
| * Densidad               | * Punto de fusión      |

**c) Solubilidad de plásticos**

**d) Determinación cualitativa de los elementos.**

**Ensayos Específicos:**

- a) Reacción de color con *p*-dimetil aminobenzaldehído
- b) Prueba de formaldehído
- c) Prueba de Gibbs-Indofenol
- d) Reacción de color con piridina
- e) Reacción de Lieberman-Storch-Morawski

## 2.2. METODOS INSTRUMENTALES

Existen ciertos fenómenos que no es posible observar directamente, por esta razón es necesario un sistema capaz de traducir tal fenómeno en otro claramente observable. Los instrumentos para análisis químico serán entonces los *transductores*, que permitan evaluar características no observables directamente.

El perfeccionamiento del análisis instrumental ha seguido una ruta paralela a los descubrimientos en el campo de la electrónica. Se han ideado

numerosos sistemas computarizados que proporcionan velocidad, exactitud y simplicidad de manejo. Sin embargo, uno de los problemas que se presentan antes de llevar a cabo este tipo de análisis, es elegir el método instrumental adecuado.

La elección y combinación dependerá del conocimiento de los principios básicos de los distintos métodos disponible, sus ventajas y limitaciones. Ninguno de los métodos es definitivo, se complementan entre sí.

Todos los métodos requieren de una previa preparación de la muestra, ya sea por disolución para separar componentes o bien preparando probetas especiales que pueden ser películas de material, pastillas de compuestos o soluciones.

### 2.2.1. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

El espectro electromagnético está formado por radiaciones de diferente longitud de onda y frecuencia. De acuerdo con la longitud se forman las diferentes regiones del espectro: Rayos Gamma, Rayos X, Ultravioleta lejano y visible, Infrarrojo, Microonda y Radio.

En función del tipo de radiación que actúe sobre la muestra a analizar, se tendrán distintos métodos espectroscópicos. Estos métodos aprovechan que los materiales (incluyendo los plásticos), absorben energía del

espectro dependiendo de su estructura química. Es decir, los diferentes grupos químicos que forman una molécula absorberán diferentes cantidades de energía y estas variaciones se registran en diagramas llamados espectros.

Algunos de los métodos espectroscópicos más importantes para el análisis de los plásticos son:

- a) *Espectroscopía Infrarroja (IR)*
- b) *Espectroscopía Ultravioleta (UV) y Visible*
- c) *Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*
- d) *Espectroscopía de Masa*

#### 2.2.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Este es uno de los métodos instrumentales de mayor uso para el análisis de polímeros. Los espectros de absorción aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre estados cuánticos, que corresponden a dos energías internas diferentes. Esta energía o radiación provoca en una molécula estados vibracionales, que hacen que los enlaces entre los átomos se comporten como resortes, en cuyas puntas se encuentran sendas de masa.

El espectro infrarrojo se considera como una propiedad característica de un compuesto. Con la excepción de isómeros ópticos no hay dos compuestos que tengan curvas de absorción idénticas.

Por su amplio rango de registro de intensidad de luz infrarroja, abarca la zona del espectro de 0.75 a 200  $\mu\text{m}$  de longitud de onda; sin embargo la mayoría de las aplicaciones se han limitado a la región que se extiende de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

El principio se basa en que solo el haz infrarrojo con una frecuencia correspondiente a la requerida para aumentar el nivel de energía de un enlace, será absorbido. Es decir, la amplitud de la vibración particular es incrementada repentinamente por una cantidad específica y no de manera gradual. Cuando la muestra es irradiada por un haz infrarrojo cuya frecuencia se cambia continuamente, la molécula absorberá ciertas frecuencias a medida que la energía es consumida en enlaces diferentes de alargamiento o flexión. El haz transmitido, será debilitado y así un registro de la intensidad del haz infrarrojo transmitido contra longitud de onda darán una curva mostrando bandas de absorción. Este es el espectro infrarrojo.

Los resultados deben de interpretarse a partir de la lectura del espectro, el cual presentará una serie de picos en diferentes rangos de absorción. La localización de cada pico determina los diferentes enlaces químicos presentes en la muestra por lo tanto también se podrá definir su estructura tentativa, con la ayuda de patrones de comparación para lograr identificar el material.

Los espectros de cada material o polímero se pueden consultar en diversas publicaciones<sup>11</sup>.

### **2.2.1.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE**

Este método es utilizado principalmente en control de calidad para determinaciones cuantitativas de antioxidantes, absorbedores de luz UV estabilizadores, tintas y pigmentos. En general se usa para aditivos, ya que los polímeros absorben menos energía que estos materiales y no son detectados con este aparato.

Las zonas empleadas del espectro electromagnético son en el rango de 200 a 400 nm. para la sección ultravioleta y para la sección visible de 400 a 700 nm. Este método no separa componentes si dos sustancias están presentes en la muestra absorberán energía y ambas contribuirán en el espectro final, por lo que requieren una separación previa para que no se tengan interferencias. Los espectros UV son más simples que los IR ya que presentan sólo algunas bandas de absorción haciéndolos más sencillos de interpretar.

### **2.2.1.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR**

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear significa, núcleos en resonancia en el seno de un campo magnético.

Se basa en la detección de los cambios de energía del núcleo atómico de ciertos elementos cuando se someten a un fuerte campo magnético

(por ejemplo hidrógeno). Pocos núcleos que se encuentran en los compuestos orgánicos tienen un momento magnético neto y giro (isótopos de carbono, flúor, cloro, nitrógeno, oxígeno y fósforo), por lo tanto es posible conocer la situación relativa de hidrógeno.

Se dirige una señal de radiofrecuencia al núcleo del elemento que se encuentra en medio de un fuerte campo magnético. Este campo provoca que el núcleo gire sobre su eje generando energía y cuando la señal de radiofrecuencia se le iguala, ocurre una resonancia. Este cambio se efectúa en la zona de radiofrecuencias del espectro electromagnético (MHz).

Mediante RMN se puede determinar la estructura química de una molécula para su identificación, además de la detección de las reacciones isotácticas-atácticas, la secuencia de distribución de monómero en los copolímeros y otras variaciones de configuración.

La desventaja del método RMN es que los equipos resultan ser de elevado costo y su interpretación es muy especializada.

#### 2.2.1.4. ESPECTROSCOPIA DE MASA

En este método la muestra se somete al bombardeo de electrones, lo que provoca que la molécula se fragmente o se convierta en iones.

El método opera al alto vacío y se requiere que la especie formada sea volátil para que facilite el bombardeo y que los fragmentos de la muestra desprendidos se volatilicen, logrando así que se conviertan en iones para su detección por medio de un haz de luz.

Las transiciones moleculares que nos interesan para el espectro, son las vibracionales y las rotacionales en la región del infrarrojo lejano y medio, o sea de frecuencias de  $10^{14}$  a  $10^{12}$  Hz y en límites de número de onda de 10 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

El método se utiliza para determinar pesos moleculares y como técnica de identificación. Se complementa con los datos del IR en determinación de estructuras sencillas y simétricas, se puede utilizar en longitudes de onda por debajo de  $100\text{ cm}^{-1}$ , por lo tanto es ideal para estudiar vibraciones débiles, así como de grupos funcionales.

Como se requiere que la muestra sea volátil, sólo se limita a polímeros de bajo peso molecular, aditivos y productos degradables.

### 2.2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICOS

Los métodos de análisis térmico basan su operación en los cambios de propiedades que sufre una muestra al variar la temperatura.

Dependiendo de la propiedad medida y de la muestra, el rango puede ser tan bajo como  $-150^{\circ}\text{C}$  o tan alto como  $1000^{\circ}\text{C}$ . Los resultados obtenidos son graficados para dar espectros térmicos llamados termogramas. De acuerdo al tipo de propiedad a medir los métodos de análisis térmicos son clasificados en:

- a) *Análisis Térmico Diferencial (ATD)*
- b) *Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (CDB)*
- b) *Análisis Termogravimétrico (ATG)*
- c) *Análisis Termomecánico (ATM)*

En éstos métodos es importante considerar si la muestra se analiza al vacío o en una atmósfera de aire, oxígeno o nitrógeno.

Cuando se combina el análisis termogravimétrico con el térmico diferencial, o cuando los gases que se desprenden se examinan por cromatografía de gas-líquido, espectroscopía infrarroja o espectroscopía de masas, se puede armar un cuadro aún más completo que nos represente el mecanismo de la reacción.

#### 2.2.2.1 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (ADT)

La muestra a analizar y una sustancia de referencia inerte se calientan a la misma velocidad; la diferencia de temperaturas entre la muestra

y la sustancia de referencia se mide y se registra en función de la temperatura de la muestra. La diferencia de temperaturas es finita solo: cuando el calor ha sido absorbido o desprendido a causa de una actividad exotérmica o endotérmica en la muestra o cuando la capacidad calorífica de la muestra cambia bruscamente.

Con esta técnica es posible detectar una reacción química así como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) o la temperatura de fusión ( $T_m$ ) en la muestra.

#### **2.2.2.2. ANALISIS CALORIMETRICO DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)**

Este método y el anterior son muy similares y están basados en las reacciones térmicas o de transición. Se usa un sistema mecánico para proporcionar energía con una rapidez variable a la muestra y a la referencia a fin de mantener sus temperaturas iguales (Fig. 2.1).

En un termograma de calorimetría diferencial de barrido se grafica la energía que se proporciona al sistema contra la temperatura media. Por este método el área bajo un pico puede, relacionarse directamente con los cambios de entalpía que ocurran, mientras que el área bajo un pico del análisis diferencial térmico ordinario es una función compleja de la geometría de la muestra, capacidad calorífica y de las pérdidas de calor (Fig. 2.2).

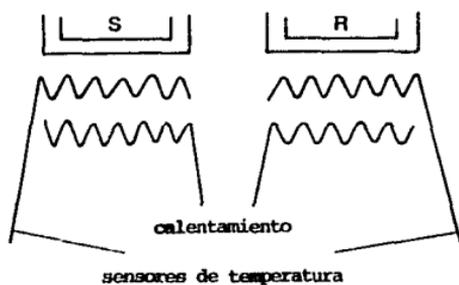


Fig 2.1 Diagrama esquemático de un equipo para calorimetría diferencial de barrido (CDB), (S: muestra; R: referencia)

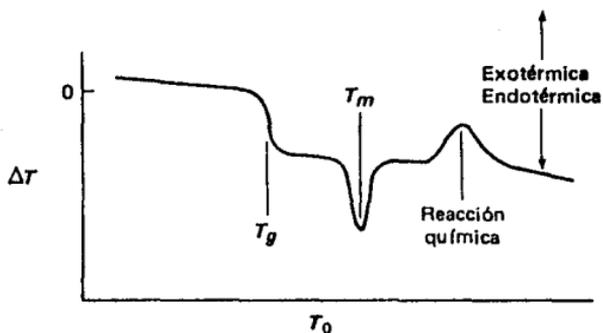


Fig 2.2 Barrido de la temperatura diferencial contra la temperatura del sistema, se ilustran los tres efectos térmicos posibles

El comportamiento del material se registra en un diagrama el cual da diferentes picos, que indican la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y fusión ( $T_m$ ), el grado de cristalinidad y descomposición, determinando además el comportamiento de la reacción química, ya sea endotérmica o exotérmica.

### 2.2.2.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG)

Este método utiliza una balanza que registra las pérdidas de peso que sufre la muestra durante el aumento de temperatura. Estos instrumentos son muy sensibles y se utilizan principalmente para detectar las pequeñas pérdidas de peso por humedad u otros volátiles y para cuantificar cargas presentes en una muestra de plástico, así como reacción química, estabilidad térmica y temperatura de descomposición (Fig. 2.3).

Cuando se tiene que seleccionar entre muchos compuestos por su aplicabilidad en un ambiente de alta temperatura, la única prueba que puede necesitarse es el análisis termogravimétrico porque revela la estabilidad térmica del material que a su vez esta afectada por las cargas, antioxidantes, plastificantes y lubricantes.

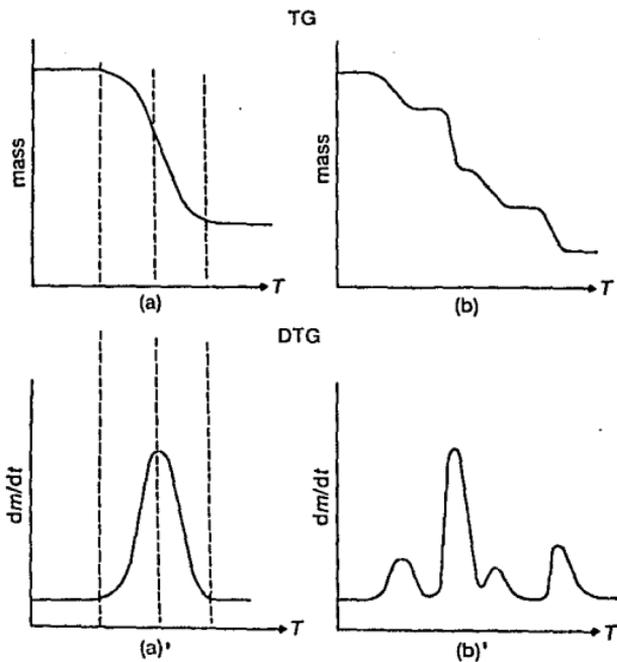


Fig 2.3 Análisis termogravimétrico (ATG o TG), evalúa el cambio de masa en la muestra en función de la temperatura (a) y (b); análisis termogravimétrico derivativo (DTG) representa la rapidez de cambio en la masa en función de la temperatura (a)' y (b)'

#### 2.2.2.4. ANALISIS TERMOMECANICO (ATM)

En contraste con los métodos anteriores en los que pueden intervenir efectos químicos, el ATM mide una propiedad física o mecánica. Su funcionamiento utiliza una probeta de cuarzo que reposa sobre la muestra que es sometida a una variación de temperatura. Si no se aplica peso, la probeta crecerá o caerá conforme la muestra se expanda o contraiga, permitiendo la medición del coeficiente de expansión térmica, ahora bien si se aplica peso, la probeta se convertirá en un punzómetro térmico. El método puede detectar las transiciones vítreas y de fusión, además de ser de gran utilidad para muestras que no pueden ser aisladas de la matriz como sería el caso de un recubrimiento delgado de polietileno sobre una capa de papel. También es útil para identificar fibras y películas.

Se incluyen medidas de dilatometría, penetración o deformación por calor, módulo de torsión y comportamiento de tensión deformación.

#### 2.2.3. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

La cromatografía es una técnica de separación basada en análisis rápidos disponiendo de pequeñas cantidades de muestra y con un alto poder de resolución para la separación de componentes. Dicha separación es analizada

por una variedad de detectores. Dependiendo de la forma y el orden de separación, se tienen los siguientes métodos:

- a) *Cromatografía de Gases (CG)*
- b) *Cromatografía de Líquidos (CL)*
- c) *Cromatografía de Permeación en Gel (CPG)*

Todo sistema cromatográfico está constituido por: la muestra a separar, la fase móvil (que es la fase donde migra la muestra) y la fase estacionaria (que generalmente está adherida a una placa o una columna).

La separación cromatográfica se efectúa de acuerdo a la volatilidad o a la masa molecular de los componentes de la muestra. Se caracteriza por la migración diferencial de los componentes de la muestra original y por la dispersión de las moléculas a lo largo del lecho cromatográfico.

Durante el proceso, hay un cambio en las concentraciones relativas de dos o más componentes en una región definida, como resultado de la transferencia de componentes de una fase a otra. Los sistemas de separación en equilibrio son heterogéneos e involucran una transferencia de masa entre dos o más fases inmiscibles.

### 2.2.3.1. CROMATOGRAFIA DE GASES (CG)

La cromatografía de gases o cromatografía gas-líquido es una técnica que se emplea preferentemente para separar muestras volátiles, térmicamente estables y con una masa molecular menor a doscientas unidades. La muestra en forma de vapor es transportada mediante una corriente de gas, que puede ser hidrógeno, helio o nitrógeno a través del lecho cromatográfico que en este caso es una columna. El tiempo de residencia en dicha columna para cada componente puede ser medido por medio de un detector. Usualmente se designa como tiempo de retención y va desde uno hasta 30 minutos.

Las columnas pueden ser empacadas o capilares y son fabricadas en acero inoxidable. En ellas la fase estacionaria está adherida directamente sobre las paredes de la columna.

Para efectuar este análisis es necesario realizar una pirólisis de la muestra y el producto de esta reacción es el que se introduce al cromatógrafo.

### 2.2.3.2. CROMATOGRAFIA DE LIQUIDOS

Su uso es especialmente importante para separar macromoléculas y especies iónicas.

En este método, la muestra es transportada a través de una columna empacada por medio de un solvente puro o una mezcla de dos o más disolventes en un flujo continuo a temperatura constante, que separará a la mezcla en sus componentes.

La fase estacionaria es generalmente un sólido rígido a base de partículas esféricas muy finas, entre 20 y 50 micras.

Dentro de la cromatografía de líquidos existen diferentes técnicas, las cuales se eligen de acuerdo a la naturaleza de la muestra y a la conveniencia experimental.

a) *Cromatografía líquido-líquido*: Ambas fases móvil y estacionaria, son líquidos inmiscibles entre sí. El peso molecular de los componentes de la muestra fluctúa entre 1,000 y 2,000 unidades.

b) *Cromatografía sólido-líquido*: La fase estacionaria es un sólido con sitios adsorbentes distribuidos a lo largo del soporte, insoluble en la fase móvil e inerte.

c) *Cromatografía de intercambio iónico*: La fase móvil es generalmente agua y la fase estacionaria es un sólido con sitios discretos a los que están unidos grupos funcionales cargados (iones), que se intercambian con los componentes de la muestra.

Dependiendo del tipo de polímero y de la formulación, será el tiempo de separación de sus componentes; estos tiempos serán registrados en un diagrama patrón. De esta forma podemos identificar las diferentes sustancias

en la muestra analizada.

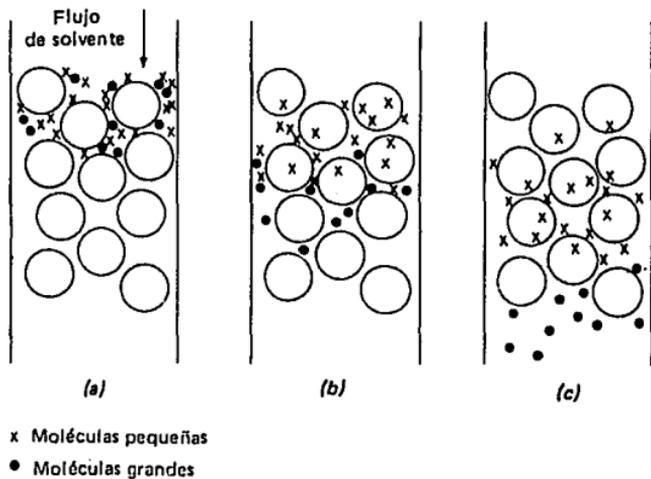
### 2.2.3.3. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (CPG)

Este método ofrece la posibilidad de medir el peso molecular de los polímeros. También puede separar muestras de bajo peso molecular y detectar si existen aditivos y solventes en el compuesto.

La separación tiene lugar en una columna empacada que tiene partículas porosas de un gel rígido, el poliestireno poroso altamente reticulado y el vidrio poroso son los materiales de relleno más empleados; los poros de estos materiales son de las mismas dimensiones de las moléculas poliméricas.

Una muestra de una disolución de polímero se introduce en una corriente de disolvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas del polímero disuelto entre los poros de las partículas de empaque, éstas podrán difundirse dependiendo de su tamaño y de la distribución de tamaños de los poros de la columna.

Cuanto mayor es la molécula menos tiempo permanece en el interior de la columna, las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna por orden a su tamaño molecular, adiferencia de su peso molecular, saliendo primero las más grandes (fig.2.4).



**Fig 2.4** Proceso de CPG, (a) inyección de la muestra; (b) elución y (c) continuación de la elución

Con geles de poliestireno pueden medirse polímeros relativamente no polares en disolventes como el tetrahidrofurano, tolueno o triclorobenceno (a altas temperaturas); con tamices de vidrio pueden usarse sistemas más polares que incluyen a los disolventes acuosos.

El peso molecular promedio y el índice de polidispersidad pueden ser calculados a partir de los cromatogramas CPG, usando una curva de calibración basada en el conocimiento del peso molecular del estándar.

Industrialmente esta técnica es de gran importancia, porque sirve para encontrar las variaciones de peso molecular entre diferentes lotes de un mismo material.

## 2.2.4. MÉTODOS MICROSCÓPICOS

### 2.2.4.1. MICROSCOPIA OPTICA

La microscopía por reflexión de la luz es una técnica valiosa para examinar la textura de polímeros sólidos opacos. Para materiales que puedan prepararse como películas finas la prueba se realiza mediante luz transmitida, pero se obtienen pocos detalles sin algún tipo de distorsión óptica.

En la microscopía óptica se utilizan dos técnicas: microscopía con luz polarizada y microscopía de contraste de fases (utilizada en el estudio de cristales únicos de un polímero).

#### *2.2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA Y DIFRACCION ELECTRONICA*

Esta técnica a sido empleada para el estudio de la morfología de los polímeros cristalinos. Las técnicas de reproducción, sombreado con metales y ataque químico por disolventes son ampliamente utilizadas. Con ellas es posible la observación directa de muestras delgadas y pequeñas tales como cristales únicos poliméricos para la determinación de las direcciones cristalográficas y su relación con la morfología del polímero. Sin embargo esta técnica altera la muestra por el haz de electrones en poco tiempo (segundos o minutos) causando problemas de definición. Esto puede atenuarse manteniendo la muestra por debajo de la temperatura ambiente en una platina refrigerada y por empleo de voltajes de aceleración más elevados que los usuales o por la utilización de un intensificador de imagen.

#### *2.2.4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO*

Su uso se difundió en 1960s, debido a que producía una imagen tridimensional. Tiene su fundamento en el registro de un haz de electrones a

través de la superficie de una muestra opaca, a la que previamente se le ha adherido por evaporación, una capa fina conductora (generalmente oro o carbón).

Los electrones secundarios son dispersados hacia atrás o los fotones de rayos X emitidos (en la microsonda electrónica), cuando el haz golpea la muestra, se recogen para formar una señal con la que se modula la intensidad del haz de electrones de un circuito cerrado de televisión, que barre la pantalla sincronizada con el haz del microscopio. Dado que éste último conserva su pequeño tamaño a lo largo de grandes distancias, comparadas con la anchura de la muestra, las imágenes resultantes presentan una gran profundidad de campo dando la impresión de relieve. La resolución por lo general está limitada a  $100 \text{ \AA}$ .

Las imágenes pueden ser impresas gracias a una cámara de alta resolución que es colocada frente a la pantalla.

### 2.3. METODOS FISICOS

Cada uno de los plásticos tiene una serie de propiedades características que lo hacen idóneo para una aplicación muy específica, y cada una de éstas deberá exigir ciertas propiedades para que el polímero sea

satisfactoriamente utilizado.

Para facilitar la selección de un plástico se han clasificado propiedades de los mismos como: densidad, propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas, de moldeo y químicas.

En todo el mundo existen Instituciones y/o Asociaciones que regulan la forma de medir propiedades y unifican los métodos de prueba para su normalización. Algunos de los más reconocidos son:

- ISO** International Standardization Organization  
(Organización Internacional de Estandarización)
- ASTM** American Society for Testing and Materials  
(Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
- DIN** Deutsches Institut für Normung  
(Instituto Alemán para Normalización)
- UL** Underwriters Laboratories  
(Laboratorios de Seguridad)
- FDA** Foods and Drugs Association  
(Asociación de Alimentos y Medicamentos)

Cada uno de los Institutos y Asociaciones antes mencionados poseen normas debidamente codificadas para garantizar las propiedades de los materiales.

## 2.3.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

### 2.3.1.1. RESISTENCIA A LA TENSION

Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a una deformación. La fuerza nominal al esfuerzo está definida por la fuerza de tensión por unidad de área.

Para determinarla se aplica una fuerza en un extremo de una probeta del material a caracterizar estirándose hasta llegar a su ruptura. Se realiza por medida continua de la fuerza que se desarrolla a medida que la muestra es alargada a velocidad constante de extensión (fig. 2.5).

La curva esfuerzo-deformación que describe el comportamiento típico de un material polimérico se muestra en la fig. 2.6. Esta curva es construida con los resultados obtenidos en un ensayo de tensión aplicado a una probeta de longitud inicial  $L_0$  y con deformación  $L - L_0$ . Se distinguen cuatro zonas:

- I.- En esta zona existe una deformación elástica homogénea, pequeña y reversible (en tiempos cortos).
- II.- Corresponde al límite elástico (máximo de la curva), se tiene una deformación plástica la cual no es reversible. En esta parte la probeta sufre una deformación en el área transversal (estricción).

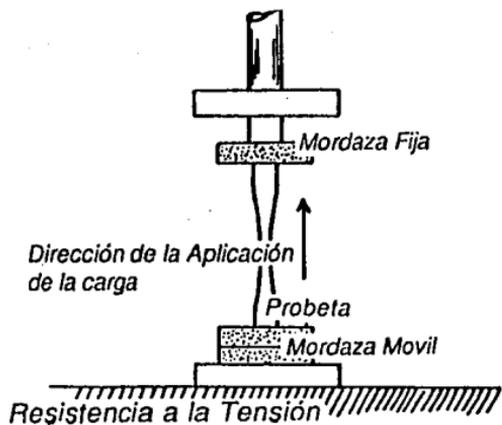


Fig 2.5 Diagrama esquemático de un equipo para resistencias a la tensión

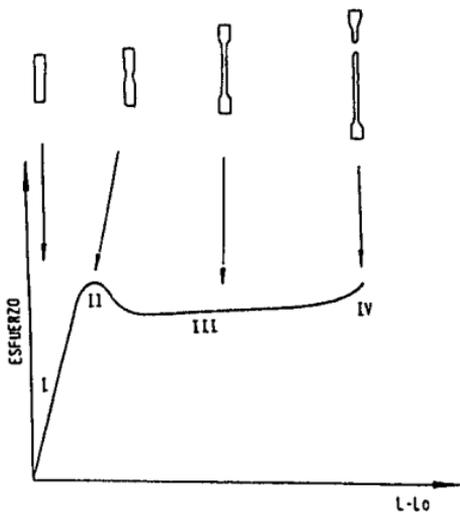


Fig 2.6 Esfuerzo-deformación, curva generalizada para plásticos

- III.- Al término de la zona II la estricción se estabiliza y en la zona III se propaga hacia los extremos de la probeta. En esta zona el esfuerzo necesario para provocar la deformación no varía de manera significativa.
- IV.- Se caracteriza por un aumento de la fuerza, necesaria para llevar la muestra al punto de ruptura

El método que se realiza para llevar a cabo esta prueba está regida por la norma ASTM D638: ISO 527, DIN 53 455, que utilizan velocidades de: 0.2, 0.5, 2 ó 20 pulg/min. La velocidad de prueba influye en los resultados obtenidos.

Esta propiedad es requerida para cintas, hilos, piezas de sujeción y engranes. También se aplica en películas y láminas que serán termoformadas. Los valores altos indican gran resistencia de los plásticos a fracturarse.

#### 2.3.1.2. ELONGACION

Es la máxima extensión que alcanza una probeta de material de prueba, hasta llegar al momento de su ruptura, después de someterlo a un estiramiento. Es una medida del grado de estiramiento de los plásticos usados en cintas, hilos, películas o para termoformado de láminas que requieren gran profundidad.

La probeta se coloca sujetándola por los extremos y se estira hasta provocar la ruptura. Se mide la distancia central al inicio y al final de la prueba (fig 2.7), reportándose el porcentaje de estiramiento de la muestra, de acuerdo a las normas ASTM D638, ISO 527, DIN 53 455. Si el valor es alto existe gran estiramiento (fig. 2.8).

#### 2.3.1.3. RESISTENCIA DE COMPRESION

Es la propiedad que presentan todos los plásticos a oponerse a una fuerza que los presiona para romperlos o deformarlos. La fuerza de compresión de un material es calculada en Kg/cm<sup>2</sup> requeridos para la ruptura de la pieza o la deformación de la misma.

En esta técnica se coloca la probeta en una prensa que estará moviéndose a una velocidad constante y a su vez se registra el valor de la carga hasta el momento de su ruptura o deformación. Como normas regulatorias se utilizan ASTM D695, ISO 604 y DIN 53 454.

Dicha prueba indica las cargas que soportan los plásticos antes de deformarse. Esto se aplica en losetas y pisos, muebles, tuberías enterradas y contenedores, los valores altos indican gran resistencia a la compresión.

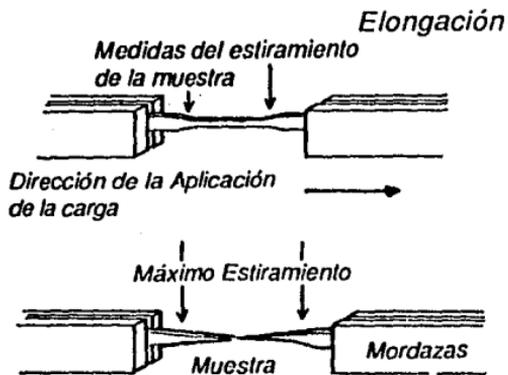


Fig 2.7 Diagrama esquemático de un equipo para medir elongación

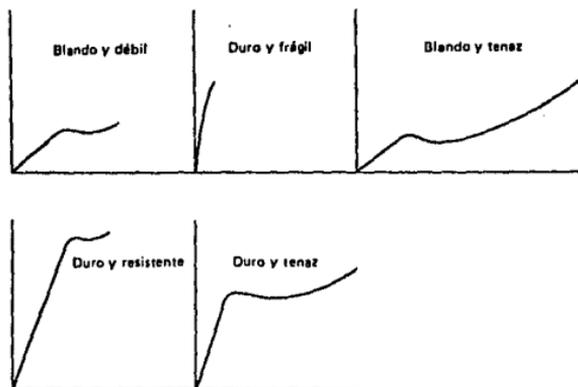


Fig 2.8 Curvas de esfuerzo-deformación en tensión para varios tipos de materiales poliméricos

#### 2.3.1.4. RESISTENCIA A LA FLEXION Y MODULO DE FLEXION

La resistencia a la flexión es la propiedad que tienen los materiales plásticos de soportar un esfuerzo sobre ellos antes de doblarse. El módulo de flexión es entonces la rigidez que presentan los plásticos.

Para determinarla una probeta es colocada sobre dos soportes, se aplica una carga en el centro de la muestra y se flexiona hasta la ruptura. Este método es aplicado a materiales rígidos y semi-rígidos, sin embargo para plásticos flexibles se considera su resistencia a la flexión cuando estos se han deformado un 5% después de aplicar la carga.

El módulo de flexión se determina calculando la relación entre el esfuerzo aplicado y la flexión alcanzada antes de fracturarse la probeta. La prueba está regulada por las normas ASTM D790, ISO 178, DIN 53 452.

Con altos valores de resistencia a la flexión y módulo de flexión se tienen plásticos que soportan grandes cargas y además son rígidos, características necesarias para su aplicación en la fabricación de carcazas de aparatos electrodomésticos, instrumentos, estuches y otros más.

### 2.3.1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO

Es la propiedad que presentan los plásticos a resistir un golpe o prolongar una fractura al estar sujeto un extremo de la muestra. básicamente existen dos pruebas:

a) *Izod con Muesca*: La probeta con muesca o ranura se coloca sujetándola por un extremo y se le golpea con un péndulo en el lado donde se ha hecho la ranura, determinando así, la fuerza necesaria para romper la probeta. Esta prueba está regida por las normas ASTM D256-A, ISO 180.

A valores altos es mayor la resistencia de los plásticos. Algunas aplicaciones son cajas de refresco, contenedores industriales, equipos de seguridad como paneles, cascos, lentes, carcazas de máquinas de escribir y teléfonos.

b) *Charpy*: Aquí se sujeta la probeta por los extremos, quedando la muesca o ranura del lado contrario a donde recibirá el impacto del péndulo. En la carátula se hará la medición de la energía necesaria para romperla, la prueba se rige por las normas ASTM D256-B, ISO 179, DIN 53 453.

Esta prueba es adecuada para evaluar la resistencia a los golpes o impactos de carcazas de radios, licuadoras, instrumentos de medición, teléfonos y otros más.

### 2.3.1.6. DUREZA

La dureza es una propiedad compuesta que combina los conceptos de resistencia a la penetración, rayado, daño superficial, etc. La mayoría de los ensayos de dureza en plásticos se basan en la resistencia a la penetración por un punzón (indentador) que hace presión sobre el plástico bajo una carga constante.

Se coloca la muestra o probeta bajo una esfera de acero de diámetro y peso calibrado, dejándose caer sobre la muestra. De esta forma deja una marca sobre ella y de acuerdo a la penetración que deja la esfera será calculada su dureza. El esfuerzo no es una función lineal de la penetración, la medición es básicamente un módulo de compresión, es de esperarse que los materiales rígidos sean duros y que los flexibles sean suaves. Este método es regido por las escalas siguientes: Rockwell ASTM D785, ISO 2039; Shore ASTM D2240, ISO 868; DIN 53 505; Barcol ASTM D2583.

## CAPITULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

El polipropileno (PP) de marca HIMONT y el etileno-acetato de vinilo (EVA) marca ELF-ATO-CHEMICAL, se utilizaron en forma de "pellets"; el iniciador utilizado fue peróxido de dicumilo (DICUP), proporcionado por WAKER Co. codificación PT27198/A4.

PP y EVA se caracterizaron por análisis térmico (ATG y CDB, ver tabla 3.1) y el peróxido de dicumilo mediante punto de fusión (Carl-Fisher Johnes).

El punto de fusión reportado para el peróxido de dicumilo es: 39 a 41 °C; el obtenido en laboratorio: 40 °C.

Las mezclas físicas y químicas se elaboraron en una mezcladora Rheomix modelo 254 tipo Banbury; con capacidad de 60 gramos y rotores tipo Roller (alto cortante), a 205°C durante 10 min. para las mezclas físicas. En las mezclas químicas una vez alcanzada la temperatura se agrega el iniciador (0.08% en peso) con un tiempo de reacción de 10 min.

Los porcentajes seleccionados para la mezclas y la clave utilizada, se ilustran a continuación:

PP (% en peso)	EVA (% en peso)	MUESTRA SIN INICIADOR	MUESTRA CON INICIADOR
96	4	SI-1	CI-1
92	8	SI-2	CI-2
88	12	SI-3	CI-3
84	16	SI-4	CI-4
80	20	SI-5	CI-5
76	24	SI-6	CI-6

Para obtener un tamaño de muestra adecuado para la extrusión, se empleó un molino de rodillo (liso).

La extrusión se llevo a cabo en un equipo Haake 252 monohusillo con relación L/D 25:1 y diámetro del barril de 3/4 de pulgada. Este modelo cuenta con tres zonas de calentamiento accionadas por resistencias eléctricas.

El perfil de temperaturas se estableció tomando en cuenta la caracterización del PP y EVA así como las condiciones de operación recomendadas para su extrusión: <sup>8,17</sup>

SECCION DE ALIMENTACION	SECCION DE COMPRESION	SECCION DE BOMBEO	BOQUILLA
205 °C	205 °C	205 °C	210 °C
215 °C	215 °C	215 °C	220 °C
225 °C	225 °C	225 °C	230 °C

Con el laminado obtenido se corta y prepara la muestra según los

requerimientos de cada prueba a realizar.

A cada temperatura de proceso se realizaron pruebas de análisis térmico (CDB), análisis infrarrojo (IR), análisis morfológico (MEB), análisis cromatográfico (CPG) y análisis mecánico.

### 3.1. DETERMINACION DE CDB

Las muestras para análisis térmico se obtuvieron de las mezclas físicas y de las láminas extruidas. La prueba se llevo a cabo en un equipo DSC 910 de DuPont, analizador térmico 2100. Es necesario que las muestras se encuentren limpias, sin grasa y perfectamente secas.

Una pequeña cantidad de muestra es cuidadosamente colocada en la cápsula y ésta a su vez en la celda de calentamiento. Las condiciones de operación son las siguientes:

Intervalo de temperaturas: de  $-10$  a  $250$  °C

Velocidad de calentamiento:  $10$  °C/min

Atmósfera Inerte: Nitrógeno

El procedimiento se registra en un termograma obteniendo: temperatura de fusión ( $T_m$ ) y calor de fusión. (Tabla 3.1)

**TABLA 3.1**

**CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

Mezcla	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	T <sub>ΔH</sub> (°C)	T <sub>des.</sub> (°C)
PP	-15.71	175.21	36.68	157.62	318.79
EVA	-21.88	47.24   76.93	35.15	35.11	273.44

Mezcla	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	T <sub>ΔH</sub> (°C)
SI-1	170.62	66.56	156.20
SI-4	169.60	59.29	154.48
SI-6	168.63	57.68	152.24
CI-1	169.20	68.18	154.61
CI-4	168.35	61.23	154.35
CI-6	167.53	55.28	154.16

Mezclas

Mezcla	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	T <sub>ΔH</sub> (°C)
SI-1	165.91	75.38	152.29
SI-4	166.58	67.23	151.45
SI-6	167.52	59.16	150.28
CI-1	165.50	81.91	150.55
CI-4	166.10	72.51	150.40
CI-6	167.08	62.06	150.34

Temperatura de proceso 205 °C

**TABLA 3.1 (Cont.)**

<b>Mezcla</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH(J/g)</b>	<b>T<sub>AK</sub>(°C)</b>
SI-1	169.69	69.63	165.57
SI-4	168.76	57.23	159.21
SI-6	167.90	48.52	155.96
CI-1	169.34	71.93	163.48
CI-4	168.14	61.98	159.87
CI-6	167.53	56.29	153.34

Temperatura de proceso: 215 °C

<b>Mezcla</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH(J/g)</b>	<b>T<sub>AK</sub>(°C)</b>
SI-1	167.44	76.64	154.17
SI-4	166.33	72.43	152.03
SI-6	165.25	68.81	148.79
CI-1	169.03	71.87	151.90
CI-4	168.53	64.97	154.87
CI-6	167.95	58.25	156.92

Temperatura de proceso: 225 °C

### 3.2. DETERMINACION DE IR

Las muestras empleadas para espectroscopía infrarroja se tomaron del extrusor, al inicio del proceso, al final o elaborando una película delgada (0.5 mm o menos) durante el proceso separando los rodillos de enfriamiento del equipo.

La prueba se emplea para determinar los diferentes enlaces presentes en la muestra y tratar de identificar la estructura obtenida en un espectrofotómetro IR-FT, Nicolet MX-S.

### 3.3. DETERMINACION DE CPG

El análisis por cromatografía de permeación en gel depende principalmente de emplear el solvente adecuado, muchos polímeros se disuelven a temperatura ambiente o como el PP y EVA a alta temperatura. Para éste sistema se eligió el triclorobenceno (TCB), una pequeña cantidad de muestra se mezcla con antioxidante (Irganox 1076M de Ciba-Geigy). Después de vaciar el solvente se coloca el carrusel con 16 ampollitas en el cromatógrafo, Waters modelo 150-C ALC/GPC, donde permanece por 24 horas a alta temperatura (100 °C aproximadamente), posteriormente la solución se inyecta a las columnas a una temperatura de 135 °C con una velocidad de 2ml/min. En el registro de

resultados obtenemos: la curva de distribución de pesos moleculares, el peso molecular número promedio ( $M_n$ ), peso molecular peso promedio ( $M_w$ ), peso molecular Z promedio ( $M_z$ ) y la viscosidad promedio ( $Vis$ ). (Tabla 3.2)

#### 3.4. DETERMINACION DE MEB

Para observar la superficie de un polímero mediante la técnica de microscopía de barrido es necesario que el material sea conductor. Esto es posible depositando un plasma de oro en la muestra libre de grasa con el equipo de "espurreo" (FINE/COAT ion sputter 1FC- 110, a 0.8 kV y 11 mA), entonces el material está listo para ser estudiado en el microscopio.

Se obtienen fotografías de la superficie y parte interna de la película, estas últimas son lijadas antes de depositar en ellas la capa de oro.

Se coloca la muestra en el microscopio JOEL modelo JSM-T20 donde es posible obtener diferentes ampliaciones así como diversos ángulos de la superficie de ésta.

**TABLA 3.2**

**DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES**

**Cromatografía de Permeación en Gel**

Mezcla	Mn	Mw	Mw/Mn
PP	36626	151315	4.13
EVA	39206	116944	2.98

Mezcla	Mn	Mw	Mw/Mn
SI-1	31964	150000	4.69
SI-4	35206	145000	4.12
SI-6	30775	141000	4.58
CI-1	36812	132000	3.59
CI-4	32083	129000	4.02
CI-6	35428	127000	3.68

Temperatura de proceso: 205 °C

Mezcla	Mn	Mw	Mw/Mn
SI-1	34826	150000	4.31
SI-4	30337	143000	4.71
SI-6	32166	139000	4.32
CI-1	31559	133000	4.21
CI-4	35530	130000	3.66
CI-6	40255	128000	3.12

Temperatura de proceso: 215 °C

**TABLA 3.2 (Cont.)**

<b>Mezcla</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mw/Mn</b>
SI-1	37352	151000	4.04
SI-2	38166	147000	3.85
SI-3	37680	138000	3.69
SI-4	36208	133000	3.78
SI-5	33124	130000	3.92
SI-6	32258	125000	3.88
CI-1	32681	129000	3.96
CI-2	34981	123000	3.62
CI-3	31754	120000	3.78
CI-4	30103	115000	3.82
CI-5	36596	112000	3.07
CI-6	34461	109000	3.16

Temperatura de proceso: 225 °C

### 3.5. DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS

Las muestras para realizar las pruebas de tensión se elaboran de acuerdo a la norma ASTM D 1708-84. Se elaboraron 6 probetas en dirección al flujo (longitudinal). Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en una máquina INSTRON modelo 1125 con las siguientes condiciones de operación:

Velocidad de prueba: 100 mm/min

Velocidad del papel: 500 mm/min

Longitud inicial ( $L_0$ ): 10 mm

Con los datos obtenidos de la gráfica (fuerza y extensión) podemos emplear el programa PROPMECA Ver. 4.0 con el cual obtenemos los resultados de esfuerzo y deformación a la cedencia y a la ruptura, y módulo elástico. (Tabla 3.3)

Los ensayos de dureza se realizaron en base a la escala Shore D, ASTM D-2240. (Tabla 3.4)

TABLA 3.3

PROPIEDADES MECANICAS

Polipropileno.

T (°C)	Resistencia a la Cedencia (N/m <sup>2</sup> )	Deformación a la Cedencia	Esfuerzo a la Ruptura (N/m <sup>2</sup> )	Deformación a la Ruptura	Módulo Elástico (N/m <sup>2</sup> )
205	3.405 E07	0.224	3.036 E07	8.875	3.568E08
215	3.416 E07	0.247	3.203 E07	7.167	3.060E08
225	3.418 E07	0.258	3.411 E07	7.533	2.753E08

Etilen-Vinil Acetato

T (°C)	Resistencia a la Cedencia (N/m <sup>2</sup> )	Deformación a la Cedencia	Esfuerzo a la Ruptura (N/m <sup>2</sup> )	Deformación a la Ruptura	Módulo Elástico (N/m <sup>2</sup> )
205	1.898E07	1.94	1.898E07	8.72	7.726E06
215	2.020E07	1.72	2.020E07	8.20	7.511E06
225	2.337E07	1.88	2.337E07	8.40	9.542E06

TABLA 3.3 (Cont.)

Resistencia a la Cedencia (E07)  
(N/m<sup>2</sup>)

T (°C)	SI-1	SI-2	SI-3	SI-4	SI-5	SI-6
205	3.299	3.129	2.938	2.810	2.675	2.636
215	3.394	3.242	3.130	3.000	2.857	2.817
225	3.435	3.325	3.224	3.100	2.945	2.896

Deformación a la Cedencia

T (°C)	SI-1	SI-2	SI-3	SI-4	SI-5	SI-6
205	0.228	0.234	0.228	0.230	0.247	0.265
215	0.247	0.243	0.233	0.228	0.240	0.277
225	0.230	0.240	0.228	0.240	0.255	0.260

Esfuerzo a la Ruptura (E07)  
(N/m<sup>2</sup>)

T (°C)	SI-1	SI-2	SI-3	SI-4	SI-5	SI-6
205	1.934	1.970	1.933	1.954	1.797	1.763
215	2.081	2.268	2.125	1.991	1.803	1.835
225	1.977	2.037	1.898	1.747	1.614	1.648

Deformación a la Ruptura

T (°C)	SI-1	SI-2	SI-3	SI-4	SI-5	SI-6
205	4.150	4.800	5.067	4.660	3.750	3.450
215	5.480	5.400	6.100	4.400	3.050	2.550
225	5.700	6.000	5.900	5.100	4.200	3.700

Módulo Elástico (E08)  
(N/m<sup>2</sup>)

T (°C)	SI-1	SI-2	SI-3	SI-4	SI-5	SI-6
205	3.290	2.810	3.220	2.679	2.376	2.669
215	2.854	2.669	2.881	2.639	2.517	2.118
225	3.482	2.784	2.941	3.118	2.609	2.744

**TABLA 3.3 (Cont.)**

**Resistencia a la Cedencia (E07)**  
(N/m<sup>2</sup>)

T (°C)	CI-1	CI-2	CI-3	CI-4	CI-5	CI-6
205	3.487	3.445	3.377	3.235	2.976	2.706
215	3.262	3.170	3.029	2.863	2.730	2.601
225	3.234	3.073	2.900	2.733	2.596	2.510

**Deformación a la Cedencia**

T (°C)	CI-1	CI-2	CI-3	CI-4	CI-5	CI-6
205	0.207	0.220	0.224	0.226	0.228	0.234
215	0.234	0.241	0.243	0.245	0.248	0.256
225	0.225	0.227	0.230	0.238	0.250	0.253

**Esfuerzo a la Ruptura (E07)**  
(N/m<sup>2</sup>)

T (°C)	CI-1	CI-2	CI-3	CI-4	CI-5	CI-6
205	1.934	1.970	1.933	1.954	1.797	1.763
215	2.081	2.268	2.125	1.991	1.803	1.835
225	1.977	2.037	1.898	1.747	1.614	1.648

**Deformación a la Ruptura**

T (°C)	CI-1	CI-2	CI-3	CI-4	CI-5	CI-6
205	5.100	6.250	7.200	6.583	5.825	5.400
215	7.683	7.300	7.430	6.900	6.740	6.600
225	7.100	6.725	7.300	6.750	6.460	6.400

**Módulo Elástico (E08)**  
(N/m<sup>2</sup>)

T (°C)	CI-1	CI-2	CI-3	CI-4	CI-5	CI-6
205	3.648	3.595	3.490	3.348	3.233	3.206
215	2.942	2.811	2.710	2.663	2.604	2.580
225	2.698	2.677	2.590	2.435	2.306	2.208

TABLA 3.4

DUREZA SHORE D ASTM D-2240

T(°C)	PP	EVA
205	67	28
215	65	30
225	67	30

Mezcla	205°C	215°C	225°C
SI-1	67.00	66.22	65.00
SI-2	66.42	65.60	64.93
SI-3	66.00	64.50	64.00
SI-4	65.00	63.80	63.00
SI-5	63.50	62.86	62.00
SI-6	62.00	61.76	60.00

Mezcla	205°C	215°C	225°C
CI-1	69.96	66.00	68.50
CI-2	68.50	65.40	67.90
CI-3	67.82	64.20	67.00
CI-4	66.15	63.56	65.50
CI-5	64.87	62.30	64.00
CI-6	64.07	61.00	63.00

## CAPITULO 4

### ANALISIS DE RESULTADOS

A bajas concentraciones de EVA, la mezcla PP/EVA no es fácilmente compatible, por lo que al agregar el peróxido de dicumilo, en la etapa de mezclado, se busca la dispersión del EVA en la fase de PP.

#### 4.1. CARACTERIZACION TERMICA

Los datos presentados en la tabla 3.1 correspondientes a la caracterización de EVA, reportan dos "fusiones", esto se presenta en copolímeros en su mayoría amorfos como es el caso de EVA (Anexo 1), por tal motivo la CDB no es un método adecuado para caracterizar éste material<sup>1</sup>. Para el PP se tiene un punto de fusión de 175.21 °C, en la literatura se reporta un intervalo de 168 a 176 °C<sup>4,7,8</sup>.

En los termogramas de las mezclas sin iniciador (Anexo 1) se puede

observar un cambio de pendiente que corresponde a una "fusión" de EVA, la cual aumenta con el contenido de éste, sin embargo la "fusión" disminuye en las muestras con iniciador o no se aprecia si el contenido de EVA disminuye.

Se obtiene mayor punto de fusión en las muestras sin iniciador que con iniciador para las temperaturas de 205 y 215 °C, debido a la separación de fases; en las mezclas químicas se tiene contribución de propiedades (mezcla compatible).

A 225 °C se obtiene mayor punto de fusión en las muestras con iniciador, aquí la temperatura favoreció la mezcla dándole un punto de fusión alto y buenas propiedades. (fig. 4.1). Existe mayor fuerza cohesiva entre las cadenas de los polímeros.

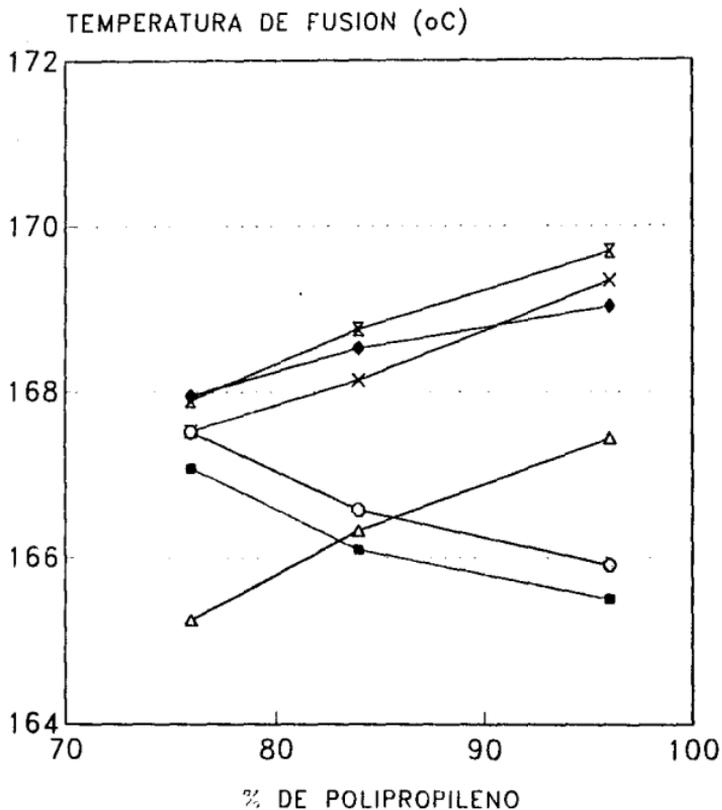
En las mezclas con iniciador a 215 y 225 °C los valores de temperatura de fusión presentan una tendencia similar, sin embargo, a 205 °C tienen valores inferiores y comportamiento contrario, disminuyen con el contenido de PP.

En la fig. 4.2 se observa el comportamiento de la entalpía de fusión para las muestras con y sin iniciador y las tres temperaturas de proceso las cuales tienen un comportamiento contrario a la temperatura de fusión.

Las mezclas con y sin iniciador procesadas a 215 °C tienen la mayor entalpía de fusión.

FIGURA 4.1

# ANALISIS TERMICO POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO



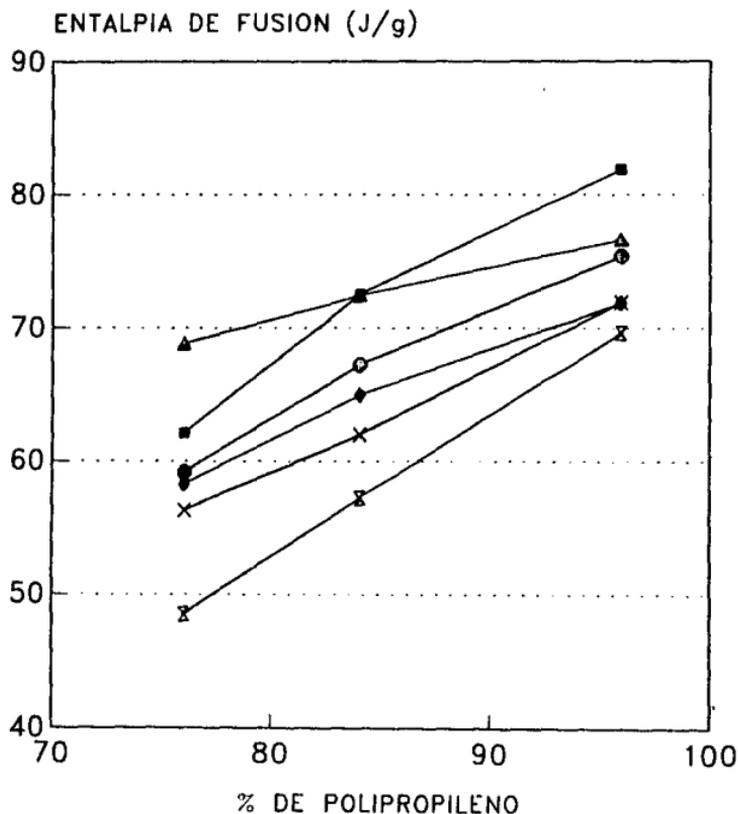
○ T=205oC SI    × T=215oC SI    Δ T=225oC SI

■ T=205oC CI    \* T=215oC CI    ◆ T=225oC CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

FIGURA 4.2

# ANALISIS TERMICO POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO



○ T=205°C SI × T=215°C SI △ T=225°C SI

■ T=205°C CI \* T=215°C CI ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

**ESTA TESTA NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## 4.2. CARACTERIZACION INFRARROJA

La caracterización del EVA mediante IR confirmó que el material empleado está constituido de: 28% en acetato de vinilo y 72% en etileno y el PP es isotáctico, comparado con la bibliografía<sup>11</sup> y con los datos técnicos del proveedor.

Las mezclas físicas y químicas presentan las bandas características para el PP y EVA de 5  $\mu\text{m}$  (2000  $\text{cm}^{-1}$ ) a 10  $\mu\text{m}$  (1000  $\text{cm}^{-1}$ ), complicando su análisis.

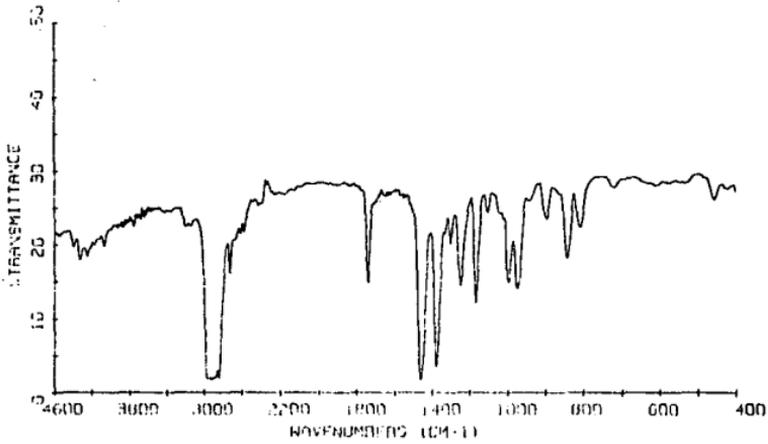
A 5.8  $\mu\text{m}$  (1800  $\text{cm}^{-1}$ ) y 8  $\mu\text{m}$  (1200  $\text{cm}^{-1}$ ) se incrementan las bandas con el contenido de EVA y en las muestras con iniciador, estas bandas corresponden al carbonillo y acetato respectivamente. (fig. 4.3 y 4.4).

En las mezclas químicas se incrementa la banda situada 14  $\mu\text{m}$  (740  $\text{cm}^{-1}$ ), siendo una influencia de acetatos.

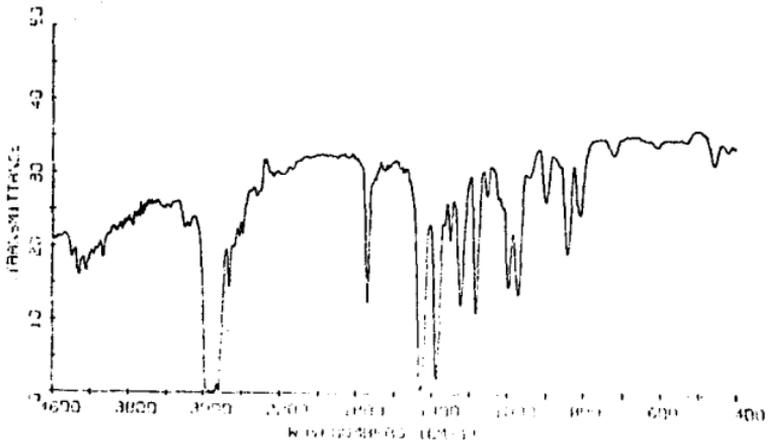
Las bandas cercanas a 3.3  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$  son comunes a los polímeros orgánicos, las cuales representan el enlace hidrocarburo, estas bandas aumentan en las muestras con iniciador y mayor contenido de EVA.

Las bandas localizadas de 1 a 3  $\mu\text{m}$  corresponden a humedad.

FIGURA 4.3



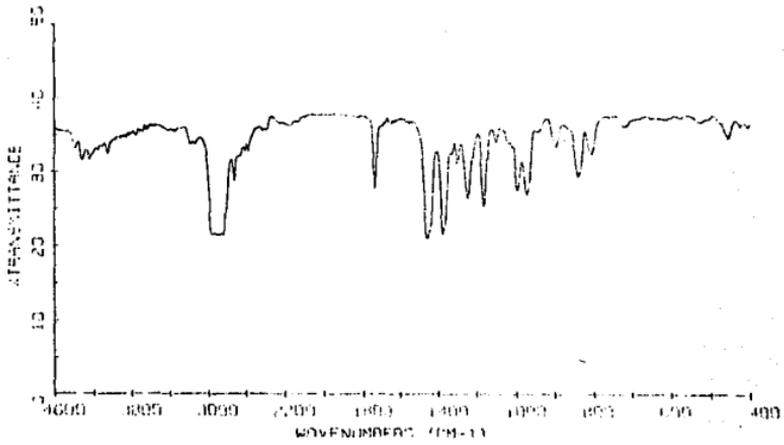
PP/EVA (96/4), 205°C



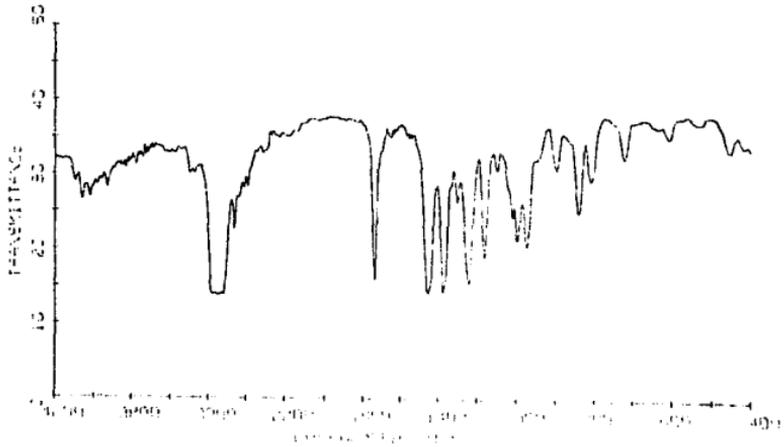
PP/EVA/I (96/4/0.08%), 205°C

FALLA DE ORIGEN

FIGURA 4.4



PP/EVA (96/4), 25 C



PP/EVA/I (96/4/0.08%), 225° C

FALLA DE ORIGEN

### 4.3. CARACTERIZACION CROMATOGRAFICA

Los pesos moleculares obtenidos para PP y EVA experimentalmente se compararon con el banco de datos proporcionado por Waters Associates, Inc. y con la literatura<sup>4,7</sup>.

Los pesos moleculares obtenidos en las mezclas físicas y químicas están comprendidos entre los pesos moleculares del PP y EVA.

La disminución en los pesos moleculares de las mezclas químicas con respecto a las mezclas físicas se debe probablemente a la reducción en la longitud de la cadena del PP durante la extrusión reactiva. Al adicionar el peróxido de dicumilo se favorece el rompimiento de moléculas poliméricas libres y a la formación de radicales libres.

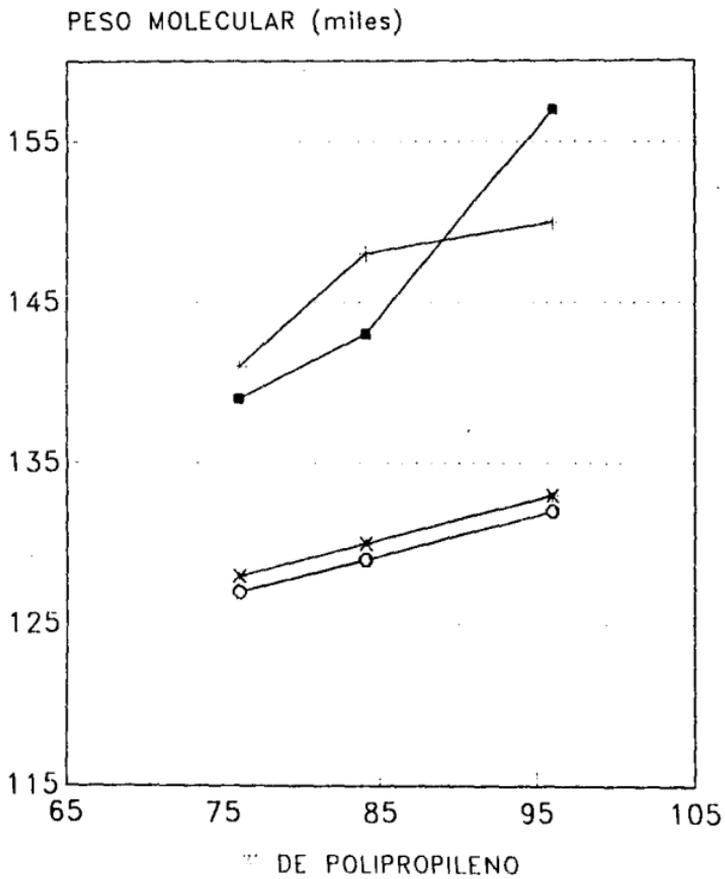
Se obtienen menores pesos moleculares en las mezclas químicas que en las físicas, el entrecruzamiento no es primordial en esta reacción, a pesar de el alto contenido de peróxido de dicumilo.

En las figuras 4.5 y 4.6 para las temperaturas de 205, 215 y 225 °C respectivamente, se observa el comportamiento del peso molecular de las muestras con y sin iniciador.

Observando la tabla 3.2 es posible notar la baja polidispersidad en las muestras estudiadas.

FIGURA 4.5

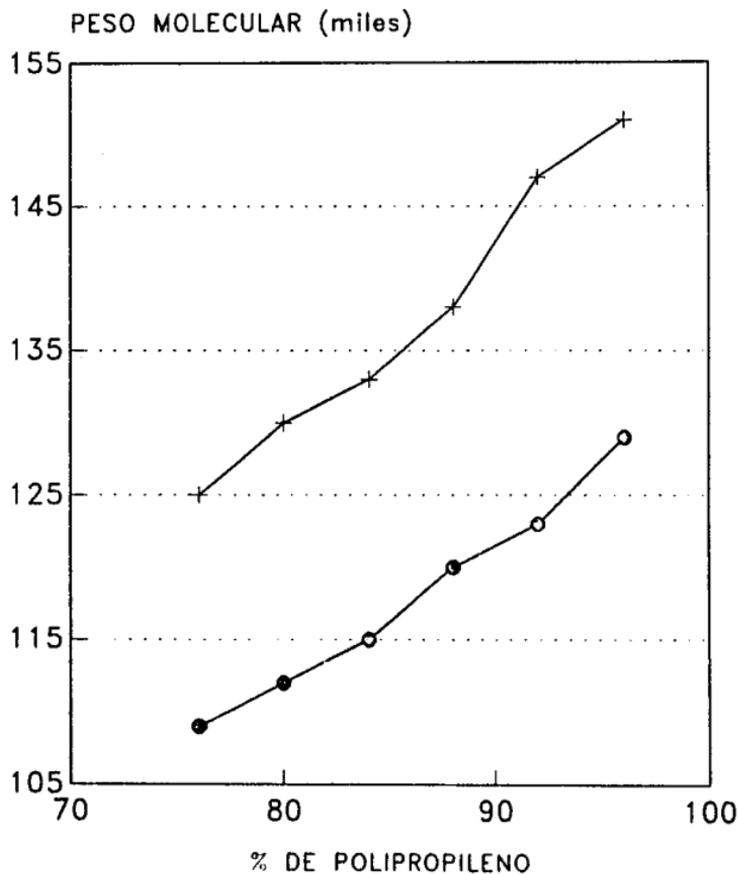
CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL.  
POLIPROPILENO-ÉTILEN VINIL ACETATO



○ CI 205oC △ SI 205oC \* CI 215oC ■ SI 215oC  
SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

FIGURA 4.6

# CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO



○ CON INICIADOR + SIN INICIADOR

TEMPERATURA DE PROCESO 225oC

#### 4.4. CARACTERIZACION MORFOLOGICA

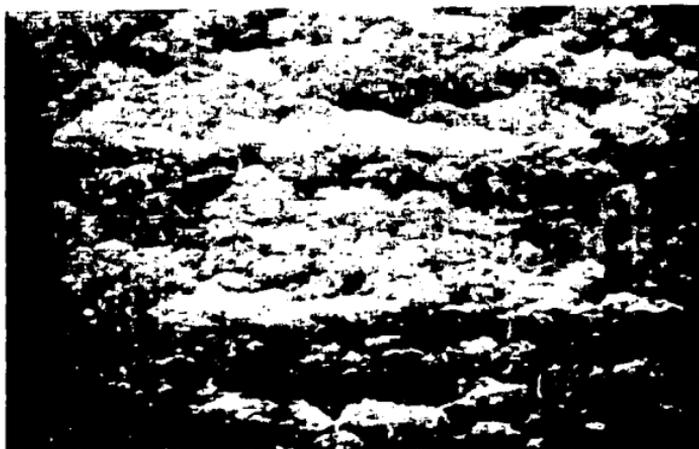
La morfología del PP es más tersa que el EVA, esto se puede observar en la fig. 4.7. El intervalo de temperaturas de proceso elegidas son adecuadas para el PP, sin embargo el EVA es procesable a estas temperaturas y entre los dos son capaces de formar una mezcla útil, química y físicamente.

La morfología de las muestras indica que las mezclas químicas son compatibles, no se observan microdominios de EVA, que son fácilmente localizados en las fotografías de las mezclas físicas (fig. 4.8).

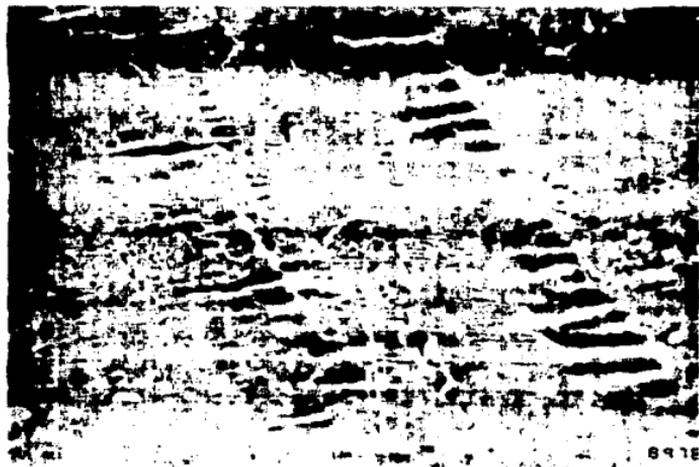
Los microdominios aumentan con el contenido de EVA y disminuyen al aumentar la temperatura de proceso (fig. 4.9, 4.10 y 4.11).

Las muestras fueron estudiadas en MEB tanto superficial como internamente. En el interior de las mezclas es posible observar pequeñas esferitas las cuales aumentan con el contenido de EVA en las mezclas físicas y disminuyen al aumentar la temperatura de proceso. S. Thomas<sup>28</sup>, obtiene fotografías similares y con los estudios realizados es posible atribuir este comportamiento del material a la cantidad de EVA. Sin embargo, las mezclas químicas presentan una superficie semicontinua, hay menor cantidad de microdominios que las mezclas físicas, las cuales disminuyen al aumentar la temperatura de proceso y el contenido de EVA incluso en la morfología interna de las mezclas (fig. 4.12, 4.13, 4.14. y 4.15).

FIGURA 4.7

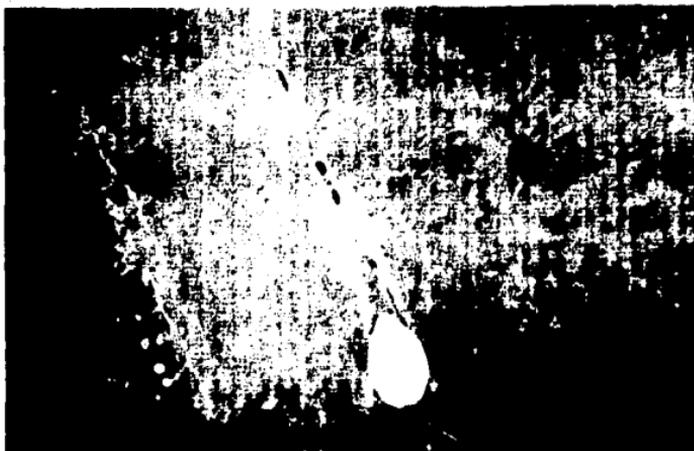


POLIPROPILENO (5000x)

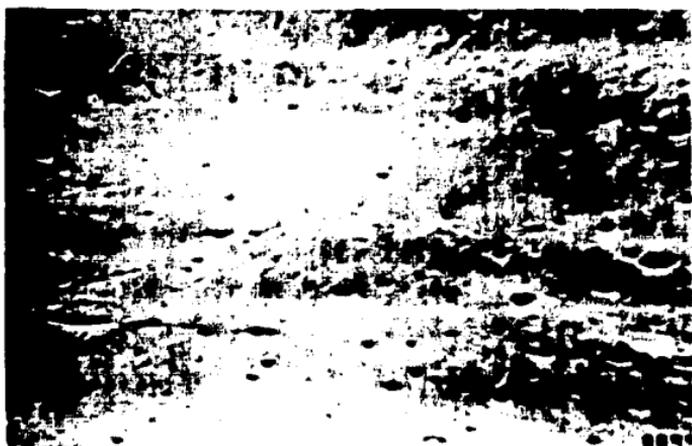


ETILEN-VINIL ACETATO (200x)

FIGURA 4.8

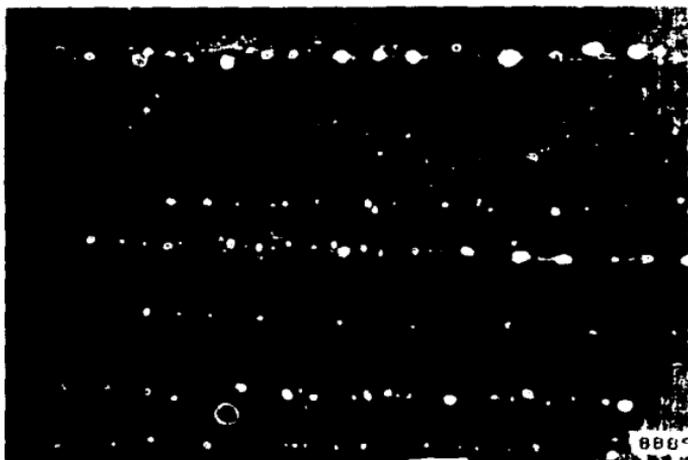


PP/EVA : 96/4 , 205°C (2000x)

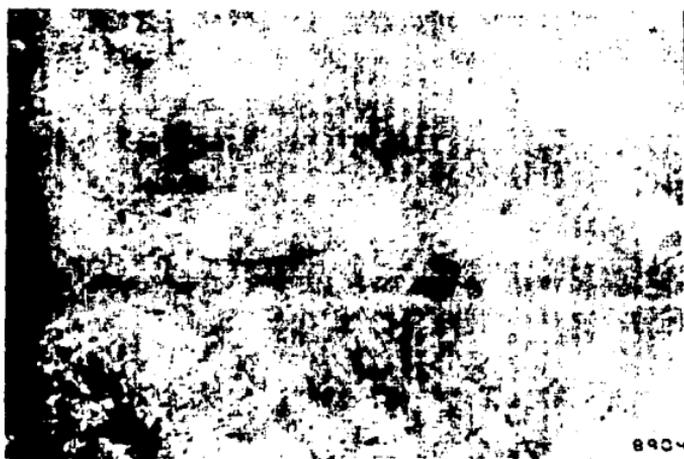


PP/EVA/I 96/4/0.08% , 205°C (5000x)

FIGURA 4.9



PP/EVA 76/24 , 205°C (1000x)



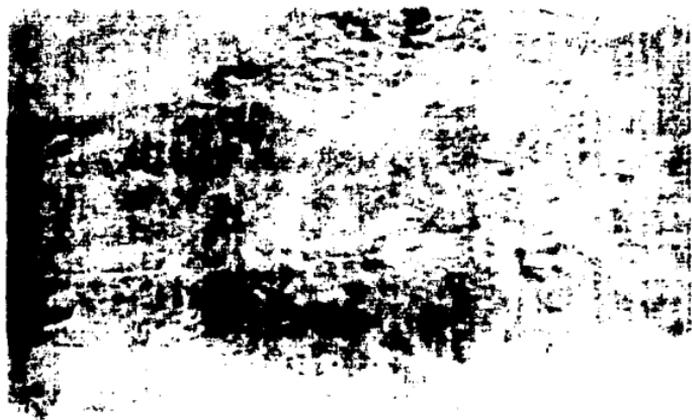
PP/EVA/I 76/24/0.08% , 205°C (2000x)

FIGURA 4.10



8934

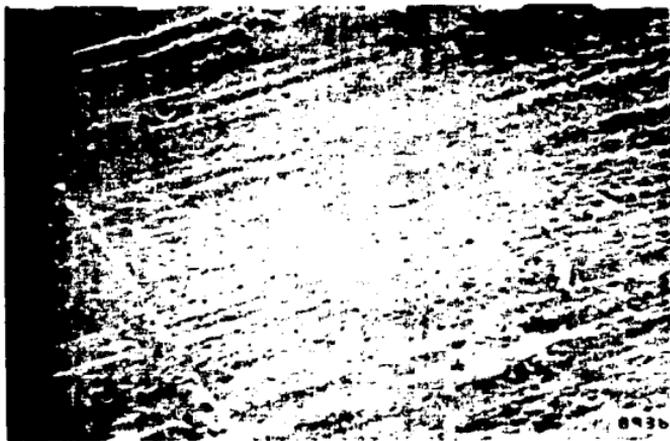
PP/EVA 96/4 , 225°C (1000x)



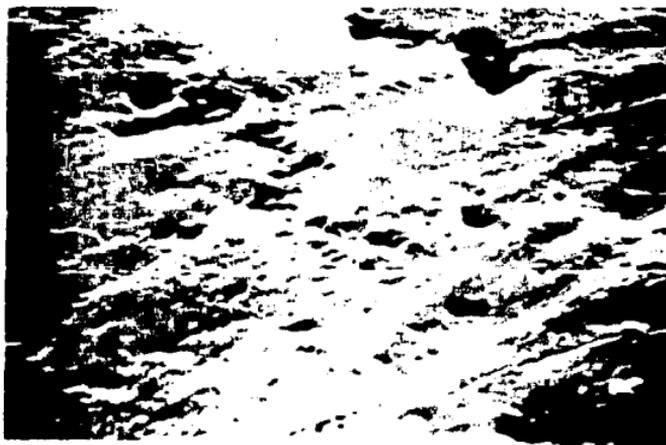
8934

PP/EVA/I 96/4/0.08% , 225°C (1000x)

FIGURA 4.11



PP/EVA 76/24 , 225°C (2000x)



PP/EVA-I 76/24/0.08% , 225°C (2000x)

FIGURA 4.12



PP/EVA 96/4 , 205°C (2000x)

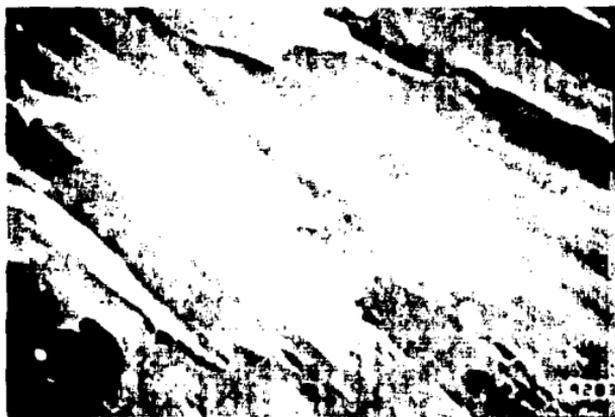


PP/EVA 76/24 , 205°C (5000x)

FIGURA 4.13



PP/EVA/I 96/4/0.08% 205°C (3500x)



PP/EVA/I 76/24/0.08% 205°C (3500x)

FIGURA 4.14



PP/EVA 96/4 , 225°C (3500x)



PP/EVA 76/24 , 225°C (3500x)

FIGURA 4.15



PP/EVA/I 96/4/0.08% , 225°C (5000x)



PP/EVA/I 76/24/0.08% , 225°C (5000x)

#### 4.5. CARACTERIZACION MECANICA

Las propiedades mecánicas están ampliamente relacionadas con la naturaleza química y las características moleculares, las cuales tienen gran influencia sobre la temperatura de fusión y transición vítrea.

Elegir una temperatura de proceso adecuada es algo primordial, la aplicación del material resultante depende de esto, al aumentar la temperatura de proceso de 205 a 225 °C se favorece la miscibilidad de los componentes, obteniendo buenas propiedades físicas y químicas.

A la temperatura de 215 °C las propiedades mecánicas tienen diferente comportamiento que a 205 y 225°C al tratar de relacionar las propiedades de las mezclas químicas con las físicas.

La resistencia a la cedencia (fig. 4.16) disminuye con el contenido de EVA, en las muestras con iniciador es posible ver una disminución rápida proyectando mejores resultados en composiciones más bajas de EVA, en cambio las mezclas sin iniciador declinan y tienden a ser constantes sin obtener mejores resultados. La temperatura de proceso influye en los resultados, a mayor temperatura mayor resistencia a la cedencia.

Los mejores resultados se obtienen a 205 °C en las muestras con iniciador.

La deformación a la cedencia (fig. 4.17) para la muestra sin iniciador a 215 °C se obtienen los valores más altos en las mezclas 76/24 y 96/4 con respecto a las otras temperaturas. En las muestras con iniciador la mayor deformación se tiene a 215 °C.

El esfuerzo a la ruptura (fig. 4.18) es mayor en las muestras con iniciador y aumenta con la temperatura de proceso. Los valores promedio más altos se tienen a 215 °C y a 225 °C se tienen los más bajos.

La deformación a la ruptura (fig. 4.19) es mayor en las muestras con iniciador. Las mezclas con y sin iniciador presentan un máximo en 86/24 % en peso (PP/EVA). Las muestras con iniciador aumentan un 18 % la deformación a la ruptura que las muestras sin iniciador

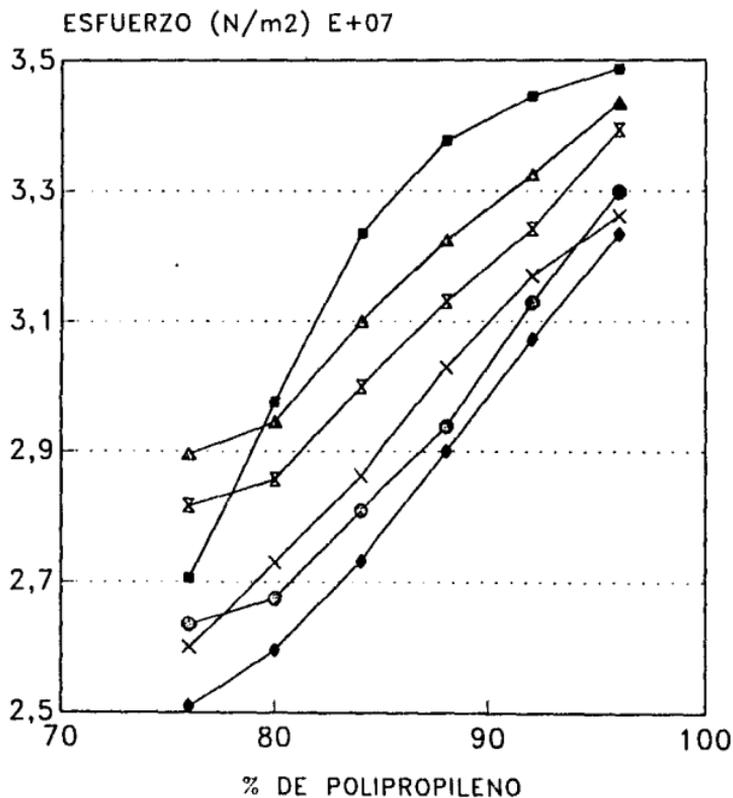
En las muestras con iniciador el módulo elástico aumenta con el contenido de PP y muestra una tendencia creciente, sin embargo, las mezclas sin iniciador no tienen un comportamiento definido. (figs. 4.20, 4.21 y 4.22).

Las muestras procesadas a 205 °C con iniciador presentan los valores más altos en módulo elástico aproximadamente 50 % más, superando a los obtenidos a 215 y 225 °C. El módulo elástico desciende al aumentar la temperatura de proceso.

La dureza disminuye con el contenido de EVA y aumenta en las muestras con iniciador. La prueba longitudinal reporta valores entre 60 y 70 Shore D. (fig. 4.23).

FIGURA 4.16

## RESISTENCIA A LA CEDENCIA POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO

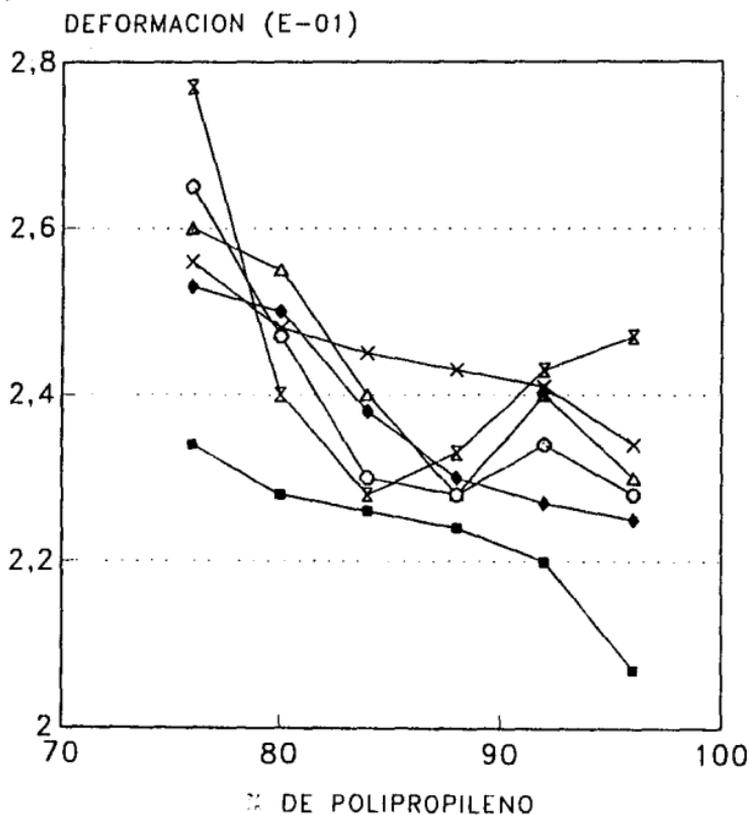


○ T=205°C SI × T=215°C SI △ T=225°C SI

● T=205°C CI ✕ T=215°C CI ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

# DEFORMACION A LA CEDENCIA POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO



○ T=205°C SI × T=215°C SI △ T=225°C SI

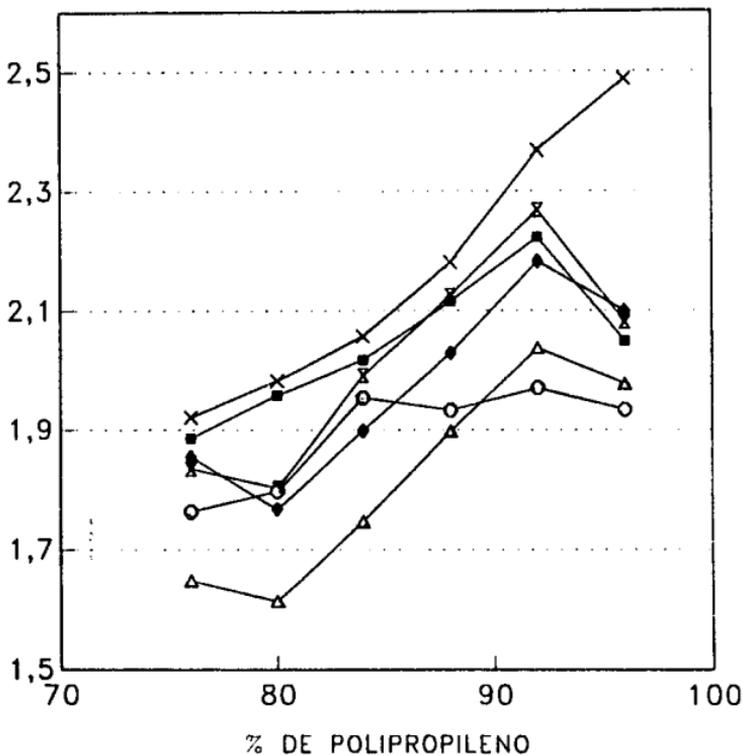
■ T=205°C CI \* T=215°C CI ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

FIGURA 4.18

# ESFUERZO A LA RUPTURA POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO

ESFUERZO (N/m<sup>2</sup>) E+07

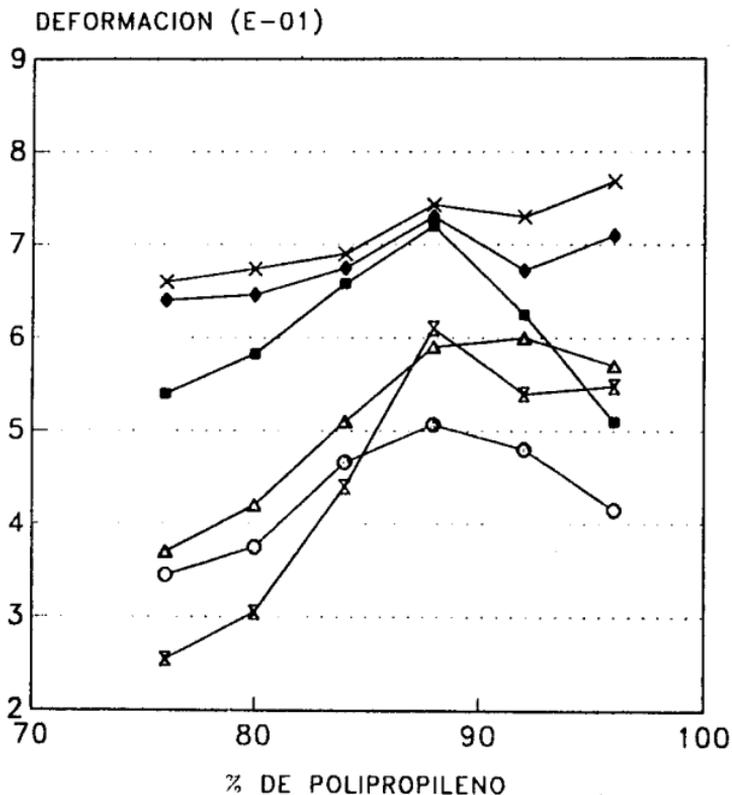


○ T=205°C SI    x T=215°C SI    Δ T=225°C SI

■ T=205°C CI    \* T=215°C CI    ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

# DEFORMACION A LA RUPTURA POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO



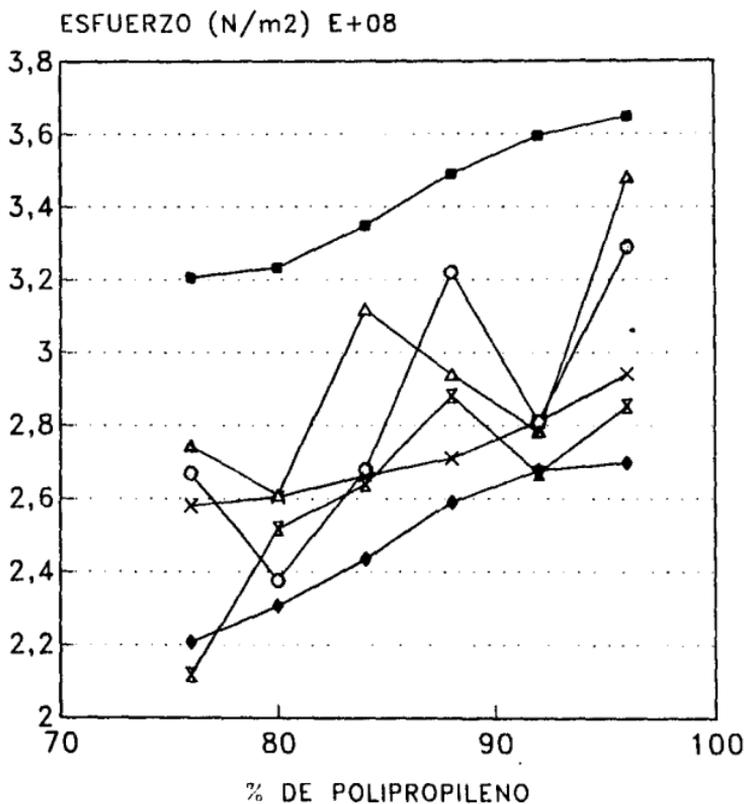
○ T=205°C SI ⊗ T=215°C SI △ T=225°C SI

■ T=205°C CI × T=215°C CI ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

FIGURA 4.20

## MODULO ELASTICO POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO

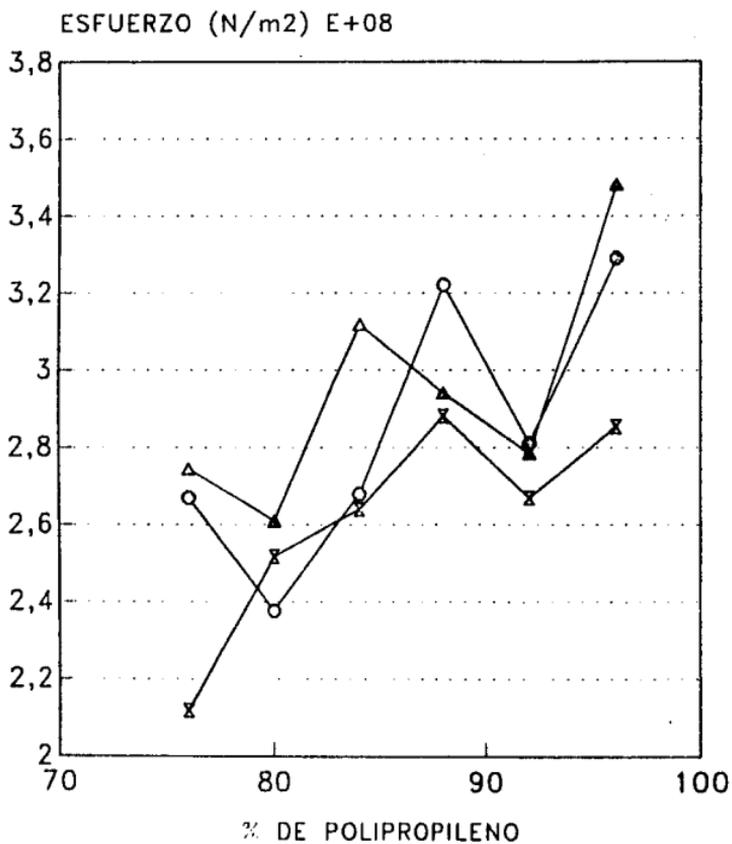


○ T=205°C SI × T=215°C SI △ T=225°C SI  
 ■ T=205°C CI ✕ T=215°C CI ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

FIGURA 4.21

# MODULO ELASTICO POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO

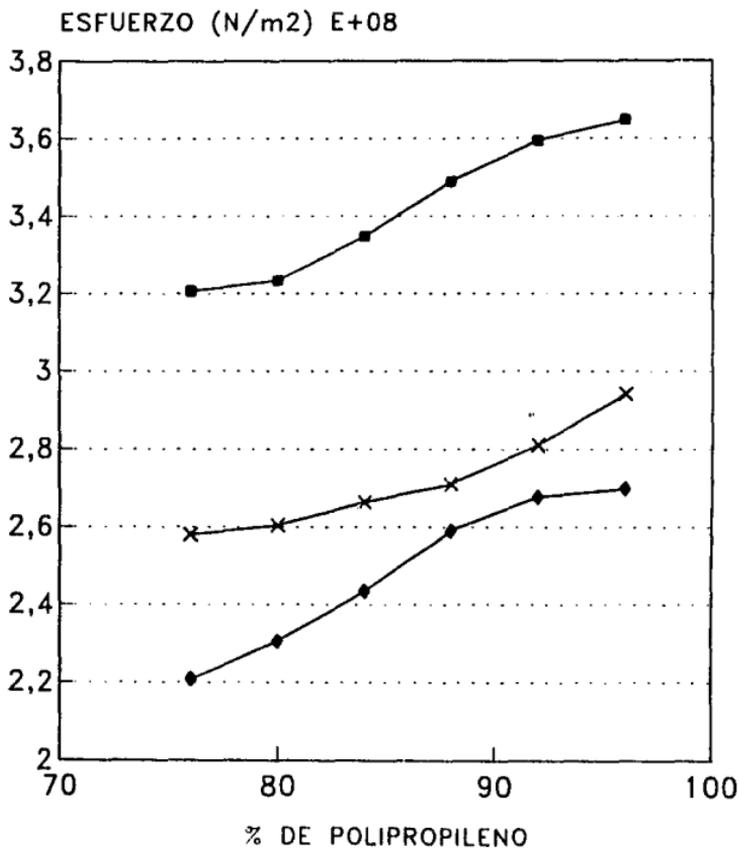


○ T=205°C SI ✕ T=215°C SI ▲ T=225°C SI

SI: SIN INICIADOR

FIGURA 4.22

## MODULO ELASTICO POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO

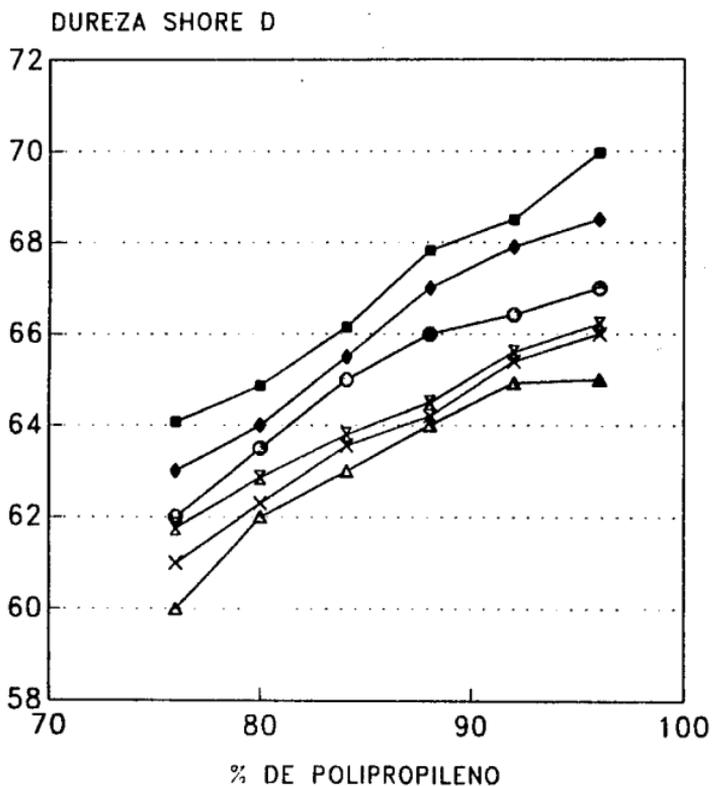


■ T=205°C CI \* T=215°C CI ◆ T=225°C CI

CI: CON INICIADOR

FIGURA 4.23

DUREZA SHORE D ASTM D-2240  
POLIPROPILENO-ETILEN VINIL ACETATO



○ T=205°C SI ✕ T=215°C SI △ T=225°C SI

■ T=205°C CI ✕ T=215°C CI ◆ T=225°C CI

SI: SIN INICIADOR CI: CON INICIADOR

## CONCLUSIONES

Es necesario saber en que dirección evoluciona la productividad del sistema que deseamos, así como las futuras circunstancias del mercado en el cual habrá muchos cambios drásticos. LaVerne Leonard<sup>23</sup> realizó una proyección en el consumo de las resinas más importantes situando al PP en cuarto lugar, el tercero es ocupado por PVC que no se recomienda para usos domésticos por su contenido de Cloro, creando una gran posibilidad en el empleo de PP.

Los estudios realizados para su utilidad son importantes, ya que dan una alternativa más en aplicaciones de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas.

Mediante el Proceso de Extrusión Reactiva es posible crear nuevos materiales con buenas propiedades físicas y químicas, tomando en cuenta los procesos estudiados y las reacciones que puedan cumplir los requisitos necesarios para un uso determinado. La mezcla PP/EVA ha sido estudiada y empleada en concentraciones altas de EVA obteniendo buenas propiedades y diversas aplicaciones.

Este trabajo proporciona información a bajas concentraciones de EVA donde la mezcla no es miscible entre sí (forman interfases) y las propiedades son mínimas. El adicionar peróxido de dicumilo, promueve el rompimiento de

cadenas y entrecruzamiento (en menor grado) de los polímeros PP y EVA.

El resultado es de puntos de fusión definidos y mayores que los polímeros independientes.

Es necesario y se propone para futuros trabajos hacer un análisis profundo de los espectros de infrarrojo, debido a que en este trabajo solo se emplearon para comprobar la existencia de enlaces característicos de cada polímero.

Los pesos moleculares tienen baja polidispersidad, originando buenas propiedades mecánicas con tendencias predesibles para otras composiciones, el intervalo de error de 1.5 al 11 % hace confiables los resultados reportados.

En las mezclas físicas las propiedades no son buenas en conjunto, esto se debe a que los polímeros aportan sus propiedades independientes haciendo al material útil en algunos puntos o zonas e inútil en otras zonas.

El material obtenido de la mezcla química posee buena resistencia a la tensión, flexibilidad, resistencia a la abrasión y con una morfología homogénea superficial e interna, apariencia tersa, opaca y ligeramente blanca.

Los resultados muestran que a mayor temperatura de proceso, el comportamiento de la mezcla posee una tendencia positiva en las propiedades medidas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- ALLEN, G. Edit.  
"Comprehensive Polymer Science; The Synthesis, Characterization,  
Reactions & Applications of Polymers"  
Ed. Pergamon Press, Inglaterra, 1989
- 2.- ANDERSON, J.; ALEXANDER, J.; LEAVER, K.; RAWLINGS, R.  
"Ciencia de los Materiales"  
Ed. Limusa, México, 1978
- 3.- BILLMEYER, F. W.  
"Ciencia de los Polímeros"  
Ed. Reverté, España, 1975
- 4.- BRANDRUP, J. and IMMERGUT  
"Polymer Handbook"  
Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., 1986
- 5.- BROWN, M. E.  
"Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications"  
Ed. Chapman and Hall, Great Britain, 1988
- 6.- FESSENDEN, R. J. and FESSENDEN, J. S.  
"Química Orgánica"  
Ed. Iberoamérica, México, 1983
- 7.- IMPI (Instituto Mexicano del Plástico Industrial)  
"Manual de Identificación de Plásticos"  
Ed. IMPI, México
- 8.- MARK, H.; et al.  
"Encyclopedia of Polymers Science and Engineering"  
Ed. John Wiley & Sons, Vol. 7,10,13, U.S.A., 1988
- 9.- ODIAN, G. B.  
"Principles of Polymerization"  
Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., 1981
- 10.- PEREPECHKO, I. I.  
"An Introduction to Polymer Physics"  
Ed. Mir, Moscow, 1981

- 11.- POUCHERT, C. J.  
"The Aldrich Library of Infrared Spectra"  
Ed. Aldrich Chemical Company
- 12.- RAMOS, L. F.  
"Extrusión de Plásticos, Principios Básicos"  
Ed. Limusa, México, 1993
- 13.- RODRIGUEZ, F.  
"Principios de Sistemas de Polímeros"  
Ed. Manual Moderno, México, 1984
- 14.- SPERLING, L.H.  
"Introduction to Physical Polymer Science"  
Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., 1986
- 15.- THORNTON, P.A. y COLANGELO, V.  
"Ciencia de Materiales para Ingeniería"  
Ed. Prentice Hall, México, 1987
- 16.- VACA, A. y FORMOSO, J.  
"Curso de Educación Continua: Extrusión De Termoplásticos"  
CONDUMEX, Vol. 1, México, 1988

## H E M E R O G R A F I A

- 17.- ASMUS, K.D.  
"Propiedades y Aplicaciones de Polipropileno Reforzados y Cargados"  
PLASTICOS UNIVERSALES, Num. 5, pp. 189-196, 1980
- 18.- BREMNER, T. and RUDIN, A.  
"Modification of High Density Polyethylene by Reaction with Dicumyl Peroxide"  
PLASTICS AND RUBBER PROCESSING AND APPLICATIONS,  
Vol. 13, Num. 1, pp. 61-66, 1990
- 19.- BUSFIELD, W. K. and BLAKE, C. S.  
"Low Temperature Annealing of Isotactic Polypropylene by differential scanning calorimetry"  
POLYMER, Vol. 21, Enero, pp. 35-40, 1980
- 20.- DAO, K. C.  
"Mechanical Properties of Polypropylene/Crosslinked Rubber Blends"  
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Vol. 27, pp. 4799-4806, 1982
- 21.- DEVIA, N.  
"Extrusión y Coextrusión de Plásticos: Un Mercado En Evolución"  
TECNOLOGIA DEL PLASTICO, Edición 36

- 22.- FEDORS, R.F.; CHUNG, S.Y. and HONG, S.D.  
 "Stress-Relaxation and Stress-Strain Behavior of Poly(ethylene-co-Vinylacetate) at Varying Crosslink Density"  
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Vol. 30, pp.2551-2563, 1985
- 23.- LAVERNE, L.  
 "Resins forecast 1995: interesting times ahead"  
 PLASTICS COMPOUNDING, November/December, pp. 26-29, 1994
- 24.- LI, W.; SHI, L.; SHEN, D.; WU, Y. and ZHENG, J.  
 "Miscibility of Chlorinated Atactic Polypropylene with Ethylene-Vinyl-Acetate Copolymer and with Poly(Methyl Methacrylate)"  
 POLYMER, Vol. 30, April, pp. 604-609, 1989
- 25.- PABEDINSKAS, A.; CLUETT, W.R. and BALKE, S.T.  
 "Process Control for Polypropylene Degradation During Reactive Extrusion"  
 POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Agosto, Vol. 29, No. 15, pp. 993-101, 1989
- 26.- SEILER, E. y GÖLLER, B.  
 "Polipropileno"  
 PLASTICOS UNIVERSALES, Num. 7, Enero-Febrero, pp. 67-71, 1991
- 27.- TANG, Y.; TZOGANAKIS, C.; HAMIELEC, A. and J. VLACHOPOULOS  
 "Peroxide Crosslinking of LLDPE During Reactive Extrusion"  
 ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, Vol. 9, Num. 3, pp. 217-225, 1989
- 28.- THOMAS, S.  
 "Tensile Impact Strength of Blends of Polypropylene and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer"  
 MATERIALS LETTERS, Vol. 5, Num. 9, Agosto, pp. 360-364, 1987
- 29.- TUMINELLO, W.H.  
 "Molecular Weight and Molecular Weight Distribution from Dynamic Measurements of Polymer Melts"  
 POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Octubre, Vol. 26, No. 19, pp. 1339-1347, 1986
- 30.- TZOGANAKIS, C.  
 "Reactive Extrusion of Polymers: A Review"  
 ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, Vol. 9, Num. 4, 1989
- 31.- TZOGANAKIS, C.; TANG, Y.; VLACHOPOULOS, J. and HAMIELEC, A.E.  
 "Measurements of Residence Time Distribution for the Peroxide Degradation of Polypropylene in a Single-Screw Plasticating Extruder"  
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Vol. 37, pp. 681-693, 1989

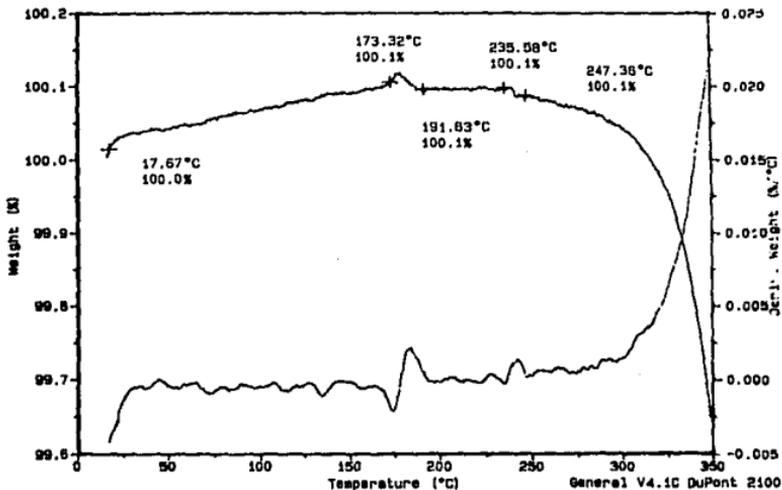
# **ANEXO 1**

## **TERMOGRAMAS**

Sample: PP  
Size: 22.9490 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 100/MIN

TGA

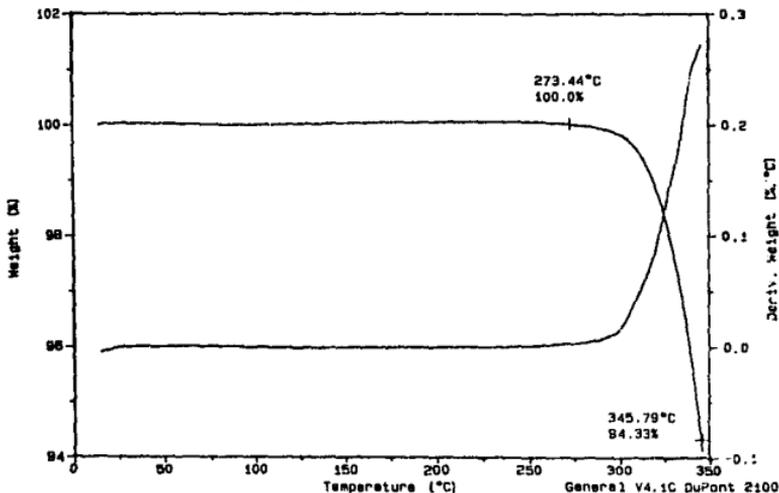
File: C:PP-AM.04  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 6-Feb-92 12:51



Sample: EVA  
Size: 25.8250 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 100/MIN

TGA

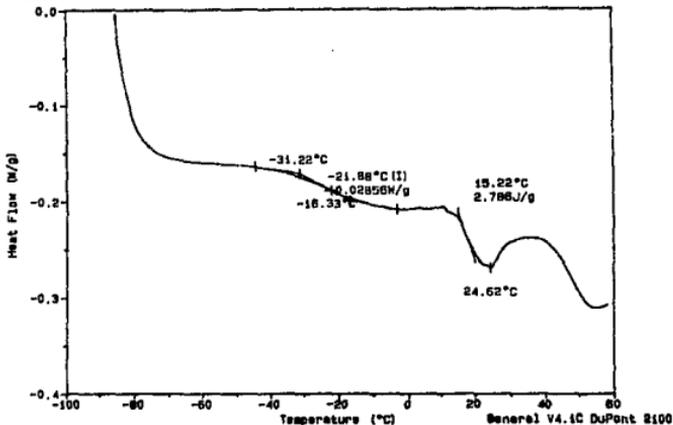
File: C:EVA-AM.06  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 7-Feb-92 07:56



Sample: EVA  
Size: 36.8000 mg  
Method: D.MANERO  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

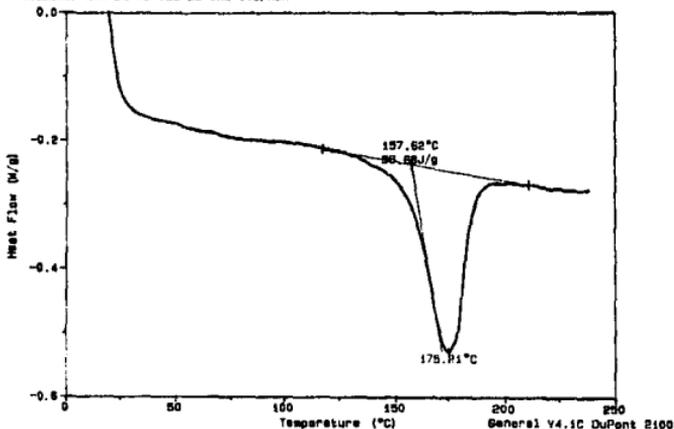
File: C:EVA-VIE-AM.172  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 6-Sep-93 13:44



Sample: POLIPROPILENO  
Size: 37.8000 mg  
Method: TECNICOS ACADENICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10g/MIN

DSC

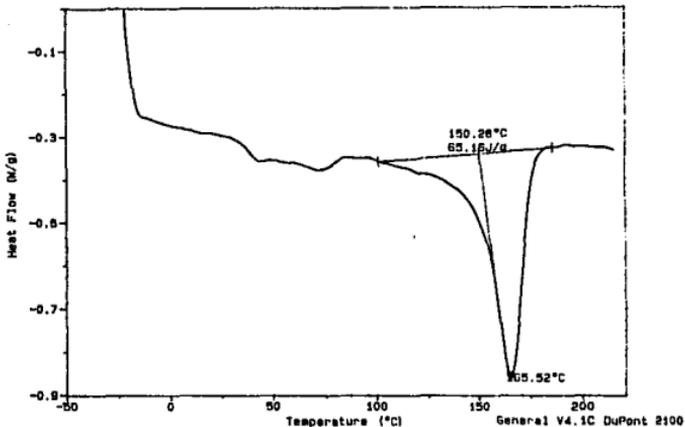
File: C:P-P-AM.01  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 14-Jan-92 17:00



Sample: PP+EVA (76/24/) 205° C  
Size: 18.1000 mg  
Method: TECNICOS ACADENICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

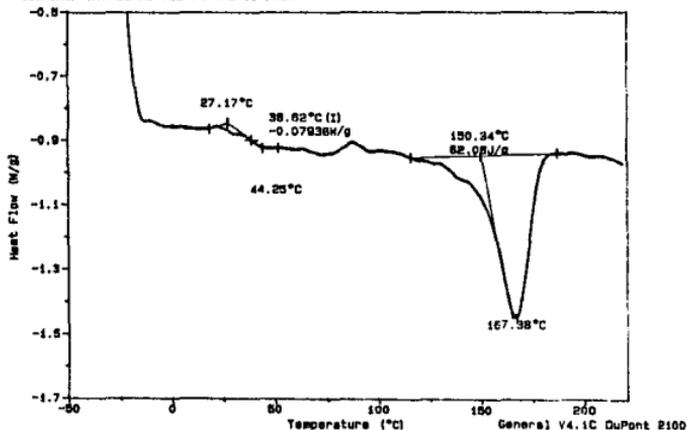
File: C:PP-EVA-AM.006  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 19-Mar-92 11:11



Sample: PP+EVA+I (76/24/.08) 100°C  
Size: 22.8000 mg  
Method: TECNICOS ACADENICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

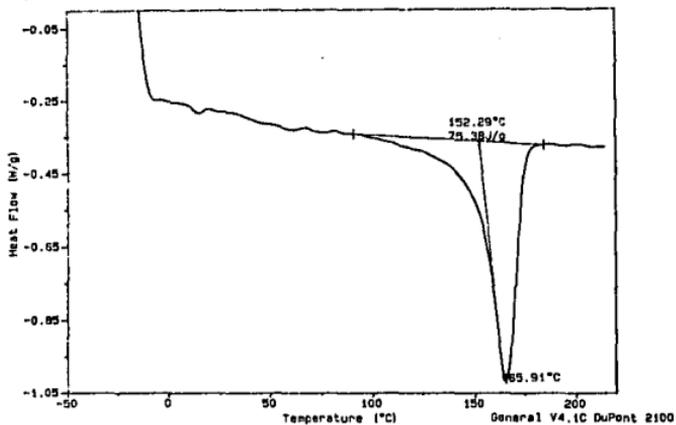
File: C:PP-EVA-I.008  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 28-Mar-92 17:40



Sample: PP-EVA (96/4) 205° C  
Size: 13.9000 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10\*/MIN

DSC

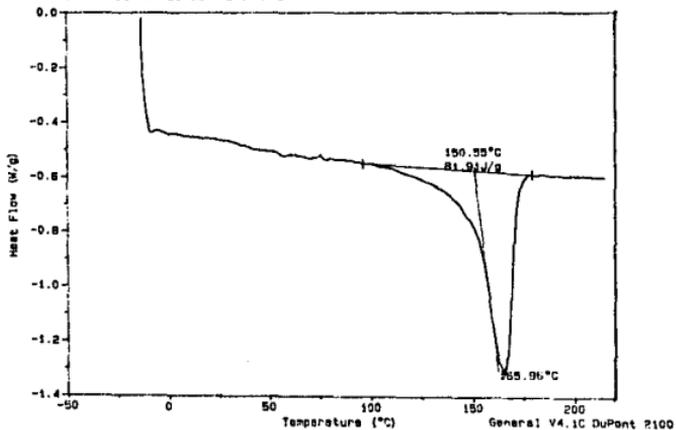
File: C:PP-EVA-AH.004  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 19-Mar-92 10:05



Sample: PP-EVA#1 (96/4/.08) 205° C  
Size: 15.6000 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10\*/MIN

DSC

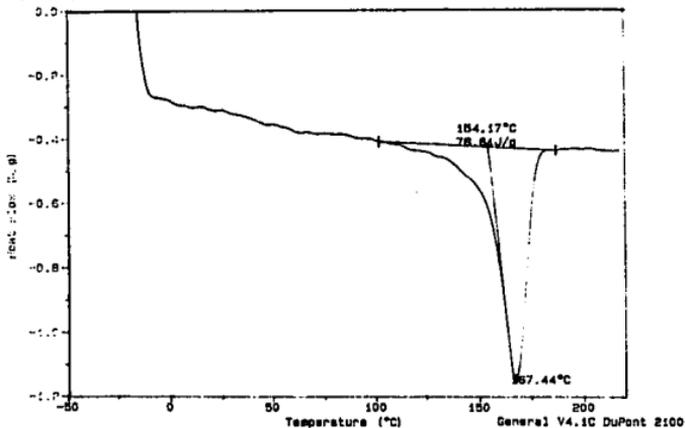
File: C:PP-EVA-AH.005  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 19-Mar-92 10:39



Sample: PP+EVA (96/4) 225°C  
Size: 17.0000 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATK DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

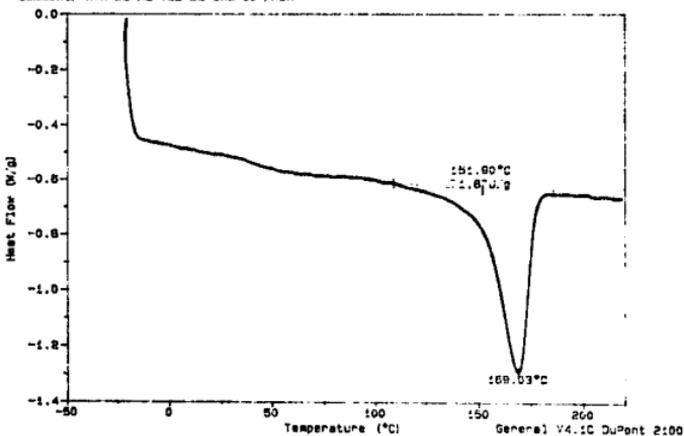
File: C:PP-EVA-AM\_014  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 6-May-92 13:33



Sample: PP+EVA+I (96-4-.08) T 225°  
Size: 12.2000 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATK DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

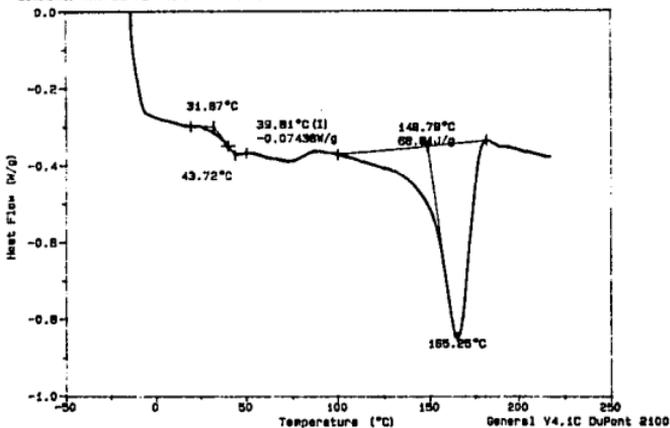
File: C:PP-EVA-1AM\_012  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 21-Apr-92 16:21



Sample: PP+EVA (76/24) 225° C  
Size: 12.6000 mg  
Method: TECHICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE H2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

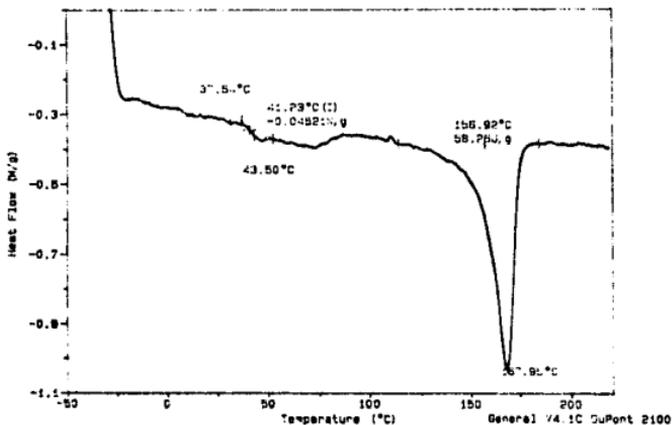
File: C:PP-EVA-AM.013  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 5-May-92 19:16



Sample: PP+EVA+I (76-24-.08) T 225°  
Size: 14.2000 mg  
Method: TECHICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE H2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

File: C:PP-EVA-1AM.011  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 21-Apr-92 18:48



## **ANEXO 2**

### **LISTA DE SIGLAS DE IDENTIFICACION DE POLIMEROS**

## SIGLAS DE IDENTIFICACION DE POLIMEROS:

<b>ABS</b>	Termopolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno
<b>AMMA</b>	Copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato de metilo
<b>ASA</b>	Termopolímeros acrilonitrilo-estireno-acrilatos
<b>BMI</b>	Resinas bismaleimidadas
<b>BR</b>	Caucho de polibutadieno
<b>CA</b>	Acetato de celulosa
<b>CAB</b>	Acetato-butirato de celulosa
<b>CAP</b>	Acetato-propionato de celulosa
<b>CWC</b>	Carboximetilcelulosa
<b>CP</b>	Propionato de celulosa
<b>CPE</b>	Polietileno clorado
<b>CPVC</b>	Cloruro de polivinilo clorado
<b>CR</b>	Caucho de policloropreno o neopreno
<b>CS</b>	Caseína
<b>CTFE-VDF</b>	Copolímero clorotrifluoretileno-fluoruro de vinilideno
<b>CTPB</b>	Polibutadieno carboxiterminado
<b>DAPS</b>	Diaminodifenilsulfona
<b>EC</b>	Etilcelulosa
<b>ECTFE</b>	Copolímero etileno-clorotrifluoretileno
<b>EEA</b>	Copolímero etileno-acrilato de etilo
<b>EMR</b>	Caucho natural epoxidado
<b>EP</b>	Resina epoxi
<b>EPDM</b>	Caucho etileno-propileno-dieno (también EPT)
<b>EPM</b>	Caucho etileno-propileno (también EPR)
<b>EPR</b>	Caucho etileno-propileno (también EPM)
<b>EPS</b>	Poliestireno expandido
<b>EPT</b>	Cauchos terpolímeros de etileno-propileno y butadieno o isopreno (también EPDM)
<b>ETFE</b>	Copolímeros etileno-tetrafluoretileno (también PETFE)

<b>EVA</b>	Copolímero etileno-acetato de vinilo
<b>FEP</b>	Copolímero fluorado de etileno-propileno
<b>FRP</b>	Plásticos reforzados con fibras
<b>FGRP</b>	Poliésteres reforzados con fibra de vidrio
<b>GPPS</b>	Poliestireno de uso general
<b>HDPE</b>	Polietileno de alta densidad
<b>HIPS</b>	Poliestireno grado alto impacto
<b>HMWPE</b>	Polietileno de alto peso molecular
<b>HTPB</b>	Polibutadieno hidroxiterminado
<b>IIR</b>	Cauchos butilo (isobutileno-isopreno)
<b>IR</b>	Cauchos de poliisopreno
<b>LDPE</b>	Polietileno de baja densidad
<b>LLDPE</b>	Polietileno de baja densidad lineal
<b>MBS</b>	Terpolímeros metacrilato-butadieno-estireno
<b>MDPE</b>	Polietileno de media densidad
<b>MF</b>	Resina de melamina formaldehído
<b>MPPO</b>	PPD modificado (con estireno, generalmente)
<b>NBR</b>	Caucho nitrilo (acrilonitrilo-butadieno)
<b>NC</b>	Nitrocelulosa
<b>NR</b>	Caucho natural
<b>PAA</b>	Poliacrilamida
<b>PA</b>	Poliamida
<b>PAI</b>	Copolímeros poliamida-imida
<b>PAN</b>	Poliacrilonitrilo
<b>PB</b>	Polibuteno-1
<b>PBI</b>	Polibenzimidazol
<b>PBO</b>	Polibenzoxasol
<b>PBT(PBTP)</b>	Tereftalato de polibutilo
<b>PBT</b>	Polibenzo (bis) tiazol
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PCA</b>	Policloroalcoxi
<b>PCT</b>	Policiclo exadimetileno tereftalato (Copolíester parcialmente cristalino)

<b>PCTFE</b>	Policlorotrifluoretileno
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidad
<b>PEBD</b>	Polietileno de baja densidad
<b>PEBDL</b>	Polietileno de baja densidad lineal
<b>PEEK</b>	Polieteteretercetona
<b>PEK</b>	Polietercetona
<b>PEN</b>	Polietilen-naftenato
<b>PES</b>	Polietersulfona
<b>PET</b>	Polietilentereftalato
<b>PETFE</b>	Copolímeros etileno-tetrafluoretileno (también ETFE)
<b>PETG</b>	Polietilentereftalato modificado con glicol
<b>PF</b>	Resinas fenol-formaldehido
<b>PFA</b>	Polifluoralcoxi
<b>PHS</b>	Polihidroxiestireno
<b>PMMA</b>	Polimetacrilato de metilo
<b>PO</b>	Poliolefina
<b>POM</b>	Poliioximetileno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPE</b>	Polifenilén-éter
<b>PPMS</b>	Poli-para-metilestireno
<b>PPO</b>	Oxido de polifenileno
<b>PPS</b>	Sulfuro de polifenileno
<b>PPTA</b>	Poli(p-tereftalamida)
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>PUR</b>	Resinas de poliuretano
<b>PVAc</b>	Poliacetato de vinilo
<b>PVA</b>	Polivinilalcohol (Alcohol polivinilico)
<b>PVB</b>	Polivinilbutiral
<b>PVC</b>	Cloruro de polivinilo
<b>PVCA</b>	Acetato de cloruro de polivinilo
<b>PVDC</b>	Cloruro de polivinilideno

<b>PVDF</b>	Fluoruro de polivinilideno
<b>PVF</b>	Fluoruro de polivinilo
<b>SAN</b>	Copolímero de estireno-acrilonitrilo
<b>SBR</b>	Cauchos estireno-butadieno
<b>SMA</b>	Copolímeros estireno-anhídrido maleico
<b>UF</b>	Resinas urea formaldehído
<b>UHMWPE</b>	Poliétileno ultrapesado (de muy alto peso molecular)
<b>UP</b>	Resinas de poliéster insaturado
<b>UPVC</b>	Cloruro de polivinilo no plastificado

#### DESIGNACION ASTM PARA ELASTOMEROS (ULTIMA LETRA)

Caucho de cadena principal formada por átomos de carbono:

<b>R</b>	insaturados
<b>M</b>	saturados

Caucho de heterocadena, con átomos de:

<b>O</b>	oxígeno
<b>Q</b>	silicio
<b>T</b>	azufre
<b>U</b>	oxígeno y nitrógeno