

287  
2890  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



DEPTO. DE EXAMINANTES Y  
EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**EVALUACION DE PROPIEDADES FISICOMECAICAS  
Y ASPECTOS REOLOGICOS DEL POLIETILENO  
ALTA DENSIDAD PARA RECUBRIMIENTO DE  
TUBERIAS**

**T E S I S**  
**PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**ERNESTO SANCHEZ COLIN**

**México, D. F.**

**1981**

**D. G. B. - UNAM**  
**SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**

**Tesis Digitales**

**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**

**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.

## I N D I C E

|     |                                                           |    |
|-----|-----------------------------------------------------------|----|
| 1.0 | RESUMEN .....                                             | 1  |
| 2.0 | INTRODUCCION Y OBJETIVOS .....                            | 3  |
| 3.0 | GENERALIDADES .....                                       | 8  |
|     | A) CARACTERISTICAS DEL POLIETILENO .....                  | 8  |
|     | A.1) ASPECTOS ESTRUCTURALES .....                         | 10 |
|     | B) FRACTURACION AMBIENTAL .....                           | 13 |
|     | C) EFECTO DE LA HISTORIA TERMICA .....                    | 17 |
| 4.0 | PARTE EXPERIMENTAL .....                                  | 23 |
|     | A) MATERIALES .....                                       | 25 |
|     | B) PREPARACION DE MUESTRAS .....                          | 25 |
|     | C) TECNICAS .....                                         | 26 |
| 5.0 | RESULTADOS Y DISCUSSIONES .....                           | 32 |
|     | A) RESULTADOS DEL MUESTREO .....                          | 32 |
|     | B) ANALISIS DE LA COMPOSICION .....                       | 33 |
|     | C) DETERMINACION DEL GRADO DE CRISTALINI--<br>DAD .....   | 33 |
|     | C.1) DETERMINACION DE DENSIDADES .....                    | 36 |
|     | C.2) ANALISIS TERMICO .....                               | 39 |
|     | C.3) ANALISIS DE RAYOS X .....                            | 39 |
|     | D) DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES MECANI--<br>CAS ..... | 43 |
|     | D.1) RESISTENCIA A LA TENSION .....                       | 43 |
|     | D.2 RESISTENCIA A LA FRACTURACION AMBIE--<br>TAL          |    |

|     |                                    |    |
|-----|------------------------------------|----|
|     | E) ESTUDIO MORFOLOGICO .....       | 49 |
|     | E.1) MICROSCOPIA ELECTRONICA ..... | 49 |
|     | F) ESTUDIO REOLOGICO .....         | 55 |
|     | F.1) REOLOGIA .....                | 55 |
| 6.0 | CONCLUSIONES .....                 | 58 |
| 7.0 | APENDICE .....                     | 60 |
| 8.0 | BIBLIOGRAFIA .....                 | 74 |

## 1.0 RESUMEN

En el sector eléctrico se ha venido utilizando polietileno alta densidad para recubrir tubería de acero, empleada en conducción de líneas de alto voltaje de distribución subterránea.

Uno de los problemas que se han presentado en este tipo de recubrimientos ha sido la aparición de diversos tipos de fracturas, que acortan la vida media útil de la tubería, así como, -- las condiciones de operación del tendido eléctrico.

Este trabajo se concretó al estudio de un tipo de fractura longitudinal; fractura que se propaga a lo largo de la tubería y que es semejante a la producida por el corte de una navaja. Su objetivo es determinar las posibles causas que provocan este tipo de fractura, tales como: características de la materia prima ( densidad ó grado de cristalinidad, etc.), condiciones inadecuadas en el procesamiento ( temperatura, velocidad de extrusión, rapidez de enfriamiento) ó imperfecciones en el equil

po de procesamiento. El análisis de estas causas posibles, se realizó a través del estudio comparativo entre muestras de recubrimientos que han sufrido este tipo de fractura contra las que no la han experimentado.

Este análisis, se llevó a cabo mediante el análisis físico-mecánico, difracción de rayos X , análisis infrarrojo, microscopía de barrido electrónico, calorimetría diferencial de barrido y fracturación ambiental de los recubrimientos. Así mismo se efectuó un estudio reológico de la materia prima empleada recientemente en la elaboración de estos recubrimientos para establecer si la existencia de las fracturas se puede atribuir a determinadas condiciones de procesamiento ó las características físico-químicas del polietileno.

## 2.0 INTRODUCCION Y OBJETIVOS

El potencial de consumo que existe, ha incrementado notablemente la producción de polímeros para diversas aplicaciones, en especial, el polietileno ha sido el polímero de mayor comercialización. Inicialmente fue introducido al mercado como material dieléctrico, pero a medida que se evaluaron sus propiedades, su demanda se incrementó. Las propiedades más sobresalientes de este polímero son:

- a) Bajo costo.
- b) Fácil procesabilidad.
- c) Buenas propiedades dieléctricas.
- d) Resistencia a los productos químicos.
- e) Buenas propiedades ópticas.
- f) Baja dureza y buena flexibilidad.
- g) Resistencia al medio ambiente.
- h) Alta resistencia mecánica.
- i) Buen brillo superficial.
- j) Libre de olores y toxicidad.

EXISTEN DOS PLANTAS CON CAPACIDAD  
1. 10 000 TON/AÑO  
2. 1 000 000 TON/AÑO

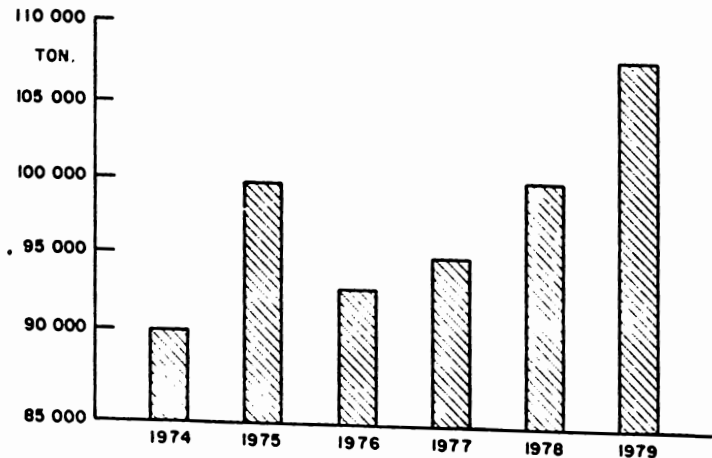


FIG 1 PRODUCCION DE POLIETILENO, ALTA Y BAJA DENSIDAD  
GENERALMENTE EL USO ES PARA EMPAQUE  
ANUARIO DE LA S.P.F.I. MEXICO.

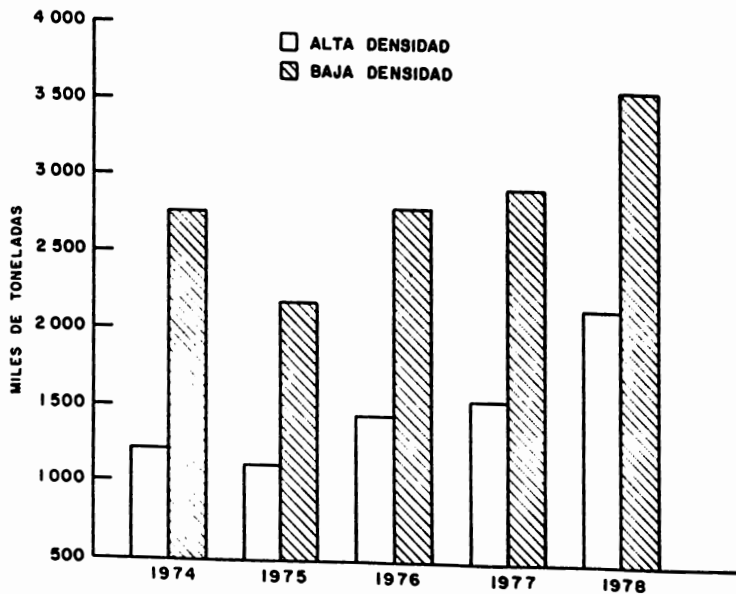


FIG. 2 PRODUCCION DE POLIETILENO ALTA Y BAJA DENSIDAD EN EUROPA Y E. U.

Sin embargo también presenta limitaciones:

- a) Baja resistencia al rasgado.
- b) Material opaco en películas gruesas.
- c) Baja resistencia al intemperismo y fracturación ambiental.
- d) Baja rigidez.
- e) Alta permeabilidad a los gases.

Por las propiedades ya mencionadas el polietileno ha tenido gran demanda en los campos de la industria eléctrica (recubrimientos, aislantes, etc. ), en la industria de envases y embalaje ( elaboración de artículos de uso domestico ), en la fabricación de partes específicas ( para la comunicación, --- agricultura, electrónica ), en la industria automotriz ( partes mecánicas ), en la industria de la construcción ( ductos y otros artefactos ), etc.

En la figura 1 se muestra la producción nacional en los últimos cinco años y en la figura 2 la producción y consumo - en los Estados Unidos de Norteamérica y Europa.

Como se puede observar en la figura 2 existe un déficit de la producción de polietileno en Europa y los Estados Unidos de Norteamérica. En México, la demanda de polietileno es satisfecha por la producción nacional y las importaciones que se realizan.

#### A) OBJETIVOS

En especial en la industria eléctrica se ha venido uti-

lizando polietileno alta densidad para recubrimientos de tubería de acero empleada en la instalación de cables subterráneos de alto voltaje.

Como se mencionó en el resumen los recubrimientos sufren - fracturas longitudinales. Las causas de este tipo de fractura, pueden tener su origen en una serie de factores tales como: una densidad inadecuada ( grado de cristalinidad ) de el polietileno alta densidad condiciones de procesamiento ( temperatura, velocidad de extrusión, rapidez de enfriamiento, etc. ), durante la extrusión y recubrimiento de la tubería y/o la existencia de imperfecciones <sup>en</sup> el equipo de procesamiento, etc. Por lo tanto el objetivo principal de este trabajo es determinar las causas - que producen la aparición de esta fractura que aparentemente corresponden a la llamada fracturación ambiental.

### 3.0 GENERALIDADES

Se presentan en esta primera parte, las características - más importantes del polietileno, así como las características - de los procesos de fracturación ambiental, y los efectos en las propiedades físico-mecánicas del polietileno causadas por la -- historia térmica a que es sometido ( Reología ).

#### A) CARACTERISTICAS DEL POLIETILENO

El polietileno es un termoplástico formado por cadenas atómicas hidrocarbonadas como se muestra en la figura 3 .

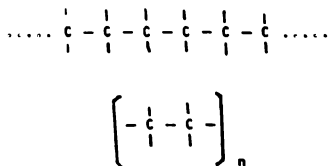


FIGURA 3

El polietileno es en esencia una parafina de alto peso molecular, con resistencia al ataque químico, baja energía cohesiva ( parámetro de solubilidad ) por lo cual tiene alta resistencia a los disolventes. La flexibilidad de las uniones  $-C-C-$  le infieren una baja temperatura de transición vítrea (  $-120^{\circ}C$  ) y le permite tener un alto grado de cristalinidad ( 65 % - 90 % ) Debido a las bajas fuerzas intermoleculares el punto de fusión - de los polímeros comerciales varía entre  $110 - 135^{\circ}C$ . (9)

Los polímeros comerciales disponibles varían en sus propiedades unos de otros debido principalmente:

- a) Variación en el grado de ramificaciones.
- b) Variación en el peso molecular.
- c) Variación de la distribución de pesos moleculares ( polidispersidad ).
- d) Presencia de impurezas, aditivos o cargas.

La presencia de ramificaciones disminuye la flexibilidad de la cadena y por lo tanto el grado máximo de cristalinidad y la densidad del polietileno. Los polietilenos altamente ramificados presentan muy baja densidad, bajo punto de fusión, bajo punto de cedencia, y una alta permeabilidad a gases y vapores.

Por otra parte la variación de los pesos moleculares generan diferencias en las propiedades del polietileno. El peso molecular afecta fundamentalmente las propiedades que involucran grandes deformaciones, como son: resistencia a la deformación, elongación a la ruptura, viscosidad del polímero fundido, etc. El incremento del peso molecular mejora la resistencia a la fractura-

ción ambiental.

La variación de la distribución del peso molecular en especial el abatimiento de la polidispersidad aumenta la resistencia al impacto, tensión, tenacidad, punto de ablandamiento y resistencia a la fracturación ambiental.

La presencia de impurezas ( residuos metálicos, catalizadores, grupos carbonilos ) que pueden incorporarse a las cadenas tienen un fuerte efecto en la resistencia ambiental y al punto de fusión.

El polietileno comercialmente se produce en dos grados: polietileno baja densidad y polietileno alta densidad. El primero se emplea en un alto porcentaje en el moldeo de artículos ( uso doméstico, juguetes, envases y embalaje, recubrimientos de papel, recubrimientos de cables, elaboración de películas, etc.). El polietileno alta densidad generalmente tiene usos específicos (recubrimientos, piezas automotrices, recubrimientos de tuberías, fabricación de envases por inyección, laminados, perfiles, tuberías, etc. ).

#### A.1 ASPECTOS ESTRUCTURALES

Como se ha señalado la flexibilidad de la cadena del polietileno permite que el material sólido adquiera una estructura cristalina.

En general el polietileno cristaliza en una estructura ortogonal cuya celda unitaria es mostrada en la figura 4 .

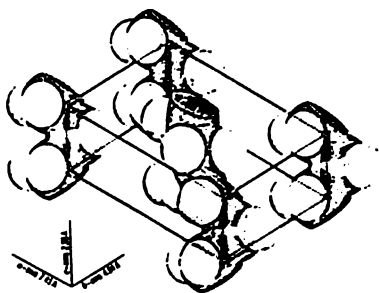


FIGURA 4 . CELDA UNITARIA DEL POLIETILENO

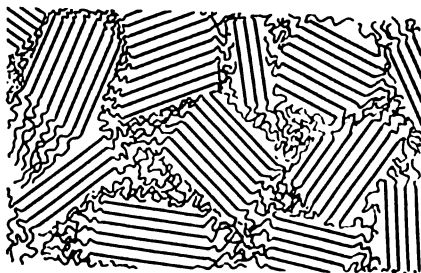


FIGURA 5 . FASE AMORFA Y CRISTALINA DEL POLIETILENO

Los parámetros de esta celda unitaria son:  $a = 7.41 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.55 \text{ \AA}$ . Este último parámetro corresponde a la distancia  la cual es idéntica con la distancia repetitiva de la configuración completamente en zig zag. <sup>(9)</sup>

Aunque los estudios de difracción de rayos X hechos en polímeros cristalizados a partir de la fusión muestran algunos hechos que indican cierto orden cristalino, la reflexión de Bragg aparecen bandas anchas y difusas comparadas con las obtenidas de los monocristales. <sup>(10)</sup> La teoría de difracción indica que este ensanchamiento de las bandas de reflexión pueden deberse a zonas cristalinas de tamaño pequeño ó a la presencia de defectos en la red cristalina, sin embargo. Los patrones de difracción de los polímeros son demasiado débiles (difusos) para permitir una discriminación entre estas dos posibilidades por lo que históricamente la hipótesis de la presencia de zonas --- cristalinas pequeñas a sido tomada como la más probable. Bajo esta consideración los patrones de difracción indican que la zona cristalina tan solo en algunos casos en  $100 \text{ \AA}$ . <sup>(16)</sup> Estos patrones sugieren la coexistencia de una apreciable región amorfa. <sup>(9)</sup>

El modelo estructural propuesto a partir de esta observación es el llamado " modelo de listones ", en el cual se sugiere que algunas fracciones o cadenas de polímeros se alinean a lo largo de distancias que corresponden a las disminuciones de la región cristalina este modelo se muestra en la figura 5, -- los dobleces representan la transición del material la fase ---

cristalina a la fase amorfa.<sup>(9)</sup>

## B) FRACTURACION AMBIENTAL

Uno de los objetivos del diseño es establecer tiempos de - servicio razonable de los productos terminados; por ejemplo se especifica un recubrimiento plástico para un cable, considerando el tiempo de servicio que se espera del mismo. Sin embargo, si se presenta una falla catastrófica ( fracturación ambiental ) - es importante determinar la probabilidad de su ocurrencia y las causas que lo producen.

En especial, en algunas aplicaciones del polietileno como como son recubrimientos de cables, recipientes de cosméticos, - se han encontrado que bajo ciertas condiciones el polietileno - sufre una fracturación. Si esta fracturación sucede cuando el - polietileno esta expuesto a algunos agentes químicos como son: jabones, alcoholes, aceites, grasas y además sujeto a un esfuerzo poliaxial, se dice que sucede una fracturación ambiental.

La fracturación ambiental es una falla frágil iniciada en - la superficie de una muestra de polietileno sujeta a esfuerzos poliaxiales en contacto con un medio, en ausencia del cual, no ocurre aun bajo las mismas condiciones de esfuerzos. Las combinaciones de esfuerzos externos y/o internos determinan conjunta mente con la sensibilidad del medio el tipo de fracturación. El medio puede ser un gas, líquido, semi-sólido, sólido.

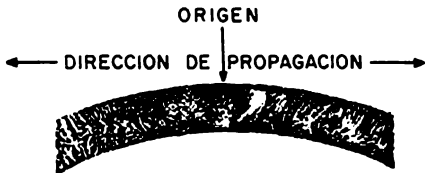
Esta definición cubre las características de este fenómeno

que son:

La primera que es la iniciación en la superficie que en ausencia de puntos focales de esfuerzos no ocurre. Carry<sup>(10)</sup> notó este efecto comparando el comportamiento de muestras inyectadas libres de cortes y muestras con cortes del mismo material, observando que en estas últimas se produce la fracturación.

La segunda característica de fracturación ambiental es ser de naturaleza frágil cuando se examina la superficie fracturada bajo una modesta amplificación la fractura aparece típicamente escamosa mostrando arrugamiento. En la figura 6 se aprecia la superficie de un cable de polietileno donde presenta la fracturación ambiental. Sin embargo, el examen bajo aplicaciones suficientemente grandes muestra la existencia de un tensado en frío a escala local, lo cual sugiere que mientras el grueso de la falla es frágil existen ciertos puntos que experimentan deformaciones dúctiles ( tensado en frío ).

Una tercera característica de este fenómeno es que se requiere la presencia de un esfuerzo, ( por lo menos en polietileno de alto peso molecular ) de tipo poliaxial. Ha sido demostrado que el esfuerzo responsable de la falla es generalmente el resultado de una combinación de los esfuerzos externamente aplicados y los esfuerzos internos residuales generados durante los procesos de moldeo o extrusión o bien a la presencia de injer-tos o contaminantes. La contribución de cada una de estas varia



FRACTURA DE SUPERFICIE TIPICA DEL POLIETILENO (7)

FIGURA 6

considerablemente. En algunos casos los esfuerzos internos generados por rápidos enfriamientos pueden aumentar al aplicar los esfuerzos internos. Mientras que en otras, ambos esfuerzos pueden cancelarse mutuamente. En algunos casos, en polímeros cristalinos de alto peso molecular, los esfuerzos internos son de tal magnitud que pueden ocurrir aun sin esfuerzos externos; en poliolefinas, sin embargo, tales hechos usualmente involucran una fracturación térmica u oxidativa más que una fracturación ambiental.

La cuarta característica de la fracturación ambiental es - que esta se efectúa por la presencia de un agente sensitivo, -- tal como detergentes, aceites, etc.

En algunos casos el medio ambiente que afecta es difícil - identificarlo, para el caso se recurre cuidadosamente al análisis de todos los factores involucrados para establecer si el medio ambiente que produce la fracturación ambiental es de tipo - térmico, ó fatiga estática u otros factores.

En conclusión este tipo de fracturación se caracteriza por que se inicia en la superficie y es de naturaleza frágil y además, es un fenómeno puramente físico que no involucra cambios químicos. Este último hecho lo distingue de la fracturación electroquímica y por oxidación.

Además, las variables internas están ligadas con las características mismas del polímero, por ejemplo, existe una fuerte dependencia con el peso molecular. En el caso del polietileno, - la resistencia a la fracturación se incrementa cuando el índice

de fusión decrece y el peso molecular se incrementa. Así mismo, la polidispersidad es un potente contribuyente al comportamiento del material en presencia de agentes que puedan provocar la fracturación ambiental. Se ha observado que en los polietilenos de mayor polidispersidad la resistencia a la fracturación ambiental es menor.

Otro factor que debe considerarse en la fracturación ambiental es el grado de cristalinidad. En polietilenos con alta densidad ( alto grado de cristalinidad ) la resistencia a la fracturación ambiental es muy pequeña, la razón de este hecho ha sido explicado ya que la fracturación de los sólidos cristalinos se realiza solo después del apareamiento de dislocación que genera la formación de micro-fallas, las cuales se propagan posteriormente y causan la ruptura ó fractura.

### C) EFECTO DE LA HISTORIA TERMICA

Las propiedades físico-mecánicas de los productos terminados a base de materiales termoplásticos dependen fuertemente de la historia térmica a que fueron sometidos durante su procesamiento, por lo cual el control durante el proceso de los polímeros fundidos es importante para sus aplicaciones finales.

La Reología estudia la deformación y flujo de los materiales plásticos siendo de interés la relación esfuerzo-fuerza---tiempo. Los materiales plásticos sometidos a esfuerzos en estado fundido exhiben un comportamiento viscoso-elástico que ha sido tratado mediante diversos modelos.

Las teorías que han contribuido al desarrollo de estos modelos son: Ley de HOOKE, Ley de NEWTON, Ley de POISEVILLE'S, la Ley de ARRHENIUS, etc.

Ley de Hooke. Establece que un material se deforma proporcionalmente al esfuerzo es decir:

$\epsilon = \frac{\sigma}{E}$

por lo tanto

$$\frac{S}{Y} = \text{cte} = E$$

S= Esfuerzo de corte  
Y= Rapidez de corte  
E= Elasticidad

Ley de Newton. Establece que todo fluido que tiene un comportamiento newtoniano, el esfuerzo de corte es proporcional a la velocidad de flujo. La ecuación es:

$$s = \eta \frac{dy}{dt}$$

$\eta$  = Viscosidad  
s = Esfuerzo de corte  
 $\frac{dy}{dt}$  = Velocidad de flujo

En la ecuación anterior se nota que la viscosidad permanece constante, es decir, el esfuerzo de corte varía con la velocidad de flujo, aunque los polímeros son materiales no newtonianos en un momento dado ( cuando la rapidez de corte es baja ) - se comportan como un newtoniano, la ecuación de newton establece que la rapidez de corte no modifica la velocidad para flujos newtonianos.

La resistencia que opone un fluido en las paredes de un -- ducto esta relacionada con la viscosidad y conociendo las características del ducto podemos calcular la viscosidad. Poiseville 's establece la ecuación para determinar la viscosidad en un -- flujo con un volumen V que toma la forma de un ducto y tiene un

largo L y el radio lo eleva a la cuarta potencia, actuando una presión P en un tiempo dado, la ecuación es la siguiente:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 V L}$$

$\eta$  = Viscosidad  
 r = Radio  
 P = Diferencia de presiones  
 V = Volumen  
 L = Largo

Ley de Arrhenius, La temperatura tiene un efecto sobre las propiedades reológicas de los polímeros fundidos. En los fluidos newtonianos su comportamiento este en función de la temperatura, la cual esta expresada por la ecuación de Arrhenius de la siguiente manera:

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}}$$

E = Energía de activación  
 R = Constante de los gases  
 T = Temperatura  
 A = Constante de Arrhenius

Con los datos obtenidos de la ecuación anterior se puede --  
 graficar el  $\log \eta$  contra el inverso de la temperatura obtenien--  
 dose una recta para el caso de los fluidos newtonianos e inclu--  
 zo para polímeros fundidos a rapidez de corte baja. Por otro la

do la viscosidad de fluidos no newtonianos su comportamiento es  
ta en función de la rapidez de corte, el esfuerzo de corte e in  
cluzo la temperatura, esto lo establece las dos ecuaciones si--  
guientes:

$$\eta = \eta(\tau, T)$$

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, T)$$

Por lo tanto cuando la variación de la viscosidad con la --  
temperatura se quiere conocer es necesario especificar si la va  
riación de la rapidez de corte, el esfuerzo de corte permanecen  
constantes esto se expresa de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{\tau} \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}$$

estos dos términos no son iguales

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{\tau} > \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}$$

Con lo anterior podemos establecer que la viscosidad depende  
de de la temperatura, por lo tanto tenemos dos ecuaciones que -  
son:

$$\eta = A e^{\frac{E_{\tau}}{RT}}$$

$$\eta = A e^{\frac{E_T}{RT}}$$

Todo lo anterior expuesto tiene gran impacto en la metodología a seguir en la fabricación de artículos en la industria - donde se utiliza como materia prima polímeros como sucede en -- procesos de extrusión, moldeo, rotomoldeo, etc. De esto se parte para conocer las propiedades y comportamiento de los polímeros en su estado fundido, donde la Reología proporciona los lineamientos para poder predecir la conducta de un polímero en su estado fundido.

Además de tomar en cuenta los parámetros como la temperatura, presión, la variación de la viscosidad, la resistencia que opone al esfuerzo ó fuerza aplicada, la variación de la elasticidad. Con procesos reológicos podemos determinar cada una de estas condiciones que permitan tener una idea de la conducta -- del polímero fundido en estudio.

Explicando un poco más lo anterior podemos decir que la intención de la Reología es desarrollar una serie de constantes físicas para especificar la conducta de los materiales para poder determinar las leyes físicas que gobiernan y describen deformaciones viscoelásticas de materiales. Tomando en consideración los resultados reológicos deben ser independientes de los instrumentos, solamente deben dar información de la naturaleza del material.

Las características reológicas de los termoplásticos son -- usualmente estudiadas por instrumentos basados en el principio de los reómetros. Los reómetros miden muy altas viscosidades --

del orden superior a los  $10^7$  poises sobre un amplio rango de rapidez de corte para aproximar las diferentes condiciones reológicas bajo las cuales los materiales están siendo procesados. - los datos obtenidos en conclusión deben ser independientes de - los instrumentos aplicados bajo tales condiciones, se puede obtener resultados que pueden ser comparados con la conducta que presentan durante la extrusión o moldeo y con muchos parámetros típicos de los materiales.

**VISCOSIDAD.** La viscosidad de un termoplástico está expresada como la resistencia del flujo bajo la aplicación de una fuerza. Generalmente la viscosidad depende de la temperatura, tipo de molécula, características estructurales de los materiales.

Para el caso de los fluidos no newtonianos tales como los polímeros, la ecuación propuesta para determinar la viscosidad es: (5)

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

$\tau$  = Esfuerzo de corte.  
 $\dot{\gamma}$  = Rapidez de corte.

Los parámetros de anteriores están definidos por:

$$\tau = \frac{F}{S} \qquad \dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$$

$F$  = Fuerza.  
 $S$  = Área

$dv$  = Diferencia de velocidades  
 $dx$  = Dirección perpendicular a la dirección del flujo.

## **P A R T E   E X P E R I M E N T A L**

#### 4.0 PARTE EXPERIMENTAL

Los polímeros, en especial los sintéticos, se vuelven cada día más importantes para satisfacer las necesidades en los diversos campos de la industria. Para verificar si éstos, son los adecuados para cada uso es preciso realizar una evaluación de sus propiedades y comportamiento.

Los productos poliméricos como es de nuestro conocimiento requieren de un proceso para obtenerlos, además de la adición de otro tipo de sustancias tales como plastificantes, pigmentos, estabilizadores, cargas, etc., para mejorar sus propiedades. Sin embargo, pueden aun presentar imperfecciones en sus diferentes usos.

Para determinar estas imperfecciones los investigadores se han valido de un sinnúmero de técnicas a fin de poder conocer cual ó cuales propiedades determinan estas imperfecciones. Estas propiedades que se evalúan, son generalmente propiedades reológicas, mecánicas, eléctricas, ópticas, así como, su esta--

bilidad dimensional, resistencia al intemperismo, al ataque químico, etc. propiedades que se correlacionan ó dependen de la estructura química, morfología, peso molecular, polidispersidad, estabilidad térmica, dureza.

Para el caso especial del polietileno empleado como recubrimiento de tuberías se recomienda la determinación de la resistencia a la tensión ( Norma ASTM D 638 ), su densidad ( Norma ASTM D 1505 ), su resistencia a la fracturación ambiental ( Norma D 1693 ) y otras que establece la Norma ASTM D 1248-74, a fin de manejar un conjunto de pruebas de control de calidad y determinar si el material en análisis esta entre los valores recomendados para la aplicación requerida ( Norma L-C 530 D "Federal Specification " ).

El polietileno de alta densidad estudiado en el presente trabajo, fué sometido a los siguientes análisis: primeramente se analizó composición mediante infrarrojo, determinación de la cristalinidad a través de pruebas de densidad, rayos X y calorimetría de barrido diferencial. También se caracterizó mecánicamente mediante pruebas de tensión uniaxial y fracturación ambiental. Se realizaron observaciones de su microestructura mediante microscopía de barrido electrónico, y finalmente se analizó el efecto que pudiese tener las condiciones de procesamiento ( temperatura y velocidad de extrusión principalmente ) , en las características estructurales y mecánicas del polietileno mediante un estudio reológico empleando un reómetro capilar.

## A) MATERIALES

El polietileno de alta densidad analizado se obtuvo del -  
muestreo de tuberías recubiertas con este material. Los recu-  
brimientos fueron realizados por una compañía " N " y otra --  
" E ".

El muestreo se realizó en recubrimientos que presentaban  
fracturas lineales en dirección longitudinal a la tubería y en  
recubrimientos sin fractura, ambos tipos procesados por la com-  
pañía "N". Asimismo se muestreo en los recubrimientos de la --  
compañía "E" que no presentaban dichas fracturas.

## B) PREPARACION DE MUESTRAS

Fundamentalmente consistió en la eliminación de la brea--  
latex con chapopote que funciona como adhesivo entre el recubri-  
miento y la tubería. Esta operación se realizó empleando bence-  
no procurando reducir al mínimo el tiempo de contacto con el po-  
lietileno, con el objeto de no modificar la estructura y la com-  
posición del polietileno y el grado de cristalinidad ( por la -  
disolución de la fase menos cristalina). Otro disolvente que se  
empleó fue el xileno, pero se observó que existió un ataque al  
polietileno y se dejó de utilizar para eliminar el adhesivo. La  
preparación de las muestras para cada técnica experimental se -  
realizó como lo aconseja la norma o el manual del equipo emplea-  
do.

## C) TECNICAS

Este inciso se concreta a describir brevemente los objetivos de análisis de cada una de las técnicas empleadas en la evaluación de los recubrimientos de polietileno señalados en el inicio de este capítulo.

### C.1 INFRARROJO

El análisis de infrarrojo es de gran utilidad por poder determinar la composición o grupos funcionales característicos de la molécula de un compuesto. En el polímero en estudio se determinarán los grupos funcionales característicos de la molécula. El espectroscopio de absorción de infrarrojo utilizado fué un - Perkin Elmer modelo 283.

La preparación de la muestra se realizó empleando un microtomó a fin de obtener muestras de un espesor de una micra aproximadamente y de esta forma no modificar la estructura del material.

### C.2 DENSIDAD

El objeto de esta prueba fué emplearla para determinar tanbién de manera indirecta el grado de cristalinidad.

La determinación de la densidad fué realizada mediante el método de picnometría recomendado por la Norma ASTM D1505. Este método se basa en el cálculo del volumen desplazado por un sól

do al sumergirlo en un líquido.

La secuencia del método de picnometría esta dado por las siguientes ecuaciones:

$$V_f = V_1 - \frac{P_1 - P_2 - P_3}{D_r}$$

$$D_c = \frac{P_3}{V_f}$$

$V_1$  = Volumen del líquido de referencia.

$V_f$  = Volumen de la muestra.

$P_1$  = Peso del picnómetro conteniendo el líquido de referencia y la muestra.

$P_2$  = Peso del picnómetro.

$P_3$  = Peso de la muestra.

$D_r$  = Densidad del líquido de referencia.

$D_c$  = Densidad calculada.

El líquido de inmersión que se utilizó fue el benceno a la temperatura de 17-21°C.

Se tomarón muestras al azar de diferentes recubrimientos, también se realizó un análisis "topográfico de densidades" que consistió en determinar la densidad a lo largo del diámetro de la circunferencia del recubrimiento tomando distancias de 8 cm.

Fue necesario igualmente saber que variación habfa de la densidad en dirección de la extrusión.

### C.3 ANALISIS TERMICO

Para realizar un análisis térmico completo a un polímero es necesario correr los siguientes análisis: Análisis térmico diferencial ( DTA ), Análisis térmico-gravimétrico ( TGA ) y - Calorimetría de barrido diferencial ( DSC ). Para el polímero en estudio fue suficiente el DSC.

El objeto de esta prueba es determinar las transiciones - de polietileno, en especial el punto de fusión y el calor de - fusión correspondiente a las distintas muestras de polietileno las cuales estan en relación directa al grado de cristalinidad del mismo, es decir, mientras más cristalino mayor sera su temperatura de fusión y mayor su calor o entalpia de fusión.

Para la medición del punto de fusión y calor de fusión del polietileno de alta densidad se utilizó un calorímetro de barrido diferencial marca Perkin Elmer modelo DSC-1B.

Las muestras requeridas son preparadas de la siguiente manera : se pesa la muestra cuidando que no tenga un peso mayor de 10 mg., se coloca en una capsula de aluminio, la cual se hermetiza para evitar que contamine los portamuestras.

### C.4 RAYOS X

Esta técnica se aplicó a fin de determinar las distancias interplanares de los planos característicos del polietileno -- ( 200 y 110 ) y de esta manera determinar el grado de cristallinidad, esto es, a mayor distancia interplanar menor empaquetamiento y por lo tanto menor grado de cristalinidad. La medida también se consideró en recubrimientos que presentaban fractura, así mismo los que no presentaban para poder comparar las características estructurales de ambas muestras.

La distancia interplanar se calculo por medio de la "Ley de Bragg" y su ecuación es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde:

$n = 1$

$\lambda$  = longitud de onda del Cu.

$d$  = Distancia interplanar.

$\theta$  = Angulo medido.

## C.5 MICROSCOPIA

Las observaciones microscópicas de materiales poliméricos son de gran utilidad, ya que permiten conocer la morfología y aspectos topográficos de las muestras en estudio, con ello se puede establecer un juicio que nos permita definir las diferencias existentes entre cada muestra.

Las observaciones se realizarón en un microscopio de barrido electrónico modelo Jeol JXA-35

#### C.6 RESISTENCIA A LA TENSION

Las pruebas de tensión son de gran importancia para determinar las características mecánicas del material, estas pruebas sirven no solo como base de aceptación sino que sus resultados son usados para evaluar la función de los materiales tanto en lo que se refiere a cargas máximas permisibles en servicio y a su facilidad de deformación ( moldeo ). Estas propiedades son medidas por la aplicación de una carga que se incrementa continuamente sobre la muestra y la relación que tiene con la deformación que sufre dicha muestra. Tanto el Módulo de Young, la resistencia a la cedencia y la resistencia a la tensión son medidos de esta manera.

En particular se determinó el esfuerzo de cedencia de acuerdo con la Norma ASTM D 638-72 empleando una velocidad de deformación de 50 mm./min., en una máquina universal de prueba Instron, modelo 1125. Se tomaron muestras para esta prueba tanto en la dirección paralela como perpendicular al sentido de la extrusión. Las muestras se prepararon según lo recomienda la norma empleada ( Norma ASTM D 638-72 tipo II ).

#### C.7 FRACTURACION AMBIENTAL

Esta prueba generalmente se considera como una prueba de -

control, que nos auxilia para caracterizar un polímero en estudio, además permite determinar la influencia que tiene los productos químicos en la fracturación ambiental del polímero en estudio.

El estudio de la fracturación ambiental se realizó de acuerdo con la Norma ASTM D 1963 70 (75) utilizando como agente activante superficial una solución de Anterox al 10 % a una temperatura de 50°C. La prueba tuvo una duración de 48 horas.

Las muestras para esta prueba fueron preparadas en forma de trozos rectangulares de 7.3 mm. de ancho por 38mm. de largo y una abertura en el centro de 1 mm.

## 5.0 RESULTADOS Y DISCUSIONES

### A) RESULTADOS DEL MUESTREO

En el muestreo realizado de los diferentes recubrimientos se verificó que el recubrimiento del polietileno presentaba -- fracturas lineales sólo en dirección longitudinal a la tubería y no en dirección transversal.

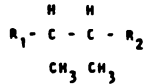
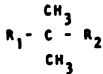
El área de las tuberías sobre la que se localizaban las -- fracturas no presentaba rebordes o rebabas que pudiesen haber sido la causa de las fallas. Tampoco existía una localización preferencial de las fracturas sobre la costura de la tubería.

Por otro lado los recubrimientos que presentaban este tipo de fractura no mostraban un cambio sustancial de coloración ni una notable pérdida de flexibilidad, que permitiesen suponer que la causa de las fracturas fuese un ataque ambiental -- ( presencia de ácidos, grasas, alcoholes, etc. ) o sea deben a la degradación por radiación o envejecimiento.

## B) ANALISIS DE LA COMPOSICION QUIMICA ( IR )

Los análisis de infrarrojo muestran que la materia prima utilizada por la compañía "N" es diferente a la empleada por la compañía "E".

Como se observa en el espectro de infrarrojo que se presenta en la figura 6, en la muestra del material empleado por la compañía "E" aparecen tres bandas en 8.4, 8.85 y 9.3 micras, respectivamente que pueden corresponder a las siguientes estructuras del tipo: (6)



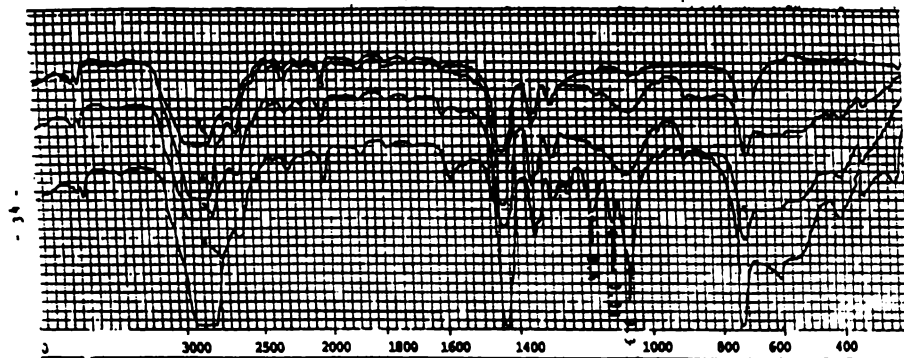
Estas bandas no aparecen en los recubrimientos de la compañía "N".

La presencia de estos radicales en el polietileno disminuye el grado de cristalinidad y consecuentemente, aumenta la flexibilidad del mismo, favoreciendo con esto la liberación de esfuerzos que pudieran provocar fallas en el material.

## C) DETERMINACION DEL GRADO DE CRISTALINIDAD

Determinación del grado de cristalinidad se llevo acabo -

# ESPECTROSCOPIA INFRAROJA



- 1) Companhia " M "
- 4) Companhia " E "

FIGURA 6

mediante diversas técnicas ( Densidad, Análisis térmico y Rayos X ) y los resultados obtenidos se señalan a continuación.

#### C.1 DETERMINACION DE DENSIDADES

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I. Es particularmente notorio la elevada densidad, del orden de  $0.98 \text{ g/cm}^3$  de algunos recubrimientos procesados por la compañía "M" que presentan fracturas comparada con la de los mismos recubrimientos, en tramos que no presentan fracturas, del orden de  $0.97 \text{ g/cm}^3$ . Aún mayor es la diferencia si se compara con la de los recubrimientos de la compañía "E" de  $0.93 \text{ g/cm}^3$ .

Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento normal del polietileno: a mayor densidad, aumenta la propensión al tipo de fracturas presentadas por los recubrimientos de la compañía "M".

Se realizó también el estudio topográfico de densidades, obteniéndose los resultados que muestra la tabla II así como en la figura 7.

La gráfica de densidades de las muestras a lo largo de la circunferencia del recubrimiento muestran un notorio gradiente de densidades a lo largo de la circunferencia de los recubrimientos procesados por la compañía "M" ( muestras A,B,C,D )--comparados con los gradientes de densidades de los recubrimientos de la compañía "E". ( muestra E ). Como ejemplo se observa muy claramente la diferencia de este parámetro en la mues-

**TABLA 1**  
**DENSIDAD ( $g/cm^3$ )**

| CONCEPTO           |  | MUESTRAS SIN FRACTURAS |        |        |        |        |        |
|--------------------|--|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SIMBOLO DE MUESTRA |  | V-1                    | O-1    | W-1    | Y-1    | Z-1    | SPP1   |
| VALOR MEDIO        |  | 0.9546                 | 0.9607 | 0.9743 | 0.9721 | 0.9621 | 0.9528 |
| DESVIACION STANDAR |  | 0.007                  | 0.004  | 0.017  | 0.0108 | 0.004  | 0.006  |
| % DE ERROR         |  | 0.79                   | 0.56   | 1.75   | 1.12   | 0.48   | 0.67   |

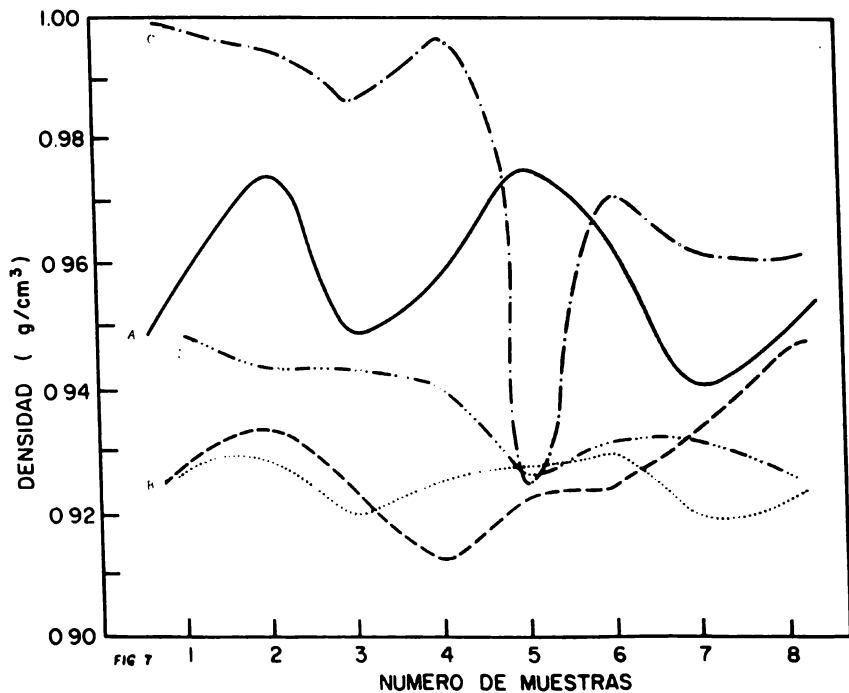
  

| CONCEPTO           |  | MUESTRAS CON FRACTURAS |        |        |        |        |        |        |
|--------------------|--|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SIMBOLO DE MUESTRA |  | G-1                    | O-2    | T-2    | A-B    | BC     | CD     | P-1    |
| VALOR MEDIO        |  | 0.9648                 | 0.9670 | 0.9883 | 0.9848 | 0.9412 | 0.9810 | 0.9676 |
| DESVIACION STANDAR |  | 0.002                  | 0.005  | 0.005  | 0.0108 | 0.0136 | 0.006  | 0.0076 |
| % DE ERROR         |  | 0.02                   | 0.52   | 0.56   | 1.07   | 1.4    | 0.6    | 0.7    |

**METODO PICNOMETRIA**

**CONDICIONES DE PRUEBA.**

- LIQUIDO DE INMERSION. BENCENO
- TEMPERATURA. 20~23°C
- PRESION: ATMOSFERICA



**TABLA II**  
**DENSIDAD (g / cm<sup>3</sup>)**

**DETERMINACION DE DENSIDADES A LO LARGO  
DE LA CIRCUNFERENCIA DE LA TUBERIA**  
POLIETILENO " N "

| Nº DE MUESTRA | A      | B      | C      | D      | E      |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1             | 0.9584 | 0.9283 | 0.9990 | 0.9488 | 0.9276 |
| 2             | 0.9735 | 0.9331 | 0.9974 | 0.9420 | 0.9283 |
| 3             | 0.9488 | 0.9281 | 0.9879 | 0.9425 | 0.9200 |
| 4             | 0.9593 | 0.9116 | 0.9983 | 0.9410 | 0.9257 |
| 5             | 0.9750 | 0.9228 | 0.9226 | 0.9260 | 0.9279 |
| 6             | 0.9622 | 0.9239 | 0.9714 | 0.9318 | 0.9300 |
| 7             | 0.9489 | 0.9339 | 0.9619 | 0.9310 | 0.9200 |
| 8             | 0.9497 | 0.9470 | 0.9604 | 0.9260 | 0.9229 |

METODO PICNOMETRIA

POLIETILENO " E

CONDICIONES DE PRUEBA:

- LIQUIDO DE INMERSION: BENCENO
- DISTANCIAS ENTRE MUESTRAS: 8 cm

tra C cuyo gradiente de densidades va desde  $0.999 \text{ g/cm}^3$  a  $0.92 \text{ g/cm}^3$  lo cual representa una variación del 7.9% en la densidad del producto en contraposición del 1% de variación de la densidad en el recubrimiento de la compañía "E".

Estas observaciones hechas nos señalan que no existe un sistema adecuado y homogéneo de enfriamiento del recubrimiento de polietileno, una vez que éste ha sido depositado sobre la tubería en la línea de procesamiento de la compañía "M".

Para afirmar lo anterior en la tabla III se observa que prácticamente no existe variación de la densidad del polietileno a lo largo del recubrimiento procesado por la compañía "M".

## C.2 ANALISIS TERMICO

Como se observa en la tabla IV los recubrimientos que presentan fractura son los que exhiben un punto y calor de fusión mayor lo que nos indica que estos recubrimientos son los de mayor grado de cristalinidad.

En las figuras 8 y 9 se muestran ejemplos de los termogramas de dos diferentes muestras una de la compañía "M" y otro de la compañía "E" respectivamente.

## C.3 ANALISIS DE RAYOS X

En la tabla V se presentan los resultados derivados del análisis de rayos X. Como se puede observar, existe una correlación entre la distancia interplanar de los planos caracterís

### TABLA III

DENSIDAD ( $\text{g/cm}^3$ )

CORTE: PARALELO A LA EXTRUSION DE LA TUBERIA.

POLIETILENO " N "

| No DE MUESTRA | A      | B      | C      |
|---------------|--------|--------|--------|
| 1             | 0.9668 | 0.9497 | 0.9511 |
| 2             | 0.9617 | 0.9350 | 0.9528 |
| 3             | 0.9617 | 0.9396 | 0.9600 |
| 4             | 0.9607 | 0.9409 | 0.9601 |
| 5             | 0.9621 | 0.9400 | 0.9595 |

METODO: PICNOMETRIA

CONDICIONES DE PRUEBA:

- LIQUIDO DE INMERSION: BENCENO

- TEMPERATURA: 20°C

- PRESION: ATMOSFERICA

**TABLA IV**

**PUNTO DE FUSION Y CALOR DE FUSION**

| SIMBOLO DE LA MUESTRA    | RECUBRIMIENTOS SIN FRACTURA |       |       |       |       | RECUBRIMIENTOS CON FRACTURA |       |       |       |  |
|--------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|-------|--|
|                          | Z-1                         | W-1   | Q-1   | V-1   | SPP   | P-1                         | N-1   | BC    | AC    |  |
| Punto de fusión (°K)     | 397                         | 396   | 397   | 399   | 402   | 402                         | 402   | 404   | 410   |  |
| Color de fusión (cal/gr) | 78.6                        | 48.5  | 88.3  | 74.5  | 122.1 | 92.5                        | 134.0 | 120.1 | 100.8 |  |
| Densidad (gr/cm³)        | .9621                       | .9745 | .9617 | .9546 | .950  | .9675                       | .9456 | .9441 | .9845 |  |

**TABLA V**  
**ESTUDIO DE RAYOS X**  
**DISTANCIAS INTERPLANARES**

**RECUBRIMIENTOS SIN  
FRACTURA**

**RECUBRIMIENTOS CON  
FRACTURA**

|                      | W-P    | V-1    | W-1    | Z-1    | G-1    | N-3    | O-2    | M-3    |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Plano<br/>110</b> | 4.2301 | 4.4394 | 4.4394 | 4.4394 | 4.1907 | 4.1681 | 4.0953 | 4.1002 |
| <b>Plano<br/>200</b> | 3.8667 | 3.8668 | 3.8668 | 3.8502 | 3.7842 | 3.7842 | 3.7231 | 3.5721 |
| <b>Densidad</b>      | 0.9516 | 0.9546 | 0.9745 | 0.9621 | 0.9645 | 0.9645 | 0.9670 | 0.9881 |

Las densidades reportadas son las promedio

ticos del polietileno con la densidad de la muestra, esto, a mayor densidad existe un mayor empaquetamiento, o sea que la distancia interplanar es menor. En rayos X la medida de la distancia interplanar se realiza empleando la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n = 1$

$\lambda$  = longitud de onda del Cu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

$d$  = distancia interplanar.

$\theta$  = ángulo de difracción.

En la figura 10 y 11 se muestran dos patrones de rayos X.

#### D) DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS

##### D.1 RESISTENCIA MECANICA A LA TENSION

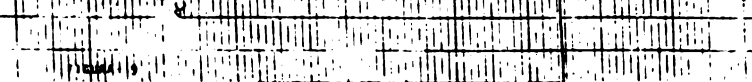
Como se puede observar en la tabla VI, todas las muestras presentan como común denominador una mayor resistencia mecánica en dirección paralela a la longitud de la tubería, que en la dirección transversal.

Solo el 38 % del total de las muestras pasan el valor mínimo de esfuerzo a la ruptura, de  $2.11 \text{ kg./mm}^2$  ( 3000 psi ), - establecido por la norma " Federal Specification " L - C - 530

# CONDICIONES DE OPERACION

- (A) Sordolalidad B
- (B) Velocidad de calentamiento 5 °C / min
- (C) Velocidad de corte 30 mm. / min
- (D) Velocidad 10 mm. / min

100 80 60 40 20 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100



1977

CONDICIONES DE OPERACION

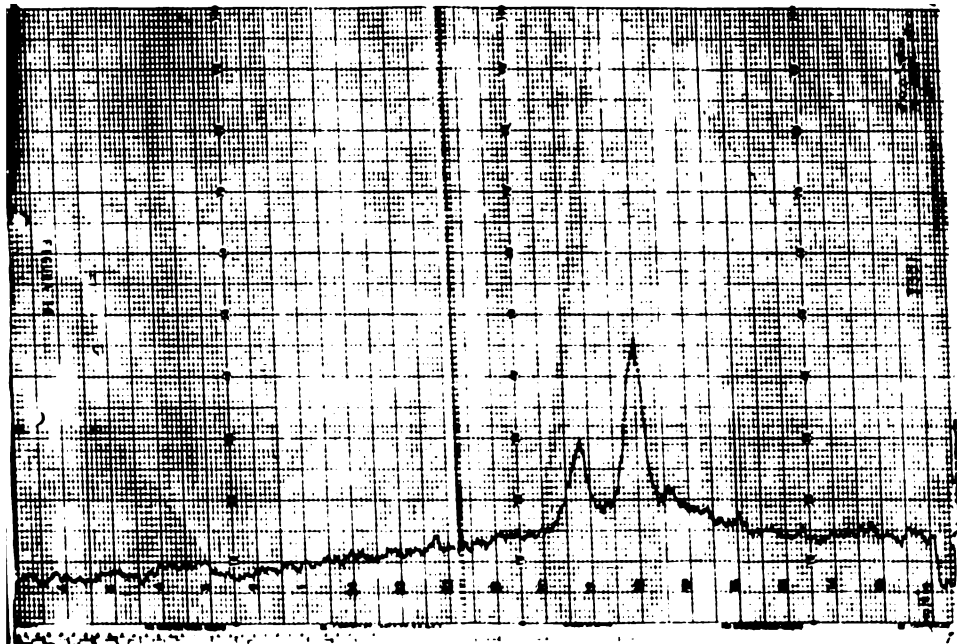
A) Sensibilidad de

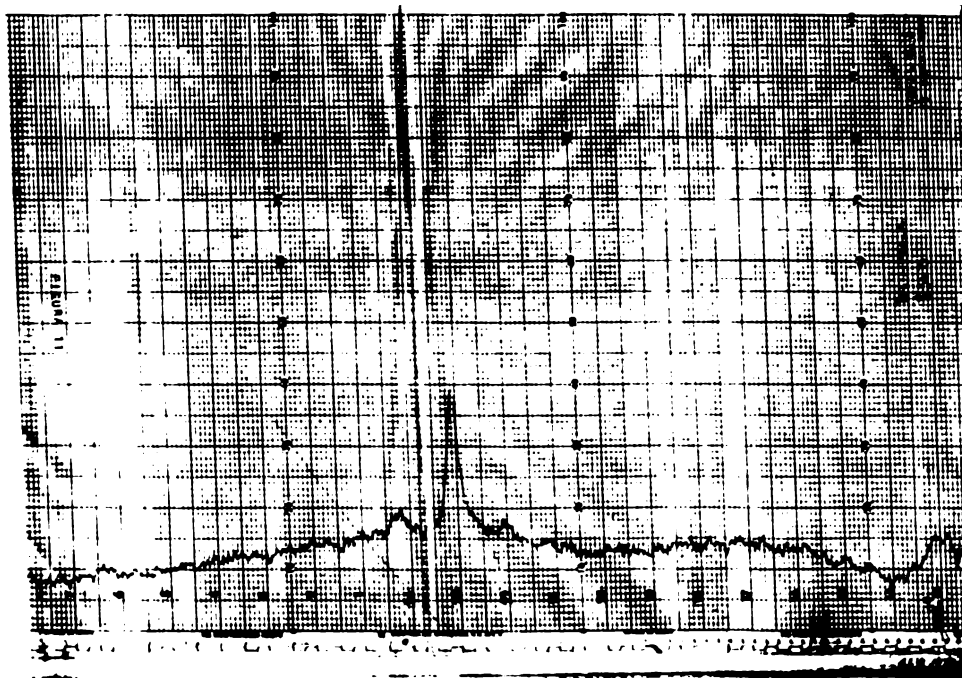
B) Velocidad de barrido de 578/min.

C) Velocidad de carrera 10mm/min.

D) No. 1000 5144

FIGURA 1





**TABLA VI**  
**ESFUERZO A LA CEDENCIA**

**METODO :** NORMA ASTM D 638-72  
**APARATO :** MAQUINA INSTRON UNIVERSAL  
**UNIDADES :** Kg/mm

**CONDICIONES DE PRUEBA**

**TEMPERATURA :** AMBIENTE  
**VELOCIDAD DE PRUEBA :** 80 mm /min  
**VELOCIDAD DE CARTA :** 10 mm /min  
**DIRECCION :** LONGITUDINAL

|                       | MATERIAL CON FRACTURAS |        |        |        |        |        |        |        | MATERIAL SIN FRACTURAS |        |        |        |        |        |
|-----------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | G—I                    | O—E    | T—E    | A—B    | B—C    | C—O    | P—I    | N—I    | V—I                    | Q—I    | W—I    | Y—I    | Z—I    | SPP    |
| VALOR MEDIO           | 1.853                  | 1.943  |        | 2.493  | 2.283  |        | 2.136  | 2.241  | 1.908                  | 1.911  | 1.864  | 1.904  | 1.828  | 2.109  |
| DESVIACION STANDAR    | 0.124                  | 0.1533 |        | 0.0286 | 0.0028 |        | 0.0612 | 0.0809 | 0.0339                 | 0.0552 | 0.0453 | 0.0357 | 0.0499 | 0.0330 |
| % ERROR               | 6.79                   | 5.10   |        | 1.16   | 0.12   |        | 2.86   | 3.16   | 1.78                   | 2.8    | 2.4    | 1.8    | 2.7    | 8.6    |
| DIRECCION TRANSVERSAL |                        |        |        |        |        |        |        |        |                        |        |        |        |        |        |
| VALOR MEDIO           | 1.487                  | 1.876  | 1.949  | 2.187  | 2.280  | 2.229  | 2.128  | 2.277  | 1.918                  | 1.818  | 1.964  | 1.81   | 1.922  | 2.1688 |
| DESVIACION STANDAR    | 0.248                  | 0.0973 | 0.0494 | 0.0635 | 0.033  | 0.0873 | 0.0132 | 0.0634 | 0.0283                 | 0.068  | 0.0844 | 0.0791 | 0.0412 | 0.188  |
| % ERROR               | 16.73                  | 5.1    | 2.53   | 2.8    | 1.4    | 3.7    | 0.7    | 2.8    | 1.47                   | 3.76   | 1.75   | 4.3    | 2.14   | 8.9    |

B, por lo que desde este punto de vista el recubrimiento no es adecuado. Para las muestras de la compañía "N" en cambio las de la compañía "E" el 80% de ellas tienen el valor mínimo que recomienda la norma.

## D.2 RESISTENCIA A LA FRACTURACION AMBIENTAL

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VII, - como se observa, practicamente la mayoría de las muestras - de los recubrimientos de la compañía "N" ensayados ( 85 % ) sufrierón fracturación antes de las 48 horas. Estos resultados concuerdan con trabajos ya publicados en el sentido de - que el fenómeno de la fracturación ambiental parece ser particularmente sensible a la variación de la textura y la cristalinidad del polímero, lo que se manifiesta macroscopicamente a través de la densidad del polímero. Esto es, que a mayor grado de cristalinidad ( y consecuentemente de la densidad ) el polietileno es más susceptible de sufrir dicha -- fracturación.

## E) ESTUDIO MORFOLOGICO

### E.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA

Se realizarón las observaciones sobre muestras fracturadas, no fracturadas de la compañía "N" y muestras de recu

**T A B L A   V I I**

**F R A C T U R A C I O N   A M B I E N T A L**

**M E T O D O   A S T M   1 9 6 3 - 7 0   ( 1 9 7 5 )**

**C O N D I C I O N E S   D E   P R U E B A**

**TEMPERATURA : 50° C**

**AGENTE ACTIVANTE : ANTAROX 10 %**

**DURACION : 48 hrs.**

| Nº DE MUESTRAS | DIRECCION DE LA MUESTRA | PORCENTAJE DE MUESTRAS FRACTURADAS |
|----------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1              | PERPENDICULAR           | 100 %                              |
| 2              | P A R A L E L A         | 90 %                               |
| 3              | PERPENDICULAR           | 70 %                               |
| 4              | P A R A L E L A         | 80 %                               |
| 5              | PERPENDICULAR           | 80 %                               |

<sup>1</sup>  
SEGUN LA EXTRUSION

brimientos de la compañía "E" .

El estudio sobre las muestras que presentan fractura - (compañía "M" ), mostró que la fractura se origina probablemente en el interior del recubrimiento, como se observa en la fotografía 1001, que corresponde a una de las caras internas de la fractura, y en la fotografía 4001, que corresponde a la superficie del recubrimiento próximo a un extremo de la fractura.

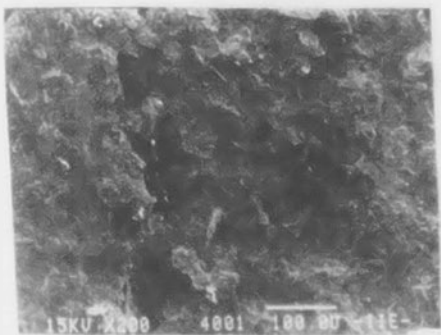
En la fotografía 4003, tomada dentro de la fractura -- mostrada en la fotografía 4001, se muestra una gran orientación del polietileno, con formación de " crazes", o pequeñas fallas paralelas que se desarrollan en zonas del material donde la estructura se transforma en fibrosa, orientada paralelamente a la tubería y en ángulo recto con respecto a la dirección del esfuerzo de corte provocado por la -- extrusión.

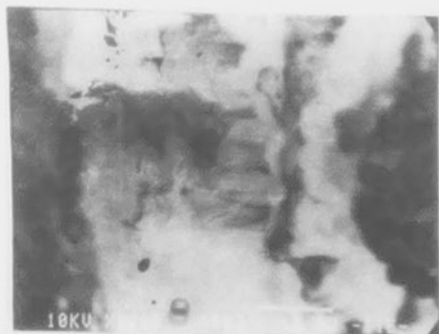
En este tipo de microfallas pueden tener su origen las fracturas macroscópicas del polietileno<sup>(3)</sup> . Estas se presentan en regiones del material donde la densidad y cristalinidad son altas lo cual en este caso se ha comprobado por medio de las mediciones de densidad.

En una segunda observación se pudo concluir que la textura de las muestras de la compañía "M" es poco regular ( -- fracturadas y no fracturadas ) fotografías 7001, 7004, 3001 comparadas con la textura de recubrimientos de la compañía "E" fotografías 4001 y 4002. Esto señala que el tamaño de -

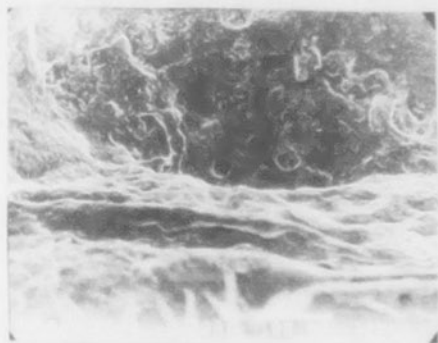


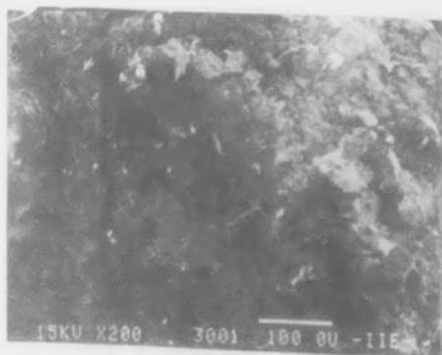
RODOLPHIA 1001



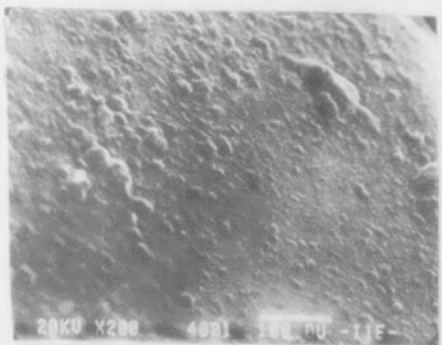


FOTOGRAFIA 4003





FOTOGRAFIA 3001



grano de los recubrimientos de la compañía "N" es mayor -- que el de la compañía "E", lo cual puede deberse a la menor velocidad de enfriamiento de los recubrimientos de la compañía "N". Esto mismo, favorece el incremento de la densidad y cristalinidad de los recubrimientos.

## F) ESTUDIO REOLOGICO

### E.1 REOLOGIA

Finalmente del estudio de reología, los resultados --- muestran ( tabla VIII ) que existe una velocidad de extrusión ( rapidez de extrusión ) máxima para cada temperatura - operación a las cuales se logran las mejores propiedades - mecánicas del material extruido.

Hay que señalar en este estudio no se empleo un sistema de enfriamiento en la extrusión, no es posible congelar la - estructura del polietileno. lo cual permite a las macromoléculas liberar esfuerzos ( relajación ) causados por el proceso de orientación.

Al graficar la rapidez de extrusión contra la resistencia a la tensión uniaxial se desprenden conclusiones interesantes de las muestras estruidas a diferentes temperaturas. Como se observa en la gráfica de la figura 12 , existe una - tendencia general de aumentar la resistencia mecánica a la - tensión al incrementar la rapidez de extrusión, hasta lle-

TABLA VIII

RESISTENCIA A LA TENSION

| VELOCIDAD DE<br>EXTRUSION mm/min | RESISTENCIA A LA TENSION |        |        |
|----------------------------------|--------------------------|--------|--------|
|                                  | 180 °C                   | 195 °C | 210 °C |
| 5                                | 1.819                    | 1.948  | 2.000  |
| 20                               | 1.895                    | 1.957  | 1.960  |
| 50                               | 1.910                    | 1.915  | 2.045  |
| 100                              | 1.980                    | 2.007  | 1.980  |
| 200                              | 1.935                    | 1.751  | 1.910  |

EFFECTO DE LA RAPIDEZ DE EXTENSION  
DE LAS PROPIEDADES MECANICAS

RESISTENCIA A LA TENSION UNIAxIAL



FIGURA 12

RAPIDEZ  
DE EXTENSION

gar a un valor máximo después del cual las propiedades mecánicas del material decrecen. A éste valor máximo se la denomina rapidez de extrusión crítica. Cuando la extrusión se efectúa a una rapidez mayor, las macromoléculas del polímero fundido no son capaces de alinearse homogéneamente en la dirección de la extrusión, provocando huecos en el interior del material y produciendo lo que se llama fracturación de fundido, mermando drásticamente las propiedades mecánicas del polímero extruido.

Además, existen resultados que pueden atribuirse a las condiciones de extrusión, por ejemplo, la curva correspondiente a  $210^{\circ}\text{C}$ . de la figura 12, donde se observa un pequeño decremento inicial de las propiedades mecánicas y después un nuevo incremento al aumentar la rapidez de extrusión. Este hecho puede atribuirse a procesos de reorientación que suceden en el material, ya que la orientación que se le imparte a condiciones de baja rapidez de extrusión es pequeña y la temperatura de procesamiento alta; además en el proceso no existe un sistema de enfriamiento que permita "congelar" las estructuras orientadas logradas lo cual permite cierta movilidad a las macromoléculas del polímero para liberar esfuerzos mediante procesos de relajación (reorientación).

## 6.0 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos de este estudio, se derivan - las siguientes conclusiones.

A) La causa principal de las fracturas se puede atribuir a la composición misma del polietileno empleado, esto es debido a que el polietileno de la compañía "M" no presenta estructuras substitucionales en su cadena principal que regulen la - cristalinidad máxima posible como en el caso del polietileno - de la compañía "E". La cristalinidad con el tiempo tiende a al- canzar un grado determinado que corresponde a la cristalinidad en equilibrio. Si a esto se asocia el hecho de que a mayor --- cristalinidad, la resistencia a la fracturación ambiental disminuye, se puede deducir que resulta de vital importancia el - controlar el grado de cristalinidad máxima posible del polietileno mediante modificaciones en su cadena principal.

B) Existen además causas de importancia secundaria que - favorecen la posición de fracturas longitudinales en recubri--

mientos de la compaña "M" como: subverificaciones en la estructura cristalina manifestadas a través de la diferencia de densidades localizadas a lo largo de la circunferencia del recubrimiento, lo que genera esfuerzos internos residuales que pudiesen favorecer la aparición de fracturas longitudinales y una alta densidad del polietileno extrufido, debido a un inadecuado sistema de enfriamiento.

C) Las propiedades mecánicas del material extrufido se ven fuertemente afectadas, no solo por las condiciones de extrusión ( rapidez y temperatura ) sino también por la rapidez de enfriamiento del material extrufido.

## 7.0 APENDICE

Fundamentos teóricos de los principales técnicas para la caracterización de polímeros.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.- La espectroscopía de infrarrojo se usa generalmente para la identificación de compuestos orgánicos, tienen cierta complejidad, por lo tanto se emplea -- comparativamente.

El estudio de la espectroscopía de absorción de infrarrojo para altos polímeros es importante para poder detectar las características vibracionales de una molécula.

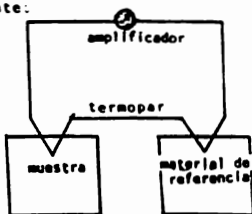
Un espectro de absorción de IR originado por las vibraciones moleculares, las cuales causan un cambio en el momento dipolar de la molécula. El espectro refleja la estructura de la molécula, especialmente la masa de los átomos constituyentes, las fuerzas intermoleculares que operan en el estado cristalino. El IR de absorción es uno de los más importantes métodos para el estudio de altos polímeros y tiene un gran rango de aplicación en este campo.

La espectroscopía es propia para la determinación de los parámetros siguientes:

- a) Estructura química, detección de partículas, tipo de enlaces químicos.
- b) Conformación y configuración molecular.
- c) Estructura cristalina.
- d) Cristalización y cristalinidad.
- e) Orientación.
- f) Tipos de ramificaciones.
- g) Identificación química.

Ciertamente que para poder tener el análisis de todos los parámetros mencionados anteriormente existe los métodos espectroscópicos auxiliares como son: IR, RAMAN, RMN, UV, fusión de neutrones, etc.

- - ANALISIS TERMICO ( DSC ) \_ El análisis térmico diferencial ó espectroscopía térmica mide los cambios energéticos caloríficos como función de la temperatura. Experimentalmente la muestra se calienta junto con una muestra de referencia a una rapidez uniforme y la diferencia de temperatura entre ambas es medida como una función de la temperatura tal como, se muestra en la figura siguiente:



La curva resultante es llamada termograma ó espectro térmico del cual se puede obtener información sobre la temperatura, calor y rapidez de transformación. La principal ventaja de DTA es mucho mas simple, rápido y puede ser sujeto a una graficación continua. Los calores de transformación pueden ser determinados cuantitativamente con una exactitud razonable con una previa calibración empleando muestras cuyos calores de transformación sean conocidos.

Como el DTA mide directamente el cambio de energía de una substancia es teóricamente posible detectar y medir cualquier transición física y reacción química que este acompañada de un cambio energético calorífico.

Además el DTA a sido aplicado recientemente al estudio de los polímeros y existe una gran cantidad de trabajos publicados en los últimos 15 años y muchos de ellos enfocados a establecer métodos para análisis rutinarios.

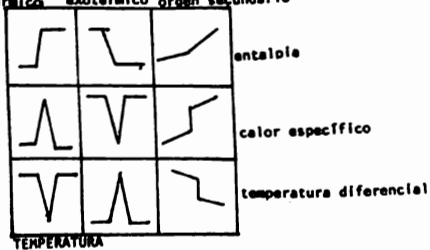
El principio de operación y técnicas experimentales no se ran tratados en este apéndice, enfocando solamente a los tipos de problemas de los altos polímeros los cuales el DTA puede ser aplicado.

Las transformaciones pueden ser clasificadas en dos tipos endotérmico exotérmico y una tercera llamada transición vítrea en la cual la entalpía y el calor específico no cambia bruscamente.

La representación esquemática de los tres tipos de transformaciones para la entalpía, el calor específico, y temperatura

ra diferencial contra temperatura se muestran en los siguientes diagramas:

endotérmico    exotérmico    orden secundario



Las transformaciones en los altos polímeros pueden corresponder a cambios físicos y químicos.

Las transformaciones físicas que han sido establecidas son:

- a) Temperatura de transición vítrea.
- b) Cristalinidad en frío.
- c) Transición cristal- cristal.
- d) Cristalización a partir del fundido.
- e) Temperatura de fusión.

a) La transición vítrea involucra cortes de segmentos en la región amorfa y está relacionado a la fragilidad del polímero.

b) Cristalización en frío ocurre por debajo de la temperatura de fusión y por arriba de la temperatura vítrea este fenómeno se presenta en políester, poliuretano.

c) Transición cristal-cristal a sido encontrada en algunos polímeros como el teflón, nylon 66 y 1,4 polibutadieno.

d) Cristalización a partir del fundido es de gran importancia plástica debido a que es el paso principal en fabricación de los termoplásticos cristalinos en caso de la obtención de fibras.

e) Punto de fusión es la transición del estado cristalino al estado amorfo y por lo tanto es registrable en polímeros semicristalinos.

Respecto a este último punto el concepto de polímero semicristalino implica que exista una estructura parcialmente cristalina, es decir, una estructura en la cual hay regiones perfectamente ordenadas ( cristales) están rodeadas de regiones amor-

fas. Debido a la distribución y tamaño de las regiones cristallinas la fusión varia sobre un amplio rango de temperatura, por lo cual, se puede definir ó conocer la estructura y propiedades del polímero a través del proceso de fundido.

DENSIDAD.- Los diferentes métodos de determinación del porcentaje de cristalinidad (Rayos X, IR, RMN, etc.) están directamente relacionados con la estructura molecular del polímero. -- Sin embargo, otras propiedades, tales como la densidad de muestras, aunque menos relacionados con la estructura química, pueden ser utilizadas para medir las zonas cristalinas de compuestos macromoleculares.

Partes de polímeros están más apilados en las regiones --- cristalinas que en las amorfas. La densidad de estas últimas es menor, que la primera.

Si  $D_c$  y  $D_a$  representan las densidades de las zonas cristalinas y amorfas respectivamente, la expresión general adoptada por la densidad de un polímero semicristalino es:

$$V = x V_{\text{crist.}} + (1 - x) V_{\text{amor.}}$$

en la cual  $x$  represente la cristalinidad expresada por la fracción en peso de las partes cristalinas en la muestra. Esta relación supone implícitamente que las fases amorfas y cristalinas son zonas definidas perfectamente en el seno del polímero. Aunque existe el inconveniente en la dificultad para estimar la

la  $D_c$  y  $D_a$  cuando la masa cristalina del polímero ha sido establecida con la ayuda de la difracción de Rayos X,  $D_c$  puede ser calculada a partir del volumen ( $V_m$ ) de la celda, del peso molecular  $M_o$  de la unidad monomérica y del  $N^a$  de unidades  $M$  en la malla

$$V_{\text{crist.}} = \frac{N_a \cdot V_m}{n \cdot M_o} \quad N_a = N^a \cdot \text{Avogadro}$$

En cuanto a la evaluación de la  $D_a$ , se puede realizar por enfriamiento brusco del polímero fundido, la medida de su  $D_a$  es proporcionada directamente del material amorfo.

A pesar de las incertidumbres que existen en la determinación de la cristalinidad a partir de la densidad de las muestras, este método se emplea frecuentemente, ya que no es necesario un dispositivo experimental demasiado complejo ni costoso.

#### DIFRACCION DE RAYOS X

Los métodos de Rayos X son muy variados, pero tienen su fundamento en base a el corrimiento de electrones de los orbitales de los átomos. Los átomos son expuestos a un haz de electrones producidos por alto voltaje ( 20-50KV ) ocasionando un haz con una longitud de onda determinada, es decir, los rayos X son generados por el impacto de electrones en un blanco metálico -- (átomos) en un tubo al vacío, se emplean diversos metales ( Ag, Fe, Cr, Ni, Co, etc.) pero solamente el Cu proporciona las radiaciones con longitud de onda con poder de penetración para ma

teriales orgánicos. Ciertamente son dos tipos de energía de radiación la K y K que tienen diferentes energías, que provienen de orbitales 2P y 3P respectivamente para eliminar una de ellas ( K ) se utilizan filtros de Ni como aislante. La longitud de onda del Cu es de 1.54 Å.

El método de difracción de rayos X es una herramienta muy útil para la investigación del ordenamiento y arreglo de átomos y moléculas por medio de la interacción de radiaciones electromagnéticas.

La difracción de rayos X está regida por la Ley de Bragg, cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo  $\theta$ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en una segunda capa de átomos de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa la tercera capa. Figure 13

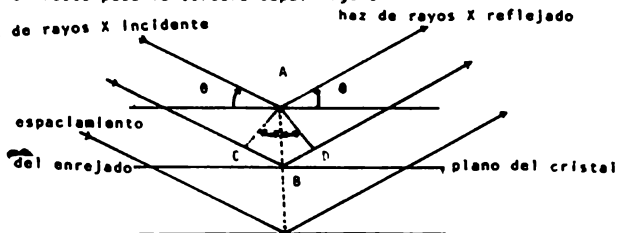


FIG 13

La ley de Bragg esta definida por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Esta ecuación se deduce de lo siguiente, si observamos la figura 13. La difracción de un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo  $\theta$ , hay dispersión como consecuencia de la acción reciproca de la radiación con los átomos situados en los puntos O, P, R.

Si la distancia  $AP + PC = n$  donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estara en fase O, C, D. El cristal reflejará la radiación  $X$  y podemos observar que  $AP = PC = d \sin \theta$  -- donde  $d$  es la distancia interplanar.

Las técnicas de difracción de rayos  $X$  que se emplean para estudio de la cristalinidad de macromoléculas recurren a los diagramas de polvos cristalinos o a los diagramas de fibras. En este último caso, las figuras de difracción son semejantes a las que se obtienen por el método de monocristal-giratorio.

El método de polvos consiste en registrar, para cada grupo de rayos difractados por el plano reticular, el ángulo  $\theta$  que lo caracteriza. Las distancias reticulares ( interplanares ) de los diferentes planos del cristal son posteriormente calculados con la Ley de Bragg como se menciono anteriormente.

El método de cristal giratorio consiste en enviar un haz monocromático de rayos  $X$  sobre un cristal único que se hace girar, durante la medida, alrededor de uno de sus ejes cristalo--

gráficos, colocado perpendicularmente a la dirección del haz -- incidente. De esta manera los planos reticulares desfilan ante el haz incidente, y cada uno de ellos forma con él, un cierto -- momento, un ángulo que satisface la relación de Bragg, y corres-- ponde, pues, a una difracción.

A partir de los diagramas de cristal-giratorio, es fácil de terminar la distancia de los nudos de la red a lo largo del eje de rotación, es decir, la dimensión de la malla a lo largo de -- este eje ( eje de rotación ).

Si los parámetros de la malla y la naturaleza de la red -- son conocidos, es posible construir la red recíproca e identificar.

En la práctica, en los diagramas de cristal-giratorio, la medida de la intensidad difractada se hace con la ayuda de la -- densidad óptica de placas fotográficas.

**MICROSCOPIA.-** La microscopía electrónica es una herramienta de gran utilidad para el estudio de la morfología de polímeros cristalinos, metales, etc. Existen técnicas microscópicas - como la óptica que puede ser en campo claro, de fase constante y luz polarizada, que son de gran utilidad. Para el caso de luz polarizada podemos observar esferulitas como áreas circulares - birefringentes. Los efectos birefringentes son asociados a la - orientación molecular que resulta de la morfología lamelar característica en las esferulitas. La microscopía electrónica es el instrumento donde podemos observar y deducir micromoléculas completas, arreglos que tienen las formas cristalinas en polímeros utilizando para su observación cuerpos opacos y transparentes.

En los cuerpos opacos ( polímeros, metales, etc.) es frecuente el estudio de la topografía de superficie, para el caso de materiales fracturados, en este último caso se utiliza el microscopio electrónico de exploración (SEM) pudiendo observarse donde se inicia la fractura, así como, poder excursionar en el interior de ella, para poder tener una gama amplia en los aumentos de los lugares de exploración, estudio de las alteraciones de superficie incluso también en el interior del material en observación. Todo lo anterior se puede llevar a cabo en un microscopio óptico pero no con eficiencia del microscopio de barrido - electrónico.

Los microscopios electrónicos los podemos clasificar en 4 tipos según el uso, tomando en cuenta el tipo de material en es-

tudio:

- a) Transmisión.
- b) Reflexión.
- c) Emisión.
- e) Barrido.

El aspecto que caracteriza a este tipo de microscopios es que el objeto en observación es iluminado por un haz de electrones.

Al realizar el estudio de una muestra un haz electrónico - muy fino llega sobre un punto de la superficie produciendo una emisión de electrones secundarios, estos electrones son luego - colectados y focalizados para formar una imagen electrónica de este punto. Esto lo podemos comparar con el barrido electrónico del haz incidente que ocurre en un tubo de TV permitiendo re--- construir punto por punto de la imagen electrónica, esta imagen se observa en una pantalla de TV en la cual el barrido electrónico esta sincronizado con el haz incidente.

La imagen electrónica de un objeto es entonces muy semejante a su imagen óptica pero con dos diferencias importantes; la primera que podríamos decir que es una ventaja de este equipo - la posibilidad de obtener aumentos muy grandes ( hasta de 300 - 000 aumentos ) lo cual es posible debido a la longitud de onda tan corta asociada a los electrones, lo cual permite detalles - del orden de un Å.

La segunda ventaja es la gran flexibilidad que tiene en la focalización.

**ESFUERZO DE CEDENCIA.**- La prueba de tensión uniaxial consiste en deformar un material hasta la ruptura o ha su máxima cedencia. Esta prueba tiene por objeto evaluar la capacidad de carga de un material. Podemos definirla como la fuerza que aplicada a una sección transversal de un material sometido a un alargamiento. Puede usarse la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

F = FUERZA

A= AREA

Para el caso de materiales como elastómeros, termoplásticos, la prueba se lleva a cabo con fines de control. Existen dos tipos de deformaciones para los materiales:

- a) Deformación elástica.
- b) Deformación plástica

La deformación elástica es cuando se aplica la fuerza y al eliminarla el material recupera su longitud y dimensiones originales.

Deformación plástica se presenta cuando la muestra se somete a una carga y sobre pasa el límite de elasticidad, es decir, cuando se retira la carga no recupera su longitud ni dimensiones originales.

**FRACTURACION AMBIENTAL.**- En la naturaleza ninguna sustancia existe aislada todas ellas en forma compuesta, mezcla o en su estado elemental están en contacto unas con otras.

En especial los polímeros que tantas aplicaciones tienen en la actualidad están en contacto con medios, con todo tipo --

de sustancias corrosivas y no corrosivas, tomando en cuenta el uso para lo cual fueron hechos. Por ejemplo el polietileno que se utiliza como recubrimiento de cables esta en contacto con el aire, luz solar, estos medios pueden o no degradarlos provocando fallas en él. Para evitar las fallas es frecuente mezclarlos con otras sustancias para darle mejor funcionalidad y mayor resistencia a la presencia de fallas ( fracturas, agrietamientos, etc. ).

Para determinar si los materiales poliméricos producidos - por etileno tienen buena resistencia al medio ambiente se lo somete a pruebas que establezcan cual es la resistencia que tie--nen.

El esfuerzo a la ruptura debido al medio ambiente es una - prueba que se realiza con fines de control, en la presencia de medios tales como detergentes, agentes humectantes, aceites, -- etc. pueden provocar en el polietileno u otros plásticos una - fractura.

**8.0 BIBLIOGRAFIA.**

- 1) SCHULTZ, J. M.  
Polymer Materials Science  
Prentice-Hall, Inc.  
USA 1974
- 2) HOBART H. WILLARD  
Instrumental Methods of Analysis  
4ª Edición  
1967
- 3) CECIL E. HALL  
Introduction to Electron Microscopy  
Mc Graw Hill  
Book Company Inc. 1955
- 4) DIETER O HUMMEL  
Polymer Spectroscopy  
Vol. 6 1977
- 5) EDWARD A. COLLING, JAN BARES, FRED W. BILLMEYER Jr.  
Experiments in Polymer Science  
Ed. Willy Interscience Publication  
1973
- 6) HASLAW, WILLS, SQUIRRELL  
Identification and Analysis of Plastics  
2ª Edición  
Iliffe Book, London, 1972
- 7) STEIN R. S.  
The Orientation of Polyethylene  
J. Polymer Sci. 34. 709. ( 1959 ).
- 8) EDWARD S. CLARK  
Structure of Crystalline polymers  
Departament of Chemical and Metalurgical Engineering  
University of Tennessee

- 9) BILLMEYER, F.W.  
Textbook of Polymer-science  
2ª Edición  
John-Wiley and Sons.  
USA 1971
- 10) DAVID J. WILLIAMS  
Polymerscience and Engineering  
Editorial Prentic-Hall Inc.  
Englewood Cliff.  
1971
- 11) HULL, D.  
"Microstructure and Properties of Polymers," in: Molecular Behaviour and Development of Polymeric Materials.  
Chapman and Hall  
N.Y. 1975
- 12) GEILL, P.H.  
Polymer Morphology  
Div. of Polymer Science, Case Western  
Reserve University, Cleveland, Ohio.
- 13) DR. VICTOR CORONADO B.  
Apuntes de Espectroscopia visible y UV.  
Facultad de Química.
- 14) GEORGES CHAMPETIER, LUCIEN MONMERIE.  
Introducción a la química Macromolecular  
Espasa-Calpe, S.A.  
Madrid 1973
- 15) BRYDSON, J.A.  
PLASTICS MATERIALS

Iliffe Book, London, 1966

- 16) H. F. MARK Y E.H. IMMERGUT  
Newer Methods of Polymer Characterization  
Volumen 6  
Editado por Bacon Ks.  
Intersciencios Publisherp 1964
- 17) RAYMONA B. SEYMOUR  
Introduction to Polymer Chemistry  
Mc Graw-Hill Book Company  
1971
- 18) ERICH M. BAYER  
Química de las materias plásticas  
Editorial Científica-Médica  
Barcelona 1965
- 19) L.H. PRINCEN  
Scanning Electron Microscopy of Polymers and Coatings.  
John Wiley S Sonn  
N.Y. 19741

PUBLICADO EN LA REVISTA DE LA SOCIEDAD QUIMICA DE MEXICO.  
PARTICIPO EN EL CONGRESO DE QUIMICA PURA REALIZADO EN  
ACAPULCO EN 1980.