



2ej.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ELASTOMEROS - TERMOPLASTICOS

TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA:
JOSE ALBERTO ARELLANO HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

268209

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof.	Guzmán de las Casas Carlos
Vocal	Prof.	Saldívar Guerra Enrique
Secretario	Prof.	Uresti Maldonado Marco Antonio
1er. Suplente	Prof.	Olivares Sandoval Jorge Adrián
2do. Suplente	Prof.	Revilla Vázquez Raúl Javier

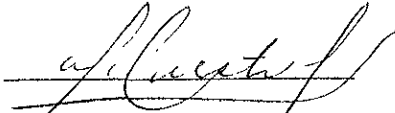
Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 213, Ciencia y Tecnología de Polímeros

Edificio E, Departamento de Ingeniería Química

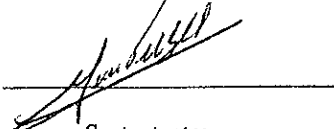
Asesor del Tema:

M en C Marco Antonio Uresti Maldonado




Supervisor Técnico:

M en C Minerva Estela Tellez Ortiz



Sustentante:

José Alberto Arellano Hernández



DEDICATORIAS:

A mis padres: Angel Arellano Lozada y Paz Hernández Mendoza, por haberme ofrecido la oportunidad para construir los cimientos en la formación de mi carrera profesional.

A mi esposa: Ana María Salazar Carreto, por su cariño, su amor y por estar ahí para regalarme comprensión y entendimiento en los momentos difíciles.

A mis hermanos: Gabriel, Angel, Armando y Eva, por sus consejos que fueron de gran ayuda en mi formación.

AGRADECIMIENTOS:

Al M en C Marco Antonio Uresti y M en C Minerva Estela Tellez,
por su paciencia y ayuda prestada durante el desarrollo de este trabajo

A la Facultad de Química de la UNAM y todos los profesores que
contribuyeron en mi formación profesional.

A mis compañeros y amigos por compartir una parte de mi vida,
gracias por su amistad.

INDICE

I.- Introducción

II.- Objetivos

III.- Capítulo I: Generalidades

1.1. - Elastómeros

1.2. - Termoplásticos

1.3. - Definición de Elastómero-Termoplástico

1.4. - Clasificación de Elastómeros-Termoplásticos

1.5. - Usos y Aplicaciones

IV.- Capítulo II: Copolímeros en bloque Estireno-Dieno-Estireno

2.1. - Definición del material

2.2. - Síntesis del material

2.3. - Caracterización: Morfología

Microscopía electrónica

2.4. -Propiedades mecánicas. Comportamiento Esfuerzo-Deformación

2.5. - Usos y Aplicaciones

V.- Capítulo III: Copolímeros en bloque de Poliésteres

3.1. - Definición del material

3.2. - Síntesis del material

3.3. - Caracterización: Morfología

Microscopía electrónica

3.4. - Propiedades mecánicas: Comportamiento Esfuerzo-Deformación

3.5. - Usos y Aplicaciones

VI - Capítulo IV: Copolímeros en bloque de Poliuretanos

4.1. - Definición del material

4.2. - Síntesis del material

4.3. - Caracterización: Morfología

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

4.4. - Propiedades mecánicas: Comportamiento Esfuerzo-Deformación
Comportamiento Dinámico-Mecánico

4.5. - Usos y Aplicaciones

VIII.- Capítulo V: Copolímeros en bloque de Poliamidas

6.1. - Definición del material

6.2. - Síntesis del material

6.3. - Caracterización: Morfología

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

6.4. - Propiedades mecánicas: Comportamiento Esfuerzo-Deformación

6.5. - Usos y Aplicaciones

VII.- Capítulo VI: Mezclas poliméricas Elastómero/Termoplástico

5.1. - Definición del material

5.2. - Manufactura del material

5.3. - Caracterización: Morfología

Microscopía electrónica (DSC)

5.4. - Propiedades: Comportamiento Esfuerzo-Deformación

5.5. - Usos y Aplicaciones

5.1.1. - Vulcanización Dinámica

5.1.2. - Propiedades de un elastómero-termoplástico vulcanizado

5.1.3. - Usos y Aplicaciones

IX.- Conclusiones

X.- Nomenclatura

XI.- Bibliografía

INTRODUCCIÓN

En la actualidad dentro del área de los polímeros, existen importantes industrias, como son: la industria de los plásticos, de los elastómeros, de las fibras, de los recubrimientos y de los adhesivos, aunque las propiedades básicas de los productos de estas industrias dependen de las características del polímero, en cada caso los productos se obtienen mediante un procesamiento del material ya sea en fundido, en látex o en solución, como el proceso conocido como RIM donde reaccionan dos compuestos para obtener un poliuretano específico.

El procesamiento en fundido es característico para plásticos y elastómeros, los plásticos y los elastómeros se obtienen de manera similar, pero existen grandes diferencias en el comportamiento mecánico de dichos materiales, los hules son mucho más blandos con bajos módulos elásticos y grandes deformaciones de la cual se recuperan completamente. El módulo elástico para un plástico indica la relación de esfuerzo y deformación y para un elastómero determina la carga que se requiere para deformarlo, por ejemplo, un material con un módulo elástico de 200 psi con una deformación de 300%, quiere decir que se necesita 200 psi para deformar el elastómero 300%.

Es conveniente señalar que esto no constituye una marcada división entre los hules y plásticos, es decir se puede obtener materiales mejorados a partir de ellos, por ejemplo, la naturaleza del PVC puede ser alterada, mediante la variación de la cantidad de plastificante para obtener desde un plástico rígido hasta un material bastante blando. Otro ejemplo, es el EVA donde el grado de rigidez puede ser alterado al variar el contenido de acetato de vinilo en el copolímero, así desde este punto de vista estos materiales tienen mucho en común.

En los últimos 30 años se ha desarrollado un importante grupo de materiales llamados "Elastómeros-Termoplásticos", que combinan el procesamiento de los plásticos con la flexibilidad, resiliencia y dureza de un elastómero.

En la actualidad a nivel industrial, existen cinco grupos importantes de elastómeros-termoplásticos:

- a) Copolímeros en bloque estireno-dieno-estireno
- b) Copolímeros en bloque de poliésteres
- c) Copolímeros en bloque de poliuretanos
- d) Copolímeros en bloque de poliamidas
- f) Mezclas elastómero-termoplástico

Los métodos de obtención de estos materiales son diferentes, por ejemplo, a) los copolímeros en bloque estireno-dieno-estireno (S-D-S) se obtienen por medio de reacciones aniónicas vivientes, b) los poliésteres elastoméricos (TPE), c) los poliuretanos elastoméricos (TPU), d) y las poliamidas elastoméricas (TPA) se obtienen mediante una reacción de polícondensación, y los elastómeros termoplásticos olefinicos (TPO) se obtienen mediante el mezclado de dos polímeros por lo cual estos materiales pueden llegar a competir ventajosamente con copolímeros en bloque los cuales tienen un costo elevado.

Es importante mencionar que cada uno de estos materiales tiene una morfología de dos fases formando dominios de los componentes que se entrecruzan físicamente, es por esta razón que presentan propiedades similares a los hules vulcanizados convencionales por lo cual son muy importantes en muchas aplicaciones.

En este trabajo se llevó a cabo una recopilación y análisis de la bibliografía existente sobre elastómeros-termoplásticos, con el objetivo de contar con información actualizada de dichos materiales, la cual permita establecer líneas de investigación sobre estos productos.

Para lo cual se plantearon los siguientes objetivos.

OBJETIVOS

1. – Conocer lo que es un elastómero termoplástico, su manera de obtención y su clasificación.
2. – Conocer los diferentes métodos utilizados para determinar su morfología.
3. - Estudiar el comportamiento y las propiedades de los elastómeros-termoplásticos, debido a la presencia de sistemas multifásicos en estos materiales.
4. – Mostrar que los elastómeros-termoplásticos son materiales de vanguardia, con una gama de aplicaciones y usos.

CAPÍTULO I GENERALIDADES

1.1 Elastómeros.

Los elastómeros son materiales con buenas propiedades, como su gran deformación cuando se le aplica un esfuerzo uniaxial, por lo que son muy importantes dentro de los polímeros, generalmente son amorfos cuando no son sometidos a un esfuerzo y sus condiciones de uso están por encima de su temperatura de transición vítrea T_g , la cual se registra por debajo de la temperatura ambiente. Los elastómeros pueden ser naturales o sintéticos, estos últimos se pueden obtener a partir de procesos de polimerización utilizados para la obtención de una gran variedad de materiales poliméricos, como son la polimerización en emulsión, en solución o en suspensión¹⁴.

Los elastómeros son elásticos por encima de su T_g , mientras que los plásticos pueden ser amorfos o cristalinos y su T_g , se registra por encima de la temperatura ambiente para preservar su estabilidad dimensional en su aplicación.

Algunas de las propiedades de los elastómeros son: habilidad para deformarse y retraerse rápidamente, con bajos módulos elásticos y una recuperación completa al liberarse el esfuerzo aplicado, estas propiedades dependen fuertemente de la estructura molecular la cual se puede manipular para mejorar las propiedades de dichos materiales, como en el proceso de vulcanización, donde se entrecruza el elastómero para formar una red, mejorando las propiedades del sistema¹⁵.

Pero no todas las propiedades pueden mejorarse satisfactoriamente con este proceso, existen otros materiales conocidos con el nombre de cargas como el negro de humo, la arcilla o la fibra de vidrio, que permiten mejorar algunas propiedades del material. En la tabla 1.1 se muestra una comparación de las propiedades de un elastómero y un elastómero vulcanizado.

Tabla 1.1.- Propiedades de tensión del hule natural sólo y vulcanizado.

Propiedad	Elastómero	Elastómero vulcanizado
Resistencia a la tensión psi	300	3000
Deformación a la ruptura %	1200	800
Deformación permanente	grande	pequeña
Velocidad de retracción (snap)	buena	muy buena
Resistencia a solventes (hidrocarburos)	soluble	hinchamiento

Fuente: Textbook of polymer science, Billmeyer

Estas cargas se pueden dividir en dos grupos, el primer grupo son las cargas inertes como la arcilla o la fibra de vidrio, que tiene un pequeño efecto en las propiedades físicas pero reducen el costo del material, el segundo grupo son las cargas llamadas reforzantes las cuales mejoran satisfactoriamente las propiedades físicas del compuesto, las cargas de este tipo más utilizadas son, el negro de humo. En la tabla 1.2, se muestran los efectos de la vulcanización y el refuerzo de algunos elastómeros¹⁴.

Tabla 6.2. - Efecto de la vulcanización y el reforzamiento en las propiedades de tensión de algunos elastómeros

Propiedad	hule natural	SBR	hule nitrilo
Resistencia al esfuerzo (psi)			
vulcanizado	3000	400	3000
reforzado	4500	3000	3000
Deformación a la ruptura (%)			
vulcanizado	700	800	1000
reforzado	600	500	400

Fuente: Textbook of polymer science, Billmeyer

El comportamiento esfuerzo-deformación de elastómeros sin vulcanización y sin refuerzo depende marcadamente de la estructura molecular, polaridad, y cristalinidad del polímero, el hule nitrilo y el SBR tienen una estructura compleja e irregular que no cristaliza, sin embargo el hule natural y el hule butilo cristalizan bajo estiramiento o esfuerzo uniaxial, al someterlos a este proceso se forman zonas llamadas cristalitas que mejoran la dureza del material, actuando como agentes reforzantes. En la figura 1.1, se muestran distintas curvas de varios elastómeros vulcanizados y reforzados.

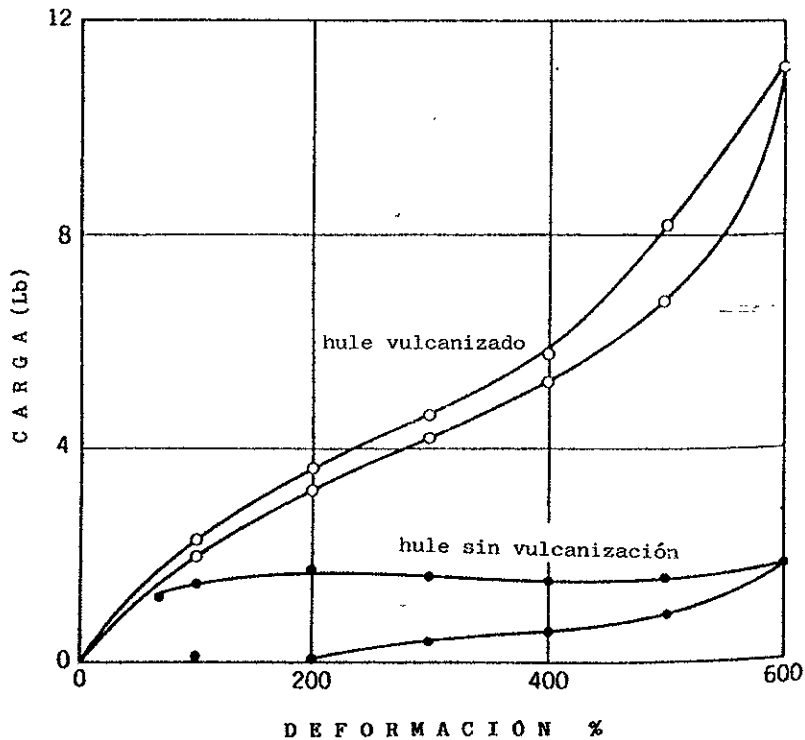


Figura 1.1. - Curvas esfuerzo-deformación de varios elastómeros vulcanizados y reforzados.

Fuente: Textbook polymer science, Billmeyer

1.2. - Materiales Termoplásticos

Las resinas poliméricas, se clasifican en dos grandes grupos dependiendo del efecto del calor sobre ellos, el primer grupo lo forman las resinas termoplásticas y el segundo las resinas termofijas. Las resinas termoplásticas cuando se calientan se ablandan y fluyen como líquidos viscosos y cuando se enfrían solidifican.

Más del 90% de las resinas producidas son termoplásticas y se pueden clasificar en amorfas y cristalinas, las resinas amorfas no tienen punto de fusión como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el acetato de celulosa y el óxido de polifenileno (PPO), otros compuestos de este grupo son polímeros tales como el polimetil metacrilato (PMMA), el poliestireno (PS), el policloruro de vinilo (PVC) y el estireno acrilonitrilo (SAN), estos materiales generalmente son transparentes y presentan temperatura de ablandamiento o de fusión T_m^{15} .

En la tabla 1.3, se muestran algunas temperaturas de ablandamiento y fusión de algunos materiales termoplásticos.

Termoplástico	Intervalo de temperaturas de fusión y ablandamiento
Poliacetato de vinilo	35-85
Poliestireno	70-115
Polimetilmetacrilato	120-160
Polipropileno	130-150 ablandamiento
Nylon 12	170-180
Policloruro de vinilo	70-90 ablandamiento
Polietileno	130

Fuente: Encycopedia polymer science and engineering, Mark, Bikkales, Overberger, Menges

Algunos materiales termoplásticos como los alcoholes polivinílicos presentan poca resistencia química a compuestos alcalinos, otros materiales como los silicones, el poliestireno y el PVA son débiles ante hidrocarburos aromáticos. La resistencia química mejora en las resinas acetálicas que generalmente son atacadas por bases fuertes pero tienen una excelente resistencia a alcoholes, glicoles, cetonas, aceites vegetales y minerales, las poliamidas tienen buena resistencia a solventes como el cloroformo, pero son atacadas por ácidos fuertes, el Nylon 6,6 es el de mejor resistencia en comparación con otras poliamidas¹⁵.

Los termoplásticos usualmente se procesan por diferentes métodos, los más comunes son la extrusión y el moldeo por inyección.

La extrusión, se emplea para el procesamiento de aproximadamente el 50% de todas las resinas, a grandes rasgos en el proceso de extrusión la resina es fundida en el extrusor y se pasa a través de un dado para darle forma, este es un proceso continuo que permite obtener un gran número de productos tales como películas, láminas, filamentos, perfiles y gránulos.

El moldeo por inyección de materiales termoplásticos es un proceso donde el material fundido se inyecta a altas presiones en un molde de acero, después de enfriarlo, el plástico solidifica, y el molde se abre, la máquina de inyección consiste en una unidad de inyección y una unidad de cierre.

Como se mencionó anteriormente a partir de los años 60², empiezan aparecer una serie de materiales, que combinan el procesamiento de un termoplástico con las propiedades de un elastómero, este tipo de materiales se conocen como elastómeros-termoplásticos (TPR), los cuales a continuación se detallan.

1.3. - Elastomero-Termoplástico (TPR)

Los elastómeros-termoplásticos (TPR), tiene su desarrollo durante los años 60's, cuando Shell comercializa el primer material obtenido a base de poliestireno y un polidieno, estos materiales están constituidos por dos o tres bloques de polímeros incompatibles por lo que muestran varias fases, una de ellas corresponde a un polímero elástico y la otra un polímero rígido¹.

Las propiedades que exhiben dichos materiales son muy importantes debido a la incompatibilidad entre los distintos bloques que los forman, en muchos casos estas fases son dispersas y en otras tienen un vínculo químico, en este sistema multifásico la fase en menor proporción es el polímero rígido y la matriz es el elastómero, dichos materiales forman una estructura A-B-A-B-A o $(A-B)_n$ en donde $n > 2$ que son las unidades repetitivas de A y B ($--A--\sim B\sim$)_n, A es la fase rígida y B la elastomérica⁸.

Este tipo de materiales en bloque o copolímeros segmentados se obtienen por reacciones de polimerización aniónica, policondensación o poliesterificación, sin embargo no todos los Elastómeros-Termoplásticos son copolímeros en bloque, también pueden ser mezclas mecánicas de un material elastomérico y un termoplástico los cuales se pueden obtener en extrusores o equipos de mezclado tipo Banbury³.

En la tabla 1.4, se muestran algunos ejemplos de copolímeros en bloque y mezclas de estos materiales.

Tabla 1.4. - Copolímeros en bloque y Mezclas poliméricas

Copolímeros en bloque:

Segmento rígido A	Segmento elastomérico B	estructura
Poliestireno	Polibutadieno	A-B-A (A-B) _n
Poliamida	Poliéter o Poliéster	(A-B) _n
Poliéster	Poliéter	(A-B) _n

Fuente: Thermoplastic elastomer from rubber-plastic blend, S.K. De, Bhowmick

Mezclas poliméricas:

Segmento rígido	Segmento elastomérico
Polipropileno	EPDM o EPM
Polipropileno	hule butilo
PVC	hule nitrilo

Fuente: Handbook of elastomer, Cornelia Vasile, Raymon B. Seymour

En la actualidad existe una gran variedad de elastómeros-termoplásticos, tanto dentro de los copolímeros en bloque como en las mezclas poliméricas, en este trabajo se estudiarán los cinco grupos más importantes que son¹⁰:

- 1) Copolímeros en bloque estireno-dieno-estireno
- 2) Copolímeros en bloque de poliésteres
- 3) Copolímeros en bloque de poliuretanos
- 4) Copolímeros en bloque de poliamidas
- 5) Mezclas elastómero/termoplástico

En el primer grupo, el polímero está formado por un elastómero que puede ser el polibutadieno, poliisopreno o el copolímero poli(etileno-butileno), y el segmento rígido es el poliestireno, la representación de estos materiales es S-B-S o S-I-S; los que son incompatibles por lo que forman un sistema de dos fases⁶.

En el segundo grupo, el segmento rígido es típicamente un polímero cristalino que puede ser el poli(butilentereftalato) (PBT) y el segmento elastomérico es un copolímero diol de alto peso molecular y un ácido tereftálico¹².

En el tercer grupo, se tiene una estructura A-B-A-B-A, los compuestos utilizados para la obtención de estos materiales son, un poliol que generalmente es el poli(tetrametilenglicol), un diol de cadena corta como el butanidiol y un diisocianato como el (MDI), que se utiliza como un agente de extensión de cadena¹⁴.

En el cuarto grupo, que son los materiales más recientes en su desarrollo, el segmento rígido es una poliamida cristalina y la fase elastomérica es un poliéter o un poliéster a este grupo también se le conoce con el nombre de poliéteramidas o poliésteramidas⁶.

El quinto grupo son mezclas de materiales elastoméricos como el EPDM o el EPM, con materiales rígidos olefinicos como el PP o el PE de ahí el nombre de elastómeros-termoplasticos olefinicos (TPO's), existe una extensa variedad de estas mezclas con la posibilidad de entrecruzar el elastómero¹⁶.

CAPÍTULO II COPOLÍMEROS EN BLOQUE ESTIRENO-DIENO-ESTIRENO

2.1.- Definición del material

Los elastómeros-termoplásticos estireno-dieno-estireno fueron los primeros materiales de este tipo desarrollados en 1965¹⁷ por Shell. Son un grupo de mucha importancia industrial pues cerca del 50% del total de la producción de estos materiales, lo ocupan los copolímeros de estireno-butadieno-estireno (S-B-S). Estos materiales están constituidos por dos fases y se obtienen a partir de reacciones de polimerización aniónica, es decir en polimerizaciones llamadas vivas que permiten obtener copolímeros en bloque.

Las fases que los constituyen son: el poliestireno que es la fase rígida y el polidieno que puede ser polibutadieno, poliisopreno o un copolímero de poli(etileno-butileno) que es la fase elastomérica; estos forman una especie de red entrecruzada físicamente con dominios de poliestireno dispersos en una matriz elastomérica como lo muestra la figura 2.1. Esta mezcla de dos fases es incompatible y produce excelentes propiedades con un amplio intervalo de aplicaciones¹⁹.

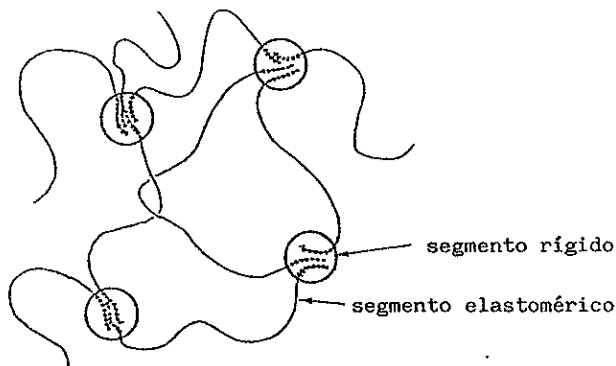


Figura 2.1.- Esquema de la estructura de copolímero estireno-dieno-estireno. Fuente: Encyclopædia Polymeric Materials, Joseph C. Salomone

Estas estructuras de dos fases muestran dos temperaturas de transición vítrea distintas, una corresponde al poliestireno que se registra a altas temperaturas (100°C) y la otra al elastómero, la cual se registra a bajas temperaturas (- 80°C), es por esta razón que estos materiales se pueden procesar como termoplásticos¹⁸.

Existen otros copolímeros que se han obtenido para ofrecer nuevas y mejores propiedades, como son los copolímeros en bloque de estireno-butileno-etileno-estireno (S-EB-S), donde el dieno es transformado en sus motivos estructurales e hidrogenándolos, para obtener un material muy resistente al deterioro ambiental, o el estireno-isopreno-estireno (S-I-S), que con contenidos bajos de poliestireno es un material con excelente flexibilidad.

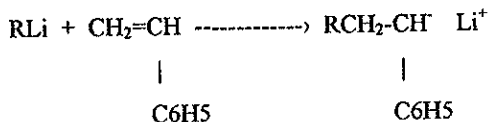
2.2.- Síntesis del Copolímero

Comercialmente el S-B-S o el S-I-S se obtienen por medio de una polimerización aniónica, dicha polimerización se efectúa en ausencia de oxígeno, de humedad, en un solvente inerte y bajo atmósfera de nitrógeno, estas condiciones son necesarias para evitar la propagación de especies reactivas, con la cual se pueden obtener copolímeros con una distribución de pesos moleculares muy estrecha y un peso molecular muy preciso.

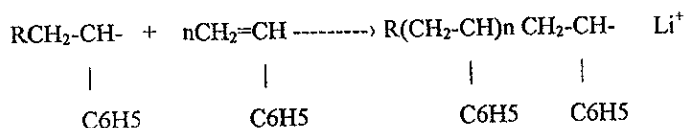
La polimerización aniónica consiste en las siguientes etapas²¹.

Primera etapa:

El primer monómero estireno reacciona con un iniciador del tipo alquil-litio como el butil-litio.

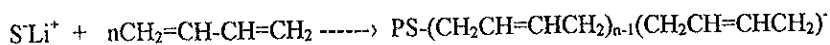


Esta es la etapa de iniciación de la polimerización



Segunda etapa:

Se adiciona el segundo monómero, el cual puede ser butadieno o isopreno.



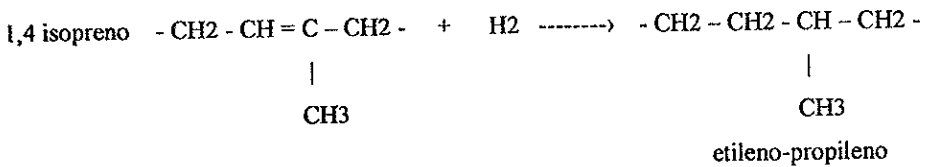
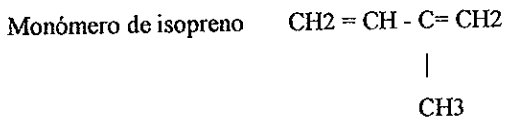
Tercera etapa:

En esta etapa, el producto de la reacción anterior es -PSPBLi⁺, al que se le agrega de nueva cuenta el estireno para obtener el PS-PB-PSLi⁺. Para detener la reacción se utiliza un agente de transferencia como puede ser, un alcohol y se obtienen el PS-PB-PSH + LiOR

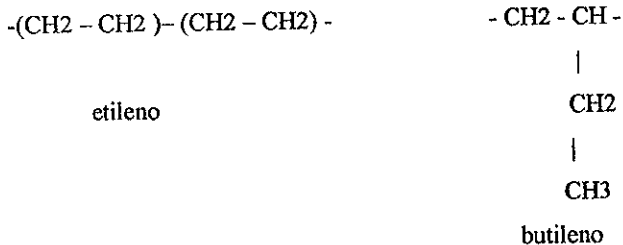
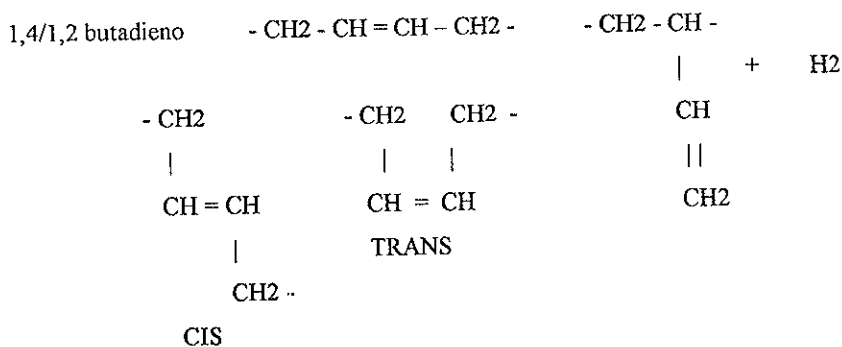
La polimerización aniónica tiene una limitación, ya que sólo se pueden utilizar pocos monómeros en esta reacción, como el estireno, butadieno o el isopreno y sólo se pueden obtener dos tipo de copolímeros el S-B-S y el S-I-S. En ambos casos los elastómeros tiene dobles ligaduras en el segmento elastomérico, estas son reactivas y limitan la estabilidad del producto¹⁹.

Uno de los pasos más importantes en la síntesis de estos materiales es mejorar su resistencia a la degradación ambiental y a la oxidación, esto se logra eliminando la insaturación del dieno obteniendo un elastómero saturado, sin embargo estas reacciones producen ruptura de cadenas y reacciones colaterales así como una gran dificultad para el procesado de estos materiales, que tienen un gran resistencia cohesiva estructural a altas temperaturas y una excelente resistencia a la degradación al medio ambiente²³.

Estos materiales se sintetizan al obtener los motivos estructurales de los dienos correspondientes e hidrogenándolos eliminando así la insaturación, en la hidrogenación del motivo estructural 1,4 isopreno se obtiene un copolímero tipo olefinico etileno-propileno con una Tg de cerca de -60°C, aunque el motivo estructural 3,4 isopreno también se puede hidrogenar para obtener un elastómero de alta cristalinidad, pero generalmente el copolímero que se obtiene es el del motivo estructural 1,4²⁰.



En el caso del polibutadieno se pueden tener los motivos estructurales 1,4 y 1,2 obteniéndose en la hidrogenación del motivo estructural 1,4 un elastómero con un etileno en cis ó en trans y el butileno, mientras que en la hidrogenación del motivo estructural 1,2 butadieno se obtiene un copolímero con un etileno y su temperatura de fusión (T_m), de cerca de 136°C y el butileno con una T_g de cerca de -18°C la cual es alta para un buen elastómero, para poder eliminar la cristalinidad en el copolímero se aumenta la secuencia de butileno al 40-50%²⁴.



Existen varios procesos para la obtención de estos copolímeros tribloque, el primero es un proceso con un iniciador difuncional como el naftaleno de sodio o el difenilo de sodio que actúan como iniciadores radiales aniónicos, que al reaccionar con el estireno y el butadieno producen una cadena dianiónica capaz de crecer por ambos lados. El segundo proceso es el de tres etapas, que es el que generalmente se utiliza en la industria y el tercer proceso que es el llamado de acoplamiento, que se utiliza para obtener copolímeros de la forma A-B-B-A ó copolímeros radiales de la forma (A-B) n_x , donde x es el agente de acoplamiento y $n \geq 2$ que son la unidades repetitivas de A y B.¹⁸

2.3.- Caracterización

2.3.1 Morfología

La morfología de estos sistemas de dos fases es uno de los puntos más interesantes de análisis, la estructura de estos materiales esta definida por la separación de fases que depende de la incompatibilidad termodinámica de los segmentos, del contenido de los componentes, del peso molecular de los mismos y del método de preparación de la muestra, dando como resultado estructuras ordenadas que forman dominios del material rígido unidos a una red de cadenas de elastómero entrecruzado físicamente, obteniéndose un material con propiedades similares a los hules vulcanizados con agentes químicos²⁴

Los cambios morfológicos en función del contenido de poliestireno de estos materiales, se muestra en la figura 2.2. en la cual se observa que al aumentar el contenido de poliestireno se tiene cambios de dominios esféricos o cilíndricos de poliestireno dispersos en una fase continua de elastómero, cuando el contenido de los segmentos es casi igual la morfología es laminar y con un incremento de poliestireno la morfología se puede invertir con dominios de elastómero dispersos en una fase rígida continua.

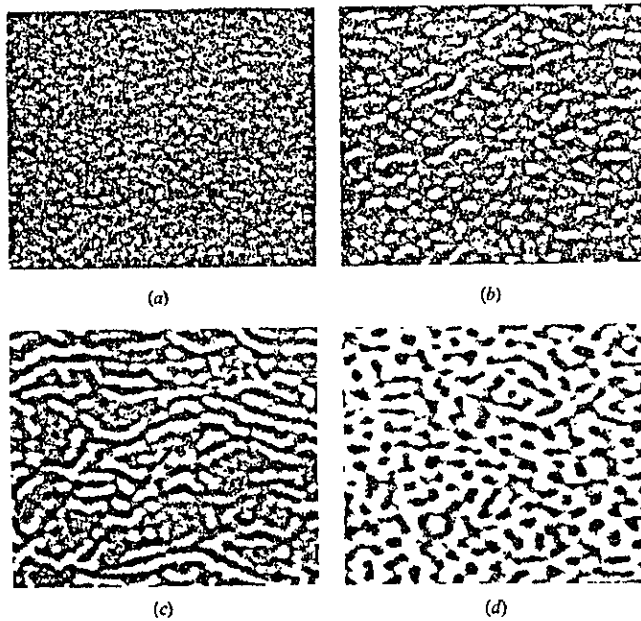


Figura 2.2 .- microfotografías en transmisión electrónica en función del contenido de estireno
a) 10% , b) 26% , c) 50% y d) 84%

Generalmente la morfología típica de estos polímeros es de dominios esféricos de poliestireno dispersos en una matriz elastomérica como lo muestra la figura 2 3, que es una microfotografía de un copolímero con un contenido de poliestireno de 30%, obtenido de una solución de n-heptano utilizando tetróxido de osmio como agente de tñido, donde se observa también que estos dominios tienen un arreglo hexagonal¹⁷.

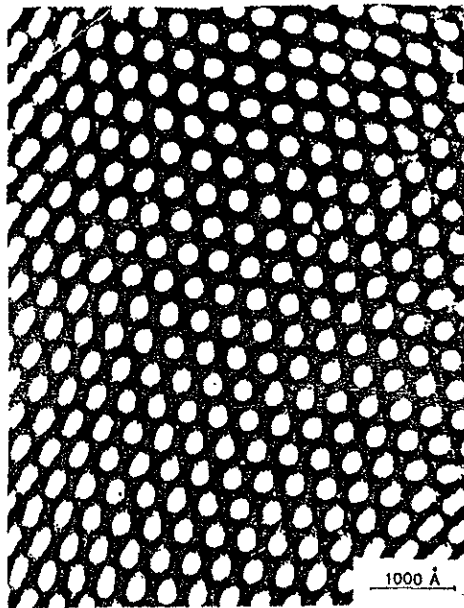


Figura 2.3.- Microfotografía de un copolímero S-B-S con un contenido de estireno de 30%

Otro de los parámetros importantes sobre la morfología de estos materiales es el peso molecular de los segmentos, en un copolímero (S-I)n con un peso molecular promedio de poliestireno de 15000 y del poliisopreno de 75000, se observan dominios esféricos de poliestireno con diámetros de cerca de 20 nm. En otro estudio realizada por Bishop y Pavidson¹⁸ de un material S-B-S con un peso molecular promedio de poliestireno de 15000 y para el polibutadieno de 100000, se observan dominios esféricos de poliestireno con diámetros de cerca de 30 nm y que tiene aproximadamente 200 cadenas de elastómero unidas a cada dominio rígido, estos sirven como sitios de entrecruzamiento físico²².

El método utilizado para preparar la muestra de polímero es también otra variable que influye en la morfología de estos materiales, el efecto de la velocidad de evaporación del solvente es muy importante, por ejemplo, las películas preparadas a una evaporación lenta (cerca de 24hrs), con un contenido de 26% en peso de poliestireno forman dominios esféricos dispersos en una matriz elastomérica, una evaporación rápida ocasiona una morfología laminar. Para corroborar todas estas observaciones se ha realizado un experimento de laboratorio¹⁹ de tres materiales, en el cual se modificó el contenido de poliestireno y su peso molecular, en la primera muestra con un contenido de poliestireno de 29.5% con un peso molecular promedio de 100000 se observa dominios esféricos de poliestireno, los diámetros de estos dominios son de cerca de 437Å y la distancia máxima entre dominios es de 494Å²⁰.

La segunda muestra, tiene una morfología semejante a la anterior, el material con un contenido de poliestireno de 35% y un peso molecular de 68,500, pero con una apariencia de cilindros en algunas secciones, los diámetros de estos dominios son de cerca de 220Å y la distancia más cercana entre dominios es de 330Å. En la última muestra, con un contenido de 50% de poliestireno en volumen y con un peso molecular promedio de 57,000, se observa la formación de una morfología laminar.

2.4.- Propiedades Mecánicas

2.4.1 Comportamiento Esfuerzo-Deformación

Las propiedades más importantes de estos materiales son sus propiedades mecánicas, su gran parecido a los hules vulcanizados convencionales los hace de gran utilidad e importancia, en un experimento realizado para demostrar este parecido se compara el comportamiento de un copolímero en bloque de S-B-S y el comportamiento de un hule natural y el SBR vulcanizados, como lo demuestra la figura 2.4, estos materiales presentan resistencia al esfuerzo de cerca de 30 MPa (cerca de 4000psi), y deformaciones de cerca de 800%, estos valores especialmente la resistencia al esfuerzo son muy altos a diferencia de otros materiales.

Este comportamiento se puede explicar mediante dos posibles mecanismos, el primero explica que el dominio rígido actúa como un agente reforzante y el segundo explica que al incrementar la resistencia al esfuerzo se tiene como resultado la pérdida de transmisión de fuerza de las cadenas entrecruzadas físicamente²⁴.

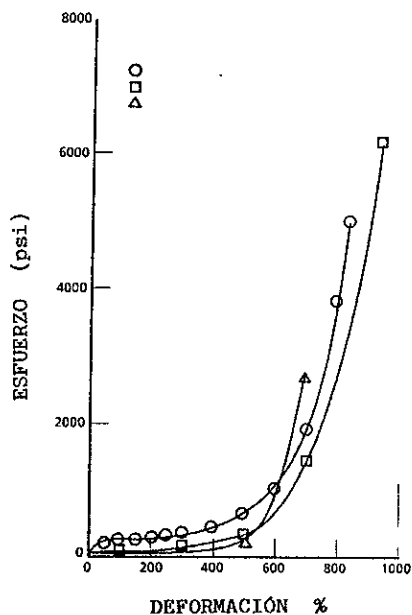


Figura 2.4.- Curvas esfuerzo-deformación de un copolímero S-B-S y otros materiales O S-B-S, □ hule natural vulcanizado, Δ SBR vulcanizado. Fuente: thermoplastic Elastomer, N.R. Legge, G.Holden, H.E. Schroeder

El comportamiento esfuerzo-deformación de estos materiales puede determinar la relación estructura-propiedades, para poder responder a todas las cuestiones hechas sobre este comportamiento se han realizado otros experimentos. Una serie de copolímeros S-I-S obtenidos cambiando el contenido de poliestireno y el peso molecular del bloque de poliisopreno, las curvas esfuerzo-deformación se muestran en la figura 2.5, de la cual se puede determinar que la resistencia del material depende del contenido de poliestireno (efecto de carga).

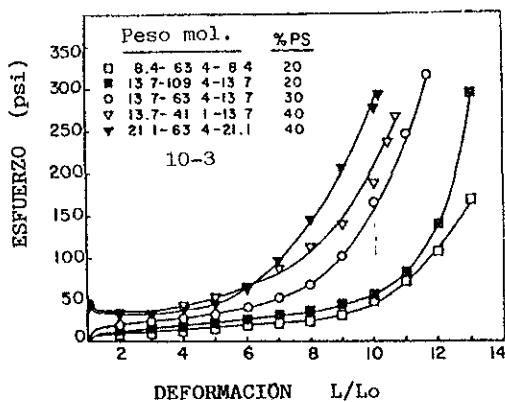


Figura 2.5.- Curvas esfuerzo-deformación en función del contenido de poliestireno y de su peso molecular en una serie de polímeros S-I-S. Fuente: Thermoplastic Elastomer, N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder

Las propiedades de resistencia al esfuerzo últimas (fin de cada curva), no dependen del contenido del segmento rígido y de su peso molecular, es importante mencionar que a contenidos bajos de poliestireno se puede presentar una substancial plastificación de este dominio por el segmento elastomérico que afecta la resistencia al esfuerzo del material. Este efecto se puede demostrar cuando a un polímero se le reduce el peso molecular y su tamaño del bloque (abajo de 8400), se puede observar un gran efecto en la resistencia al esfuerzo como lo muestra la tabla 2.1, se puede deducir que a un rango de peso molecular de 5000-6000 el poliestireno se puede plastificar más reduciendo las propiedades de tensión del material¹⁹.

Tabla 2.1.- Efecto del peso molecular del poliestireno sobre la resistencia al esfuerzo del S-I-S

% en peso de poliestireno	peso molecular x 10 ⁻³	resistencia al esfuerzo	
		300% deformación.	Ruptura
20	100.4	1.8	27 0
20	63.4	1.1	16.0
19	60.0	1.3	2.2
11	80 0	0	0

Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder

Es importante mencionar otra característica de estas curvas de tensión en la figura 2.5, y es que las curvas para los materiales con un contenido de 40% de poliestireno muestran un punto de cedencia inicial debido a la alta concentración de segmento rígido cual puede sufrir rupturas al primer esfuerzo. Otros experimentos se han realizado para poder determinar mejor este comportamiento, en uno de ellos se ha entrecruzado la matriz de polidieno utilizando peróxido de dicumilo como agente entrecruzante, este es generalmente

conocido por curar el poliisopreno estequiometricamente sin producir ruptura de cadenas, los resultados se presentan en la tabla 2.2, estos datos muestran que el entrecruzamiento ofrece una red más estrecha e irregular que tiene un efecto en la resistencia al esfuerzo cual decrece, esto se debe a que el entrecruzamiento reduce la distribución del esfuerzo más uniformemente²⁴.

Tabla 2.2.- Efecto del entrecruzamiento de un S-I-S por peróxido de dicumilo

	hinchamiento relación vol.	Esfuerzo a 300 % de Deformación (MPa)	resistencia al esfuerzo (MPa)
muestra original	9.8	5.0	22.5
muestra entrecruzada	5.4	5.3	16.0

Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder

Todos estos análisis hechos sobre este comportamiento de estos materiales sometidos a un esfuerzo uniaxial, permite concluir que los dominios de poliestireno son los responsables de la integridad y resistencia del material y que el mecanismo de resistencia a la fractura produce la ruptura de estos dominios. La resistencia de estos materiales es indudablemente un resultado de la regularidad de la red, cual ayuda a distribuir el esfuerzo más uniformemente y que el dominio de poliestireno puede actuar como un agente reforzante.

Una serie similar de copolímeros en bloque S-B-S se utilizan también para analizar dicho comportamiento, estos materiales se han obtenido por moldeo a compresión que es mucho mejor que el moldeo en solución utilizado en la serie de S-I-S anterior, el comportamiento de tensión es similar entre ambos materiales, sin embargo la diferencia entre estos es que los copolímeros S-B-S tiene una mejor resistencia al esfuerzo, debido al método utilizado de preparación de la muestra, por ejemplo, los polímeros con un contenido de poliestireno de 40% al someterse a un proceso de calentamiento deben tener un enfriamiento lento (1°C/min.), desde la temperatura de moldeo incrementando la resistencia al esfuerzo del material, como se muestra en la figura 2.6¹⁸.

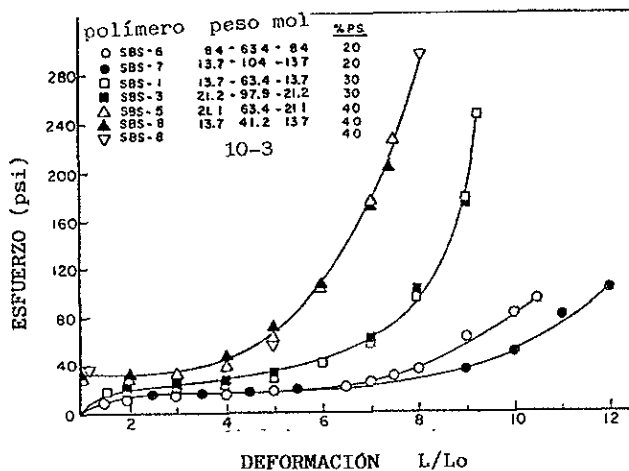


Figura 2.6.- Curvas esfuerzo-deformación en función del contenido de poliestireno y su peso molecular de una serie de copolímeros S-B-S. Fuente: thermoplastic elastomer N.R. Legge, G Holden, H.E. Schroeder

Este efecto del contenido de poliestireno sobre la resistencia al esfuerzo puede relacionarse con la incompatibilidad del sistema, al examinar los parámetros de solubilidad (δ), del poliestireno, el poliisopreno y el polibutadieno que son, 9.2, 8.1 y 8.4 (Cal/cm³), respectivamente se puede observar que el polibutadieno es más compatible con el poliisopreno que con el poliestireno (valores cercanos de δ), además la incompatibilidad no depende solamente de la estructura química sino también de los pesos moleculares y de la fracción volumen de los componentes de la mezcla, establecidos por las siguientes relaciones²²:

$$X_{12} = M_1(\delta_1 - \delta_2)^2 / \rho_1 RT$$

$$\Delta E_M = V\Phi_1\Phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2$$

- Donde:
- X_{12} parámetro de interacción del componente 1 y 2
 - M_1 peso molecular del componente 1
 - δ_1, δ_2 parámetros de solubilidad del componente 1 y 2
 - ΔE_M calor de mezclado
 - Φ_1, Φ_2 volúmenes fraccionarios de los componentes 1 y 2
 - V volumen total de la mezcla

Este incremento en la resistencia al esfuerzo y de la resistencia última de estos materiales, cuando aumenta el contenido de poliestireno como lo muestra la figura 2.6, puede estar relacionado a una mejor separación de fases de los dominios a altos volúmenes fraccionarios de estos componentes, resultando una menor plastificación del poliestireno por el polidieno, en el caso de los copolímeros S-I-S que tiene una compatibilidad considerable las propiedades de tensión no se afectan mucho por el aumento del contenido de poliestireno

Uno de los experimentos hechos para corroborar los resultados obtenidos anteriormente, es un mezclado en solución de un poliestireno con copolímeros S-I-S y S-B-S, este material es obtenido con un iniciador Ziegler-Natta con un peso molecular similar al del poliestireno en los copolímeros, cuando este polímero se mezcla con el S-B-S hay un incremento en la resistencia al esfuerzo, pero cuando se mezcla con el S-I-S la resistencia al esfuerzo permanece constante, todo esto confirma los resultados obtenidos en los análisis sobre el mecanismo de tensión de estos materiales²³.

2.5.- Aplicaciones y usos

Durante los últimos años, los copolímeros en bloque S-D-S han tenido un gran desarrollo, dentro de los materiales poliméricos más importantes, muchas aplicaciones de estos materiales dependen de las propiedades que estos presentan, que son excelentes debido a la separación de fases que en ellos ocurre.

Los usos más conocidos para polímeros de S-B-S y S-I-S pueden ser divididos en tres grandes grupos⁴⁹:

1).- Productos moldeados y extruidos

Estos polímeros pueden ser extruidos y moldeados por inyección, obteniéndose buenos productos para la industria farmacéutica y para contacto con comida, para la industria del calzado, un importante ejemplo de su uso son las suelas de zapatos tenis que pueden ser directamente moldeados o extruidos al cuerpo del zapato.

2.- Adhesivos

Una de las aplicaciones más importantes de estos copolímeros es en el área de adhesivos obtenidos en solución o en hot melt, para esto es necesario agregarles resinas como los politerpenos, aceites parafínicos o nafténicos con el objeto de obtener un producto con las propiedades necesarias, estos compuestos son compatibles con las fases del polímero, los aceites son compatibles con el centro elastomérico y pueden plastificar al segmento rígido permitiendo al polímero fluir en el estado fundido, las resinas pueden ser compatibles con el poliestireno incrementando la resistencia, existen tres tipos de adhesivos⁵³:

Adhesivos sensibles a la presión. Este es uno de los usos más importantes de los copolímeros en bloque, generalmente el producto es aplicado como hot melt aunque en solución también es posible obtenerlo ya que tiene una ventaja su baja viscosidad en solución, estos productos incluyen varios tipos de cintas, etiquetas y lenguetas sujetadoras de pañales.

Adhesivos de ensamble. Los copolímeros que generalmente se utilizan para este tipo de aplicación son los S-B-S y S-EB-S obtenidos en productos hot melt y en solución, estos adhesivos necesitan de aditivos para mejorar las propiedades del mismo, estos aditivos son resinas y aceites compatibles con la fase de poliestireno y con la fase elastomérica, la proporción utilizada de las resinas determinan la dureza del adhesivo mientras que la cantidad de aceites agregados determina la viscosidad final del producto.

Selladores. Esta aplicación es dominada por los polímeros S-EB-S obtenidos también en productos hot melt y en solución, los selladores hot melt se aplican en una gran variedad de procesos de manufactura, son procesados como espumas se utilizan en forma de unión en lugares específicos, otra aplicación es como compuesto de relleno en espacios, por ejemplo, en la unión de cables de comunicación previniendo también el paso de humedad. Los productos en solución son limitados como en la industria de la construcción aplicándolos en sitios de unión

3.- Recubrimientos:

Esta también es una de las aplicaciones importantes de estos copolímeros en bloque, una película fina de polímero que se aplica en una superficie protegiéndola cuando esta se sumerge en un baño acuoso, por ejemplo, el Aluminio se puede proteger al sumergirlo en un medio alcalino utilizando un recubrimiento obtenido de S-B-S, mientras que el Titanio sumergido en un medio ácido fuertemente oxidante puede ser protegido por un recubrimiento a base de S-EB-S⁵¹.

Mezcla con asfaltos:

Estos copolímeros se mezclan con asfaltos para modificar sus propiedades, el contenido de estos materiales en la mezcla es en un intervalo de 2- 20% de copolímero, con cambios en las propiedades de los asfaltos como una gran flexibilidad a bajas temperaturas incrementando su punto de ablandamiento, decreciendo la penetración y reducen la tendencia a fluir a altas temperaturas, también incrementan la dureza, la resistencia y la recuperación elástica las viscosidades en el fundido son relativamente bajas y la mezcla se puede aplicar fácilmente.

CAPÍTULO III COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE POLIÉSTERES

3.1.- Definición del Material

Los copolímeros en bloque de poliésteres, se desarrollaron comercialmente en 1972 por la compañía Du Pont con el nombre de Hytre²⁵, son copolímeros multibloques de segmentos blandos y rígidos alternados del tipo $-(A-B)_n-$, el segmento blando es un poliéter que generalmente es el poli(tetrametilenglicoltereftalato) (PTMOT) que es amorfo, el segmento rígido es un poliéster que generalmente es el poli(tetrametilentereftalato) (4GT), también llamado polibutilentereftalato (PBT) que es cristalino y actúa como agente entrecruzante físico formando una especie de red en el polímero como lo muestra la figura 3.1.

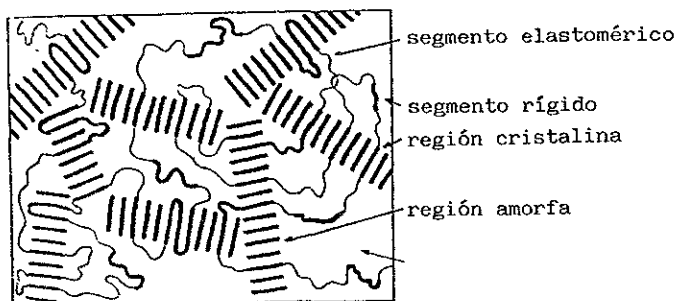


Figura 3.1.- Esquema de la estructura de un copoliéster, con dominio rígidos y elastoméricos

Fuente: Encyclopedia Polymeric Materials, Joseph C. Salomone

Estos polímeros se obtienen mediante una reacción de transesterificación del dimetil tereftalato con el poli(tetrametilenglicol), que forma el segmento blando, el cual unido al segmento rígido que es el tetrametilentereftalato cristalino forman un sistema con un elastómero entrecruzado físicamente, es decir que estos materiales también se componen de un segmento cristalino que funciona como entrecruzador físico disperso en un región amorfa elastomérica²⁷.

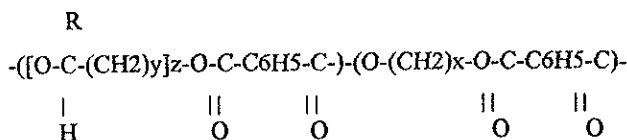
Este tipo de materiales segmentados tienen una gran importancia comercial, por sus excelentes propiedades, debido al bloque blando que ofrece flexibilidad al copolímero y al bloque rígido que actúa como un entrecruzante físico ofreciendo propiedades similares a la de los hules vulcanizados convencionales.

3.2.- Síntesis del Material

Los copolímeros en bloque de poliésteres se obtienen comercialmente por dos reacciones de transesterificación de un poliéterglicol como lo es el poli(tetrametilenglicol) o el poli(alquilenoxidoéter), que reacciona con un dimetil éster (dimetil tereftalato), que forman el segmento blando, mientras que un ácido tereftálico reacciona con el butanodiol que es un diol de cadena corta para formar el segmento rígido que es el polibutilentereftalato.

Estos materiales se obtienen en dos etapas de transesterificación haciendo reaccionar un ácido aromático dicarboxílico o preferentemente un dimetil éster (dimetil tereftalato), con un poliéter glicol de bajo peso molecular (tetrametilenglicol) y el butanodiol que es un diol de cadena corta que al reaccionar con un ácido tereftálico forman el segmento rígido²⁶.

La estructura resultante de estos copolímeros es:



segmento elastomérico

segmento rígido

R= H, CH₃

Y= 1,3

X= 2,4

Z= 8,50

El segmento rígido cristalino consiste de unidades secuenciales de polialquiltereftalato o de politetrametilentereftalato y el segmento elastomérico es una cadena larga de polialquilenóxido glicol o politetrametilenglicol que es esterificado hasta oftalato. Los procedimientos típicos de laboratorio²⁸, para obtener estos materiales consisten en hacer reaccionar el dimetiltereftalato y el polioxitetrametilenglicol, en un reactor con un exceso estequiométrico de tetrametilenglicol.

Se utiliza una pequeña cantidad de óxido de Titanio como iniciador, con un calentamiento lento y agitación a 160°C el calentamiento es continuo por cerca de una hora hasta alcanzar la temperatura de 250°C. El prepolímero obtenido se convierte por medio de policondensación en un polímero de alto peso molecular.

El grado de polimerización se determina por medio del cambio de la viscosidad de la reacción en masa, determinado por el torque del agitador, cuando se alcanza la viscosidad deseada el producto se saca del reactor, se enfría y se seca. En la etapa final de la reacción a 250°C es necesario controlar la velocidad de difusión, esta es afectada por varios factores como son la presión, la temperatura y el exceso de glicol, la presión tiene efecto sobre la velocidad de la reacción y la viscosidad de la solución, el efecto de la temperatura incrementa la velocidad de la reacción.

Sin embargo por encima de 250°C se puede presentar la degradación de la reacción y se presenta un decremento en la viscosidad por lo cual es necesario controlar estas variables para obtener un producto con las propiedades deseadas.

3.3. Caracterización.

3.3.1 Morfología: Microscopía electrónica

La estructura morfológica de estos materiales determinada por métodos como la microscopía electrónica o la calorimetría diferencial de barrido (DSC), nos muestran que estos materiales se constituyen de dos fases con dominios cristalinos y amorfos que presentan dos temperaturas de transición vítrea T_g y T_m , pero los cambios morfológicos dependen de la relación de los componentes, de sus pesos moleculares y del método utilizado para preparar la muestra como el moldeo por inyección o por compresión. Las evidencias directas de estas estructuras se obtienen en microfotografías en transmisión electrónica como la figura 3.2, que es una microfotografía de una película delgada de copoliéster moldeada de una solución de 1% de 1,1,2,2 tetracloroetano y teñida con ácido fosfórico en la cual se puede observar una morfología laminar con dimensiones de 100 Å de espesor y de varios miles de Å de longitud²⁶.

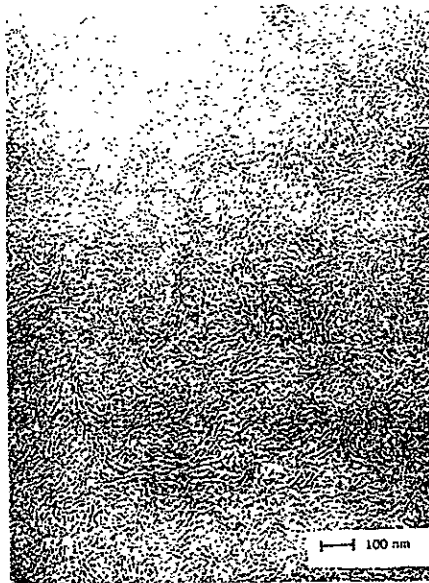


Figura 3 2.- Microfotografía en transmisión electrónica de un copoliéster obtenido por moldeo en solución. Fuente: Encyclopedia polymer science and engineering, Mark, Overberger, Menges, Bikkales

Otro polímero obtenido por moldeo a compresión a 200°C en una solución de ortodichlorobenceno, que contiene 58% en peso del segmento rígido (politetrametilentereftalato), congelado en nitrógeno líquido, fracturado por impacto y teñido con Crómo en su superficie se muestra en la figura 3.3, en la microfotografía electrónica, se observa la misma morfología descrita anteriormente, la zona clara es la fase rígida cristalina en forma de esponja y la región oscura es la matriz elastomérica.



Figura 3.3.- Microfotografía en transmisión electrónica de un copoliéster obtenido por moldeo a compresión y fracturado por impacto. Fuente: Encyclopedia polymer Science and engineering, Mark, Bikkales, Overberger, Menges

Otra microfotografía electrónica de una muestra moldeada a compresión y enfriada a 120°C en nitrógeno líquido seccionada con un diamante y pigmentada con ácido fosfórico, se muestra en la figura 3.4, aunque los cristalitos en el material son de un rango de 2.5-3 nm, la morfología aparentemente es la misma como en las otras muestras

anteriores. El tamaño de los cristalitas depende del método utilizado para preparar la muestra, pero generalmente la morfología de estos materiales es laminar²⁵.

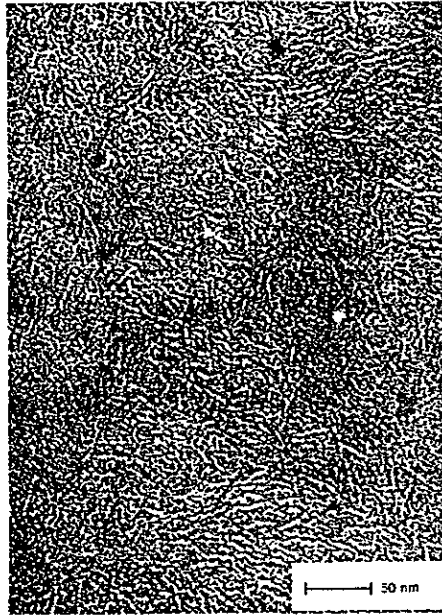


Figura 3.4.-Microfotografía en transmisión electrónica de la sección delgada de una probeta de un copoliéster obtenido por moldeo a compresión. Fuente: Encyclopedia Polymer science and engineering, Mark, Bikkales, Overberger, Menges

Al igual que otros polímeros semicristalinos, estos materiales se orientan al aplicarles un esfuerzo, la transmisión de microscopía electrónica muestra las cristalitas orientados paralelamente en la dirección del estirado, la figura 3.5, es una microfotografía en transmisión de una muestra estirada hasta una elongación cercana al punto de ruptura, donde se produce una fractura paralela a la dirección del estiramiento.



Figura3.5.- Microfotografía en transmisión electrónica de un copoliéster sometido a estiramiento cerca del punto de cedencia. Fuente: Thermoplastic elastomer N.R. Legge, G.Holden, H.E. Schroeder

Las fibras paralelas orientadas en la dirección del estiramiento, son los dominios cristalinos y amorfos respectivamente. La estructura molecular de estos materiales depende de muchos factores como son, composiciones químicas, sitios de interconexión y la historia térmico-mecánica de la muestra, sobre estos puntos de vista se puede determinar la existencia de diferentes tipos de morfologías, dependiendo del método utilizado para obtener las muestras.

Generalmente la morfología característica de estos copolímeros es laminar, diferente a la morfología de los S-D-S que consiste de un dominio rígido disperso en una matriz elastomérica, los copoliésteres consisten de dos fases continuas como lo muestra la figura (3.1), en la cual las laminas cristalinas forman una red más o menos continua unida a través de toda la fase elastomérica que también es continua, algunas regiones el segmento amorfo se unen mediante vínculos moleculares al segmento rígido debido a que este segmento no cristaliza totalmente²⁸

Sin embargo pueden existir otro tipo de morfología dependiendo del método de preparación de la muestra, Cella²⁷ menciona la formación de esferulitas sólo para muestras obtenidas por moldeo en fundido, Lilaoni, West y Corley²⁵ observaron la formación de esferulitas para muestras moldeadas a compresión y para películas moldeadas, Seymour, Overton y Corley³⁰ observaron la formación de esferulitas en películas prensadas en fundido, para muestras moldeadas en solución y en barras moldeadas por inyección, estas esferulitas generalmente tienen diámetros de cerca de 2 a 10 μm .

3.4.- Propiedades mecánicas

3.4.1 Comportamiento esfuerzo-deformación

El comportamiento esfuerzo-deformación de estos materiales es muy característico debido a que generalmente la composición de estos materiales es de 30-90% en peso del segmento rígido, con lo cual estos polímeros presentan deformaciones reversibles a bajas niveles de estiramiento abajo de 10% , con el incremento de estos niveles de estiramiento cerca de 300%, la región cristalina se orienta y sufre una ruptura el esfuerzo se transmite principalmente a la fase amorfa hasta que la muestra se fractura. Todo lo anterior se puede explicar por la figura 3.6, que es una curva característica esfuerzo-deformación de un copoliéster con un contenido de segmento rígido de 58% en peso deformada a bajas velocidades de estiramiento, la cual se puede dividir en tres regiones de comportamiento, en la región I el módulo elástico o de Young es debido a la deformación de la matriz cristalina a estiramientos de cerca de 10%, en esta región la deformación es reversible con pequeñas deformaciones permanentes²⁵.

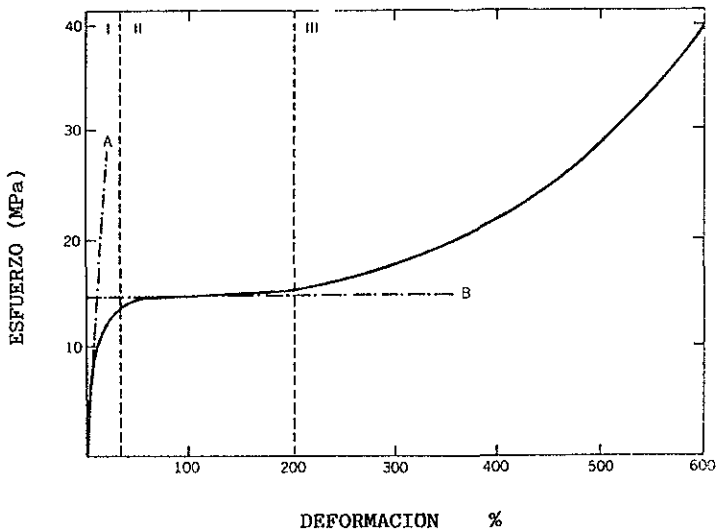


Figura 3.6.- Curva esfuerzo-deformación de un copoliéster con un contenido de 58% del segmento rígido (4GT), A= módulo de Young B = resistencia al esfuerzo. Fuente. Encyclopedia polymeric materials, Joseph C. Salomone

En la región II el material presenta una gran orientación de las zonas cristalitas del segmento rígido con o sin formación del cuello de la probeta (necking), también ocurre la destrucción de la matriz cristalina este proceso es irreversible y resultan grandes deformaciones permanentes, en la región III el polímero muestra características de tensión similares a la de los hules vulcanizados, en esta región el esfuerzo se transmite principalmente a la matriz elastomérica y después la muestra se fractura.

Este comportamiento esfuerzo-deformación explica que el módulo de Young es una medida de la fuerza requerida para orientar los cristalitas en el segmento rígido, determinando que el módulo de Young y la resistencia al esfuerzo incrementan con el incremento del contenido del segmento rígido, la figura 3.7 muestra curvas de tensión en función del contenido del segmento rígido, claramente se demuestra que ambos módulo y resistencia al esfuerzo incrementan con el aumento del contenido de segmento rígido (4GT)²⁶.

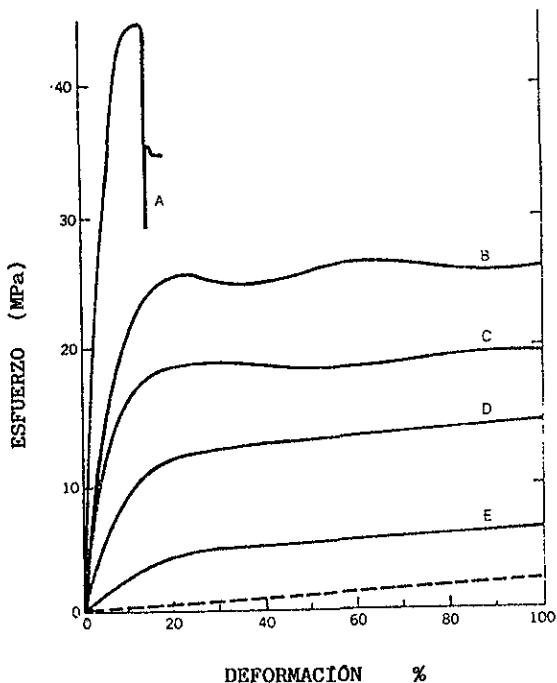


Figura 3.7.- Curvas esfuerzo-deformación de varios copoliésteres con diferentes contenidos de segmento rígido 4GT, A= 100% B= 87.5% C= 71.55 D= 57.8% E= 33.1% y un neopreno reforzado con negro de humo. Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G. Holedn, H E. Schroeder

La curva punteada en la figura 3.7, es la respuesta de tensión de un neopreno reforzado con negro de humo, esta se incluye para demostrar el comportamiento característico de estos copoliésteres. Un efecto considerable en la disminución del comportamiento esfuerzo-deformación puede ser un resultado de la destrucción de la matriz

cristalina en la figura 3.8, la cual muestra este efecto la curva A es la respuesta de tensión de un copoliéster sin prefatiga y las curvas B y C son los mismos copoliésteres pero prefatigados a 6.8 y 13.7 Mpa (1000a 2000 psi), respectivamente antes de obtener las curvas estos polímeros son relajados por hinchamiento en vapores de tetrahidrofurano en seco, de estas curvas se puede observar que la destrucción de la matriz cristalina es irreversible aun liberando la fuerza aplicada y causa un efecto de ablandamiento.

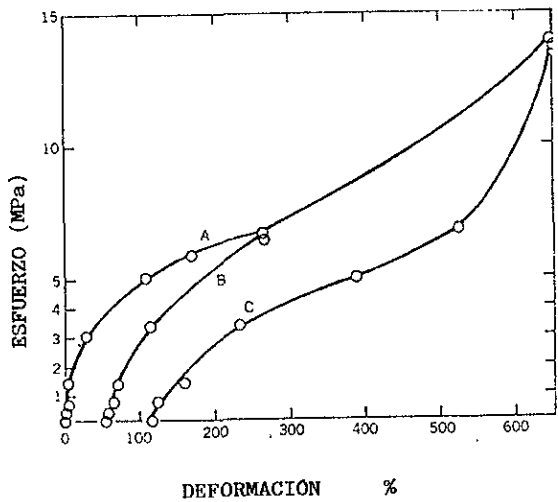


figura 3.8.-Curvas esfuerzo-deformación de copoliésteres con poca resistencia al esfuerzo A muestra no fatigada B y C muestras prefatigadas 8 y 13.6 Mpa respectivamente Fuente:Encyclopedia polymer science and engineering, Mark, Bikkalcs, overberger, Menges

Por otra parte estas propiedades físicas dependen también de los pesos moleculares, estos materiales tienen el mismo porcentaje de cristalinidad que algunos materiales semicristalinos por esta razón tienen un módulo elástico similar a bajas deformaciones, cuando estas deformaciones incrementan el módulo comienza a cambiar incrementando con el peso molecular del segmento rígido, y en esa región es cuando el material responde como un elastómero, la resistencia al esfuerzo incrementa también con el aumento del peso molecular del segmento rígido²⁸.

Otro efecto del peso molecular sobre las propiedades físicas como el módulo elástico y la resistencia al esfuerzo se muestra en la figura 3.9, en la cual se observan las respuestas esfuerzo-deformación para tres polímeros con la misma composición, 33% en peso del segmento rígido 4GT, pero de diferente viscosidad inherente, estos materiales tienen el mismo porcentaje de cristalinidad y el módulo elástico es similar a bajas deformaciones pero la resistencia al esfuerzo se incrementa al aumentar el peso molecular.

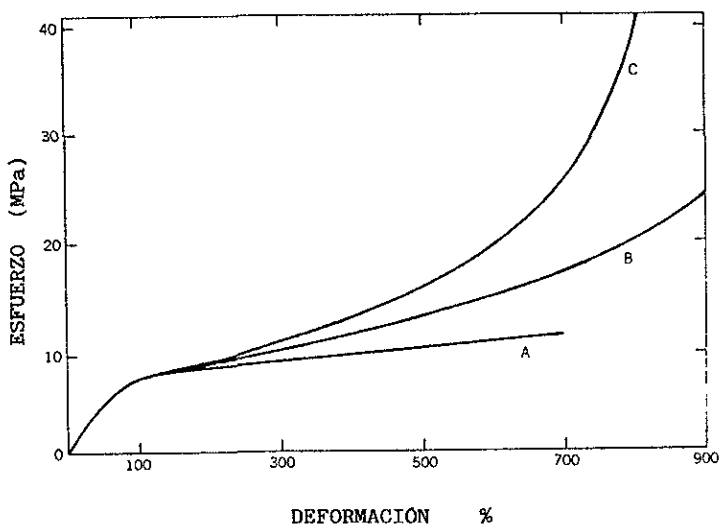


Figura 3.9.- Curvas esfuerzo-deformación en función del peso molecular del segmento rígido con un contenido del mismo de 33%, muestra A viscosidad inherente de 0.099L/g , muestra B viscosidad inherente de 0.14L/g, muestra C viscosidad inherente de 0.197L/g. Fuente: Block copolymer, Allen Noshay, J.E. Mc Grath

3.5.-Usos y aplicaciones

Los copoliésteres como el Hytrel²⁵ tienen una estructura muy fuerte, pero también tienen resiliencia y fatiga a la flexión, estos materiales tienen deformaciones reversibles de cerca de 15% mientras que las deformaciones de los plásticos de ingeniería son menores de 1%, estos copoliésteres poseen excelente resistencia a aceites como los parafínicos o nafténicos y productos químicos como ácidos o alcalis y su temperatura de servicio esta entre -55 a 150°C.

La gran gama de propiedades, hacen que estos polímeros tengan una gran aceptación para diferentes aplicaciones, reemplazando a muchos hules y plásticos. Aunque su costo es alto, su funcionamiento es superior y su procesado es barato, su excelente flexibilidad a bajas temperaturas, su resistencia a la abrasión y a la fatiga hacen a estos materiales bastante aceptables de modo que sus aplicaciones se han ampliado en usos recientes como son: neumáticos de alta presión para maquinaria pesada, cortadoras de césped, carros de golf, tractores de jardín y automóviles para nieve, también se utilizan como aislantes para cables y mangueras⁴⁹.

La alta flexibilidad de estos materiales les permite sustituir a hules vulcanizados convencionales en la industria del calzado, también pueden ser utilizados como recubrimientos sobre partes de metal de todos tamaños y pueden ser aplicados por sellado de lecho fluidizado, electrodeposición y rocío de plasma, estos polímeros su utilizan ampliamente en bandas transportadoras, diafragmas, empaques, cubiertas y mangos.

Las mezclas de estos copoliésteres con otros materiales mejoran la resistencia a bajas temperaturas, la resistencia al impacto y a la abrasión; solo se necesitan pequeñas cantidades de estos materiales para lograr un mejor procesado, por ejemplo, permiten que el poliformaldehído sea fácil de procesar, sin afectar otras propiedades como la dureza.

Mezclados con polietileno, son útiles en tubos de sistemas de frenos de aire en la industria automotriz, los cuales requieren un alta resistencia a la presión y una buena flexibilidad a bajas temperaturas, en polímeros orientados, las propiedades que muestran estos son un alta y poco común capacidad de absorber energía sobrepasando otros materiales. Por ejemplo, un 1g de copoliéster absorbe más energía que 50g de SBR. Estos productos orientados tienen una gran utilidad en bandas, correas y películas debido a su habilidad de absorber energía²⁸.

Pueden sustituir a los hules vulcanizados, esta es una gran aplicación para estos materiales, estos pueden ser moldeados y extruidos en equipo para procesado de termoplásticos su temperatura de fundido es de cerca de 175-225°C, son flexibles y resistentes a aceites como los parafínicos; a solventes como el tolueno y a la abrasión. Las aplicaciones más importantes son en: bandas, tuberías hidráulicas, neumáticos, suelas de zapatos, aislantes para cable y partes protectoras para automóviles.

Adhesivos, selladores y recubrimientos, algunos de estos materiales son utilizados como adhesivos, hot melt en la manufactura de zapatos y como adhesivos intercara coextruidos. La mezcla con otros polímeros pueden mejorar las propiedades del nuevo productos, obteniéndose materiales con una gran flexibilidad y gran resistencia a la abrasión que se utilizan en la industria de calzado.

CAPÍTULO IV

COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE POLIURETANOS

4.1. - Definición del material

Los elastómeros-termoplásticos poliuretánicos²⁹ son materiales de reciente desarrollo, son copolímeros en bloque considerados materiales de ingeniería con excelentes propiedades y grandes aplicaciones industriales. Estos materiales se obtienen mediante la reacción de un diisocianato con un diol de cadena corta y un diol de alto peso molecular.

El segmento rígido esta formado por un diisocianato con un glicol (diol de cadena corta), el segmento blando esta formado por el mismo diisocianato con un macroglicol (diol de cadena larga), esta cadena corta forma eslabones con el diisocianato formando el segmento rígido, estos segmentos son incompatibles y la separación de fases ocurre cuando el segmento rígido forma un dominio cristalino disperso en una matriz elastomérica y actúa como entrecruzante físico en todo el sistema, la siguiente figura es una representación esquemática de la cadena de un TPU obtenido de un diisocianato que es un agente de extensión de cadena, un diol de cadena corta y un macroglicol³¹.

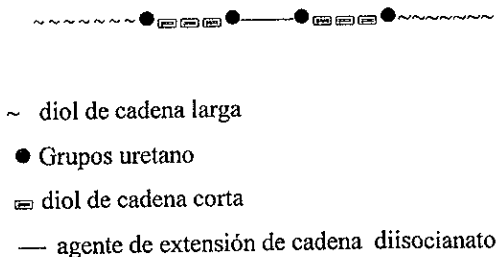


Figura 4.1 Representación esquemática de una cadena de un polímero TPU

Fuente: Polyurethane handbook, Gunter Oertel

La polimerización se realiza mediante la formación de un prepolímero, al unir una cadena larga del diol y la cadena corta del diol con un diisocianato, la cadena larga es lineal y termina en grupos funcionales hidroxil. El diisocianato más utilizado es el 4,4 difenil metano (MDI), 4, fenil isocianato, p,p diisocianato y el p-fenilen diisocianato.

El macroglicol (diol de cadena larga) usualmente es el poli(tetra-metilen-glicol-adipico), poli(hexametilen-carbonato-glicol), poli(1,2oxipropilenglicol) o el poli(oxitetrametilenglicol), el (diol de cadena corta), es el 1,4 butanodiol y el p-xilenglicol³⁰.

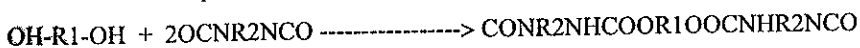
4.2. - Síntesis del material

Los elastómeros-termoplásticos poliuretánicos, se obtienen en dos procesos de polimerización, el primer proceso consiste de dos etapas, en la primera etapa se obtiene un prepolímero de bajo peso molecular por una reacción de policondensación, en la siguiente etapa el prepolímero reacciona con un diol y el exceso de diisocianato para formar un poliuretano de alto peso molecular.

Los diisocianatos que se utilizan en esta síntesis son moléculas de bajo peso molecular, los macroglicoles de estos polímeros son un diol de alto peso molecular (500-4000), cuya funcionalidad permite la formación de una cadena larga, fuerte y lineal, estos compuestos pueden ser trioles o de funcionalidades más altas. El agente de extensión de cadena es una molécula difuncional³¹.

En la tabla 4.1, se muestran algunos de los compuestos más utilizados para la obtención de estos polímeros. Como se menciono anteriormente la polimerización de dos etapas consiste en una primera reacción entre un macroglicol y un diisocianato, dependiendo del exceso del diisocianato este producto reacciona con más poliglicol formando un prepolímero, el macroglicol se une con el diisocianato mediante la formación de grupos uretanos que producen una cadena lineal que termina en grupos isocianato con un bajo peso molecular, esta reacción comprende el segmento blando en el material.

Primera Etapa:

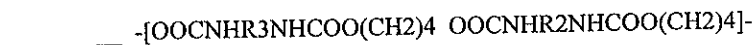


macroglicol diisocianato

prepolímero

En la segunda etapa de polimerización el prepolímero vuelve a reaccionar con el butanodiol y más diisocianato (exceso), es decir los grupos terminales isocianato del prepolímero reaccionan al agregar el butanodiol, a través de la formación de grupos uretano produciendo un material de alto peso molecular, donde el segmento cristalino (segunda etapa), entrecruza la fase elastomérica para formar una red, este polímero es del tipo multibloque con un peso molecular promedio y su distribución de segmentos bien controlados³².

Segunda Etapa:



segmento blando

segmento rígido

El proceso de polimerización de una sola etapa consiste en mezclar todos los componentes a un mismo tiempo, aquí la polimerización se realiza hasta su terminación obteniendo un polímero con segmentos alternados blandos y rígidos, el balance estequiometrico de los componentes determina la forma del producto que puede ser lineal o ramificado este proceso es muy utilizado para obtener poliuretanos por “reaction inyection molding” (RIM), y para espumas.

Tabla 4.1. - Diisocianatos y polioles más utilizados en los TPU's

Abreviatura	nombre químico común	tipo
MDI	Metilen bis(4-fenilisocianato)	aromático
HDI	1,6-hexadiisocianato	alifático
PTAd	Poli(tetrametilen adipico)glicol	poliéster
PTMO	Poli(oxitetrametilen)glicol	poliéter
PODG	Poli(butilen)glicol	polihidrocarburo

Fuente: Rubber Technology, Maurice Morton

4.3. - Caracterización

4.3.1. - Morfología Microscopía Electrónica

Es evidente que la morfología de estos sistemas multifásicos juega un rol importante en la determinación de las propiedades finales del producto, mediante los cambios de la morfología se obtienen las propiedades deseadas, de aquí que el análisis de la misma es importante para el conocimiento de la relación estructura- propiedades, esto es difícil debido a la complicada morfología de estos capolímeros en bloque, debido a los fenómenos físicos que en ellos ocurren como son, cristalización, separación de fases, presencia de puentes de hidrogeno en ambos segmentos etc³⁴.

La utilidad del análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una herramienta muy importante en la determinación de la morfología, para conocer la relación estructura-propiedades de estos materiales. En la figura 4.1, se muestra la respuesta térmica de un TPU en función del contenido de los segmentos rígidos. Los materiales se obtienen con los mismos componentes pero con diferente relación molar del poliéster diol BDO y el MDI como lo muestra la tabla 4.2. correspondiente²⁹.

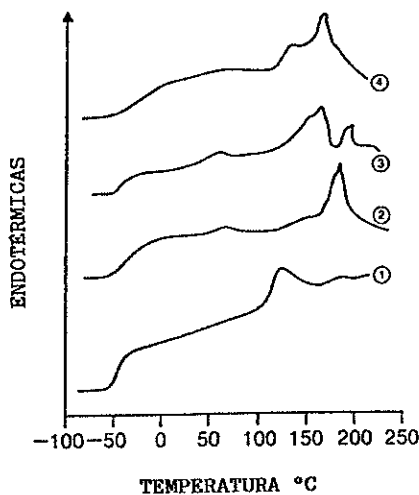


Figura 4.2. - Termograma de un material TPU obtenido de un diol BDO y un diisocianato MDI variando las relaciones molares de los mismos. Fuente: Block copolymer, Allen Noshay, J.E. Mc Grath

Tabla 4.2. - Relaciones molares de materiales TPU con diferentes contenidos de segmento rígido.

Muestra	relación molar			contenido de segmento rígido (% en peso)
	poliéster	BDO	MDI	
1	1	1.77	2.8	31
2	1	3.55	4.6	40
3	1	5.55	6.6	52
4	1	10	11	62

Fuente: Block copolymers, Noshay and J.E. Mc Grath

En el termograma se observa que la temperatura de transición vítrea del segmento elastomérico se registra cerca de -40°C y la del segmento rígido se registra en un intervalo de $150-190^{\circ}\text{C}$, la explicación de este cambio se debe al incremento en la cantidad del segmento rígido el cual se encuentra disperso en la matriz elastomérica. Por otro lado el segmento rígido en estos materiales tiene una estructura irregular, esta estructura puede ser representada por el modelo de la figura 4.3, en la cual se puede analizar que la zona de interfase, los segmentos blandos tienen poca movilidad debido a la irregularidad de los segmentos rígidos y sólo se puede lograr que sean flexibles a elevadas temperaturas.

Con el incremento en el contenido de la cadena de extensión se incrementa la longitud del segmento rígido, esto explica que el intervalo de temperaturas donde muchos segmentos rígidos cristalinos funden cambia a elevadas temperaturas, aumentando el punto de fusión del material, esta temperatura de fusión es de cerca de 190°C , además el gráfico de la figura 4.2 muestra transiciones en un intervalo de temperaturas amplio debido a la distribución amplia de los segmentos rígidos.

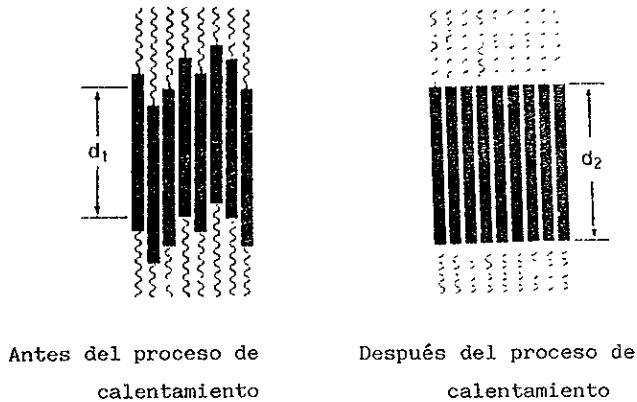


Figura 4.3. - Modelo del arreglo de los segmentos rígidos y elásticos de un TPU (izquierda), y el mismo modelo con un proceso de calentamiento (derecha)
Fuente: Block copolymer, Allen Noshay, J.E. Mc Grath

La distribución del tamaño de las zonas cristalitas del segmento rígido es un resultado del proceso de enfriamiento del material, la figura 4.4 es una gráfica DSC de un TPU obtenido mediante MDI, BDO y etanodiol -butanodiol con una relación molar de 6:5:1 la muestra es obtenida por moldeo a compresión, en la gráfica se muestra que la temperatura de fusión más alta es de cerca de 205°C con un tratamiento térmico de 118°C, 180°C y 205°C por 5min para cada uno, este intervalo de temperaturas es amplio debido a que al someter al polímero a un proceso de calentamiento y enfriamiento el segmento rígido puede recrystalizar obteniéndose cristalitos más largos y con un mejor orden.

Es decir cuando se somete a un polímero de este tipo a recalentamiento la estructura se reorganiza más favorable termodinámicamente (figura 4.3 derecha), y el punto de fusión aumenta debido al incremento del espesor de los cristalitos en el segmento rígido, por otra parte cuando las temperaturas de calentamiento exceden el límite de fundido del material, la temperatura de fusión decrece debido a que el segmento rígido no puede recrystalizar formando arreglos de cristalitos con dimensiones inferiores en su espesor y longitud, esto puede ser atribuido a la formación de puentes de hidrógeno en el segmento que disminuye la estabilidad térmica del material³⁰.

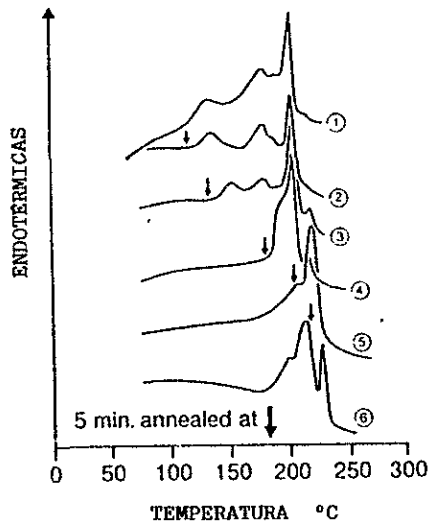


Figura 4.4. - Termograma de un material TPU sometido a un proceso de calentamiento. Fuente: Block copolymer. Allen NoshJ.E. Mc Grath

Otro punto de análisis importante como ya se ha mencionado es la formación de puentes de hidrógeno en ambos dominios, es por esta razón que se han realizados considerables esfuerzos para tratar de determinar la naturaleza de los dominios rígidos y elastoméricos de un TPU, existe la formación de puentes de hidrógeno en el segmento rígido entre el grupos N-H del mismo, y entre los segmentos elastoméricos y rígidos debido al grupo N-H y el oxígeno del éter cuando el sistema es uretano-éter, o el grupo carbonil del segmento poliéster cuando el sistema es uretano-éster³⁵.

Los segmentos rígidos de estos materiales forman una red de puentes de hidrógeno que actúa sobre la cristalinidad del mismo, por lo regular estos segmentos se obtienen de un diisocianato (MDI), y un glicol lineal se espera que sea cristalino bajo condiciones normales, sin embargo esta cristalinidad no es completa debido a que el segmento rígido tiene un estado desordenado denominado paracristalinidad por lo que es necesario un tratamiento adecuado de calor a altas temperaturas y tiempos largos de calentamiento (190°C y 12 hrs), para producir una cristalinidad significativa en este segmento. El termino paracristalinidad puede ser definido como una semicristalinidad de los segmentos rígidos que no han tenido ningún tipo de manipulación (estiramiento, calentamiento).

Muchos autores han investigado la estructura de estos segmentos variando los componentes químicos de los mismos, por ejemplo, Blackwel³³ estudio un segmento rígido obtenido de un sistema MDI/diol/politetrametilenadipico, variando el diol de cadena corta desde butanodiol (BDO), propanodiol (PDO) y etilenglicol (EDO), con la técnica de difracción de rayos X en ángulo pequeño (SAXS), observaron que el segmento más cristalino es el sistema (MDI/DBO), por otro lado los sistemas (MDI/PDO) y (MDI/EDO), cristalizan a altas temperaturas en recientes estudios de los mismos autores observaron poliformismo del segmento rígido en un sistema (EDO/DIOL), variando también el diol de cadena corta de etilenglicol (EDO) hasta hexanodiol (HDO), observando que el sistema más cristalino es el (EDO/DBO), mientras que los otros sistemas cristalizan a altas temperaturas y un gran proceso de estiramiento, la figura 4.5 es al arreglo de la estructura de un sistema (MDI/BDO), en los dominios rígidos³⁰.

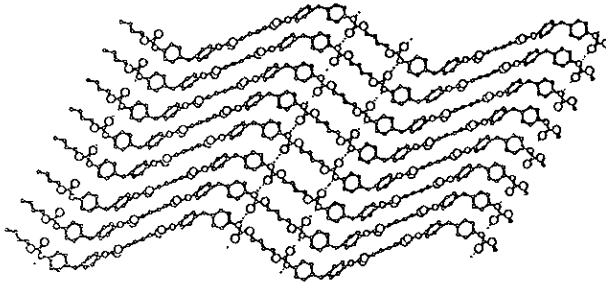


Figura 4.5. Arreglo de la estructura del sistema MDI/BDO del segmento rígido

Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G.Holden H.E. Schroeder

Estudios análogos para tratar de disminuir la cantidad de puentes de hidrógeno en este segmento, por lo cual se han sintetizado nuevos materiales, por ejemplo, la reacción del difenilmetano-4-monoisocianato y un glicol de la estructura $\text{OH}-(\text{CH})_n\text{-OH}$ con $n = 2$ a 6 el análisis sobre estos segmentos con un arreglo más estable de puentes de hidrógeno muestran que estos segmentos presentan estiramientos significantes debido a la reducción de la estabilidad de la estructura.

La estructura de estos dominios tiene una gran influencia en las propiedades físicas de estos materiales como un alto módulo elástico debido a la estructura de puentes de hidrógeno y agregaciones físicas, este dominio actúa como un agente entrecruzante físico disperso en un dominio elastomérico de poliéter o poliéster como en los otros elastomeros-termoplásticos, esta red virtual es debido a que los segmentos elastoméricos cruzan a través de los dominios rígidos debido a los puentes de hidrógeno entre ambos segmentos produciendo una red virtual en el polímero³⁵.

Es importante mencionar que estos esfuerzos realizados para eliminar el sistema de puentes de hidrógeno en el segmento rígido es debido a que al someter a un elastómero - termoplástico a un tratamiento de calor para poder recristalizar los segmentos rígidos es decir, este proceso de cristalización consiste en calentar el polímero hasta fundirlo y enfriarlo lentamente, el resultado es un rearrreglo del segmento rígido en cristalitas con mejores dimensiones y orden mejorando muchas propiedades, sin embargo en este tipo de materiales no se puede lograr este proceso debido a la presencia de puentes de hidrógeno cual afecta la estabilidad térmica cuando se sobrepasa el límite de fusión del material. Es posible que al someterlos a estas condiciones no puedan recristalizar completamente, con cristalitas con dimensiones menores sin un buen orden, influyendo fuertemente en las propiedades del material.

4.4. - Propiedades mecánicas

4.4.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación

El comportamiento esfuerzo deformación es uno de los análisis más importantes para conocer algunas de las propiedades físicas de estos materiales, cuando se aplica un esfuerzo uniaxial mecánico se causa un fenómeno de orientación esto produce una distribución y recombinación de la estructura del polímero en una posición más favorable energéticamente.

Estudios de orientación muestran que el segmento blando es orientado con facilidad cuando se le aplica un esfuerzo, pero retorna a su estado original cuando el esfuerzo se deja de aplicar, sin embargo el segmento rígido muestra un comportamiento más complejo de orientación y relajación, este comportamiento depende de la magnitud del esfuerzo aplicado y de la cristalinidad del segmento²⁹.

Las gráficas esfuerzo-deformación muestran, grandes deformaciones y un módulo elástico alto que depende de la estructura química y dureza del material como lo muestra la figura 4.6, que es un diagrama de tensión para 3 materiales con diferentes grados de dureza, material A dureza 85A, material B dureza 92A y material C dureza 60D, en esta gráfica se muestra que el módulo elástico y la resistencia al esfuerzo aumenta con el incremento del segmento rígido, esto se debe a que el dominio rígido actúa como un entrecruzante físico en el sistema.

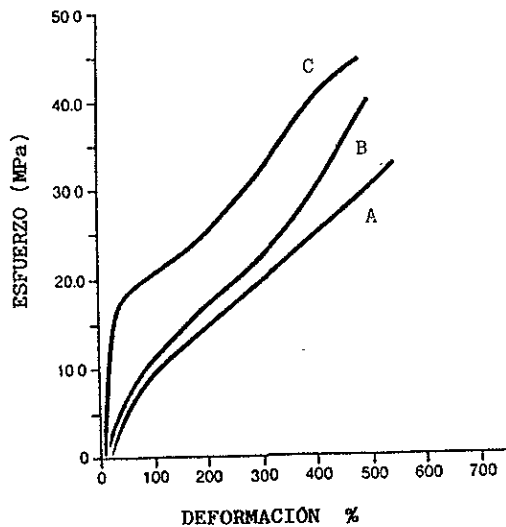


Figura 4.6. - Curvas esfuerzo-deformación de una serie de materiales TPU con diferentes contenidos de segmento rígido. Fuente: Thermoplastic elastomer. N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder

Otro efecto sobre el comportamiento esfuerzo-deformación es la distribución del tamaño de los segmentos que se muestra en la figura 4.7, que es un gráfico de tensión en función de la distribución del tamaño de los segmentos, como se puede observar cuando el tamaño de los segmentos es amplio el módulo elástico y la resistencia al esfuerzo incrementan, cuando el tamaño del segmento rígido es amplio y el elastomérico es angosto se tiene un incremento en el módulo elástico y la resistencia al esfuerzo, pero se tiene una pobre recuperación después de aplicar el esfuerzo, en contraste si el polímero tiene un tamaño de segmento elastomérico amplio se tiene un material con gran recuperación elástica, sin embargo cuando los tamaños de los segmentos son pequeños el módulo y la resistencia al esfuerzo decrecen, estas características se muestran en la tabla 4.3³².

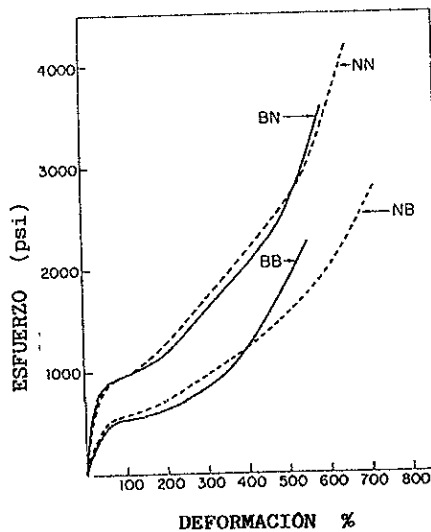


Figura 4.7. - Curvas esfuerzo-deformación en función del tamaño de los segmentos del material. Fuente: Block copolymer, Allen Noshay, J.E. Mc Grath

Tabla 4.3. - Distribución del peso molecular para una serie de materiales TPU.

segmento elastomérico	segmento rígido	designación
estrecho	estrecho	N N
estrecho	amplio	N B
amplio	amplio	B N
amplio	amplio	B B

Fuente: Block copolymers, Noshay and J.E. Mc Grath

Harrel²⁹ estudio el efecto de la distribución del tamaño de los segmentos sobre las propiedades mecánicas de un TPU obtenido mediante un compuesto llamado piperizina formando el segmento rígido del material sin puentes de hidrógeno variando el peso molecular de los segmentos, describiendo los efectos sobre el comportamiento esfuerzo- deformación, cuando se tiene una distribución estrecha del segmento rígido las propiedades últimas mejoran, en contraste la deformación permanente mejora cuando la distribución del tamaño del segmento rígido es amplia, debido a una red física más regular y un buen orden en el dominio rígido acompañada de la cristalización debido al esfuerzo aplicado, este dominio es el responsable de las mejores propiedades últimas y explica el incremento en la deformación permanente.

Otros efectos sobre las propiedades mecánicas de estos materiales son el tipo de componentes que los forman, por ejemplo cuando se utiliza un glicol alifático con un contenido de 2 a 12 grupos metilenos con un poliol como la caprolactona con un peso molecular de 2000 y un diisocianato MDI con una relación molar de 1:2:1, las propiedades mecánicas que tiene este material son excelentes como lo muestra la tabla 4.4, donde se muestra que la resistencia al esfuerzo depende del tipo del glicol³³.

El efecto del poliol constituye también una mejora en las propiedades mecánicas del material como lo muestra la tabla 4.5, donde se observa que los polioles A, B y C no tienen una gran diferencia en sus valores de dureza pero si aumenta tanto el módulo elástico como la resistencia al esfuerzo, en el polímero D se tiene un efecto grande en la dureza debido a la estructura voluminosa de este poliol, los polímeros E y F tienen un incremento en su dureza, módulo elástico y la resistencia al esfuerzo.

Por otra parte el efecto del componente diisocianato ejerce una gran influencia en las propiedades de un TPU, estos efectos pueden ser ilustrados por los datos de la tabla 4.6, donde se observa que el polímero A tiene un alto módulo elástico debido a la simetría y rigidez del P-fenildiisocianato que presenta grandes fuerzas moleculares y no es soluble en solventes como la acetona³⁴.

Tabla 4.4. - Propiedades de tensión en función del diol utilizado.

Propiedad	etilenglicol	propanodiol	butanodiol	pentanodiol	hexanodiol
100% módulo (psi)	245	275	290	280	255
300% módulo (psi)	435	665	610	460	420
resistencia al esfuerzo	4400	4500	4400	3400	4200
deformación %	685	590	705	650	705

Fuente: Block copolymers, Noshay and J.E. Mc Grath.

Tabla 4.5. - Propiedades de tensión en función del tipo de glicol utilizado.

Polímero	glicol	resistencia al esfuerzo (psi)	deformación %
A	etilenglicol	6500	500
B	tetrametilenglicol	5900	575
C	tetrametilenglicol	7800	530
D	hexametilenglicol	5700	580
E	1,4 Bis(β -hidroxietoxi) benceno	3700	550

Fuente: Block copolymers, Noshay and J.E. Mc Grath

Tabla 4.6. - Propiedades de tensión en función del tipo de diisocianato utilizado.

Diisocianato	resistencia al esfuerzo (psi)	deformación última %
p-fenilenisocianato (p-PDI)	3800	330
difenilmetano pp' diisocianato (MDI)	5500	610
m-fenilendiisocianato (m-MDI)	9000	580
2,4 tolinendiisocianato (TDI)	4300	680

Fuente: Block copolymers, Noshay and Mc Grath

4.4.2 Comportamiento Mecánico-Dinámico:

El comportamiento mecánico-dinámico es otro análisis para sustentar que estos materiales tienen excelentes propiedades debido a la morfología que presenta estos y es la responsable de dichas propiedades, la figura 4.7 es una gráfica del comportamiento dinámico-mecánico donde se observa el efecto del contenido de segmento rígido, en la cual se muestra claramente que la transición del segmento elastomérico es cerca de -40°C y ocurre cuando hay un pronunciado decremento en el módulo de corte que es más pronunciado para la muestra 1, con el incremento en el contenido del segmento rígido este declive es menos pronunciado para las otras muestras restantes demostrando la función de agente reforzante del segmento rígido³¹.

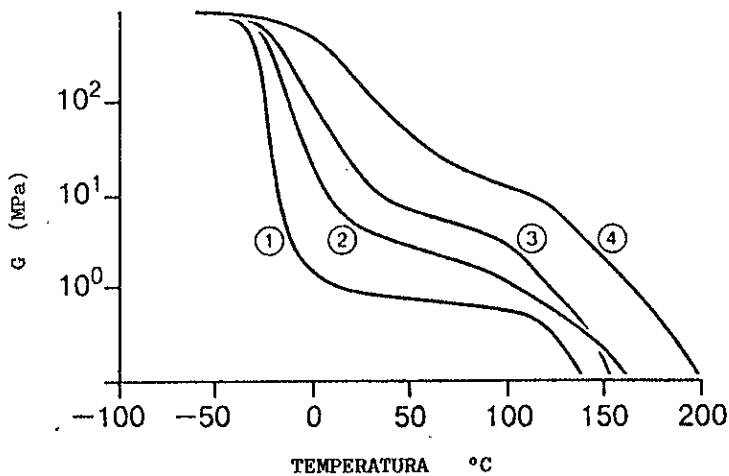


Figura 4.7. - Curvas del módulo de corte de una serie de materiales con varios contenidos de segmento rígido, muestra 1 = 31%, muestra 2 = 40%, muestra 3 = 52% y muestra 4 = 65% en peso.

Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G. Holden

H.E. Schroeder

Se observa un segundo declive en el módulo de corte cuando la temperatura se incrementa, el cual corresponde a la transición vítrea del segmento rígido, estas transiciones dependen de la longitud de los bloques, de su relación en el material, de la separación de fases y de la historia térmica de la muestra.

Algunos investigadores como Cooper y Wilkes³³, reportaron estudios de las propiedades mecánicas de un TPU con puentes de hidrógeno y un material sin puentes de hidrógeno. La comparación entre ambos revela que los puentes de hidrógeno actúan sobre la movilidad del segmento blando. Schneider³⁰ estableció que el incremento en la concentración de grupos uretanos la transición del segmento blando permanece siempre constante, pero la cristalización del segmento rígido es inhibida por el contenido de los grupos uretanos.

Koseske³⁰, estudio las propiedades mecánicas-dinámicas de un poliuretano obtenido con policaprolactona formando su segmento rígido con un sistema PCP/MDI, BDO, la concentración del segmento rígido se varió así como su peso molecular, con pesos moleculares promedio del PCP menores a 3000 se observó un sistema compatible sin cristalización, con pesos moleculares altos del PCP se observa una morfología de dos fases con cristalización del segmento rígido y unas mejores propiedades.

4.5. - Usos y aplicaciones

Los elastómeros-termoplásticos poliuretánicos debido a sus excelentes propiedades tiene una amplia gama de aplicaciones, estas pueden dividirse en cinco grupos.

a) Películas y Láminas. Las películas y láminas de estos materiales se pueden extruir en un amplio intervalo de espesores, estas tienen buena resistencia a la abrasión, a la perforación y a la propagación del rasgado, por esta razón las películas de TPU son utilizadas frecuentemente en bandas transportadora⁵⁰.

Algunos materiales poliuretánicos cumplen los requerimientos de la BGA (oficina de salud de Alemania Federal), para el contacto con alimentos. Otras aplicaciones de los TPU's son, soldadura para cuerpos huecos, laminados textiles, cubiertas protectoras, espumas, selladores y recubrimientos de alta resistencia a la abrasión.

b) Mangueras. Diferentes tipos de mangueras se manufacturan con TPU's, por su buena resistencia a la hidrólisis y a microorganismos y sus propiedades mecánicas, estos materiales son ideales para el forro interior de las mangueras para incendios. La alta resistencia al esfuerzo, del material, permite transportar disolventes, debido al espesor que se utiliza, en comparación a las mangueras convencionales, estas mangueras son más ligeras y así permiten a un hombre operarlas más eficientemente. Tubos con una capa interna de TPU son muy útiles para el transporte de arena, piedra y lodo, la excelente resistencia a la abrasión y al corte de estos materiales garantiza una larga vida de servicio en estas aplicaciones⁵⁵.

c) Industria del Calzado. El material externo de las botas de esquiar son manufacturados principalmente de TPU's, debido a que estos materiales presentan una excelente resistencia a la abrasión, al corte, a esfuerzos, así como una alta resistencia al impacto a bajas temperaturas, por eso son particularmente útiles para este uso, existen varios espesores utilizados para este tipo de botas con un incremento en la dureza de 100-600 MPa, estos se utilizan para balancear las propiedades requeridas para cada parte del zapato.

Otro uso, es en las botas para Hockey, que es un uso similar a las botas de esquiar, estos TPU's también muestran alta resistencia al impacto al esfuerzo a bajas temperaturas. Muchos zapatos para deporte son manufacturados a partir de estos materiales, los zapatos para soccer son hechos también de TPU por su resistencia al corte, por estas razones estos polímeros tienen un amplio uso en la industria del calzado⁵².

d) Industria Automotriz. En esta aplicación el material se utiliza en partes exteriores del automóvil, estos materiales pueden ser de TPU puro, o mezclas de TPU-PC y recientemente de un TPU cristalino reforzado, estos materiales con módulos de Young (E) arriba de 200 MPa, una buena recuperación a la deformación, resistencia al corte, buenas propiedades al medio ambiente, la resistencia a aceites y combustibles son los factores más importantes para el uso de estos materiales.

Otras aplicaciones automotrices incluyen forros de asientos, empaques para componentes de neumáticos, pivotes de eslabón para suspensión, membranas para sistemas de suspensión hidroneumática, fuelles de dirección, absorbedores de impacto, tubos para tanques, agarraderas y selles para cerraduras de puerta.

4.5.1 Otras Aplicaciones:

Las propiedades más importantes de estos materiales en comparación con el de los hules y su alta resistencia (capacidad-carga)²⁷, los hacen útiles en aplicaciones como bandas dentadas, neumáticos dentados obtenidos por moldeo, el amortiguamiento de vibración de un TPU puede ser de gran utilidad en máquinas modernas, cribas hechas de TPU son una buena elección para lavado y secado de minerales por su alta resistencia a la abrasión en comparación con los hules convencionales.

Existen aplicaciones en ganadería para rótulos en las orejas de animales para su enumeración, estos rótulos tiene alta resistencia al esfuerzo con buenas propiedades ambientales, una importante aplicación de estos materiales lo constituye su introducción en la medicina por su gran compatibilidad con la piel humana, sangre y tejidos lo que permite emplearse en, tubos para sangre, prótesis vasculares y otros productos⁵⁰.

CAPÍTULO V

COPOLÍMERO EN BLOQUES DE POLIAMIDAS

5.1. - Definición del Material

Los copolímeros en bloques de poliamidas³⁶, consisten de un segmento blando que puede ser un poliéter o un poliéster, el segmento rígido es una poliamida que puede cristalizar estos copolímeros son de la forma (A-B)_n donde n)2 y son las unidades repetitivas de A y B, los diferentes segmentos son incompatibles por lo que ocurre una separación entre dominios, el prepolímero de éter (segmento blando) con terminaciones de grupos hidroxílicos, reacciona con una poliamida con terminación con grupos carboxílicos para formar un copolímero en bloque la poliamida se puede formar de un ácido carboxílico y un diisocianato que generalmente es el fenilisocianato MDI.

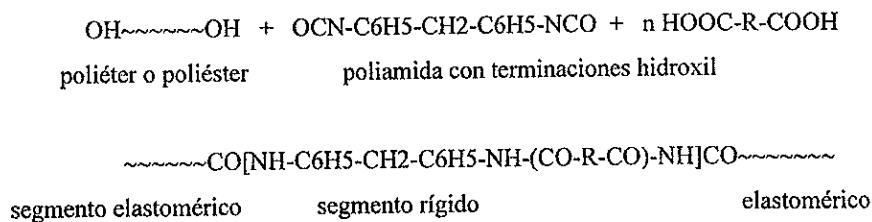
El bloque de amida, puede ser el Nylon 11 o 12, en otros materiales se utilizan el Nylon 6 o particularmente una amida aromática, el segmento blando puede ser el polioxitetrametilenglicol, la poliamida cristalina tiene un alto punto de fusión (120-210°C) y el elastómero tiene una transición vítrea de -60°C³³, estos materiales también son llamados poliéteramidas (PEA) o poliésteramidas (PEEA)³⁸.

5.2. - Síntesis del Material

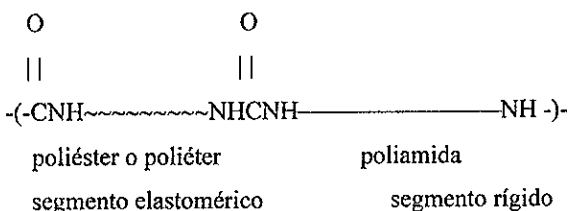
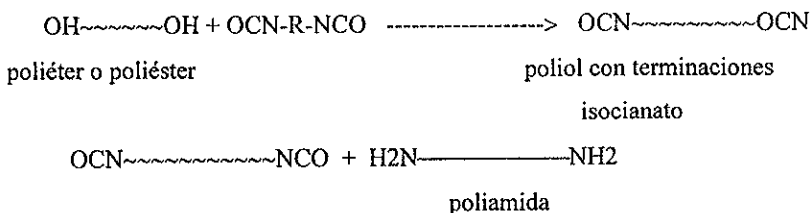
Existen diferentes rutas para la obtención de estos polímeros³³, la primera consiste en una reacción de condensación entre sales de aminas o diaminas, con ácidos carboxílicos, que generalmente es el método para obtener la poliamida aromática, este método tiene un uso limitado ya que generalmente se producen gases corrosivos (HCl2 gas), también tiene otras debido al restringido número de monómeros utilizados, tales como las aminas aromáticas que tienen baja reactividad. La otra ruta es mediante la reacción de diisocianatos con ácidos carboxílicos, el uso de un diisocianato aromático, en esta reacción, ofrece una amina idéntica a la obtenida por el otro método, sin embargo el mecanismo de esta reacción es muy complejo.

Esta reacción es un método alternativo para la síntesis de estos materiales, bajo condiciones apropiadas se obtiene un polímero sin subproductos³⁶, la formación de poliamidas de alto peso molecular por este método, es una evidencia de la eficiencia de la reacción que llega a ser cercana al 99% de conversión.

Esta polimerización es homogénea y se lleva a cabo a elevadas temperaturas en un solvente polar inerte, el ácido dicarboxílico es un agente de extensión de cadena y sirve como segmento rígido junto al (MDI)³³, estos reaccionan como ya se dijo con un prepolímero éster o éter, estos dos últimos forman el segmento blando, el contenido de amidas en el material o la cristalinidad en el dominio rígido puede cambiar por la variación en la cantidad y tipos de ácidos dicarboxílicos como agentes de extensión de cadena utilizados o por el cambio en el peso molecular de los segmentos blandos. Los pasos de la reacción se muestran en el siguiente esquema.



Otra ruta la constituye la reacción de prepolímero éter o éster con terminaciones de grupos hidroxil con un diisocianato formando un polioliol con terminaciones isocianato que reacciona con un prepolímero amida, formando así el copolímero segmentado como lo muestra el esquema³⁷:



Los materiales PEA y los PEEA obtenidos por estos métodos son transparentes y tienen un color amarillo-café, el elastómero es soluble en solventes de amidas polares como la dimetilacetamida (DMAC). Las viscosidades inherentes de estos materiales están en un rango entre 0.8-0.9 dl/g.

5.3. - Caracterización

5.3.1. Morfología: DSC

Como otros elastómeros termoplásticos la incompatibilidad de los segmentos que los forman producen una separación de fases, el segmento rígido forma dominios vítreos o semicristalinos dispersos en una matriz elastomérica continua como la mayoría de este tipo de materiales, esos dominios rígidos actúan como un entrecruzante físico y las cadenas elastoméricas constituyen una red, la existencia de estos dominios morfológicos de estos materiales se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (DSC), la figura 5.1 es un termograma para un material típico PEA y otro PEEA donde se pueden observar que existen dos fases en el material, la fase elastomérica tiene una temperatura de transición vítrea de cerca de -28°C y el punto de fusión del segmento rígido es de cerca de 230°C³⁸.

Sample: PEA-2 + PEEA-2 Run: 4
Size: 16.2000 mg Kcell: 1.2500 DSC Operator: QFR/ATC 17 OCT
Method: DSC 20°C/MIN
Comment: ESTER + ETHER SOFT SEGMENTS

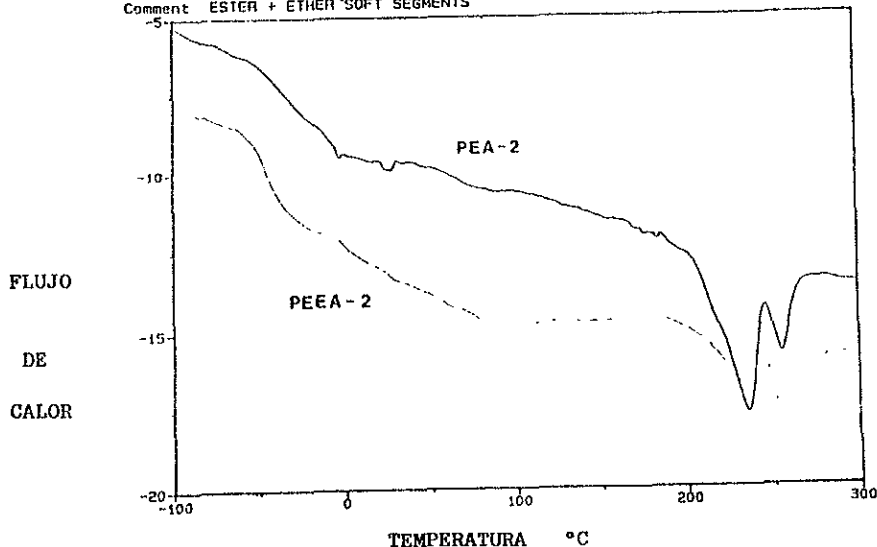


Figura 5.1. - Termograma de una serie de materiales PEA-2 y PEEA-2. Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G.Holden, H.E. Schroeder

La tabla 5.1 muestra datos de transiciones T_g y T_m para un cierto número de materiales, estos datos también ilustran el efecto del contenido de segmento rígido sobre la separación de fases, por ejemplo, el material PEEA-2 con un contenido de segmento rígido similar al material PEA-2, es un material con una mayor separación de fases como lo indican sus valores de T_g y T_m respectivamente este efecto se puede atribuir a la naturaleza del componente elastomérico, el grado de cristalinidad también es un factor importante en la separación de las fases el material PEA-3 que está constituido de una amida más cristalina muestra una mejor separación de fases como lo indican sus valores de T_g y T_m con respecto al material PEA-2 que es de la misma cantidad de amida pero de diferente estructura del segmento elastomérico.

Tabla 5.1. - Temperaturas de transición y de fusión de materiales PEA y PEEA

	Dureza	amida %	Tg	Tm
PEA-1	88A	25	-40	270
PEA-2	94A	35	-28	230
PEA-3	94A	33	-34	275
PEA-4	55A	37	-33	236
PEA-5	60D	39	-33	238
PEA-6	70D	42	-34	240
PEEA-1	92A	31	-50	251
PEEA-2	92A	31	-40	264

Fuente: Thermoplastic elastomer, n.r. Legge, G.Holden, H.E.Schroeder

5.4. - Propiedades

5.4.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación

Las propiedades de tensión como en otros materiales de este tipo (copoliésteres, copoliuretanos, etc.), son muy similares y dependen de los mismos factores como son, contenido de segmento rígido y peso molecular del mismo en la figura 5,2 se muestra una curva típica de esfuerzo-deformación de la serie de materiales PEA y PEEA de la tabla 5.1, el mecanismo de este comportamiento es descrito como sigue: El módulo elástico inicial se debe al segmento rígido la deformación de este dominio en la región de bajos estiramientos es reversible, cuando los niveles de estiramiento aumentan a tal grado que se puede originar la fractura del dominio rígido en esta región la deformación es irreversible, finalmente la carga es soportada por la matriz elastomérica la cual se orienta resultando un aumento en la resistencia al esfuerzo hasta que la muestra se fractura³⁶.

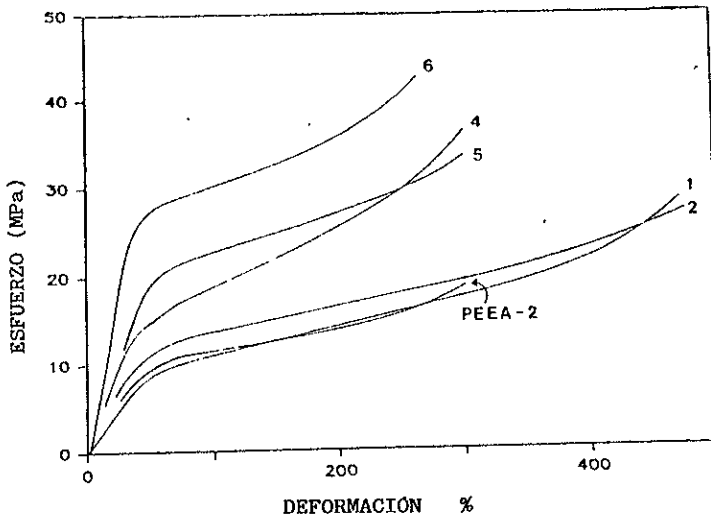


Figura 5.2. - Curvas esfuerzo-deformación de una serie de materiales PEA(1-6) y PEEA-2
Fuente: Thermoplastic elastomer N.R. Legge, G. Holden H.E. Schroeder

El efecto del contenido de segmento rígido también se muestra en las curvas de la figura 5.2, se observa que para las muestras PEA(1-6), el módulo elástico aumenta con el incremento del contenido del segmento rígido. Por otra parte las propiedades de tensión se mejoran después de haber sometido al polímero a un proceso de calentamiento arriba de la T_m del componente rígido resultando la reorganización de estos dominios en segmentos más cristalinos aumentando el módulo elástico, la resistencia al esfuerzo y la deformación como lo muestra la tabla 5.2, donde se observa, por ejemplo, que el material PEA-2 y PEA-2b el cual es fundido a 200°C por 3 horas, tiene un mayor módulo y una mejor resistencia al esfuerzo.

Tabla 5.2. - Propiedades de tensión de materiales PEA

Muestra	Módulo			Resistencia al esfuerzo (MPa)	Deformación %
	50%	100%	300%		
PEA-1	8.5	10.8	18.2	28.1	470
PEA-1a	8.7	12.0	21.0	31.0	495
PEA-2	11.3	13.2	19.2	26.2	470
PEA-2b	12.6	16.4	28.8	31.0	370
PEA-4	14.7	18.9	---	36.0	295
PEA-5	19.0	22.7	33.1	33.1	300
PEA-6	27.0	30.1	---	42.2	265
PEEA-2	9.2	11.5	18.4	18.6	300
PEEA-2b	9.6	12.6	16.7	18.8	410

Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder

a) muestras cristalizadas a 175°C por 4 horas, b) muestras cristalizadas a 200°C por 3 horas

Estos materiales a diferencia de otros de su tipo pueden someterse a pruebas de tensión a temperaturas elevadas en la tabla 5.3 se listan las propiedades de tensión de una serie de materiales PEA y la figura 5.3 muestra curvas esfuerzo-deformación para los mismos materiales a 150°C, en la cual se observa que a elevadas temperaturas estos materiales mantienen buenas propiedades de tensión donde otros TPR no pueden ser probados³⁸.

Tabla 5.3. - Propiedades de tensión de un material PEA a temperaturas elevadas

Muestra	Temp. °C	Módulo			Resistencia al esfuerzo (MPa)	Deformación %
		50%	100%	300%		
PEA-1	150	6.5	8.9	13.3	14.8	340
PEA-2	100	7.4	8.3	9.7	14.6	480
	150	5.5	5.9	6.3	7.7	320
PEA-4	100	5.8	8.1	15.8	20.6	390
	150	3.7	5.1	9.1	9.6	310
PEA-5	100	7.7	8.4	12.4	20.0	500
	150	3.0	3.2	3.7	5.0	480
PEA-6	100	8.1	9.0	14.3	26.9	490
	150	5.7	5.7	9.4	16.2	540

Fuente: Handbook of plastic materials and technology, Irvin I. Rubin

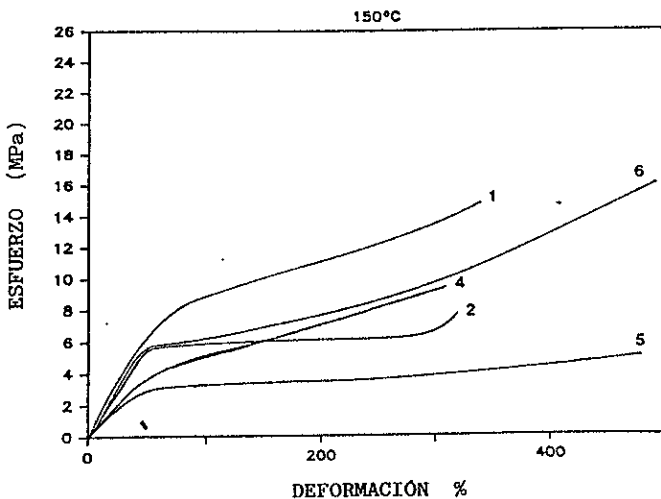


Figura 5.3. - Curvas esfuerzo-deformación de una serie de materiales PEA a 150°C. Fuente: Handbook of plastic material and technology, Irvin I. Rubin

En resumen las propiedades físicas que presentan estos copolímeros dependen de parámetros como la composición química de los segmentos y la longitud de los mismos, las mayores influencias ejercidas por estos parámetros se pueden listar como siguen³⁸:

Composición química del segmento rígido.

- a) punto de fusión
- b) grado de separación de fases
- c) resistencia mecánica

Composición química del segmento elastomérico.

- a) estabilidad hidrolítica
- b) resistencia química y a solventes
- c) estabilidad térmica y a la oxidación
- d) flexibilidad a bajas temperaturas

Peso molecular del segmento rígido.

- a) punto de fusión
- b) dureza del polímero
- c) estabilidad térmica

Peso molecular del segmento elastomérico

- a) dureza del polímero
- b) flexibilidad a altas temperaturas

5.5. - Usos y Aplicaciones

Las poliésteramidas y poliéteramidas son una nueva clase de elastómeros-termoplásticos³³, su uso final y las áreas de aplicación esta sujeto al gran servicio de estos a altas temperaturas, a su buen comportamiento térmico, a su resistencia a solventes aceites y combustibles es por eso que tienen un gran número de aplicaciones en la industria automotriz y otras industrias donde se requiere su excelente resistencia química, en películas, extruidos y láminas⁵⁶.

Son de gran utilidad en la industria de cables utilizados a altas temperaturas y de bajo voltaje, para cubiertas de máquinas y motores³⁴, otras áreas de aplicación para estos materiales son las siguientes:

1. - aplicaciones mecánicas.

Estos materiales pueden ser utilizados para reemplazar hules en muchas aplicaciones, con una reducción en el espesor, peso, costo y mejora las propiedades mecánicas del producto.

2. - aplicaciones dinámicas.

Transportadoras y bandas, botas para esquiar, suelas de zapatos deportivos, almohadillas estos materiales también pueden ser utilizados, en audio y vídeo debido a su fácil procesado, también estos materiales se utilizan en películas extruidas y aplicaciones medicas.

3. - grados antiestáticos.

Compuestos con grados especiales con superficies resistivas de 10^3 Y 10^4 ohm/cm que son utilizados para antenas de autos y pinturas antiestáticas.

CAPÍTULO VI

ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS OLEFÍNICOS (TPO'S)

6.1. - Definición del Material

Los elastómeros-termoplásticos olefinicos (TPO's)³⁹, constituyen después de los copolímeros en bloque (S-B-S), uno de los grupos más importantes de elastómeros termoplásticos debido a sus aplicaciones. En los últimos años han tenido un gran crecimiento comercial, debido a su bajo costo de manufactura, aunque sus propiedades son ligeramente inferiores, comparadas con los elastómeros-termoplásticos de ingeniería. Estos materiales están constituidos por una mezcla de una resina termoplástica olefinica cristalina y un copolímero elastomérico y se pueden obtener a partir de mezclas poliméricas o mediante vulcanización dinámica.

La resina cristalina pueden ser un polietileno (PE) o polipropileno (PP), y el elastómero puede ser un copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) o el etileno-propileno (EPM), generalmente el material contiene menos del 30% de polímero termoplástico, el cual actúa de manera similar al dominio rígido en un copolímero en bloque y la fase elastomérica, actúa como una matriz continua formando una estructura de dos fases en el material. Esto da lugar a una gama de productos comerciales, al variar la composición de los polimeros en la mezcla⁴².

Los TPO's se pueden obtener por los mismos métodos utilizados para el procesado de termoplásticos, ya sea en procesos continuos (extrusión) o por lotes en mezcladores tipo Banbury. Otros TPO's se obtienen injertando hule butilo sobre polietileno utilizando una resina fenolica¹³. Estos materiales son adecuados en infinidad de aplicaciones donde se requiere dureza y resistencia al desgaste, este factor en combinación con la excelente bibliografía existente sobre su obtención, hacen de estos materiales un importante grupos de polimeros.

6.2. - Manufactura del Material

Los TPO's se obtienen mediante un mezclado intensivo de los componentes, a una temperatura que debe ser superior a la temperatura de fusión o reblandecimiento del componente plástico (usualmente más de 170°C), la resina poliolefinica tiene una morfología cristalina y el elastómero es amorfo o parcialmente cristalino, necesarios para mejorar las propiedades del producto final o mejorar su procesado en el fundido⁴⁰.

El proceso de mezclado debe de consistir de un tiempo de residencia y una temperatura adecuada para conseguir una buena dispersión en la mezcla, generalmente se utilizan mezcladores tipo Banbury y extrusores en la industria, pero a nivel laboratorio se puede utilizar los mezcladores tipo Brabender, estos aparatos pueden ofrecer las condiciones necesarias para lograr una buena mezcla, estas mezclas necesitan de aditivos que juegan un papel importante como mejorar sus propiedades o reducir su costo, los cuales pueden ser plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores, etc.

Los cargas son materiales como el carbonato de calcio, talco o fibra de vidrio y se utilizan para mejorar las propiedades físicas del producto, y para reducir los costos del material, algunos de estos materiales permiten además reforzar al polímero. Los plastificantes son aditivos, como los aceites parafínicos, que se utilizan para reducir la dureza del material y aumentan el flujo del mismo durante el fundido mejorando las características del polímero a bajas temperaturas⁴¹.

Los ayudas de proceso, como el estrato de calcio o el zinc se utilizan para mejorar el procesado del material, estas ayudas son importantes cuando se mezclan en batch por que se tiene una baja viscosidad del material en el fundido, también se utilizan como limpiadores durante la descarga del producto. Los materiales antioxidantes y los absorbedores de luz UV ofrecen características superiores como estabilidad térmica durante el procesado, eliminando la degradación del material a altas temperaturas.

Los ingredientes auxiliares son una gran variedad de pigmentos orgánicos e inorgánicos, estos muchas veces se utilizan dependiendo del uso final del producto, las resinas poliolefinicas como el poli(vinil acetato) (EVA) y el polietileno (PE), también se utilizan como auxiliares para mejorar las propiedades de estos materiales como su resistencia al impacto.

A continuación se detallan los dos procesos utilizados para la obtención de elastómeros termoplásticos olefinicos TPO's⁴³:

a). Proceso batch En este caso se utiliza un mezclador tipo Banbury o un tipo Brabender estos ofrecen una gran versatilidad en comparación a muchos sistemas de mezclado continuo y se utiliza cuando se requiere un número considerable de formulaciones, por ejemplo, el mezclado en Banbury puede ser muy variado debido al amplio intervalo de fórmulas de TPO's, este procedimiento es el óptimo debido a que en el se pueden obtener periodos adecuados de mezclado.

b). Los TPO's también pueden ser obtenidos en un extrusor, estos extrusores pueden ser de un sólo o varios husillos, un mezclado adecuado en este proceso se logra tomando en cuenta la proporción L/D del tornillo, la zona de compresión, de alimentación y la potencia disponible, como una regla general, el tornillo debe tener una proporción L/D de 24:1, aunque existen tornillos con proporciones L/D de 12:1. Los extrusores generalmente requieren de altos consumos de energía, aunque el rendimiento de la máquina depende de las características de cada formulación combinado con el diámetro del tornillo y su relación L/D.

6.3. - Caracterización

6.3.1. - Morfología (Microscopía electrónica, DSC)

Como otros elastómeros-termoplásticos la morfología depende de parámetros como son, el peso molecular de los componentes, el contenido de los segmentos y de la estructura específica del componente elastomérico, se han realizado muchos estudios sobre estos puntos para tratar de determinar el efecto de estos sobre la morfología del material y su relación con las propiedades del mismo, es difícil encontrar estudios realizados en la industria debido al alto costo de los mismos, por lo que se ha recurrido a los análisis hechos en laboratorios de investigación⁴².

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es uno de los caminos directos para estudiar la morfología o el grado de compatibilidad de una mezcla obteniendo las dos diferentes temperaturas de transición vítrea de sus componentes, si la mezcla es homogénea se registra una sola T_g, sin embargo en este tipo de mezclas se utilizan resinas de PP isotáctico como uno de los componentes del cual su temperatura de transición es muy difícil de observar debido a su alta cristalinidad, es por esa razón que este tipo de mezcla es muy difícil de analizar.

Un estudio utilizando esta técnica para una serie de mezclas EPM/PP variando el contenido de PP se muestra en la figura 6.1, en la cual se puede observar una región de transición vítrea de 2° orden que incrementa con la temperatura y que corresponde al segmento elastomérico, sin embargo se observa otra bien definida transición cual corresponde al segmento rígido, estos datos demuestran que este tipo de mezclas no es homogénea y existe un sistema de dos fases⁴⁴.

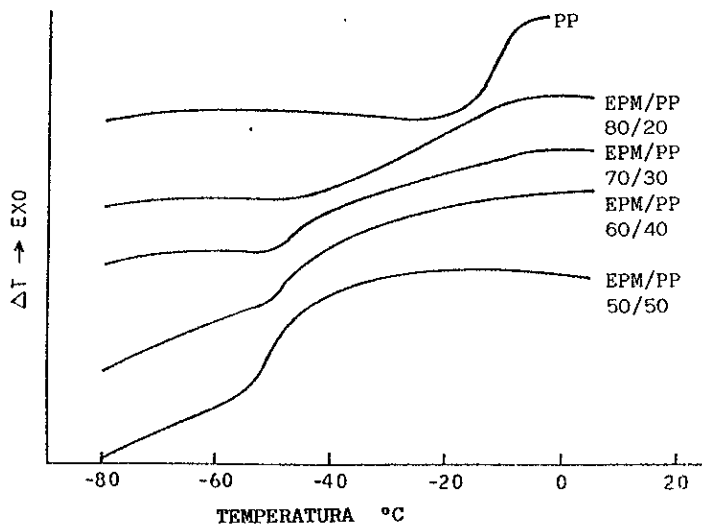


Figura 6.1. - Curvas DSC de una mezcla de EPM/PP y de PP puro. Fuente: Polymer blend. Paul Newman

La estructura de estas mezclas también se pueden analizar mediante microscopía electrónica, la figura 6.2 es una microfotografía de una mezcla binaria EPM/PP, las regiones claras son la fase de PP donde se observa claramente que es una fase continua con apariencia de esponja y los espacios oscuros son las áreas donde el EPM se encontraba antes de su extracción mediante un solvente específico como el n-heptano estos espacios también son continuos. Los dimensiones de la fase de PP son de un rango de 2 μm a 0.1 μm y de 4 μm a 0.1 μm para la fase de EPM⁴⁷.

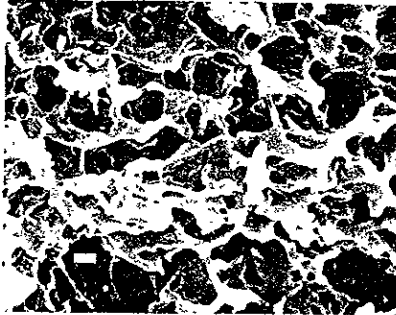


Figura 6.2. - Microfotografía en transmisión electrónica de una mezcla binaria 70/30 de EPM/PP, después de la extracción de la fase EPM con n-heptano y fracturada con nitrógeno
Fuente. Polymer blend, Paul Newman

Otra microfotografía de una mezcla de EPM/PP 70/30 obtenida mediante moldeo por inyección se muestra en la figura 6.3, el análisis es sobre la superficie de la muestra que esta constituida principalmente de la fase PP con pequeñas áreas oscuras de EPM después de la extracción, generalmente para estas mezclas binarias la fase PP es continua arriba de 15% en peso de PP en la mezcla.

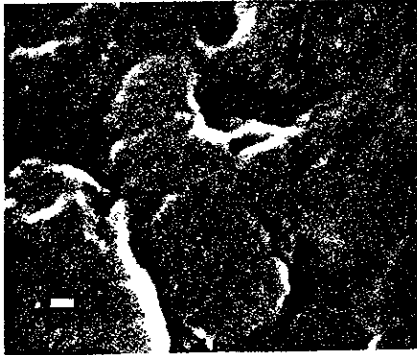


Figura 6.3. - Microfotografía de la superficie de una muestra, 70/30 de EPM/PP obtenida mediante moldeo por inyección. Fuente: Polymer blend, Paul Newman

Los estudios hechos por D'orazio⁴⁰ investigando la influencia del peso molecular sobre la morfología de estos materiales en dos mezclas obtenidas a partir de dos copolímeros elastoméricos con el mismo contenido de propileno C3 con diferente peso molecular determinado por la viscosidad Mooney con valores de 35 y 45 respectivamente, las muestras son nombradas EPR(HM) y EPR(LM), las características de los componentes se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. - Características moleculares, transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) del PP isotáctico puro y de los copolímeros EPM.

Material	Nombre comercial	Viscosidad Mooney	contenido C3	Tg	Tm	código
PP isotáctico	Moplen S30G	---	---		166°C	PP
Copolímeros	Dutral COO38	67a	28	-40		EPM(HM)
	Dutral COO35	45a	27	-41		EPM(LM)

a) medidas a 100°C Fuente: Polypropylenc, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Las condiciones de mezclado del PP y EPM son las siguientes, utilizando un mezclador tipo Werner a una temperatura de 230°C con un tiempo de residencia de 3min a una proporción de los componentes de 80/20 en peso de PP/EPM, el material obtenido es moldeado por inyección a un molde con una temperatura de 60°C, el análisis es hecho en la sección interna de la muestra para evitar el efecto de la pared del molde sobre la morfología la figura 6.4 muestra la microfotografía resultante de estas mezclas donde se observa que la segunda mezcla tiene una morfología de esferulitas de EPM (espacios oscuros), las dimensiones de estas son de un rango de 0.1 a 1.0 μm mientras que para la primera muestra se tiene la misma morfología pero con una más fina dispersión con diámetros del EPM de 0.1 a 0.5 μm , el segmento elastomérico es extraído con vapores de xileno en ebullición.

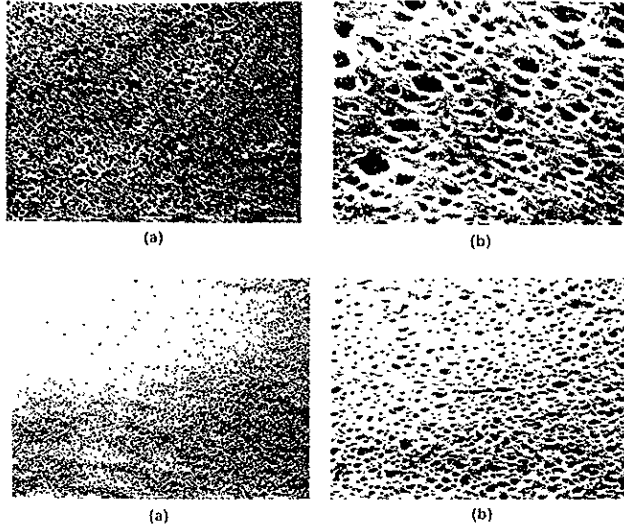
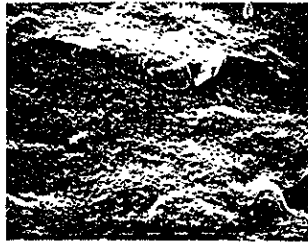
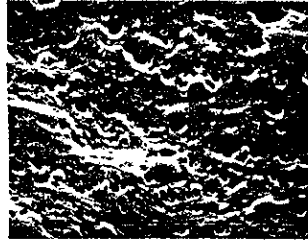


Figura 6.4. - microfotografías en transmisión electrónica de una serie de materiales en función de su peso molecular. Fuente: Polypropylene, structure, Blend and composites, J. Karger-Kocsis

Otro efecto que determina cambios en la morfología de estos materiales es la distribución de los pesos moleculares en la tabla 6.2, en la cual los polímeros EPM4 y EPM5 que tienen el mismo contenido de C3 y el mismo peso molecular M_w pero una distribución de pesos moleculares diferente $M_w/M_n = 4$ y 13.3 respectivamente. Las mezclas de los componentes se realizaron en un mezclador tipo Banbury a una temperatura de 200°C con un tiempo de residencia de 5 min y una proporción de PP/EPM de 80/20% en peso, después del mezclado los materiales son moldeados por inyección a 200°C a un molde con una temperatura de 60°C, el análisis es también en el interior de la muestra, las microfotografías resultantes se muestran en la figura 6.5 en las cuales se puede observar una morfología como de gotitas dispersas, la mezcla PP/EPM5 muestra una distribución menos dispersa de las partículas de elastómero las características de las mezclas se muestran en la tabla 6.2⁴³



(a)



(b)

Figura 6.5. - Microfotografía en transmisión electrónica de una serie de materiales en función de la distribución de pesos moleculares. Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Tabla 6.2. - Características moleculares y Tg de un PP isotáctico y copolímeros etileno-propileno.

Muestra	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_z \times 10^{-3}$ (g/mol)	Mw/Mn	C3(%en peso)	Tg
PP	65	484	2782	7.4	----	----
EPM4	50	200	800	4.0	43	-49
EPM5	15	200	1000	13.3	44	-48

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Uno de los efectos más importante sobre la morfología de estas mezclas son las Características y tipo de cristalinidad de los hules utilizados para estos materiales, los elastómeros pueden ser sintetizados con diferentes relaciones de etileno y propileno C3/C2, es decir el copolímero puede tener un grado de cristalinidad comparada a la de un homopolímero de PP (un alto contenido de propileno en el copolímero), o a un homopolímero de PE (un alto contenido de etileno en el copolímero), estos elastómeros son obtenidos en el laboratorio utilizando un iniciador Ziegler-Natta todos los datos de estos copolímeros se muestran en la tabla 6.3⁴⁷.

Tabla 6.3. - Composición y características de los copolímeros EPR

código	contenido de C3 % en peso	relación de monómeros C2/C3	[n]	Xc	Tm	Tg
EP88	92	4/96	1.66	42a	143a	-6
EP81	86	14/86	1.83	15a	125a	-10
EP74	81	22/78	1.67	4a	119a	-20
EP66	74	32/68	2.08	3a	118a	-33
EP55	65	44/56	1.65	6b	123b	-36
EP16	22	72/25	3.73	27b	125b	-50

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis, a) cristalinidad del PP, b) cristalinidad del PE

Las mezclas se realizaron en un mezclador tipo Brabender a una temperatura de 200°C con una relación de componentes de PP/EPM de 80/20, con una resina de polipropileno PPM60 de Exxon Chemical Co. con un peso molecular de $M_w = 44000$ y un peso molecular promedio de 100000 y una distribución de pesos moleculares de $M_w/M_n = 4.4$, todas las mezclas se cristalizan bajo diferentes condiciones:

1) las muestras cristalizadas isotérmicamente a una temperatura de cristalización de 126°C con un proceso de enfriamiento lento las cuales son llamadas muestras NIC.

2) las muestras que no son cristalizadas son obtenidas por moldeo a compresión enfriadas con agua las cuales son llamadas muestras IC

La morfología que presentan las muestras IC en función del contenido de C3 son analizadas por microscopía electrónica utilizando un agente de tinte como el ácido crómico, las cuales se muestran en la figura 6.6, en la cual se puede observar que con el incremento del contenido de C3 en el copolímero, el promedio de las esferulitas decrece rápida y gradualmente y más espacios oscuros aparecen, es importante mencionar que la mezcla PP/EP16 tiene una apariencia de queso Suizo y que la cantidad de material amorfo removido incrementa con el decremento del contenido de C3 en el elastómero.

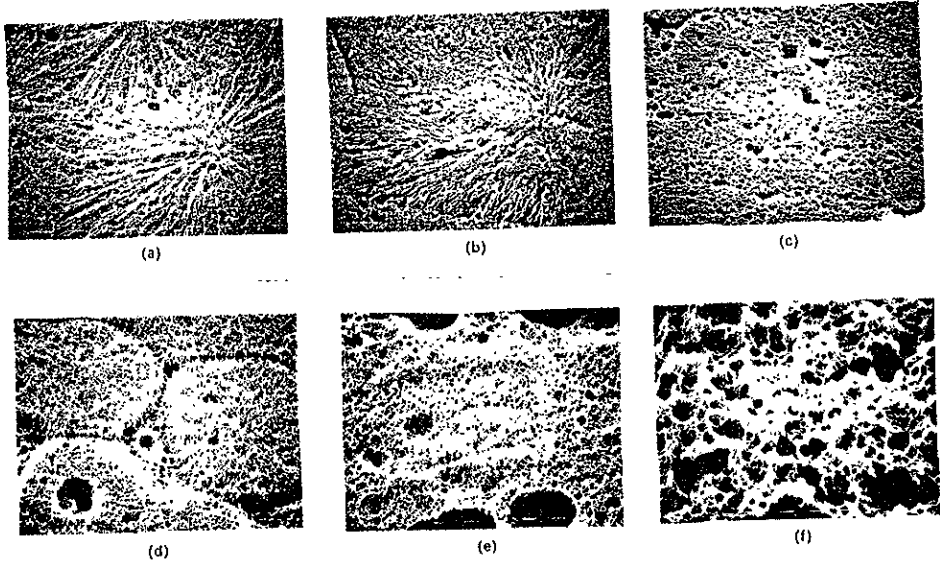


Figura 6.6. - Microfotografía en transmisión electrónica de una serie de mezclas cristalizadas a 126°C por 14 hrs a) PP, b) PP/EP88, c) PP/EP80, d) PP/EP74, e) PP/EP66, f) PP/EP16

Fuente. Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Mientras que para todas las muestras NIC se observa una morfología esferulítica analizada también por microscopía electrónica y utilizando un solvente como el n-heptano en ebullición para extraer la fase elastomérica, los diferentes resultados se pueden resumir como sigue:

1) en el caso de la mezcla PP/EP16 la cantidad de material amorfo removido es grande debido a que el copolímero EP16 tiene una menor adhesión a la matriz de PP.

2) la cantidad de material amorfo decrece progresivamente en las mezclas EP66, EP74, EP81 Y EP88, en el caso de esta última mezcla no es posible detectar huecos oscuros después de la extracción.

Todos estos resultados indican que con el incremento de propileno C3 en el copolímero se tiene un sistema interconectado entre el contenido de propileno C3 en la cadena de EPM y la fase de PP mediante una co-cristalización de ambas fases. .

6.4. -Propiedades mecánicas

6.4.1. - Comportamiento esfuerzo-deformación

Uno de los factores que influyen directamente sobre las propiedades esfuerzo-deformación de este tipo de mezclas, son las características estructurales del elastómero y la resina poliolefínica utilizados, un ejemplo, del efecto del contenido de la resina poliolefínica se muestra en la tabla 6.4, en la cual se muestra las propiedades de una mezcla de un elastómero EPDM con PP y PE se puede observar que al aumentar el contenido de resina, la resistencia al esfuerzo aumenta con deformaciones menores, las cuales también muestran un bajo punto de ruptura (20-35%), comparando ambas mezclas las de PP tienen valores más altos de tensión que las mezclas de PE con menores deformaciones⁴⁷.

Tabla 6.4. - Propiedades físicas de una serie de mezclas EPDM-resina poliolefínica.

Mezcla a							
partes de EPDM b	80	70	60	80	60	80	60
partes de PP c	20	30	40				
partes de PE de baja densidad				20	40		
partes de PE de alta densidad						20	40
Resistencia al esfuerzo (MPa)	8.3	10.5	13.9	5.8	8.0	8.5	10.2
Deformación a la fractura (%)	220	150	80	290	190	210	130
Deformación permanente (%)	28	30	30	35	30	25	33

Fuente: polymers blend, Paul Newman

Por otra parte si el copolímero presenta un grado de cristalinidad debido a las secuencias de etileno se puede observar un efecto notable sobre las propiedades físicas de la mezcla, la tabla 6.5 muestra propiedades de tensión para una mezcla de EPDM semicristalino con polietileno de alta y baja densidad, en la cual se observa un incremento en la resistencia al esfuerzo cuando el grado de cristalinidad aumenta⁴⁴.

Tabla 6.5. - Propiedades de tensión de una mezcla de un copolímero semicristalino EPDM y una resina poliolefinica.

Mezcla a				
partes de EPDM	80	80	80	80
(%en peso) cristalinidad	12.9	2.7	12.9	2.7
partes de PE de alta densidad	20	20		
partes de PE de baja densidad			20	20
resistencia al esfuerzo (MPa)	15.0	5.4	14.5	7.6
deformación a la fractura %	730	940	720	880

Fuente: Polymers blend, Paul Newman

Otro análisis del efecto de la cristalinidad del elastómero sobre las propiedades mecánicas, también se hizo para una serie de mezclas de un elastómero EPM con diferentes contenidos de C3 propileno y C2 etileno a diferentes relaciones del mismo, estas mezclas se obtuvieron en un mezclador Brabender a 200°C y cristalizadas con las mismas condiciones que las muestras IC y NIC con las mismas características estructurales mostradas en la tabla 6.3. Las propiedades de tensión para las muestras IC son de un comportamiento frágil con fractura antes de la formación del cuello de la probeta (necking), debido a la baja temperatura de cristalización la cual no permite una buena co-cristalización de las fases y también por el bajo contenido de elastómero, las curvas esfuerzo-deformación para esta serie de polímeros se muestra en la figura 6.7 y la tabla 6.6, estas curvas depende de la relación de componentes y el grado de cristalinidad del elastómero, por ejemplo, en el caso de una mezcla que contiene un elastómero con alta cristalinidad el módulo de Young y la resistencia al esfuerzo incrementan aunque el punto de ruptura decrece, este comportamiento se relaciona al incremento de compatibilidad entre el EPM y el PP , el comportamiento dúctil de la mezcla EP16 se relaciona a la gran cantidad de elastómero en la mezcla y la morfología esferulita de la misma.

Tabla 6.6. - Módulo de Young, resistencia al esfuerzo y deformación a la ruptura de mezclas PP/EPR cristalizadas a 126°C

muestra	módulo de Young (GPa)	resistencia al esfuerzo (MPa)	deformación a la ruptura %
PP	1.1	32	10
PP/EP88	1.0	29	6
PP/EP81	0.8	27	7
PP/EP74	0.7	25	8
PP/EP66	0.5	20	10
PP/EP16	0.7	22	15

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

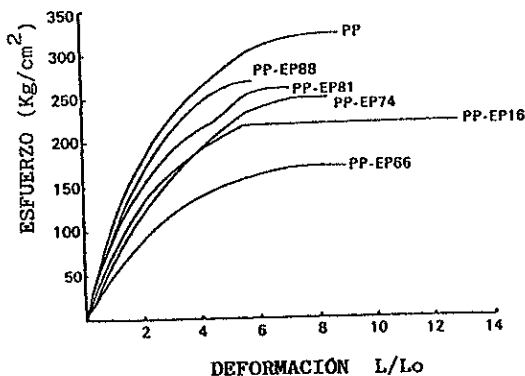


Figura 6.7. - Curvas esfuerzo-deformación de una serie de mezclas de PP/EPM. Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Mientras que para las muestras NIC se muestra un comportamiento dúctil lo cual se muestra en la tabla 6.7, donde se muestra los diferentes valores de tensión, se puede observar que cuando el contenido de C3 disminuye, los valores de módulo y resistencia al esfuerzo también decrecen, esto se debe a que el sistema no tiene tanta cohesión con el decremento de C3 y es más blando.

Tabla 6.7. - Propiedades de tensión de una serie de mezclas EPM/PP en función del contenido de C3 en el elastómero

Muestra	composición (PP/EPM %en peso)	contenido de C3 (% en peso)	módulo de Young (GPa)	resistencia al esfuerzo (MPa)
PP	100/0	----	1.14	39
PP/EPM	80/20	92	1.09	36
PP/EPM	80/20	86	1.04	31
PP/EPM	80/20	81	0.98	28
PP/EPM	80/20	74	0.83	26
PP/EPM	80/20	22	0.66	20

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Como se ha mencionado el efecto de la cristalización es también un factor muy importante sobre el comportamiento de tensión de estas mezclas⁴⁶, las propiedades de estas se pueden relacionar como una función de las condiciones de cristalización, composición y temperatura de estiramiento, las mezclas con un contenido de 10% de EPM cristalizadas a una temperatura $T_c = 126^\circ\text{C}$ muestran un comportamiento frágil para temperaturas de estiramiento $T_d = 60^\circ\text{C}$, pero al reducir la temperatura de cristalización las mezclas son dúctiles para todas las T_d investigadas ($20\text{-}120^\circ\text{C}$), como lo muestra la figura 6.8.

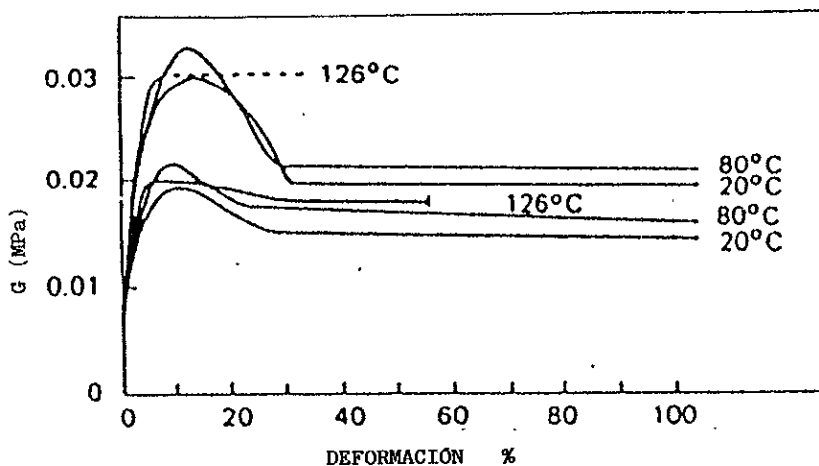


Figura 6.8. - Curvas esfuerzo-deformación de una mezcla de EPM/PP con un contenido de 10% de EPM cristalizada a una temperatura de 126°C y con una temperatura de estiramiento de entre $20\text{-}120^\circ\text{C}$. Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Considerando una temperatura de cristalización menor $T_c = 80^\circ\text{C}$, las mezclas quedan dúctiles a una temperatura de estiramiento $T_d = 20^\circ\text{C}$ para todos los contenidos de elastómero analizados (0-20%), como lo muestra la figura 6.9, de todos estos experimentos se puede concluir que el comportamiento dúctil incrementa con el decremento de T_c , el incremento de T_d y con el incremento del contenido de elastómero.

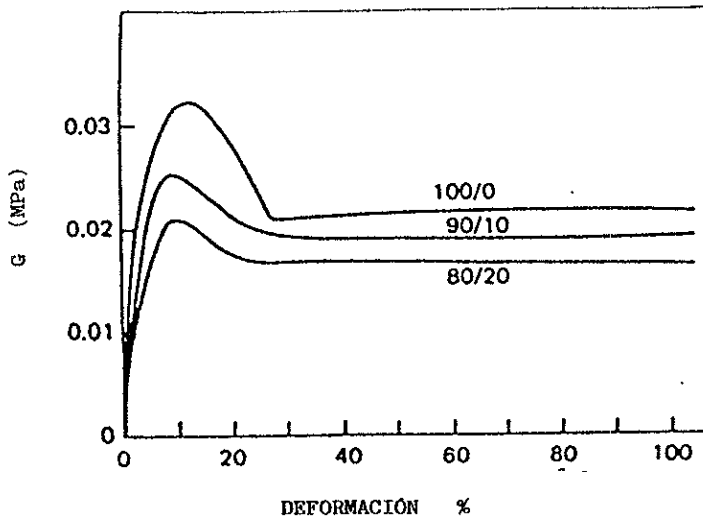


Figura 6.9.- Curvas esfuerzo-deformación de una serie de mezclas EPM/PP con diferentes contenidos de EPM, cristalizadas a una temperatura de 80°C y estiradas a una temperatura de 20°C .

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J Karger-Kocsis

6.5.-Usos y Aplicaciones

Los TPO's¹³ constituyen un gran mercado para muchas industrias debido a su excelente resistencia al desgaste, baja densidad y su costo relativamente bajo, esto es un hecho común que permite ciertas aplicaciones como en la industria automotriz. Otro gran mercado para este tipo de compuestos es la industria del cable y el alambre, por sus excelentes propiedades eléctricas en combinación con su alta resistencia al ozono y al agua⁴⁸.

Sustituyen a los elastómeros vulcanizados convencionales, esta es una gran aplicación de estos polímeros, algunos de estos materiales pueden ser blandos o duros variando la relación de los componentes según se requiera, también pueden ser moldeados y extruidos en equipos utilizados para el procesado de termoplásticos, una de las aplicaciones importantes es, por ejemplo, la mezcla con otros termoplásticos u otros materiales, actuando como modificadores de impacto para el PP o para el PE.

Como otros TPR's estos materiales tienen muchas aplicaciones en la industria del calzado especialmente en las suelas para zapatos, otras aplicaciones para la industria automotriz incluyen fuelles, ductos de aire y espejos, las aplicaciones domésticas de estos polímeros son empaques, mangueras, timbres y mangos de utensilios de cocina, en aplicación para la construcción los TPO's son utilizados para ventanas, puertas y conductos de desague⁵⁰.

El futuro de los TPO's, es bastante prometedor por sus excelentes características y su tecnología, En general, se identifican cinco factores principales para el uso de estos polímeros, esto es:

- 1.- Son amigables en el medio ambiente, dada la limpieza de su proceso de obtención.
- 2.- La conservación de energía, fuertemente influenciada por el precio del petróleo.
- 3.- Un buen lugar en el mercado, y la necesidad de buenos productos.
- 4.- el nuevo mundo de calidad total, la necesidad de encontrar una globalización en la fabricación de productos plásticos
- 5.- diseño y optimización de sistemas electrónicos, la necesidad de un material para las bases de datos computarizados por diseños de ingeniería.

b) VULCANIZACION DINAMICA

6.1.1.- Definición de Vulcanización Dinámica

El otro método utilizado para la obtención de TPO's es lo que se conoce como vulcanización dinámica⁴⁸, este proceso se puede aplicar a muchas combinaciones elastómero/plástico y consiste en mezclar los componentes plásticos y elastoméricos de forma similar que en las mezclas simples, pero después de un mezclado suficiente se agrega un agente de entrecruzamiento mientras continúa el mezclado con el fin de entrecruzar la fase elastomérica, para lograr una buena densidad de entrecruzamiento se debe controlar la velocidad de la misma mediante la determinación del torque del mezclador o los requerimientos de energía durante el proceso, se pueden agregar aditivos antes de la vulcanización como son, plastificantes, lubricantes, estabilizadores, etc.

6.1.2.- Propiedades de un TPR obtenido mediante vulcanización dinámica

Las propiedades de una mezcla elastómero-termoplástico obtenido por este método son similares a las de un hule vulcanizado convencional, al entrecruzar la fase elastomérica se pueden mejorar muchas propiedades del material en algunos casos mejores que las de otros elastómeros-termoplásticos en la siguiente lista se muestran algunas mejoras en las propiedades de estos materiales⁴⁶:

- a) una reducción en la deformación permanente

- b) mejoran las propiedades mecánicas últimas
(resistencia a la ruptura, deformación en este punto)
- c) mejoran la resistencia a la fatiga
- d) presenta gran resistencia al ataque por compuestos químicos
- f) mejora su utilidad a altas temperaturas
- g) presenta gran estabilidad en la morfología en el fundido
- h) una gran deformación del fundido

Las mezclas EPDM/PP o PE obtenidas por vulcanización dinámica presenta mejores propiedades físicas como son una gran resistencia al esfuerzo, algunos de los factores que influyen en estas propiedades es el tamaño de partícula del elastómero como lo muestra la figura 6.10 la cual es una curva compuesta de esfuerzo-deformación construida por los datos de la tabla 6.8, cada x denota un esfuerzo y una deformación en el punto de ruptura para cada mezcla, se puede observar también que las propiedades últimas varían inversamente con el diámetro de la partícula del elastómero entrecruzado

Tabla 6.8.- Propiedades de tensión de una serie de mezclas EPDM/PP obtenidas por métodos convencionales de vulcanización y por vulcanización dinámica.

Muestra	tipo de resina	método de preparación	tamaño de partícula (μm)	densidad entrecruzamiento ($\text{mol}\times 10^5/\text{ml}$)	módulo de Young (MPa)	resistencia al esfuerzo (MPa)	deformación última (%)
1	PP/66.7	S	7.2	16.4	97	8.6	165
2	pp/66.7	S	3.9	16.4	102	9.8	215
3	PP/66.7	S	1.7	16.4	105	13.9	380
4	PP/66.7	S	5.4	16.4	103	19.1	480
5	PP/66.7	D	cerca de 1-2	16.4	58	24.3	530

S vulcanización convencional

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites

D vulcanización dinámica

J. Karger-Kocsis

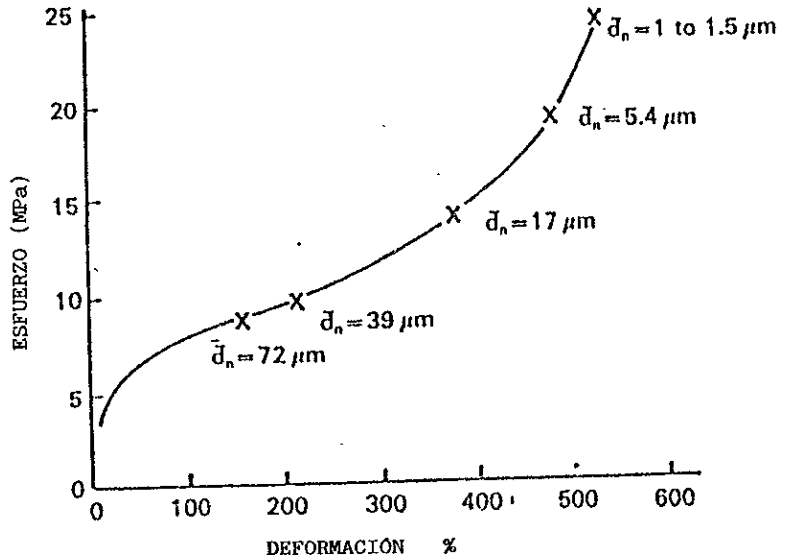


Figura 6.10.- Curva esfuerzo-deformación de una serie de materiales en función del tamaño de partícula, mostrando el efecto de esta sobre las propiedades del material. Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Otros efectos sobre las propiedades lo constituye la densidad de entrecruzamiento, la figura 6.11 es un gráfico donde se muestran estos efectos, se puede observar que sólo es necesaria una pequeña cantidad de entrecruzamiento para mejorar la resistencia al esfuerzo, aun cuando esta densidad incrementa los materiales se pueden procesar como termoplásticos debido a que a altos niveles de entrecruzamiento sólo se presentan cambios pequeños en la rigidez de la mezcla⁴⁷.

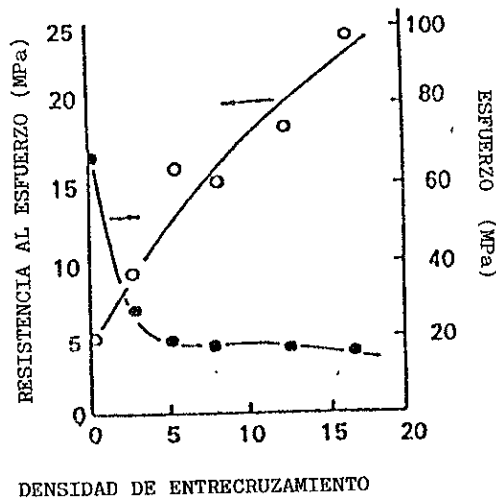


Figura 6.11.- Efecto de la densidad de entrecruzamiento sobre la resistencia al esfuerzo de una mezcla EPDM/PP. Fuente: Thermoplastic elastomer, N.R. Legge G. Holden H.E Schroeder

La cantidad de resina poliolefínica también es un parámetro interesante sobre las propiedades de estos materiales, cuando el contenido de esta resina incrementa y el elastómero disminuye las propiedades tales como la dureza, resistencia al esfuerzo incrementan, en la figura 6.12 se muestra una gráfica de resistencia al esfuerzo en función del contenido de PP, en la cual se puede observar que la resistencia al esfuerzo incrementa con el aumento en la cantidad de la resina poliolefínica⁴⁸.

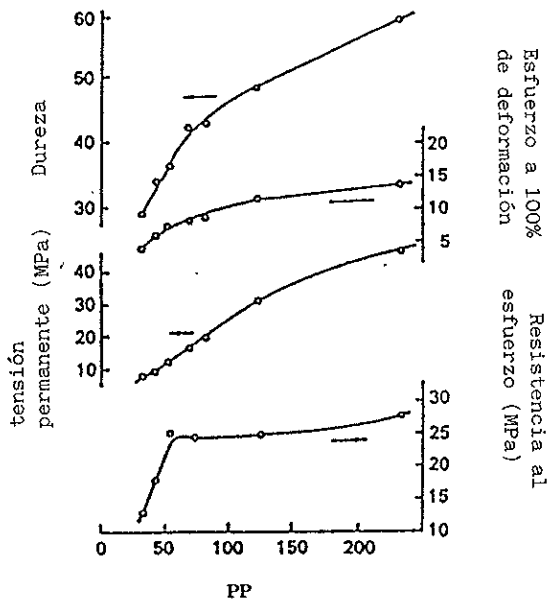


Figura 6.12 - Efecto del contenido de PP sobre la resistencia al esfuerzo de una mezcla de EPDM/PP. Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

Otro de los grandes efectos sobre las propiedades de estos materiales es el tipo de agente entrecruzante utilizado en la mezcla, la tabla 6.9 muestra la comparación de diferentes agentes de curado y su influencia en las propiedades finales del material, como se puede observar al utilizar el agente dimetilo fenolico se mejora la resistencia al esfuerzo en comparación con los otros agentes⁴⁷.

Tabla 6.9 - Propiedades de tensión en función del agente de entrecruzamiento utilizado.

Propiedad	sulfuro	dimetil fenolico	peróxido
resistencia al esfuerzo (MPa)	24.3	25.6	15.9
resistencia a 100% de deformación (MPa)	8.0	9.7	8.1
deformación última %	530	350	450

Fuente: Polypropylene, structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

6.5.3.- Morfología de un elastómero-termoplástico vulcanizado.

La composición de la mezcla y el grado de entrecruzamiento sobre los cambios morfológicos del material han sido analizados por diferentes investigadores como Abdou-Sabet y Patel⁴² para tratar de determinar el efecto de estas en la morfología, en una mezcla de EPDM/PP no entrecruzada la morfología depende de la relación EPDM/PP, en el caso de una mezcla curada, en las primeras etapas de vulcanización se observa una morfología de fases continuas de ambos componentes, en las etapas finales de entrecruzamiento se observa una inversión de fases y la morfología es de dominios de elastómeros dispersos en una matriz de PP continua como lo muestra la figura 6.13⁴⁶.

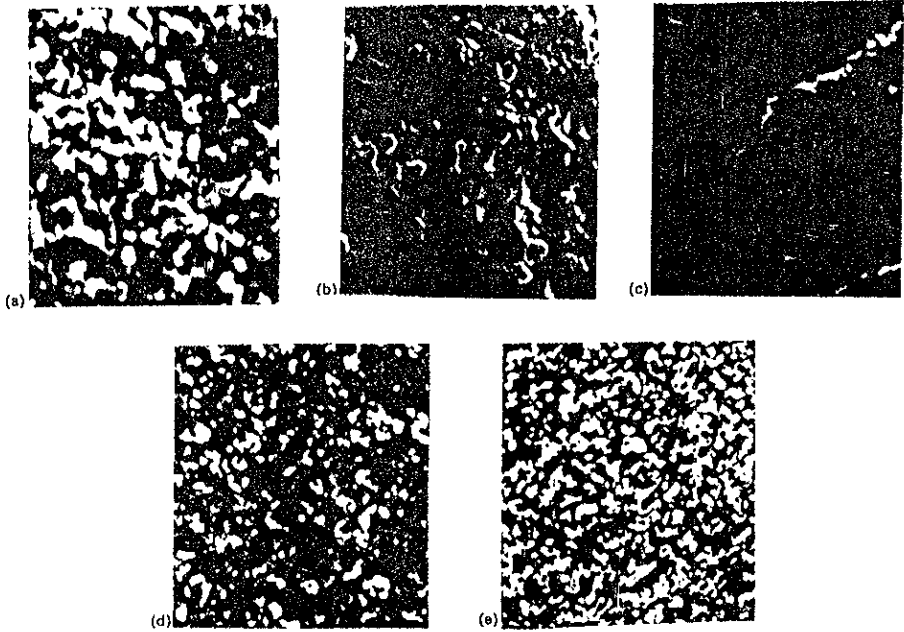


Figura 6.13. - Morfología de una mezcla EPDM/PP 60/30, a) mezcla curada, b) mezcla parcialmente entrecruzada, c) mezcla parcialmente entrecruzada, d) mezcla completamente entrecruzada, e) mezcla completamente entrecruzada. Fuente: Polypropylene , structure, blend and composites, J. Karger-Kocsis

5.1.4.- Usos y Aplicaciones

Un gran número de mezclas de elastómero-plástico como son las de EPDM-PP vulcanizadas con excelentes propiedades, tienen grandes aplicaciones, por ejemplo en puertas, cubiertas, empaques, recipientes, faros traseros de autos, parabrisas. Una razón para este tipo de aplicaciones es su excelente resistencia al medio ambiente, las partes interiores de automóviles se pueden elaborar con mezclas parcialmente entrecruzadas, y se pueden utilizar en aros de refuerzo, sellos, forros, vestiduras para asientos, cojines para bocinas y ciertas partes decorativas⁴⁸

Las aplicaciones para la industria del cable y alambre constituyen un gran mercado potencial para estos materiales, estos pueden competir con el polietileno entrecruzado el cual es muy utilizado en cables de comunicación, este tipo de uso se debe a la buena resistencia a la degradación ambiental que presentan estas mezclas, por lo cual presentan excelentes propiedades para aislamiento.

Las aplicaciones de mezclas de EPDM-PP totalmente entrecruzadas, tienen una gran aplicación en diferentes industrias, debido a sus buenas propiedades mecánicas, como resistencia a la fatiga, resistencia al ataque de compuestos químicos como ácidos o alcalis, su integridad mecánica a altas temperaturas, estabilidad de la fase morfológica en el fundido y a su gran procesabilidad⁵⁰.

1.- aplicaciones mecánicas: Neumáticos, diafragmas flexibles, empaques selladores, perfiles extruidos, tubos, montajes, defensas, envolturas, selladores, válvulas, escudos, artículos de acoplamiento, aisladores de vibración, tapones, conductores, cabezales, rodillos, líneas de inyección de aceite, mangos y agarraderas.

2.- aplicaciones automotrices ductos para aire acondicionado, mangueras de combustible, tubos de vacío, conexiones de vacío, tapones, selladores, aros de refuerzo, componentes eléctricos, tubos de emisión, camisas de protección y aisladores de impacto

3.- aplicaciones industriales: ductos hidráulicos, rociadores en la agricultura, rociadores de pintura, tubos industriales y tubos para minas.

4 - aplicaciones eléctricas: Tapones, relieves, aislantes para cable y alambre, forros, enchaquetamiento, contenedores y terminales eléctricas.

CONCLUSIONES

Los métodos de polimerización como son, la polimerización aniónica viviente, la polimerización por condensación, por transesterificación y el mezclado de polímeros permiten la obtención de materiales como los elastómeros-termoplásticos.

La morfología que presenta este tipo de materiales es de dos fases, debido a la incompatibilidad de sus segmentos, la relación de sus componentes, de los pesos moleculares de los mismos y del método de preparación de la muestra. En los copolímeros estireno-dieno-estireno estos factores dan como resultado estructuras ordenadas desde formas esferulíticas del segmento rígido dispersas en una matriz elastomérica, morfologías laminares o hasta se puede presentar una inversión de fases, donde la fase continua es el poliestireno y la fase dispersa es el polidieno.

Los copoliésteres presentan generalmente una morfología laminar debido a que sus dominios son continuos a diferencia de los estireno-dieno-estireno que puede cambiar de fases continuas a fases dispersas, sin embargo con condiciones especiales utilizadas en el método de preparación de la muestra se pueden obtener morfologías esferulíticas dispersas en una matriz elastomérica. En los elastómeros-termoplásticos uretánicos la morfología es similar a la anterior, pero el segmento rígido forma un sistema de puentes de hidrógeno que afecta la cristalización del mismo, con el cambio de los componentes químicos que los forman se puede obtener una morfología mejor definida.

En los elastómeros-termoplásticos olefinicos (TPO's), la morfología puede ser laminar o esferulítica dependiendo de la relación de sus componentes, en otros casos donde el elastómero tiene características químicas determinadas como una cantidad de etileno o propileno con una considerable cristalinidad, la morfología puede ser esferulítica dispersa en una matriz continua, estas fases pueden presentar interconexiones entre sus dominios debido a la compatibilidad del PP y el propileno del segmento elastomérico.

Las copoliámidas (TPA's), presentan también un sistema de dos fases con un segmento rígido cristalino y un elastómero amorfo, este sistema de dos fases es una función de algunos factores como son el grado de cristalinidad del segmento rígido, los tipos de componentes químicos utilizados y el contenido del segmento rígido.

Las propiedades de tensión de este tipo de materiales esta relacionado a la morfología de los mismos que es similar al comportamiento de los hules vulcanizados convencionales, es decir dependen del contenido de segmento rígido, de su peso molecular y del componente elastomérico. En los estireno-dieno-estireno que generalmente contienen de 15-30% de poliestireno presentan un comportamiento con bajos módulos elásticos y una gran resistencia al esfuerzo.

El comportamiento de los copoliésteres, copoliuretanos, las mezclas poliméricas y las copoliámidas es diferente presenta un alto módulo elástico debido al dominio rígido cristalino que puede estar interconectado con el segmento elastomérico, cuando este dominio se fractura el esfuerzo se transmite a la fase elastomérica, en esta etapa el polímero responde como un elastómero con gran resistencia al esfuerzo.

Otros factores que influyen en las propiedades mecánicas de estos materiales son, las características químicas de los componentes, la relación de sus segmentos, los pesos moleculares de los mismos.

Las diferentes aplicaciones de estos materiales han tenido un incremento comercial muy fuerte debido a que estos tienen grandes propiedades que es un resultado de la morfología, estas aplicaciones son muy variadas y muy importantes, por lo que dichos materiales tienen un lugar especial dentro de los materiales poliméricos.

S-EB-S- Estireno etileno-butileno estireno
S-I-S- Estireno isopreno estireno
Tc- Temperatura de cristalización
Td- Temperatura de estiramiento
Tg- Temperatura de transición vítrea
Tm- Temperatura de fusión
TPA- Elastómero termoplástico poliamidico
TPE- Elastómero termoplástico poliéster
TPO- Elastómero termoplástico olefinico
TPR- Elastómero termoplástico
TPU- Elastómero termoplástico poliuretánico

BIBLIOGRAFIA

- 1) Irvin I. Rubin, handbook of plastics material and technology, thermoplastic elastomers, John Wiley & sons, 1990
- 2) Eirich R. Frederick, science and technology of polymer, thermoplastic elastomer, Academic Press, 1985.
- 3) R. W. Dyson, Engineering polymer, Blackie & sons, 1990
- 4) S.K. De, Anil K. Bhowmick, Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blend, Introduction to thermoplastic elastomer, Ellis Horwood, 1990.
- 5) Morton Maurice, Rubber technology, Van Nostrand, 1980.
- 6) Mark, Bikkales, Overberger, Menges, Encyclopedia of polymer science and engineering, thermoplastic elastomer, John Wiley & sons, 1990.
- 7) E. Martuscelli, C. Marchetta, New polymeric materials, Science Press, 1986.
- 8) Eirich R. Frederick, Science and technology of polymer, polymerization by cationic mechanism, Academic Press, 1985.
- 9) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric material, thermoplastic elastomer, CRC Press, 1996.
- 10) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric material, Overview elastomer thermoplastic, CRC Press, 1996.
- 11) Dr. J.A. Kahn, TPE's emerge as the speciality polymer of the eighties, Technology and marketing international, 1986
- 12) Dr. N.R. Lggge, Thermoplastic elastomer, Rubber chemistry and technology, Special report, 1985
- 13) Yasushi Kishimoto, Akiyoshi Hirata, New thermoplastic elastomer with excellent weatherability and heat resistant, Asahi Chemical Industry Co, 1990.
- 14) Billmeyer, Textbook of polymer science, John Wiley & sons, 1984.
- 15) Mark, Bikkales, Overberger, Menges, Encyclopedia polymers science and engineering, Thermoplastic, John Wiley & sons, 1990.
- 16) N Masuko, Polymer science and technology, Thermoplastic rubber based on styrene, 1984.

- 17) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Thermoplastic elastomer based on styrene-polydiene block copolymer, Hanser Publisher, 1987
- 18) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric materials, Styrene-butadiene-styrene hydrogenated, CRC Press, 1996.
- 19) Allen Noshay, J.E. Mc Grath, Block copolymer, A-B-A triblock copolymer, Academic Press, 1977.
- 20) Falcon Ortega Susana, Morfología de copolímeros en bloque S-B-S mediante microscopía electrónica, UNAM, 1971.
- 21) Ceresa R. Bloc Copolymers, John Wiley & sons, 1991.
- 22) N.R. Legge, G Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Research on anionic triblock copolymers, Hanser Publisher, 1987.
- 23) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Hydrogenated block copolymer in thermoplastic elastomer IPN's, Hanser Publisher, 1987.
- 24) L.H. Sperling, Recent advances in polymers blend, grafts and block, New developments in block copolymers application, Plenum Press, 1974.
- 25) Mark, Bikales, Overberger, Menges, Encyclopedia polymers science and engineering, Polyesters elastomeric, John Wiley & sons, 1990.
- 26) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Thermoplastic polyesters elastomers, John Wiley & sons, 1987.
- 27) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric materials, Polyesters elastomerics, CRC Press, 1996.
- 28) Allen Noshay, J.E. Mc Grath, Block copolymers, (A-B)_n multiblock copolymers, Academic Press, 1977.
- 29) Morton Maurice, Rubber technology, Polyurethane elastomer, Van Nostrand, 1980.
- 30) Mark, Bikales, Overberger, Menges, Encyclopedia polymers science and engineering, Polyurethanes, John Wiley & sons, 1990.
- 31) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Thermoplastic polyurethane elastomer, Hanser Publisher, 1987.

- 32) Allen Noshay, J.E. Mc Grath, Block copolymer, (A-B)_n urethanes, Academic Press, 1977.
- 33) George Woods, The ICI polyurethanes book, John Wiley & sons, 1990.
- 34) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric materials, Polyurethane elastomer segmented (non hydrogen bonding), CRC Press, 1996.
- 35) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric materials, Polyurethanes, CRC Press, 1996.
- 36) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Polyesteramides and polyetheramides; Thermoplastic polyamide elastomer, Hanser Publisher, 1987.
- 37) Joseph C Salomone, Encyclopedia polymeric materials, Poly(ester amides) overview, CRC Press, 196.
- 38) Joseph C. Salomone, Encyclopedia polymeric materials, Poly(ether amides), CRC Press, 1996.
- 39) Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens, Handbook of elastomers, Thermoplastic rubber-plastics blend, Marcel Dekker Inc, 1988.
- 40) S.K. De, Anil K. Bhowmick, Thermoplastic elastomers from rubber -plastics blends, EPDM-polypropylene blends, Ellis Horwood, 1990.
- 41) Cornelia Vasile, Raymon B. Seymour, Handbook of polyolefins, Marcel Dekker Inc, 1993.
- 42) Paul Newman, Polymer blends, Academic Press, 1978.
- 43) J. Karger-Kocsis, Polypropylene, esturcture, blends, and composites, Estructure and propierties of polypropylene-elastomeric blend, Chapman & Hall, 1995.
- 44) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Elastomer thermoplastic blend as thermoplastic elastomer, Hanser Publisher, 1987.
- 45) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Poly- α -olefin based thermoplastic elastomer, Hanser Publisher, 1987.
- 46) N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomer, Thermoplastic elastomer based on elastomer thermoplastic blends dynamically vulcanized, Hanser Publisher, 1987.

47) J. Karger-Kocsis, Polypropylene, structure, blend and composites, Thermoplastic elastomer by blending and dynamic vulcanization, Chapman & Hall, 1995.

48) Raymond B. Seymour, Advances in polyolefins, Plenum Press, 1985.

49) Irvin I. Rubin, Handbook of plastics material and technology, Styrene-butadiene (K-resin), John Wiley & sons, 1990.

50) Irvin I. Rubin, Handbook of plastics material and technology, Polyurethane thermoplastic (TPU), John Wiley & sons, 1990.

51) Irvin I. Rubin, Handbook of plastic material and technology, Rubber styrenic block copolymers, John Wiley & sons, 1990.

52) Gunter Oertel, Polyurethane handbook, Hanser Publisher, 1994.

53) Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens, Handbook of elastomers, Thermoplastic styrene block copolymers, Marcel Dekker Inc, 1988.

54) Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens, Handbook of elastomers, Polyesters thermoplastic elastomer, Marcel Dekker Inc, 1988.

55) Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens, Handbook of elastomers, Thermoplastic polyurethane elastomer, Marcel Dekker Inc, 1988.

56) Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens, Handbook of elastomers, Additional types of thermoplastic elastomer, Marcel Dekker, 1988.