

41
2es



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



INGENIEROS PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE FRACTURA DE PET - SBR_g. TERMODINAMICA DE LA MEZCLA.

T E S I S
Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a

PEDRO ANTONIO HUERTAS CORTES



México, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

279326



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).

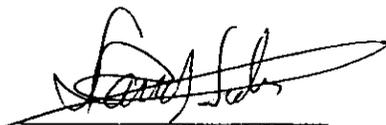
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. M. en C. Carlos Guzmán de las Casas
Vocal	Prof. M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretario	Prof. Ing. Antonio Sánchez Solís
1er Suplente	Prof. M. en C. Minerva Estela Téllez Ortiz
2do Suplente	Prof. Ing. Ramón Soto Vázquez

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Investigaciones en Materiales,
UNAM

Asesor:



I. Q. Antonio Sánchez Solís

Sustentante:



Pedro Antonio Huertas Cortés

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por la formación cultural, ética y científica que me brindó, además de permitirme formar parte de la mejor comunidad universitaria del país. Por ser mi *Alma Mater* de la cual siempre estaré muy orgulloso.

A la Facultad de Química

Por otorgarme una formación profesional y comprometida con la sociedad, por ser la base de los futuros éxitos académicos y profesionales.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales

Por el uso de las instalaciones y todos los medios a su alcance, que hicieron posible la realización de este trabajo.

A mis padres y hermanos

Por el apoyo incondicional que siempre me brindaron, por su paciencia y por su esperanza vertida en mí, ahora convertida en realidad.

A mi asesor, el Ing. Antonio Sánchez Solís

Por que además de transmitirme sus conocimientos, orientarme y animarme a ser mejor, fue un amigo, un ejemplo a seguir.

A la Dra. Mirna Estrada y al Q. Miguel Angel Canseco

Por sus consejos, su ayuda desinteresada, sus críticas y por permitirme utilizar sus laboratorios para la realización de este trabajo.

A Francia

Por ser ese país mi "Madre Ideológica"

A mis compañeros y amigos

Jessica, Irais, Arthur, René, el Borry, Hugo, Mónica C. (alemán) y todos los demás que en este momento no recuerdo, por su amistad y por estar siempre en los momentos buenos y malos.

A mis compañeros y amigos del IIM

A Fausto, Omar, Enrique, Katia, Edgar y Adriana, Manuel por su amistad y apoyo.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín, al Ing. Alfredo Maciel Cerda, al M. en C. José Guzmán Mendoza

Por su anuencia a prestar el equipo utilizado para la realización del presente trabajo.

A la Biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales

Por permitirme el acceso a su acervo bibliográfico y a toda la información necesaria referente a este trabajo, en especial agradezco a la Lic. María Teresa Vázquez y a Sara Jiménez Cortés.

RESUMEN

El presente trabajo consta de 2 partes: A) el Estudio de Fractura de la mezcla de poli (tereftalato de etileno) (PET) y hule estireno-butadieno (SBR) injertado con anhídrido maleico (MAH) y B) la Termodinámica de la mezcla. Se escogió este sistema sabiendo que una matriz plástica frágil (en este caso el PET) mejora ciertas propiedades mecánicas mediante la adición, esto es adherencia, de partículas con carácter elastomérico (en este caso el hule SBR) a dicha matriz.

Para el estudio de fractura, se hicieron especímenes de tensión compacta, a diferentes concentraciones de SBRg (hule injertado), obtenidos vía moldeo por inyección. Para realizar la experimentación de fractura se siguió un procedimiento normalizado (Norma ASTM D 5045-91a) con el fin de determinar experimentalmente los parámetros críticos K_{Ic} (factor de intensidad de esfuerzo crítico) y G_{Ic} (energía requerida para extensión de grieta) que describen el fenómeno de fractura.

Para el estudio termodinámico, se utilizó el método "casting" (disolver los polímeros en un solvente común y posteriormente evaporarlo) se prepararon distintas mezclas para determinar, mediante un abatimiento en la temperatura de fusión de la mezcla T_f , el parámetro de interacción χ_{12} , utilizando los modelos de Flory-Huggings y de Nishi-Wang, así como la energía libre de mezclado ΔG_M con el fin de establecer un criterio cuantitativo de la compatibilidad-miscibilidad de la mezcla.

Los resultados experimentales demostraron que hay una composición óptima de hule injertado, en la cual la mezcla mejora su resistencia a la fractura con respecto a la resistencia presentada tanto por el PET como por la mezcla con hule sin injertar.

Con respecto a las fotografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido, muestran que la superficie del espécimen de PET es casi totalmente lisa o plana mientras que la de la mezcla de PET-SBRg (PET-Hule SBR injertado con MAH) presenta elongación del material antes de romperse

Se presentó el abatimiento de la temperatura de fusión para una cierta composición de la mezcla con hule injertado, donde se obtuvo un parámetro de interacción menor al crítico e incluso negativo, cuando se utiliza el modelo de Nishi-Wang. Lo anterior indica miscibilidad de la mezcla, lo que se corroboró por una energía libre de mezclado negativa.

En cuanto al estudio morfológico de las películas, se aprecia la formación de partículas esféricas que se distinguen claramente entre sí, salvo en el punto de abatimiento de la temperatura de fusión, donde las partículas se aprecian como una zona difusa.

ÍNDICE

Resumen

Lista de Figuras3

Lista de Tablas5

Lista de Abreviaciones de Sustancias6

Capítulo I.- INTRODUCCIÓN. 7

Objetivos9

Hipótesis10

Capítulo II.- GENERALIDADES. 11

II.A ESTUDIO DE FRACTURA.

II.A.1 Definición de fractura11

II.A.1.1 Fractura frágil y Fractura dúctil11

II.A.2 Breve revisión histórica12

II.A.3 Mecánica de fractura14

II.A.3.1 Aproximación de balance de energía.....15

a) Modificación de Irwin-Orowan.....17

b) Criterio de inicio de agrietamiento18

II.A.3.2 Aproximación de intensidad de esfuerzos18

a) Comportamiento plástico-elástico20

II.A.4 Comportamiento mecánico de los polímeros22

II.A.4.1 Curva esfuerzo-deformación en homopolímeros.....23

II.A.4.2 Curva esfuerzo-deformación en mezclas27

II.A.5 Mecanismos de fractura en polímeros30

II.A.5.1 Cedencia por crazing30

II.A.5.2 Cedencia de corte33

II.A.6 Plásticos Modificados con partículas35

II.A.6.1 Crazing en plásticos modificados39

II.A.6.2 Cedencia de corte en plásticos modificados41

II.A.7 Caracterización de polímeros42

II.A.7.1 Pruebas mecánicas42

II.B TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.

II.B.1 Mezclas poliméricas45

II.B.2 Miscibilidad y compatibilidad de mezclas46

II.B.2.1 Abatimiento o depresión de la temperatura
de fusión (T_f)50

II.B.3. Teoría de la red cristalina	54
II.B.3.1 Sistema solvente-polímero	54
II.B.3.2 Sistema polímero-polímero	57
II.B.3.3 Aproximaciones y limitaciones de la teoría de la red cristalina	60
II.B.4 Modelos para determinar el parámetro de interacción χ_{12}	61
II.B.4.1 Parámetro de interacción χ_{12} y parámetro de interacción crítico χ_c	61
II.B.4.2 Modelo de Flory-Huggins	63
II.B.4.3 Modelo de Nishi-Wang	65

**Capítulo III.- MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO
EXPERIMENTAL.**

III.1 Material	68
III.2 Equipo	68
III.3 Desarrollo experimental	69
III.A.3.1 ESTUDIO DE FRACTURA.....	69
III.B.3.1 TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.....	71

Capítulo IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

IV.A ESTUDIO DE FRACTURA	74
IV.A.1 Estudio morfológico (de la parte de fractura).....	80
IV.B TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.....	87
IV.B.1 Estudio morfológico (de la parte de termodinámica)	91

Capítulo V.- CONCLUSIONES.

Capítulo VI.- GLOSARIO.

VI.A ESTUDIO DE FRACTURA	
VI.A.1 Terminología	98
VI.A.2 Definiciones.....	98
VI.B TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS	
VI.B.1 Terminología	100
VI.B.2 Definiciones.....	101

APÉNDICE I.- Estructura del PET, SBR y MAH

APÉNDICE II.- Algunos factores que afectan la fractura

APÉNDICE III.- Procedimiento de cálculo

APÉNDICE IV.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

BIBLIOGRAFÍA

Lista de Figuras.

A.1	Curvas de carga (P) vs desplazamiento (u) típicas de experimentación de fractura en tensión: a) Fractura frágil. b) Fractura dúctil.....	11
A.2	Concentración de esfuerzos en la región ecuatorial de un defecto	14
A.3	Lámina de longitud infinita, conteniendo una grieta, sometida a un esfuerzo de tensión uniforme	16
A.4	Gráfica de G,R vs extensión de grieta (a)	18
A.5	Esfuerzo localizado en la punta de una grieta	19
A.6	Zona plástica y región elástica en la punta de una grieta	20
A.7	Representación esquemática del desplazamiento de apertura de punta de grieta (δ). Y de la redistribución de esfuerzos (σ_{ys})	21
A.8	a) Representación del modelo de integral J. b) Modelo de integral J en un contorno cerrado	22
A.9	Especificaciones del espécimen (probeta) para la prueba de tensión.....	23
A.10	Comportamiento esfuerzo-deformación en prueba de tensión para homopolímeros	23
A.11	Esquematación de las configuraciones cis y trans	26
A.12	Curvas esfuerzo-deformación en prueba de tensión uniaxial para PS y HIPS a temperatura ambiente	28
A.13	Curvas esfuerzo-deformación en prueba de tensión uniaxial para ABS conteniendo diferentes fracción volumen, v_p , de cuentas de vidrio a temperatura ambiente	29
A.14	Representación esquemática de un craze	31
A.15	Proceso de formación de grietas a partir de crazes	32
A.16	Apariencia de bandas de corte	34
A.17	Diferencia entre crazing y crazing múltiple	36
A.18	Curva carga (P) vs desplazamiento de grieta (u) que muestra los puntos donde existe detención de crazes o grietas	37
A.19	Configuración de tensión compacta (TC) para experimentación de fractura	43
A.20	Modos de extensión de grieta. (I) De Tensión o de Abertura. (II) De Deslizamiento. (III) De Desgarre	43
A.21	Gráficas de carga (P) vs desplazamiento de grieta (u) obtenidas en pruebas de fractura	44
A.22	Gráfica de carga (P) vs desplazamiento de grieta (u) característica de la mezcla estudiada en pruebas de fractura.....	74
A.23	Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs RPM del husillo de extrusión para la mezcla con hule sin MAH	75
A.24	Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs RPM del husillo de extrusión para la mezcla con hule con MAH	76
A.25	Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs phr de SBR no injertado.....	77
A.26	Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs phr de SBRg injertado con MAH	77
A.27	Fotografía de la muestra de PET, a 69x de amplificación	80
A.28	Fotografía de la muestra de PET (en la parte central), a 300x de amplificación	81

A.29	Fotografía de la muestra de PET-SBR 7 phr, a 357x de amplificación.....	81
A.30	Fotografía de la muestra de PET-SBRg 3 phr, a 310x de amplificación.....	82
A.31	Fotografía de la muestra de PET-SBRg 7 phr, a 300x de amplificación.....	83
A.32	Fotografía de la muestra de PET-SBRg 7 phr, a 500x de amplificación.....	84
A.33	Fotografía de la muestra de PET-SBRg 10 phr, a 300x de amplificación.....	85
A.34	Fotografía de la muestra de PET-SBRg 15 phr, a 300x de amplificación.....	86
A.35	Fotografía de la muestra de PET-SBRg 20 phr, a 500x de amplificación.....	86
B.1	Morfología de mezclas. a) Miscible (una fase) b) Inmiscible (separación de fases) c) Parcialmente miscible	46
B.2	Modelo de la red cristalina para 3 diferentes sistemas	57
B.3	Gráfica de temperatura de fusión de la mezcla PET-SBR vs fracción volumen de SBR (con MAH y sin MAH)	87
B.4	Termograma de DSC de la mezcla PET-SBRg a 18 phr	90
B.5	Termograma de DSC de la mezcla PET-SBRg a 20 phr	90
B.6	Termograma de DSC de la mezcla PET-SBRg a 22 phr	91
B.7	Fotografía de la muestra PET-SBR 10% SBR, $\Phi_2 = 0.2380$, a 1500x de amplificación.....	91
B.8	Fotografía de la muestra PET-SBRg 18 phr, $\Phi_2 = 0.3600$, a 1500x de amplificación.....	92
B.9	Fotografía de la muestra PET-SBRg 20 phr, $\Phi_2 = 0.3846$, a 1500x de amplificación.....	93
B.10	Fotografía de la muestra PET-SBRg 22 phr, $\Phi_2 = 0.4074$, a 1500x de amplificación.....	94
Ap.II.1	Curvas esfuerzo-deformación en prueba de tensión para PCTFE enfriado súbitamente (quenched) a varias temperaturas, en atmósfera inerte de He	104
Ap.II.2	Curva esfuerzo-deformación en prueba de tensión para LLDPE, $\rho = 0.964 \text{ g/cm}^3$, a diferentes temperaturas	105
Ap.II.3	Esfuerzo de "crazing" y esfuerzo de cedencia en función de la temperatura para poliestireno	106
Ap.II.4	Esfuerzos de tensión en la punta de una hendidura. A) Lámina delgada: esfuerzo biaxial o esfuerzo planar. B) Lámina gruesa: esfuerzo triaxial o deformación planar	110
Ap.II.5	Curvas esfuerzo-deformación para PTFE a diferentes temperaturas en un ambiente inerte	113
Ap.II.6	Modelo de la estructura de una esferulita	114

Ap.II.7 Variación del módulo dinámico E' respecto a la temperatura.	
a) Polietileno isotrópico b) Polietileno orientado117
Ap.II.8 Muestras de PMMA elongadas uniaxialmente a) A 15° de la dirección de elongación. b) A 20° de la dirección de elongación118
Ap.II.9 Curvas esfuerzo-deformación a 100°C para HDPE119
Ap.IV.1 Curva de análisis térmico (termograma) típico de DSC o DTA131
Ap.IV.2 Representación esquemática de un aparato de DSC133

Lista de Tablas.

A.1.- Condiciones en la elaboración de las mezclas para el estudio de fractura70
A.2.- Valores Típicos de K_{IC} y G_{IC} para distintos materiales79
B.1.- Composición de las mezclas PET-SBRg para el estudio termodinámico72
B.2.- χ_{12} y ΔG_M en el punto de abatimiento89
Ap.II.1.- Variación de esfuerzo a la cedencia respecto a la temperatura105
Ap.II.2.- Condiciones de cedencia para diferentes tipos de esfuerzo109
Ap.II.3.- Efecto de la orientación en el módulo E'117
Ap.II.4.- Ambientes problemáticos para polímeros123
Ap.IV.1.- Métodos de análisis térmico132

Lista de Abreviaciones de Sustancias.

ABS	Copolímero de Acrilonitrilo Butadieno-Estireno
EPDM	Copolímero de Etileno Propileno dieno
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
HIPS	Polietileno de Alto Impacto
iPS	Poliestireno Isotáctico
LLDPE	Polietileno Lineal de Baja Densidad
MAH	Anhídrido Maleico
MF	Polímero de Melanina Formaldehído
PAN	Poli acrilonitrilo
PAS	Poli arilsulfona
PB	Poli (1-buteno)
PBT	Poli butileno tereftalato
PC	Policarbonato
PCTFE	Policlorotrifluoroetileno
PE	Polietileno
PEO	Poli étersulfona
PET	Poli tereftalato de etileno
PET-SBRg	Mezcla de Poli tereftalato de etileno con Hule estireno-butadieno injertado con anhídrido maleico
PET-SBR	Mezcla de Poli tereftalato de etileno con Hule estireno-butadieno sin injertar
PIB	Poli isobutileno
PMMA	Poli metacrilato de metileno
POP	Polioxipropileno
PP	Polipropileno
PPO (amorfo)	Poli (2,6-óxido de dimetilfenileno)
PS	Poliestireno
PTFE	Poli (tetrafluoroetileno)
PVA	Polivinil Alcohol
PVAc o PVAc	Polivinilacetato
PVC	Policloruro de Vinilo
PVDC	Policloruro de Vinilideno
PVDF	Polifluoruro de Vinilideno
SBR	Hule Estireno-Butadieno
SBRg	Hule Estireno-Butadieno injertado con MAH
UF	Polímero de Urea Formaldehído
UHMWPE	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
VLDPE	Polietileno de Muy Baja Densidad

INTRODUCCIÓN

Es usual iniciar una discusión del fenómeno de Fractura haciendo notar que la determinación experimental de la resistencia a tensión en sólidos son mucho menores que las resistencias a tensión teóricas calculadas a partir de las fuerzas de enlace atómico. La resistencia a tensión experimental puede variar considerablemente debido a cambios en la temperatura de experimentación y a la orientación molecular de la muestra.

La más alta resistencia a tensión reportada para un polímero es de aproximadamente 2.3×10^{10} dinas/cm² (2300 MPa), establecida por Milagin & Shishkin¹ para una fibra de nylon estirada previamente, probada en nitrógeno líquido. Si el espécimen hubiera sido lo bastante perfecto, se habría extendido presumiblemente hasta que todas las moléculas estuvieran totalmente orientadas y se hubiera fracturado o roto a un esfuerzo aplicado por lo menos 6 veces mayor.

Esto lleva a la conclusión de que esta fibra no tenía una estructura perfecta y que el esfuerzo en el punto donde la fractura se originó fue mayor que el esfuerzo promedio medido.

Se puede asumir, por lo tanto, que todos los demás polímeros contienen también irregularidades estructurales, en las cuales, el esfuerzo y la deformación locales son mayores que el esfuerzo y la deformación promedio medidos. Es a partir de estas irregularidades o defectos en el espécimen que la fractura se origina.

La fractura es siempre precedida por alguna deformación general del espécimen examinado, y por regiones de deformación local (altas concentraciones de esfuerzos localizados).

Por tanto, se espera que el comportamiento de fractura sea determinado, en gran medida, por las características de deformación del material. Por ejemplo, la resistencia al impacto y la resistencia a la fatiga son acompañadas por cambios en las propiedades de deformación como son el esfuerzo a la cedencia, el creep y la curva esfuerzo-deformación.

Así, suponiendo que 2 muestras del mismo polímero difieran en la resistencia al impacto; la mejor manera de explicar esta diferencia será determinar algunas propiedades como el módulo elástico E, el esfuerzo a la cedencia y la forma de la curva esfuerzo-deformación.

Si la resistencia al impacto menor está asociada con un mayor esfuerzo de cedencia, la atención debe dirigirse a cambios de cristalinidad y formulación como posible explicación. Ahora que, si no existe deformación alguna, la atención debe dirigirse a aspectos como contaminación o pobres condiciones de fabricación o manufactura de la muestra.

Para mejorar las propiedades mecánicas de ciertos materiales frágiles o poco resistentes a la fractura se ha utilizado la técnica de adicionar partículas, principalmente de carácter ahulado o elastomérico, que sirvan como refuerzo a la matriz frágil. La función de estas partículas consiste en detener el crecimiento de una grieta, o por lo menos, impedir una propagación rápida de la grieta. La eficacia de estas partículas de hule depende principalmente de la adhesión de las partículas a la matriz, de su tamaño de partícula y de la dispersión de las mismas en la matriz.

La adhesión de las partículas de hule se mejora cuando se utilizan hules tratados, de lo contrario, las partículas de hule actuaron solamente como "cargas" en la matriz frágil.

Debido a que 2 polímeros con el mismo carácter electronegativo (polar o no polar) no se pueden unir o mezclar, es necesario introducir una sustancia con un carácter electronegativo distinto al de los polímeros para permitir dicha unión o conjunción. Esto puede lograrse injertando dicha sustancia en el polímero que se encuentra en menor cantidad en la mezcla.

Debido a que la termodinámica de mezclas poliméricas presenta varios inconvenientes, debido sobre todo a la complejidad de las mezclas poliméricas, la falta de un modelo que describa adecuadamente su comportamiento considerando todas las interacciones presentes ha hecho necesario seguir utilizando y modificando la teoría de la red cristalina de Flory para el estudio termodinámico de mezclas de polímeros.

No obstante, este modelo y otros similares solamente son aplicables en la región donde se observa el abatimiento del punto de fusión de una mezcla, único punto donde es posible determinar el parámetro de interacción polímero-polímero χ_{12} y la energía libre de mezclado ΔG_M .

OBJETIVOS

I.- GENERALES.

Cuantificar la energía necesaria para iniciar y propagar la fractura en compuestos elaborados con la mezcla de PET y hule SBR; explicando el fenómeno de fractura.

Determinar las condiciones bajo las cuales la mezcla estudiada puede ser compatible o miscible.

II.- PARTICULARES.

Determinar experimentalmente los parámetros K_{Ic} y G_{Ic} para las mezclas estudiadas.

Determinar la composición óptima de la mezcla, en la cual se requiere mayor energía para fracturar el material.

Establecer el efecto del tamaño de partícula.

Determinar el efecto del hule injertado con MAH en las propiedades de la mezcla respecto a las propiedades de la mezcla con el hule sin injertar.

Establecer la composición de la mezcla en donde se presenta el fenómeno de abatimiento o disminución de la temperatura de fusión de la mezcla.

Determinar el parámetro de interacción χ_{12} de la mezcla polimérica estudiada, mediante los modelos de Flory-Huggins y de Nishi-Wang.

Determinar la energía libre de mezclado del sistema PET-SBRg. Comparar los resultados obtenidos según cada modelo para establecer la compatibilidad-miscibilidad de la mezcla estudiada.

HIPÓTESIS

Para mejorar la resistencia a la fractura de una matriz frágil, como es la de PET, se agregarán partículas de hule que tengan un efecto de refuerzo de dicha propiedad mecánica al adherirse a la matriz.

Este mejoramiento sólo se presentará si el hule empleado es previamente injertado con MAH.

El fenómeno de abatimiento de la temperatura de fusión de la mezcla sólo será apreciable si existe compatibilidad en la mezcla de PET y hule SBR.

GENERALIDADES

II.A- ESTUDIO DE FRACTURA.

II.A.1- DEFINICIÓN DE FRACTURA.²

La fractura es la ruptura de un material causado por un esfuerzo externo, originando la formación de nuevas superficies en un cuerpo. Fractura es sinónimo de *rotura* más no de *falla*.

Este último término es mucho más general y además comprende falla no mecánica ya sea por calentamiento (falla térmica) o por degradación ambiental (ataque químico, irradiación).

Para que ocurra la fractura es necesario que el espécimen este sujeto a cargas mecánicas, que sufra deformación permanente, y que algún daño (molecular) se desarrolle para conducir a ruptura del material.

II.A.1.1- Fractura Frágil y Fractura Dúctil.

Cuando a un polímero se le aplica un esfuerzo hasta un punto crítico en el que el material fractura súbitamente, con muy poca deformación, se dice que sufre *Fractura frágil* o *quebradiza*.

Pero si al aumentar el esfuerzo el material se agrieta lentamente, esto es presenta cedencia o fluencia, con deformaciones relativamente grandes hasta el punto de ruptura, entonces se dice que sufre *Fractura dúctil* (ver Figura A.1).

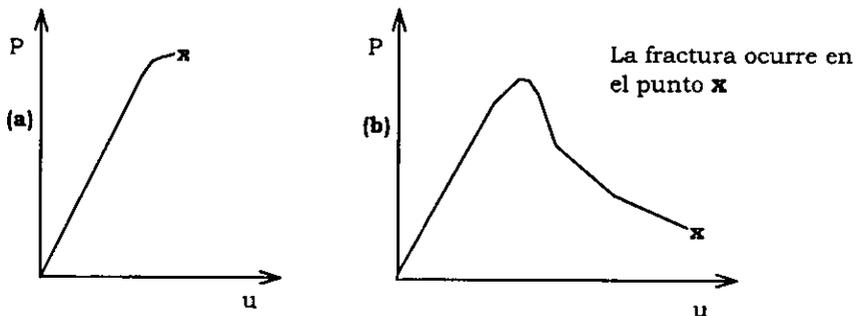


Figura A.1 Curvas de carga (P) vs desplazamiento (u) típicas de experimentación de fractura en tensión: a) Fractura frágil. b) Fractura dúctil.

Es decir, si el crecimiento de una grieta se realiza en forma rápida y espontánea (inestable) se genera fractura frágil; mientras que si dicho crecimiento es en forma estable, se presenta fractura dúctil. Sin embargo, como regla general, el esfuerzo necesario para conducir a fractura frágil es mayor al necesario para una fractura dúctil³.

En el diseño y construcción de estructuras se prefiere las condiciones que favorezcan un comportamiento dúctil del material debido a que, como ya se mencionó, la fractura frágil ocurre de forma súbita y catastrófica sin ningún síntoma previo.

En el caso de fractura dúctil, la presencia de deformación plástica es un síntoma de que la fractura o ruptura es evidente, siendo así posible tomar medidas preventivas.

Dentro de dichas medidas preventivas⁴, se pueden mencionar las siguientes:

En el caso de fractura frágil se debe incrementar el tamaño del espécimen y se debe mejorar la resistencia del material agregando un material con mayor resistencia (p. ej. material de segunda fase, ver sección II.A.6).

Dado que las hendiduras y otros concentradores de esfuerzos pueden convertir esfuerzos simples en complejos, también deben ser evitados.

En el caso de fractura dúctil se debe incrementar la capacidad de soportar cargas, esto es, los elementos deben ser más resistentes ya sea usando materiales más tenaces o especímenes de mayor tamaño.

II.A.2- BREVE REVISIÓN HISTÓRICA.

El estudio de la fractura se remonta a la época de los egipcios y los romanos que construían estructuras, como puentes y ventanas, con la característica arqueadura para soportar mejor las cargas. Este conocimiento se obtuvo en base al método de "prueba y error". Los materiales generalmente usados para construcción eran ladrillo y madera.

Leonardo da Vinci hace un análisis cualitativo al medir la resistencia de cables de hierro y concluye que entre menor es la longitud del cable, mayor será su resistencia dado que un volumen mayor implica un mayor número de defectos⁵.

Con la Revolución Industrial (1890-1910) se empiezan a fabricar estructuras no arqueadas, sin embargo el conocimiento de la mecánica de fractura es básico y muy vago. Durante esta etapa se utilizan materiales dúctiles como el acero y el hierro.

Es hasta 1920, que Griffith formula una teoría de fractura basado en la termodinámica, denominado "*Aproximación de balance de energía*". Griffith asume que un defecto se vuelve inestable debido a un esfuerzo proporcionado, ocurriendo la fractura. El crecimiento de la grieta ocasiona un cambio en la energía de deformación, suficiente para vencer la energía superficial del material. Esta teoría sólo es aplicable para materiales sólidos frágiles y especímenes vítreos.

Sucesivas modificaciones a esta teoría se efectúan y con la tragedia de "Los Barcos de la Libertad"⁵, una ruptura en la coraza de dichos navíos, se da inició a un estudio formal de la mecánica de fractura. En 1948, Irwin y Orowan extienden la teoría de Griffith para aplicarla en metales, ya que éstos exhiben deformación plástica.

El mismo Irwin, en 1956, mediante la "*Aproximación de intensidad de esfuerzos*" introduce el concepto de "*Velocidad de energía liberada*" o "*Energía necesaria para la extensión de la grieta*" (G) y muestra la relación con la teoría de Griffith. Este único parámetro describe las condiciones en la punta de la grieta.

Al año siguiente, y siguiendo los estudios de Westergaard (1938), establece el parámetro de "*Factor de intensidad de esfuerzo*" (K), el cual describe las condiciones en la punta de la grieta y que se relaciona con G.

Aproximadamente en 1960, se establecen formalmente las bases de la *Mecánica de Fractura Elástica Lineal* (LEFM, Linear Elastic Fracture Mechanics), la cual deja de ser válida cuando una deformación plástica significativa precede a la falla.

Entre 1960 y 1961, Irwin, Dugdale y Barenblatt realizan pequeñas modificaciones a la Teoría Elástica Lineal, introduciendo una corrección de zona plástica y formulando el modelo de franja de cedencia (strip yield model).

El concepto de "*Desplazamiento de abertura de punta de grieta*" (CTOD, Crack Tip Opening Displacement) se presenta en 1961 por Wells. Este es un criterio alternativo cuando una plasticidad significativa precede a la fractura.

Sabiendo que la mayoría de los materiales tienen un comportamiento no-lineal, Rice establece en 1968 el concepto de *Integral "J" de contorno*; con el cual se idealiza la deformación plástica como elástica no lineal. Este nuevo parámetro determina la velocidad de energía liberada para materiales no lineales y se relaciona con una intensidad de esfuerzo no lineal.

Begley y Landes, siguiendo el trabajo de Rice, establecen en 1971 un procedimiento estándar para determinar "J". Seis años después, Shih y Hutchinson establecen un análisis de diseño de fractura basado en la integral "J", relacionando la tenacidad, el esfuerzo y el tamaño del defecto.

Posteriormente, Shih demuestra en 1981 la relación entre la integral "J" y el CTOD; lo que implica que ambos parámetros son igualmente válidos para caracterizar la fractura.

Las tendencias recientes, a partir de 1980, se encaminan al análisis de comportamiento no lineal dependiente del tiempo: viscoplasticidad en metales y, viscoelasticidad en polímeros. Siendo los aspectos principales la tenacidad y la resistencia al creep para materiales a altas temperaturas (en viscoplasticidad) así como la proporción de plásticos en aplicaciones estructurales (en viscoelasticidad).

II.A.3- MECÁNICA DE FRACTURA.

El objetivo principal de la mecánica de fractura es predecir el esfuerzo crítico y el ángulo de fractura⁹. La medida de la dirección de la extensión inicial de grieta representa el ángulo de fractura.

La mecánica de fractura describe el comportamiento de grietas y otros defectos (partículas de polvo, "crazes", microhuecos, etc.) cuando un cuerpo es cargado, esto es, sufre una carga externa.

Tanto grietas como defectos son discontinuidades en el interior de cuerpos, en los cuales se da la concentración de esfuerzos generalmente en su región ecuatorial (ver Figura A.2). Este incremento local de esfuerzos origina una disminución global de la resistencia de un material.

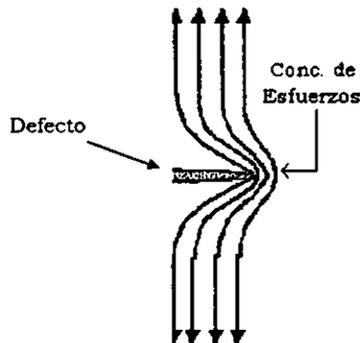


Figura A.2 Concentración de esfuerzos en la región ecuatorial de un defecto.

La mecánica de fractura describe las condiciones bajo las cuales estas concentraciones de esfuerzos crecen y se propagan, creando nuevas áreas superficiales.

La fractura suele mostrar de 2 a 4 fases. En la primera, se presenta la iniciación o activación del defecto y no hay crecimiento visible de grieta. En la segunda, una zona de deformación o una grieta empieza a crecer y dependiendo de la longitud de la grieta, el esfuerzo y las características del material, el crecimiento de grieta inicialmente estable puede volverse una propagación inestable de grieta (equivalente a una falla instantánea del espécimen) dando como resultado la fractura del material.

Los *criterios de fractura* son propiedades del material, de los cuales, los criterios de estabilidad son funciones del cuerpo analizado. En la mecánica de fractura se analiza un comportamiento global del cuerpo; el comportamiento particular se considera solamente en conexión con los criterios de fractura o los procesos de deformación involucrados.

Por lo tanto, el estudio de fractura se basa en el entendimiento y control de la naturaleza de los defectos de los materiales; el comportamiento de una grieta u otros defectos en un cuerpo cargado, y la influencia de variables externas (estados de esfuerzo y deformación, temperatura, ambiente) tanto en la iniciación como en la propagación de la grieta.

Resumiendo, la Mecánica de Fractura requiere⁶:

- Análisis de esfuerzos lo más exacto posibles, ya que las vecindades inmediatas a la grieta tienen mayor probabilidad de fallar o fracturar primero debido a las altas concentraciones de esfuerzos.
- Seleccionar un criterio de fractura para determinar si el punto falló o no. Hay error significativo si se utiliza una teoría de fractura dúctil en materiales quebradizos.
- Calcular ángulo de fractura y esfuerzos críticos, una vez seleccionado un criterio correcto.

En la Mecánica de Fractura se tienen 2 aproximaciones para desarrollar modelos matemáticos que expliquen el fenómeno de fractura, estos son: "*Aproximación de Balance de Energía*", propuesto por Griffith, y "*Aproximación de Intensidad de Esfuerzos*", propuesto por Irwin.

II.A.3.1- Aproximación de Balance de Energía.^{7,8}

En 1920, Griffith establece esta aproximación para explicar la fractura en materiales, y cuyo principal objetivo es determinar la energía necesaria para crear nuevas superficies.

En su análisis considera una grieta contenida en una lámina de longitud infinita y espesor unitario, a la cual se le aplica un esfuerzo de tensión uniforme a una distancia infinita, como lo muestra la Figura A.3.

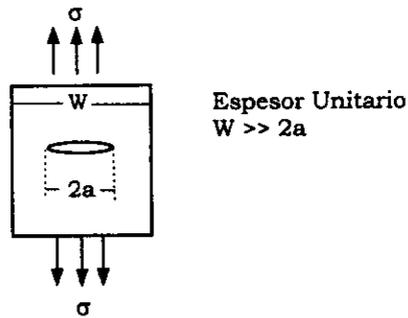


Figura A.3 Lámina de longitud infinita, conteniendo una grieta, sometida a un esfuerzo de tensión uniforme.

La energía total U para la lámina conteniendo una grieta se puede escribir de la siguiente forma:

$$U = U_0 + U_s + U_\gamma - F \quad (\text{A.1.1})$$

En donde:

- U_0 = energía elástica de la lámina cargada, sin grieta (valor constante)
- U_s = cambio en la energía elástica causada al introducir la grieta.
- U_γ = cambio en la energía elástica superficial causada por la formación de nuevas superficies de la grieta.
- F = Trabajo ejercido por fuerzas externas. Equivale al producto de fuerza por desplazamiento.

Griffith utilizó un análisis de esfuerzos desarrollado por Inglis para mostrar que, considerando espesor unitario, las energías U_s y U_γ tienen la forma siguiente:

$$|U_s| = \frac{\pi \sigma^2 a^2}{E} \quad (\text{A.1.2}) \quad U_\gamma = 2(2a\gamma_s) \quad (\text{A.1.3})$$

El parámetro γ_s representa la tensión superficial o "energía de cohesión" del material que hay que vencer para crear 2 nuevas superficies, mientras que el parámetro E , es el módulo de Young o módulo elástico.

Considerando el caso en el que no hay trabajo originado por fuerzas externas ($F = 0$) y que el cambio en la energía elástica presente signo negativo, debido a que al introducir la grieta el material pierde dureza y la carga aplicada disminuye; la energía total U de la lámina toma la forma:

$$U = U_0 - \frac{\pi \sigma^2 a^2}{E} + 4a\gamma_s$$

La condición de equilibrio para la extensión de la grieta se obtiene cuando dU/da se iguala a cero:

$$\frac{d}{da} \left(-\frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} + 4a\gamma_0 \right) = 0$$

Resolviendo la derivada y separando términos, se obtiene:

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = 2\gamma_0 \quad (\text{A.1.4})$$

La cual puede ser rearmada para tomar la forma:

$$\sigma\sqrt{a} = \sqrt{\frac{2E\gamma_0}{\pi}}$$

Ecuación de Griffith,
para materiales frágiles

Se observa que el término de la derecha depende de las características propias del material, mientras que el término de la izquierda se relaciona con el esfuerzo aplicado y la longitud de la grieta.

a) Modificación de Irwin-Orowan.

Posteriormente, en el año de 1948, Irwin y Orowan modifican la ecuación de Griffith para hacerla extensiva a materiales que presenten deformación plástica, es decir, materiales dúctiles.

Dicha contribución consiste en agregar el parámetro denominado trabajo de deformación plástica, γ_p , que representa la energía necesaria para vencer las fuerzas que se oponen al flujo plástico.

De esta forma, la ecuación de Griffith modificada presenta la siguiente forma:

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = 2(\gamma_0 + \gamma_p)$$

Ecuación de Griffith modificada,
para materiales dúctiles

El valor de γ_p es siempre mayor en magnitud a γ_e , en materiales plásticos, y es dependiente de la velocidad de deformación, la temperatura y la geometría. La proporción o relación entre γ_p y γ_e varía de material en material, pero de manera general, es posible establecer los siguientes ordenes de magnitud⁹:

Metales	$10^4 - 10^6$
Polímeros	$10^2 - 10^4$
Cerámicos	10

b) Criterio de Inicio de Agrietamiento.

Retomando la ecuación (A.1.4), el lado izquierdo representa la "Velocidad de Energía Liberada" (G) - parámetro introducido tiempo después por Irwin - es decir, la energía elástica requerida para la extensión de la grieta; mientras que el lado derecho representa la energía de cohesión que hay que vencer para la formación de nuevas superficies, es decir, es una resistencia del material al agrietamiento (R).

Así, el inicio del agrietamiento se presenta a un esfuerzo crítico, σ_c , punto en el que se tiene también una G_c . Esto se puede apreciar mejor en una gráfica de G, R vs extensión de grieta (ver Figura A.4).

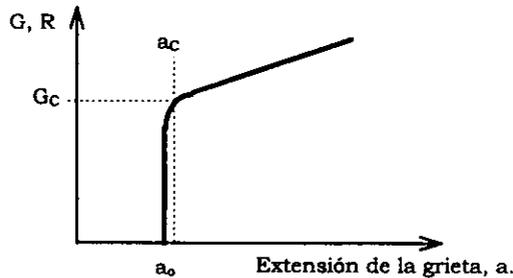


Figura A.4 Gráfica de G,R vs extensión de grieta (a). Donde a_0 es la extensión inicial y a_c es la extensión crítica a una G_c .

Es necesario que G y R sean iguales antes de que se presente un crecimiento inestable de la grieta. Entonces, si R es constante, G debe igualar o exceder un valor crítico G_c para que ocurra la fractura ($G \geq G_c = R$).

II.A.3.2- Aproximación de Intensidad de Esfuerzos.

Durante los años de 1956-57, Irwin estableció otra aproximación para el estudio de la fractura. Su objetivo era poder determinar el comportamiento de esfuerzos, deformaciones y tensiones en la punta de una grieta mediante un sólo parámetro.

Primero demostró, a partir de la teoría elástica, que el esfuerzo localizado en las proximidades de la punta de una grieta toma la forma:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) + \dots \quad i,j = \text{ejes}$$

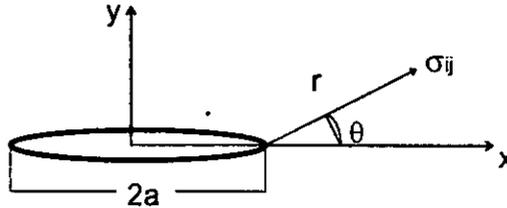


Figura A.5 Esfuerzo localizado en la punta de una grieta.

Asimismo, estableció los conceptos de *Factor de Intensidad de Esfuerzo*, K , y *Velocidad de Energía Liberada*, G ; siendo ambos una medida de la tenacidad de fractura, además de estar relacionados entre sí. Irwin los define de la siguiente forma^{8,10}:

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \times f\left(\frac{a}{W}\right)$$

$f(a/W)$ parámetro adimensional dependiente de la geometría del espécimen y de la grieta

$$G = \frac{K^2}{E}$$

Estado de esfuerzo planar

$$G = \frac{K^2}{E} (1 - \nu)$$

Estado de deformación planar.

Donde ν representa la relación de Poisson. Esta relación se define^{3,11}, para elongaciones muy pequeñas, como la disminución en anchura del espécimen - por unidad inicial de anchura - dividido por la disminución en longitud -por unidad inicial de longitud- al aplicarse una carga de tensión. Y tiene validez solamente hasta el punto de cedencia, en una curva esfuerzo-deformación. Así:

$$\nu = -\frac{\epsilon_T}{\epsilon} = -\frac{d \ln \epsilon_T}{d \ln \epsilon} \quad \epsilon_T = \text{deformación longitudinal}$$

$\epsilon = \text{deformación en dirección perpendicular a la fuerza aplicada.}$

Si el volumen del espécimen permanece constante mientras está siendo estirado; entonces $\nu = 0.5$ (únicamente líquidos y hules ideales).

En general, cuando hay incremento de volumen:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu)\epsilon \quad \Delta V = \text{incremento en volumen}$$

$V_0 = \text{volumen inicial}$

Por lo tanto, la relación de Poisson no es constante.

Se establece, además, un punto crítico en donde se presenta el comienzo del crecimiento de la grieta, punto representado por los valores críticos K_{Ic} y G_{Ic} , siendo ambos, criterios equivalentes a los establecidos en la teoría de Griffith-Irwin.

Sin embargo, este modelo predecía esfuerzos infinitos (o esfuerzos "singulares") en la punta de la grieta para lograr un crecimiento mínimo. Esto se debe a que existe una zona plástica en la punta de la grieta, cuyo comportamiento no puede ser explicado por la teoría elástica lineal.

Únicamente si el tamaño de la zona plástica es menor a la región elástica - que también rodea la punta de la grieta - y queda contenida dentro de ésta última, los efectos plásticos son mínimos y pueden ser despreciados (ver Figura A.6). Este efecto es favorecido si se promueve un estado de deformación planar, al tener especímenes de espesores relativamente grandes.

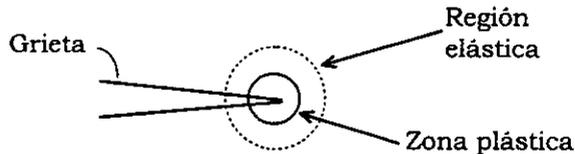


Figura A.6 Zona plástica y región elástica en la punta de una grieta.

En el caso en que la zona plástica sea grande comparativamente con la región elástica, se hace necesario aplicar una teoría plástico-elástica, denominada "teoría de la Integral J de Contorno".

a) *Comportamiento Plástico-Elástico*¹².

La medida de la deformación plástica en la punta de una grieta se conoce como "Desplazamiento de apertura de Punta de Grieta", CTOD, parámetro introducido por Wells en 1961 y representado por δ .

La deformación plástica abre axialmente una grieta inicialmente delgada y puntiaguda lo que requiere absorción de energía. El grado de extensión de la grieta se incrementa en proporción a la tenacidad del material.

Wells propone que una vez que se ha excedido un valor crítico de CTOD, δ_c , puede ocurrir la fractura. En general, se puede mostrar que⁹:

$$\text{CTOD} = \frac{K^2}{E\lambda_p\sigma_{ys}}$$

Estado de esfuerzo planar

$$\text{CTOD} = \frac{(1-\nu)K^2}{E\lambda_p\sigma_{ys}}$$

Estado de deformación planar

El valor de λ_p depende del constreñimiento plástico en la punta de la grieta, algunos autores⁹ dan valores entre 1 - 2.3. Experimentos más cuidadosos proponen valores cercanos a la unidad.

El término σ_{ys} es el esfuerzo interno que actúa en la frontera de la zona plástica y que cancela el esfuerzo singular que se presenta en la punta de la grieta. Equivale al esfuerzo máximo en una curva esfuerzo-deformación, cuando se presenta la cedencia (ver Figura A.7).

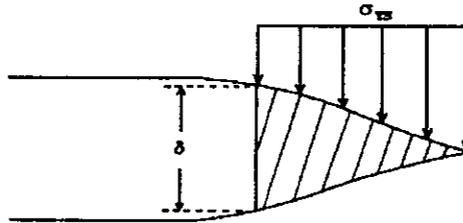


Figura A.7 Representación esquemática del Desplazamiento de abertura de punta de grieta (δ). Y de la redistribución de esfuerzos (σ_{ys}).

Aún cuando no hay soluciones para el comportamiento plástico-elástico, existe un equivalente para G, cuando se presenta esta condición elástica no lineal, denominado "Velocidad de Energía Plástica Liberada", J.

Varias integrales de contorno han sido definidas, las cuales son independientes de la trayectoria según el teorema de conservación de energía.

Así, la forma de la Integral J de Rice, para 2 dimensiones, es la siguiente⁹:

$$J = \int_{\Gamma} \left\{ Z\delta y - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right\}$$

En donde:

- Γ = contorno cerrado en un sólido que experimenta un esfuerzo.
- T = vector de tensión perpendicular al contorno en dirección hacia afuera.
- u = componente del desplazamiento del contorno en la dirección x .
- ds = elemento del contorno Γ .
- Z = energía de deformación (incluyendo energía de deformación elástica y plástica) por unidad de volumen.

Esta integral equivale a cero en un contorno cerrado. Rice demostró, también, que el valor de la integral J es independiente del camino de integración alrededor de la grieta (ver Figura A.8).

La condición para que $J = G$, es que Γ incluya la punta de la grieta y el material sea elástico lineal. Sin embargo hay que tomar ciertas precauciones para considerar esta igualdad como totalmente cierta. En materiales plásticos-elásticos, mucha de la energía de deformación absorbida no se recupera cuando la grieta crece o el material es descargado; esto es cuando se retira la carga aplicada.

Una grieta en crecimiento en un material plástico-elástico deja una franja plástica y entonces J es ligeramente diferente en interpretación a G .

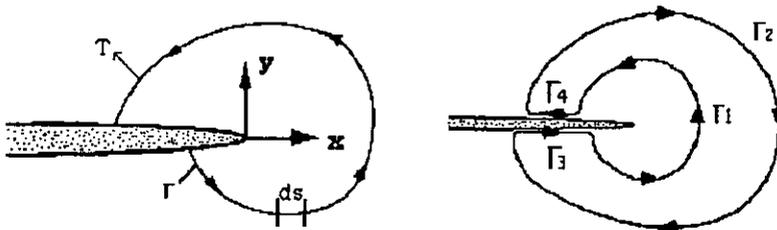


Figura A.8 a) Representación del Modelo Integral J . b) Modelo de Integral J en contorno cerrado.

II.A.4- COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS POLÍMEROS.

En esta sección se describirá el comportamiento de los polímeros cuando son sometidos a *pruebas de tensión*, las cuales dan origen a las curvas esfuerzo-deformación.

En esta prueba se mide la relación entre el esfuerzo externo soportado por un espécimen y la deformación provocada por el mismo. El material puede sufrir deformación elástica (recuperable). Es decir, al eliminar la carga aplicada el material recupera su forma original y/o deformación plástica (permanente), en la cual, al eliminar la carga aplicada el material no recupera su forma original.

Si se llega a deformación plástica, el material presenta diferentes comportamientos (cedencia, ablandamiento, endurecimiento) hasta el punto de ruptura del material. Estos comportamientos se registran en las curvas esfuerzo-deformación.

La norma ASTM D-638, establece los lineamientos y condiciones de experimentación a seguir para realizar una prueba de tensión así como la configuración geométrica de los especímenes, denominados "probetas" (ver Figura A.9).

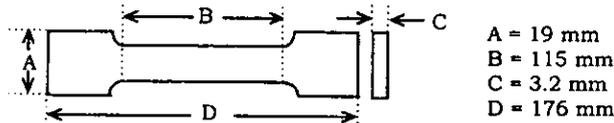


Figura A.9 Especificaciones del espécimen (probeta) para la prueba de tensión. A la distancia "B" se le conoce como "gauge".

II.A.4.1- Curva esfuerzo-deformación en Homopolímeros.

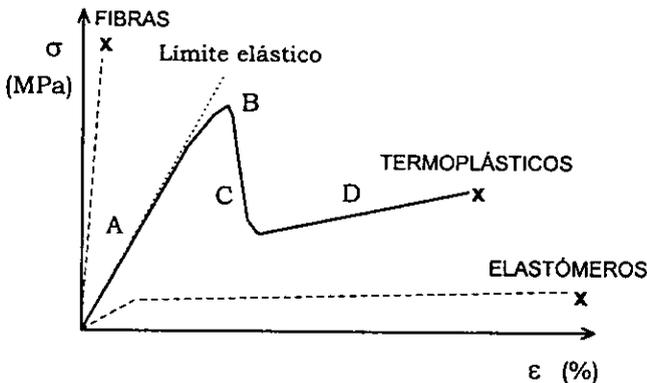


Figura A.10 Comportamiento esfuerzo (σ) - deformación (ϵ) en prueba de tensión para homopolímeros. A) Región elástica lineal B) Punto de cedencia C) Región de ablandamiento D) Región de endurecimiento X Punto de fractura.

La zona (A) de la Figura A.10, denominada *región elástica lineal*, cuya pendiente se conoce como Módulo de Young o Módulo Elástico, representa la deformación elástica del material; efectuándose a volumen constante. La deformación se puede considerar recuperable si no excede el límite elástico.

A los materiales que al exceder este límite presentan cedencia siguen un comportamiento dúctil en pruebas de tensión; mientras que los materiales que sufren fractura casi inmediatamente tienen comportamiento frágil en pruebas de tensión.

El comportamiento molecular de la región (A) dependerá de la velocidad de deformación, esto es del esfuerzo aplicado y de la temperatura. Así, las cadenas moleculares pueden presentar 2 comportamientos: escisión de cadena (ruptura de segmentos de cadena) y desenredamiento (deslizamiento de segmentos de cadena).

La escisión o ruptura de la cadena², indica el logro de esfuerzos moleculares extremadamente grandes que se obtiene sólo si las cadenas están altamente enredadas (con altos pesos moleculares) o contienen fuertes interacciones como entrecruzamientos químicos o enlaces físicos (enlace de hidrógeno, lamelas cristalinas en polímeros semicristalinos) o bien, si la velocidad de carga sobrepasa considerablemente la velocidad de desenredamiento de un segmento molecular dado (ya que esto ocasionaría la ruptura de segmentos de cadena, esto es ruptura de enlaces covalentes).

La transición de desenredamiento de cadena (a bajas velocidades de carga y/o altas temperaturas) a escisión de cadena ocurre, por ejemplo, en la ruptura de las fibrillas en el mecanismo de "crazing", en cargas aplicadas durante largo tiempo a termoplásticos semicristalinos, o en el extremo de una grieta en crecimiento.

El "crazing" consiste en la ruptura de estructuras características, conformadas por regiones ordenadas o fibrillas y regiones de microhuecos (lo que en conjunto se llama "craze"), formadas en regiones de alta concentración de esfuerzos, que conducen a una fractura frágil o quebradiza. Una posible traducción del término "craze" es *fisura*, más esta no es una traducción del todo exacta dada la estructura particular del "craze" (ver la figura A.14 y la definición de "craze" en el Capítulo "Glosario"), por lo que se empleará en este trabajo el término "craze" como sinónimo de *fisura* y "crazing" como sinónimo de *fisuración*.

Una vez excedido el límite elástico continúa el incremento de esfuerzo hasta alcanzar un esfuerzo crítico donde la deformación se vuelve permanente o inestable. En ese momento se presenta la formación del primer "craze" (en la Figura A.10 representa también el límite elástico) y el esfuerzo aumenta hasta alcanzar un valor máximo denominado *punto de cedencia*, punto (B) de la Figura A.10.

Resulta importante señalar que en esta zona de cedencia algunas moléculas han sido desenredadas y sólo una mínima parte ha sufrido ruptura de enlaces; sin embargo, esto depende de la *velocidad de deformación*. Por ahora, basta con saber que se prefieren bajas velocidades de deformación y de este modo se favorece el desenredamiento de las moléculas.

Físicamente, a nivel macroscópico, se observa el inicio de un *encuellamiento* en la zona central de las probetas. A partir de este punto, las moléculas pueden moverse y deslizarse unas sobre otras (mecanismo de cedencia de corte, explicado en la sección II.A.5) o bien, los "craze" pueden crecer y coalescer (mecanismo de "crazing", explicado en la sección II.A.5).

Sin embargo, es importante establecer la relación del movimiento de las cadenas y la *temperatura de transición vítrea*, T_g . La T_g es la temperatura a la cual las moléculas pierden todo movimiento (excepto vibracional) y se mantienen rígidas. Por lo tanto, las moléculas de un polímero que estén a una temperatura abajo de su T_g no tienen movimiento, mientras que si dicha temperatura es mayor a la T_g del polímero segmentos mayores de cadena podrán moverse.

Para polímeros que se encuentren en el segundo caso anteriormente mencionado (temperatura de experimentación mayor a T_g) no hay problema para explicar el movimiento de las cadenas poliméricas. Mientras que para explicar el comportamiento posterior a la cedencia de polímeros con T_g mayores a la temperatura de experimentación se tienen diferentes teorías.

Una de ellas¹³ establece que el esfuerzo aplicado reduce la T_g , de modo que en el punto de cedencia la T_g iguala a la temperatura de experimentación. Así la movilidad de los segmentos moleculares se incrementa hasta que en el punto de cedencia los segmentos son totalmente móviles y se permite la existencia del flujo plástico.

Otra teoría¹³ asume que, para polímeros que presentan dobles enlaces en su cadena, las moléculas poliméricas tienen 2 estados rotacionales de enlace: el estado *cis* (alta energía) y el estado *trans* (baja energía). Arriba de la T_g las moléculas están en equilibrio respecto a las conformaciones rotacionales, mientras que abajo de la T_g y en ausencia de esfuerzos externos existe un número dado de conformaciones *cis* y de conformaciones *trans* (ver Figura A.11).

El incremento en la temperatura favorece la presencia de conformaciones *cis*, sin embargo al llegar a la T_g - todavía en ausencia de esfuerzos externos - las conformaciones son congeladas y para todas las temperaturas abajo de la T_g su número permanece inalterado.

De cualquier forma, cuando un esfuerzo de corte es aplicado a las moléculas la diferencia de energía entre el estado *cis* y el *trans* disminuye, por lo que ciertos segmentos pasan de la conformación *trans* a la *cis* incrementando el número de estas últimas lo suficiente para permitir que ocurra la cedencia.

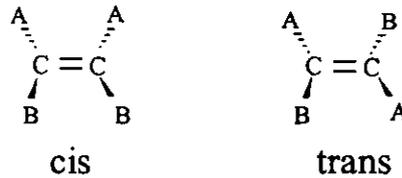


Figura A.11 Esquemización de las configuraciones *cis* y *trans*. Donde "A" y "B" son grupos funcionales diferentes.

Sea cual sea el fenómeno que dé lugar a la movilidad de las cadenas, la cedencia ocurre debido al deslizamiento de las regiones cristalinas y la deformación de las regiones amorfas. Obviamente los polímeros semicristalinos presentan ambas regiones mientras que los polímeros que no tienen regiones ordenadas sólo presentan la región amorfa.

Enseguida, en la zona (C) de la Figura A.10, se presenta la *región de ablandamiento* caracterizada por una disminución en el esfuerzo aplicado. Es importante señalar que en esta zona es posible ya detectar la presencia de bandas de corte y de crazes (Ver sección II.A.5). Este comportamiento se explica en parte por una reducción en el área de la sección transversal de la probeta, con lo cual la fuerza aplicada es menor y como consecuencia decae el esfuerzo ($\sigma = F/A$). Es decir, se debe a una inestabilidad geométrica. En este caso se tiene una mayor área elongada respecto del área contraída, por lo que el volumen ya no es constante.

Además, la libertad de movimiento indica que hay un mayor volumen libre lo cual permite la rotación interna de los enlaces y la translación de las moléculas. Esta facilidad de movimiento de moléculas o menor rigidez de las mismas colabora con la inestabilidad geométrica, por lo que el esfuerzo aplicado dentro de la región de ablandamiento es menor.

También se puede añadir el efecto de los "crazes" y el mecanismo de "crazing" (Ver sección II.A.5), el cual es un fenómeno de *dilatación* en el que existe un aumento del volumen.

En polímeros amorfos, este decaimiento es muy pronunciado y la región de ablandamiento es fácilmente reconocible, mientras que en polímeros muy cristalinos (que tienen una región ordenada) este fenómeno no se observa mucho y generalmente se enmascara por el fenómeno de endurecimiento. Este último fenómeno, zona (D) de la Figura A.10, se observa en una región caracterizada por el aumento del esfuerzo aplicado denominada precisamente *región de endurecimiento*.

Como se mencionó anteriormente, a partir del punto de cedencia las moléculas están desenredadas y con libertad de moverse, por lo tanto en esta zona las moléculas van ordenándose poco a poco en dirección del esfuerzo aplicado. En el caso de polímeros muy cristalinos, con una región ya orientada, esta re-orientación es mínima y esto explica la "ausencia" de la región de ablandamiento.

Este ordenamiento molecular permite una mejor distribución de dicho esfuerzo, lo cual se confirma con un aumento en la pendiente. Sin embargo, se alcanza un esfuerzo dado tal que rompe las estructuras ordenadas y se presenta la fractura del material, al esfuerzo alcanzado se le denomina *punto de fractura*, punto (E) de la Figura A.10.

II.A.4.2- Curva esfuerzo-deformación en Mezclas.

La importancia de formular mezclas de polímeros radica en la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas del homopolímero, más aún si se trata de un polímero vítreo.

Es difícil generalizar el cambio en el comportamiento de las curvas esfuerzo-deformación de mezclas de polímeros a excepción del módulo de Young, E.

Si las partículas agregadas a la matriz son de carácter ahulado, entonces el valor del módulo E de la mezcla será menor que el del homopolímero (matriz); mientras que si la partícula agregada presenta un carácter rígido y está bien adherida a la matriz, entonces el valor del módulo E de la mezcla se incrementará respecto al valor del homopolímero.

Esto es, la matriz con partícula rígida es capaz de soportar mayor esfuerzo pero sufre una menor deformación, en cambio, la matriz con partículas de hule soporta un menor esfuerzo pero resiste una mayor deformación.

Por ejemplo, la inclusión de partículas de hule en poliestireno (PS) para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) origina curvas esfuerzo-deformación distintas, conforme se observa en la Figura A.12.

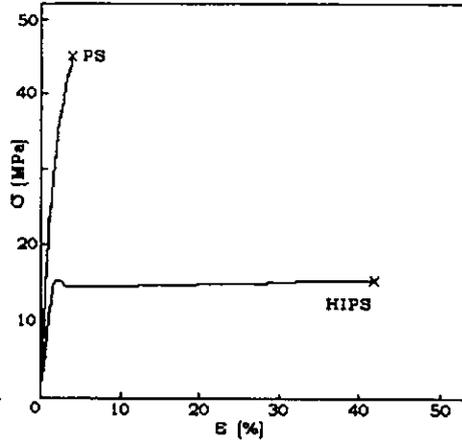


Figura A.12 Curvas esfuerzo-deformación en prueba de tensión uniaxial para PS y HIPS a temperatura ambiente.

Así, el poliestireno no modificado presenta una relación esfuerzo-deformación típica de un material frágil o quebradizo (llamada también fractura frágil). El material presenta un comportamiento casi lineal hasta alcanzar una deformación aproximada al 2% y un esfuerzo de 45 MPa, momento en el que se da la fractura. A una deformación cerca del 1.5% se pasa el límite elástico y se observa la formación del primer "craze".

En cuanto al HIPS, presenta al inicio un comportamiento esfuerzo-deformación lineal, aún así, el esfuerzo soportado y el módulo E son menores a los presentados por el PS debido a la inclusión de partículas de hule.

Sin embargo, el HIPS presenta una relación esfuerzo-deformación típica de un material dúctil (llamada también fractura dúctil); es decir, se puede apreciar el punto de cedencia (aproximadamente a 16 MPa), el posterior ablandamiento (hasta un esfuerzo menor, de 14 MPa) así como el endurecimiento (ligero incremento en el esfuerzo hasta casi 16 MPa y una deformación del 40%).

Para el HIPS, a un esfuerzo de 12.5 MPa se observa una zona blanquecina en el material¹³ pero no se presenta encuellamiento en el material. Esto implica que el principal mecanismo para mejorar la tenacidad del material es el "crazing" múltiple, el cual ocurre con un incremento en el volumen y origina relaciones esfuerzo-deformación dúctiles.

Como se comentó al inicio de la sección, no sólo la presencia de partículas de hule mejora ciertas propiedades mecánicas (como la tenacidad) de un material, sino también partículas rígidas como cuentas de vidrio o silica.

En la Figura A.13 se observa el comportamiento la curva esfuerzo-deformación para ABS (acrilonitrilo estireno-butadieno) conteniendo cuentas de vidrio:

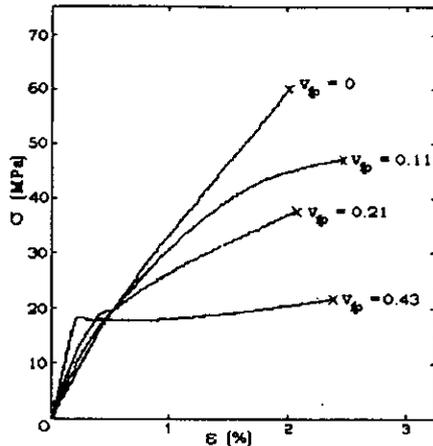


Figura A.13 Curvas esfuerzo-deformación en prueba de tensión uniaxial para ABS conteniendo diferentes fracción volumen, v_{fp} , de cuentas de vidrio a temperatura ambiente.

Se observa que, conforme aumenta la fracción volumen de las partículas rígidas, la relación esfuerzo-deformación tiende a pasar de frágil a dúctil. No obstante, mientras que los esfuerzos soportados por el material modificado son menores la deformación de éste es casi la misma que la del material sin partículas rígidas.

A diferencia del HIPS, el ABS modificado presenta una zona blanquecina - conforme se incrementa el esfuerzo - seguido de un encuellamiento; el cual se observa totalmente blanquecino¹³ debido a que la concentración de esfuerzos en esa zona se ha incrementado. Así, el mecanismo que prevalece es la cedencia de corte.

Finalmente, si se compara la influencia de la fase dispersa por su carácter ahulado o rígido; es posible afirmar que aquellas con carácter ahulado mejoran en gran medida las propiedades de una matriz frágil mucho más que aquellas con carácter rígido, tal y como se aprecia en las Figuras. A.12 y A.13.

Eso explica porque, al formularse mezclas de polímeros a los cuales se les desea mejorar la tenacidad, se utilizan más frecuentemente partículas de hule.

II.A.5 MECANISMOS DE FRACTURA EN POLÍMEROS.^{9,11,13,14,15,16}

A partir del punto de cedencia se presenta un crecimiento en la extensión de la grieta que conlleva, a la postre, a la fractura del material. Los mecanismos principales que originan dicho crecimiento son: *Cedencia de corte* y *Cedencia por "crazing"*.

Es necesario hacer distinciones entre ambos mecanismos, ya que son fenómenos diferentes desde el punto de vista microestructural. Los aspectos macroscópicos también difieren entre uno y otro mecanismo.

*Cedencia de corte*⁹ involucra básicamente flujo de corte del material con un cambio mínimo o nulo en la densidad hasta el punto de cedencia, mientras que la *Cedencia por "crazing"* o *Cedencia dilatacional* es ampliamente localizada en la forma de delgados "crazes" que consisten en regiones fibrilares intercaladas con microhuecos.

"Crazing" y *Cedencia de corte* son mecanismos en competencia, ambos se encuentran presentes durante el agrietamiento; pero el comportamiento de cedencia dominante depende de diversos factores como la velocidad de deformación, el estado de esfuerzos, la temperatura, entre otros (Ver Apéndice II).

Las características de ambos mecanismos determinan el comportamiento de agrietamiento en polímeros (homopolímeros, copolímeros, etc.). Sin embargo, como regla general, el mecanismo que prevalece - bajo ciertas condiciones - en un homopolímero se aplica a una mezcla donde ese polímero participe como matriz y así la extensión de estas características hacia mezclas tienen total validez.

II.A.5.1- *Cedencia por "Crazing"*.

Un "craze" es iniciado cuando un esfuerzo de tensión aplicado a un polímero causa la formación de microhuecos en puntos de grandes concentraciones de esfuerzos locales, como son rasguños, defectos, microgrietas, partículas de polvo, etc. Se observa, como característica general, que la concentración de esfuerzos se da en la región ecuatorial del defecto, microgrieta, etc.

Es a partir de la región de ablandamiento (Figura A.10) que se favorece la aparición de los "crazes" en dichos puntos de concentración de esfuerzos locales, también denominados puntos de deformación plástica no homogénea (o simplemente puntos de inhomogeneidad).

Los microhuecos, se desarrollan en un plano perpendicular al esfuerzo máximo principal pero no nuclean ni coalescen¹³ para formar una grieta verdadera, hasta que son estabilizados por fibrillas (estructuras alineadas u orientadas) de material polimérico que ha sufrido deformación plástica. Esta estructura alineada capacita a las fibrillas a soportar esfuerzos muy altos relativos al estado amorfo no deformado, con lo que se mejora la resistencia y la estabilidad de la estructura del "craze".

La región localizada que ha "cedido", esto es, ha sufrido cedencia o deformación plástica, consiste en un sistema conjunto de huecos y fibrillas poliméricas conocido como "craze".

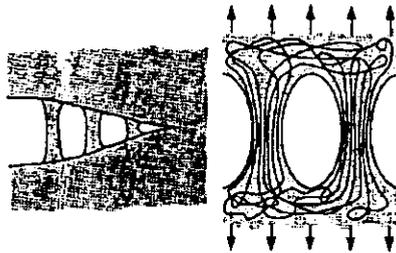


Figura A.14 Representación esquemática de un "craze".

A diferencia de las grietas, el "craze" es capaz de transmitir la carga a través de su cara. Además, debido a su estructura hueco-fibrilla, el índice de refracción del "craze" es diferente al del resto del material, lo que origina el emblanquecimiento del material al presentarse el "crazing". Esto último se observa más fácilmente en polímeros vítreos como el poliestireno.

El proceso que origina la formación de grietas a partir de "crazes" sigue esta secuencia: formación de microhuecos, nucleación en los mismos, crecimiento de huecos y coalescencia, iniciación de grieta (ver Figura A.15).

Una vez que se forman los microhuecos en puntos de alta concentración de esfuerzos, si la porosidad local alcanza un nivel crítico, entonces aparece el fenómeno de nucleación. Otros autores² afirman que esta nucleación es activada térmicamente.

Los núcleos que se forman en los microhuecos son los causantes de reflejar la luz, por lo que se observa el blanquecimiento de la zona. Conforme se incrementa el esfuerzo de tensión, la parte fibrilar del "craze" se extiende hasta un esfuerzo crítico en el cual se da la ruptura de alguna de las fibrillas y se origina una redistribución de esfuerzos.

Si esta redistribución no es adecuada, entonces las fibrillas rompen una tras otra originando una expansión o crecimiento de los huecos. Estos últimos, llegan a un cierto tamaño en donde ya casi no hay material fibrilar, pueden entonces coalescer (unirse) generando una ruptura mayor, dándose así la terminación del "craze" y presentándose la iniciación de una grieta.

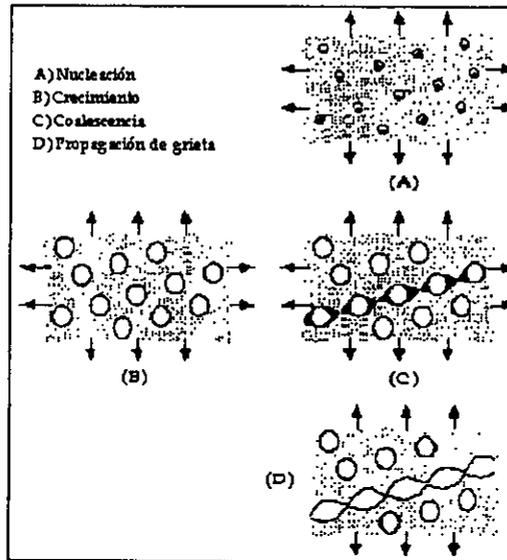


Figura A.15 Proceso de formación de grietas a partir de "crazes".

Entre las diferencias observables entre los mecanismos de cedencia de corte y cedencia por "crazing", se pueden mencionar las siguientes:

El esfuerzo de tensión necesario para tener cedencia de corte es más alto, debido al constreñimiento, que el necesario para tener "crazing"; ya que éste último involucra un proceso de cavitación que releva el constreñimiento de deformación planar y permite al material sufrir rápidamente deformación plástica.

En otras palabras, un estado de esfuerzos de tensión triaxiales favorece la cedencia por "crazing". Este estado de esfuerzos existe en la punta de los defectos en especímenes gruesos (con espesores relativamente grandes) en deformación planar.

Aparte de estados de esfuerzos de tensión triaxiales; otros factores como las bajas temperaturas, las altas velocidades de deformación, los ambientes agresivos (generalmente líquidos) favorecen la cedencia por "crazing".

Así, la presencia de defectos o grietas delgadas en especímenes gruesos favorecerá la iniciación por "crazing" (el espesor de la punta de un "craze" es menor a 2.5 nm) conduciendo a fractura frágil, al contrario de cedencia de corte que conduce a fractura dúctil¹³. Lo que ocasiona que los valores de K_{IC} y G_{IC} por "crazing", sean relativamente menores a los esperados por cedencia de corte.

La importancia del crazing radica en que es precursor, generalmente, de fractura frágil; debido a que es un mecanismo altamente localizado y confinado a un volumen del material muy pequeño. Esto origina que la cantidad total de energía plástica absorbida sea relativamente baja.

De cualquier forma, si los "crazes" son iniciados en un volumen comparativamente grande del polímero (como en materiales reforzados con partículas), se presenta un mecanismo de deformación múltiple denominado "crazing" múltiple. Este mecanismo guía frecuentemente a una fractura dúctil.

II.A.5.2- Cedencia de Corte.

Este mecanismo se caracteriza por presentar *bandas de corte* en puntos donde existen altas concentraciones de esfuerzos locales (defectos, grietas, etc.) esto es zonas de deformación plástica no homogénea; e igualmente se presentan en la región ecuatorial del defecto, microgrieta, etc. (ver Figura A.16).

Dicha concentración de esfuerzos locales origina que algunas cadenas del polímero sufran deformación y sean orientadas o inclinadas a un cierto ángulo (entre 30-70°, dependiendo del material) respecto a la cadena "principal" en el espécimen.

Estas cadenas "inclinadas" forman bandas localizadas que reciben el nombre de bandas de corte y que están constituidas por cadenas deformadas (en polímeros amorfos), por cadenas deformadas y regiones cristalinas que deslizan unas sobre otras (en polímeros semicristalinos).

Sin embargo, para polímeros semicristalinos isotrópicos que son deformados, la formación de bandas de corte generalmente no ocurre; mientras que si la parte cristalina está orientada, dichas bandas si son apreciables.

La formación de estas bandas aparece a partir del punto de cedencia y durante el fenómeno de ablandamiento (Figura A.10).

Se ha observado 2 posibles apariencias de las bandas de corte: una en la cual las bandas están perfectamente definidas y son muy delgadas (como en el PS) denominadas microbandas de corte; y la otra que aparece como una zona de corte difusa (como en el PMMA).

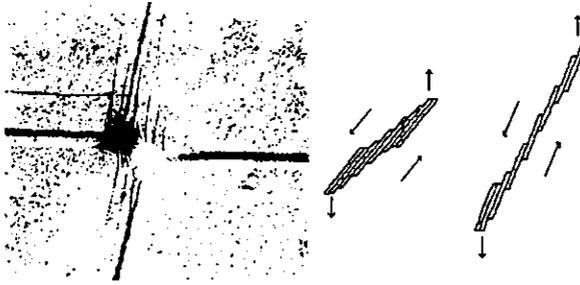


Figura A.16 Apariencia de Bandas de Corte.

La apariencia de las bandas para un polímero dado depende de factores como la temperatura de experimentación o la velocidad de deformación. A mayor temperatura se favorece la aparición de zonas difusas. Bowden¹³ sugiere que la diferencia en el carácter de las bandas proviene de las diferentes velocidades a las cuales se propagan; la que, a su vez, depende de la velocidad de deformación en la zona de ablandamiento (Figura A.10)

De hecho, existen otras diferencias entre ambos tipos de bandas. Por ejemplo, las microbandas de corte en poliestireno¹³ tienen un espesor de 0.5-1 μm y se propagan a un ángulo de 38° , la deformación que sufren puede ser recuperable si se calienta la muestra a temperaturas mayores a su T_g ; mientras que las zonas difusas consisten en realidad de finas bandas de deformación de espesores no mayores a 50 nm, tienen carácter viscoelástico, la deformación que sufren es muy baja y se propagan a ángulos de 45° aproximadamente.

A pesar de sus diferencias, las finas bandas de deformación (que en conjunto forman las zonas de corte difusas) y las microbandas de corte no son independientes, pero sí se intercambian durante la deformación.

Es importante mencionar que cuando un conjunto de microbandas de corte se propagan a lo largo de un espécimen la deformación plástica total es pequeña y la fractura es esencialmente frágil. En cambio, cuando la zona de corte difusa es la que se propaga, la deformación plástica total resultante es amplia y la fractura es esencialmente dúctil.

Se ha observado la formación de "crazes" e incluso de grietas en los puntos de intersección de bandas de corte. Al encontrarse las bandas de corte, se presenta una concentración de esfuerzos en la intersección de las mismas, lo que origina un nuevo alargamiento o estiramiento del material; esto causa ruptura/desenredamiento de cadenas que desemboca finalmente en la formación de microhuecos.

Estos microhuecos pueden nuclear y expandirse. Un cierto número de ellos se estabilizan y forman "crazes", mientras que otros crecen y dan lugar a la iniciación de grietas. De hecho, las bandas de corte, además de poder generar microhuecos que conduzcan a la formación de "crazes" también pueden lograr la terminación de éstos.

Un "craze" en crecimiento puede encontrar una banda de corte preexistente así, el esfuerzo en la punta del "craze" no puede ser relevado lo que origina finalización prematura de éste. O bien, si la banda de corte se forma en la punta de un "craze", origina un ensanchamiento en esa zona y el "craze" se termina.

El mecanismo de "crazing" inducido por bandas de corte es favorecido por estados de deformación planar (esto es, grietas delgadas/especímenes gruesos), bajas temperaturas, altas velocidades de deformación. Condiciones contrarias, como estado de esfuerzo planar y altas temperaturas, favorecen la cedencia de corte.

Resulta importante mencionar que si durante la extensión de la grieta ocurre únicamente cedencia de corte (ampliamente localizada en la punta de grietas, defectos, etc.) el material exhibe, de manera general, fractura frágil debido a que la deformación plástica está confinada en un volumen de polímero comparativamente pequeño.

Por otra parte, ambos mecanismos (cedencia por "crazing" y cedencia de corte) se pueden presentar al mismo tiempo en un espécimen, sólo que ciertas condiciones favorecerán el dominio de uno sobre el otro.

A pesar de esta condición de no-exclusión, se ha observado que pruebas de compresión y un alto grado de entrecruzamiento tiende a suprimir la existencia de cedencia por "crazing" favoreciendo así la cedencia de corte.

II.A.6- PLÁSTICOS MODIFICADOS CON PARTÍCULAS.^{13,17,18}

Como se ha visto en las secciones anteriores, la influencia de los procesos de absorción de energía, esto es "crazing" o cedencia de corte; se reduce a comparativamente pequeños volúmenes del polímero. Así la disipación de energía de deformaciones plásticas se presenta únicamente en zonas de altas concentraciones de esfuerzos locales lo que conduce, la mayoría de las veces, a fracturas frágiles (y por lo tanto valores bajos de K_{IC} y G_{IC}).

Para asegurar un incremento en la tenacidad de un material es necesario que el volumen donde ocurren dichos mecanismos de disipación de energía sea suficientemente grande comparado con el tamaño del polímero.

Pero al mejorar una propiedad específica se corre el riesgo de disminuir otras. Por ejemplo, la adición de plastificantes a polímeros vítreos disminuye la resistencia a la tensión del material y promueve una fractura dúctil, pero el polímero plastificado presenta grandes reducciones en el módulo E y en la T_g .

Una manera de lograr este incremento de volumen es teniendo una gran cantidad de sitios donde se presente la concentración de esfuerzos; así, en cada uno de ellos se tendrá cedencia por "crazing" o cedencia de corte y la cantidad de energía absorbida será mucho mayor. A este proceso se le conoce como "crazing" múltiple o cedencia de corte múltiple, dependiendo del mecanismo dominante (ver Figura A.17).

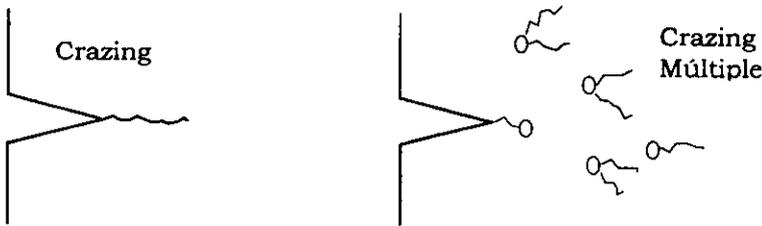


Figura A.17 Diferencia entre "crazing" y "crazing" múltiple. En este último la cantidad de energía absorbida es mayor y conduce a una fractura dúctil.

Este mecanismo de deformación múltiple ha alcanzado gran éxito con la incorporación de partículas como segunda fase (con carácter ahulado o rígido) en matrices de polímeros vítreos, como se mencionó brevemente en la sección II.A.4.2; ya que es un proceso que requiere mayor energía tanto para iniciar como para propagar la grieta además de conducir a una fractura dúctil.

Los polímeros modificados con partículas de carácter ahulado han demostrado mejorar en mayor medida la tenacidad de un material que aquellos polímeros modificados con partículas rígidas (cuentas de vidrio, sílica).

A pesar de esto, debido a que las partículas rígidas tienen un menor costo, generalmente se utilizan por cuestiones económicas y para incrementar la tenacidad en los polímeros más quebradizos, como resinas epóxicas y resinas de poliéster.

Si las partículas rígidas se emplean en polímeros relativamente tenaces (como Nylon 6,6), invariablemente la tenacidad y las propiedades mecánicas totales del material disminuyen.

Existen, además, los plásticos reforzados con fibras (PRF)⁵ que consisten en una matriz y un constituyente reforzante. La matriz es un material blando y dúctil comparado con el constituyente reforzante (excepción hecha en cerámicos) que puede estar en forma de laminillas, fibras de carbón, de aramida o kevlar, de vidrio, etc.

Estos PRF presentan mecanismos de fractura únicos como *Delaminado* y *Falla por Compresión*. En el primero, un esfuerzo de tensión crítico origina la falla entre pliegues; así esfuerzos de corte ocasionan curvatura o pandeo de los pliegues del material lo que conduce a la formación de una grieta. Mientras que en el segundo, las fibras largas y delgadas con módulos altos tienen una capacidad baja para soportar cargas en compresión ya que no son perfectamente rectas, sino que tienen un perfil ondulado. Esta configuración es menos estable en compresión que la configuración recta.

En los plásticos modificados con partículas de hule la función principal de dichas partículas es crear sitios de concentración de esfuerzos locales para incrementar la absorción de energía, además de servir eficazmente en la detención del crecimiento de "craze" o de grietas¹⁹.

Este fenómeno también se aprecia en las curvas carga (P) vs. desplazamiento de grieta (u), que se obtienen de un experimento de fractura, como se observa en la Figura A.18.

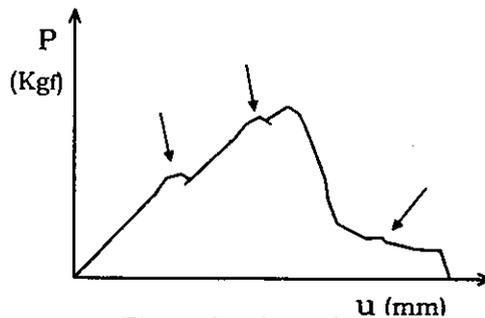


Figura A.18 Curva carga (P) vs. desplazamiento de grieta (u) que muestra los puntos donde existe detención de "craze" o grietas (puntos señalados con flechas).

La presencia de estas fases dúctiles (de carácter ahulado) previene la propagación de la grieta mejorando la tenacidad del material y generando los puntos mostrados en la Figura A.18.

De hecho, la grieta que se propaga puede sufrir alguno de estos fenómenos:

- Detención de la grieta.
- Propagación a través de la partícula de hule, con lo que se consume una gran cantidad de energía de fractura.
- Expulsión de la partícula de hule de la matriz, generando un hueco o una cavidad.
- La grieta rodea la partícula de hule y consume mayor energía de extensión de grieta.

Cualquiera de estos fenómenos hace la extensión de la grieta más difícil; pero éstos dependen principalmente del tamaño de la partícula de hule (ver sección II.A.6.1).

Por otro lado, un relleno (material de 2da fase, también llamado reforzante) es un material relativamente inerte que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso o para reducir su costo; mientras que un plástico reforzado es un material con propiedades de resistencia muy superiores a las de la resina básica como resultado de la presencia de rellenos de alta resistencia embebidos en la matriz²⁰.

Así, la energía absorbida en la fractura se atribuye a la suma de la energía de fractura de la matriz vítrea y el trabajo para romper las partículas de hule (cantidad de energía elástica almacenada en las partículas de hule durante el estiramiento, que es disipada irreversiblemente cuando la partícula se rompe). Se considera que el fenómeno principal que ocurre en las partículas de hule es el de detención de "crazes", grietas, etc.

Beaumont y colaboradores¹³ desarrollaron un modelo cuantitativo basándose en reglas de mezclado:

$$G_{IC} = G_{IC}^m(1 - v_p) + 4G_{IC}^h v_p \quad (\lambda \geq 4)$$

En donde G_{IC}^m es la energía de fractura de la matriz, G_{IC}^h la energía de fractura de las partículas de hule, v_p es la fracción volumen de dichas partículas, λ representa la relación de extensión al momento de la falla.

Los resultados experimentales tienen concordancia aceptable con el modelo propuesto pero no la suficiente como para dar total validez al modelo. A pesar de la contribución de las 2 fases (matriz y partículas de hule), son principalmente los mecanismos de deformación en la matriz realizados por la presencia de segundas fases (es decir, mecanismos de deformación múltiple) los que mejoran la tenacidad de la mezcla.

Estos mecanismos de deformación, *cedencia de corte múltiple* y *cedencia por "crazing" múltiple*, a pesar de que conservan varias de las características observables en homopolímeros, presentan aspectos nuevos en plásticos modificados con partículas (mezclas).

II.A.6.1- "*Crazing*" en Plásticos Modificados.

La presencia de partículas de hule tienen 2 funciones principales: primero, al aplicarse un cierto esfuerzo de tensión los "craze" se inician en los puntos de máxima concentración de esfuerzos, usualmente en la región ecuatorial de las partículas de hule y, segundo, las partículas de hule logran la terminación de "craze", previniendo la formación de "craze" muy largos (que son sitios de iniciación prematura de grietas) y generando un gran número de "craze" pequeños.

Este último proceso se llama "*crazing*" múltiple. Ocurre en un volumen comparativamente grande del espécimen y explica la alta absorción de energía en experimentos de fractura así como el extenso emblanquecimiento del material al aplicar un cierto esfuerzo que acompaña a la deformación y a la fractura.

La iniciación de los "craze" es dependiente en gran manera del tamaño de partícula, ya que éstos no nuclean de partículas menores a $1\mu\text{m}$. Donald & Kramer¹³ establecen 2 criterios para la iniciación de "craze":

- La concentración inicial de esfuerzos elásticos en la partícula debe exceder la concentración de esfuerzos en la punta de un "craze" estático. Es decir, debe haber un esfuerzo crítico para iniciar "crazing".
- La distancia sobre la cual este esfuerzo crítico actúa debe extenderse, por lo menos, a una longitud igual a 3 veces el espacio entre fibrillas; desde la partícula hasta el interior de la matriz.

Aunque la concentración de esfuerzos es independiente del tamaño de partícula, la distancia sobre la que actúa dicho esfuerzo es función del diámetro de ésta. Lo que explica porque las partículas de hule pequeñas no pueden iniciar "craze".

Así, Kramer propone que existe un esfuerzo crítico actuando sobre una distancia crítica para producir "crazing". Estos autores establecen también que la composición interna de la partícula de hule está relacionada con el "crazing".

Las partículas de hule grandes presentan oclusiones de la matriz (esto es, material de la matriz presente en el interior de la partícula de hule) mientras que las partículas pequeñas tienden a ser únicamente material ahulado. De hecho, las partículas grandes están mejor adheridas a la matriz que las partículas pequeñas.

Esta diferencia es importante. Si un "craze" comienza o interseca una partícula de hule pequeña, una contracción lateral (ocasionada por la elongación debida a la tensión y el choque del "craze") origina que la partícula sea expulsada de la matriz y se forme un hueco o vacío.

Mientras que si la partícula es grande, al ser intersectada por una grieta o "craze", sufre una contracción lateral - además de sufrir tensión - esto es la partícula se estira en dirección del esfuerzo aplicado, logrando que la partícula de hule siga soportando esfuerzos (al orientarse y formar fibrillas) y origina una cavitación en la misma sin desprendimiento de la matriz, lo cual permite crear sitios favorables para la iniciación de "crazes" o de bandas de corte.

Donald & Kramer concluyeron que la morfología óptima para las partículas de hule consistía en: (1) partículas con un tamaño ligeramente mayor al tamaño crítico, con el fin de maximizar el número de partículas que pueden iniciar "crazes" y (2) contener un gran número de partículas ocluidas para asegurar que el tamaño de los defectos iniciados durante "crazing" sea minimizado.

Otros autores, como Bucknall & Yoshii¹³, trabajando con resinas epóxicas, concluyeron que la fracción volumen de la fase ahulada tenía mayor influencia en la energía de fractura que el tamaño de partícula y la distribución de las mismas.

Conforme aumenta la fracción volumen, v_{fp} , aumenta la energía requerida para la extensión de la grieta, G_{IC} , hasta una cierta concentración de hule en la cual no se forman 2 fases separadas sino se produce una mezcla de "una sola fase".

Retomando la propuesta de un esfuerzo crítico actuando sobre una distancia crítica; se puede decir, que si la cantidad o dispersión de las partículas de hule es bastante grande o amplia, al momento en que una de ellas sea intersectada por un "craze" o grieta será más fácil romperla debido a que la partícula estará soportando las contracciones laterales, el esfuerzo de tensión aplicado y el esfuerzo resultante de las otras partículas que la rodean.

Así, cuando el "craze" o grieta rompa la partícula tendrá una propagación más fácil ya que las demás partículas sufrirán el efecto antes mencionado, conduciendo esto a una fractura frágil por "crazing" (con valores bajos de K_{IC} y G_{IC}). En este caso, la presencia de partículas como una segunda fase no mejoran la tenacidad del material. En otras palabras, debe haber una concentración o dispersión óptima de partículas de hule para que mejore la tenacidad del material, y éstas deben tener un tamaño adecuado para tener una buena adherencia a la matriz.

El aspecto de la adhesión entre partícula y matriz depende, en parte, del proceso de mezclado. Polímeros que son preparados por mezclado simple presentan menor adhesión partícula/matriz y menor resistencia al impacto que aquellos que se preparan mediante el injerto de otro material.

Hay, también, una diferencia entre los "crazes" iniciados en defectos y aquellos que inician por cavitación de partículas de hule. La formación de éstos últimos requiere mayor energía, lo que se refleja en un aumento en la tenacidad del material.

II.A.6.2- Cedencia de Corte en Plásticos Modificados.

La formación de bandas de corte se ve favorecida por la presencia de partículas de hule, ya que virtualmente en la zona ecuatorial de cada una de ellas se presentan regiones de alta concentración de esfuerzos locales (región de inhomogeneidad) que dan origen a dichas bandas.

O bien, esas mismas partículas pueden sufrir cavitación (como se mencionó en la sección anterior) que favorece la aparición de las bandas de corte. La presencia de varias partículas que puedan cavitarse permite el relevo local de tensión hidrostática, lo que origina un comportamiento de la matriz parecido al de un estado de esfuerzo planar, que finalmente conduce a una fractura dúctil.

Haff *et al*¹³ realizaron estudios en PVC modificado con hule y encontraron que las bandas de corte se originaban a partir de las partículas de hule a ángulos entre 55-64° de la dirección del esfuerzo aplicado. También demostraron que algunas partículas de hule estaban alineadas a lo largo de las bandas de corte y al cavitarse dichas partículas un emblanquecimiento de la muestra, tal como sucede en "crazing", era observado.

Este mecanismo de *cedencia de corte múltiple*, acompañado por la iniciación de cavidades, es mostrado por otros polímeros (como el ABS) sin que se implique un mecanismo de "crazing".

De hecho, Donald & Kramer¹³ mostraron que, para ABS, la distribución de tamaño de partícula influye en el mecanismo de fractura predominante. Así, partículas de hule pequeñas (de aproximadamente 0.1 μm de diámetro) favorecen la presencia de cedencia de corte, mientras que partículas de hule grandes (mayores a 1.5 μm de diámetro) actúan como sitios iniciadores de "crazing".

Finalmente, como se indicó en la sección II.A.6 partículas con carácter rígido (cuentas de vidrio, sílica) pueden mejorar la cedencia de corte de la matriz. Pero, como se analizó anteriormente, estas partículas rígidas son menos eficaces que las partículas de hule.

Existen varias diferencias entre ambas partículas. Una partícula rígida bien adherida a una matriz presenta concentración de esfuerzos locales en los polos de la partícula mientras que si no está bien adherida, dicha concentración de esfuerzos locales se presenta en la región ecuatorial.

Como se aprecia en la Figura A.13, los polímeros modificados con partículas rígidas sufren fractura a deformaciones menores, lo que limita la energía absorbida por deformaciones localizadas de cedencia de corte y conduce más rápidamente a la iniciación y crecimiento de grieta.

Hay que agregar que cuando una partícula rígida interseca con una grieta o un "craze", no puede elongarse en dirección al esfuerzo aplicado ni puede distribuir la carga aplicada (como sucede en las partículas de hule), por lo que se desprende de la matriz. Evidentemente, nada de esto permite una mejoría en la deformación posterior a la cedencia de una matriz reforzada con partículas rígidas.

II.A.7- CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.²

La caracterización de polímeros se emplea primeramente, para materiales "nuevos", para determinar el peso molecular, la composición y otras propiedades físicas del material. Sin embargo, otro tipo de información es necesaria para la selección y calificación de polímeros en cuanto a propiedades específicas, en el análisis de productos competitivos o para pruebas de control de calidad.

Ciertos métodos y técnicas especiales se requieren para caracterizar composites y mezclas poliméricas de homopolímeros o de varios copolímeros; por lo que las diferentes técnicas existentes (análisis térmico, técnicas químicas, técnicas espectroscópicas, técnicas dilatométricas, etc.) no pueden ser aplicadas uniformemente a todas las clases de polímeros.

II.A.7.1- Pruebas mecánicas.

Las propiedades mecánicas de un material son obtenidas mediante sus relaciones carga-deformación o esfuerzo-deformación; siendo necesario aplicar alguna fuerza como tensión, corte, compresión, etc.

Las técnicas de medición incluyen pruebas de esfuerzo vs. deformación, pruebas de creep, pruebas de esfuerzo-relajación, pruebas de resistencia al impacto, pruebas de fractura, entre otras.

La norma ASTM Designación D 5045-91a²¹ denominada "Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastics Materials" (que fue la norma empleada en el estudio de fractura del presente trabajo) establece los lineamientos y el procedimiento experimental para pruebas de fractura.

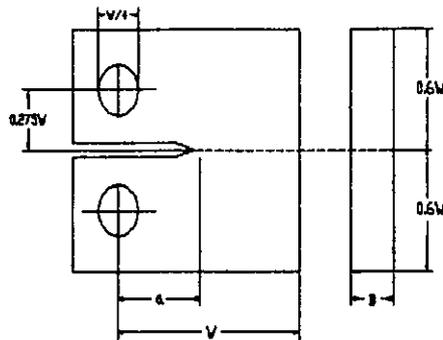


Figura A.19 Configuración de Tensión Compacta (TC) para experimentación de fractura.

Esta norma recomienda la configuración de *tensión compacta* (TC) (Figura A.19) sobre otras, ya que permite la utilización de especímenes pequeños para alcanzar un estado de deformación planar, lo que reduce el problema del esfuerzo y de la deformación en la punta de una grieta a un espacio bidimensional, obteniéndose una solución más sencilla.

Entre los lineamientos geométricos establecidos, el más importante para determinar las demás dimensiones del espécimen es: $0.45 < a/W < 0.55$. Si no se cumple esta relación, los resultados no son válidos.

El ensayo de fractura consiste en introducir unas barras metálicas en los orificios de espécimen, para ejercer un esfuerzo de tensión sobre la muestra, de tal forma que ocurra la propagación de la grieta. A este tipo de carga, se le conoce como modo I de extensión de grieta.

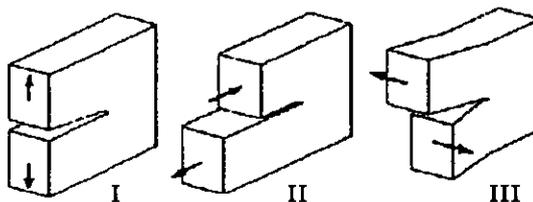


Figura A.20 Modos de extensión de grieta. (I) De Tensión o de Abertura. (II) De Deslizamiento. (III) De Desgarre. Se prefiere el Modo I ya que invariablemente conduce a propagación de la grieta.²²

El ensayo termina cuando el material sufre ruptura total, es decir, se presenta la fractura.

Dependiendo de las características de cada material, se puede presentar una fractura frágil o quebradiza (crecimiento de grieta inestable) o una fractura dúctil (crecimiento de grieta estable).

Este crecimiento de grieta se registra en forma de gráficas de carga (P) vs. desplazamiento de grieta (u); las cuales son proporcionadas directamente por una máquina de pruebas. Estas tienen la forma siguiente (Figura A.21), según la norma ASTM:

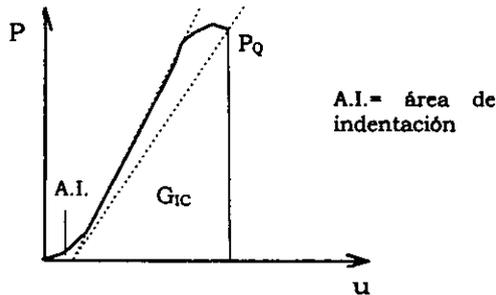


Figura A.21 Gráficas de carga (P) vs desplazamiento de grieta (u) obtenidas en pruebas de fractura. El área bajo la curva representa la energía necesaria para la propagación de la grieta (G_{IC}); y la carga máxima (P_Q) se relaciona directamente con K_{IC} .

Las curvas obtenidas solamente tienen validez cuando se cumple el siguiente criterio geométrico:

$$B, a, (W - a) > 2.5 \left(\frac{K_Q}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (A.1.5)$$

En donde:

- B, a, W = son dimensiones geométricas del espécimen, como se muestran en la Figura A.19. [m]
- K_Q = es el valor condicional de K_{IC} , depende directamente del valor de P_Q de la gráfica anterior [$MPa/m^{1/2}$]
- σ_{ys} = esfuerzo a la cedencia, obtenido de la carga máxima producida en una prueba de tensión [MPa]

Si el lado izquierdo de la ecuación (A.1.5), que involucra la parte geométrica de la muestra no es mayor a la parte derecha de esa misma ecuación; entonces los valores de K_{IC} calculados - siguiendo la metodología de la norma ASTM - no son validos, ya que la zona plástica en la punta de una grieta tiene una influencia considerable y no puede ser despreciada (requisito indispensable en la teoría elástica lineal, sobre la cual se basa la metodología de cálculo de esta norma).

Al cumplirse el criterio antes mencionado, los valores de K_Q equivalen a los de K_{IC} , y los cálculos posteriores para determinar G_{IC} también son válidos.

La norma establece también una corrección por *indentación*. Al momento de elongar el material, las barras metálicas se introducen en las paredes de los orificios de la muestra generando una hendidura o indentación. Dado que las indentaciones son tiesas o firmes se requieren menores velocidades de deformación para alcanzar las mismas cargas.

Este fenómeno se observa por una desviación de la linealidad de la curva carga vs desplazamiento (Figura A.21) al inicio de la gráfica, y representa una ligera cantidad de energía. Sin embargo, dicha corrección por indentación puede ser despreciada en algunos casos debido a que su importancia o influencia en los resultados es menor al 1%.

II.B- TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.

II.B.1- MEZCLAS POLIMÉRICAS.

El término mezcla polimérica se refiere a la combinación de dos o más polímeros. Los componentes individuales pueden ser mezclados en estado fundido o por disolución. Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas a escala microscópica.

Una mezcla que es heterogénea a nivel macroscópico, debe ser considerada incompatible ya que la compatibilidad no exhibe características de segregación de polímero. Bajo inspección microscópica, una mezcla miscible de polímeros presenta una sola fase a nivel molecular.

Una fase se define como^{23,24}: la porción de un sistema, homogéneo físicamente, que puede ser separado químicamente.

Para que una mezcla binaria sea considerada miscible, las atracciones entre los dos polímeros tienen que superar la fuerza cohesiva intramolecular de cada polímero.

Las atracciones interpoliméricas, son resultado de las interacciones específicas de los grupos funcionales de un polímero "A" con los diferentes grupos funcionales de un polímero "B". Esta condición, sin embargo, rara vez ocurre y solamente pocas mezclas de polímeros son miscibles.

La Figura B.1 muestra la morfología de una mezcla miscible, de una inmisible y de una parcialmente miscible.

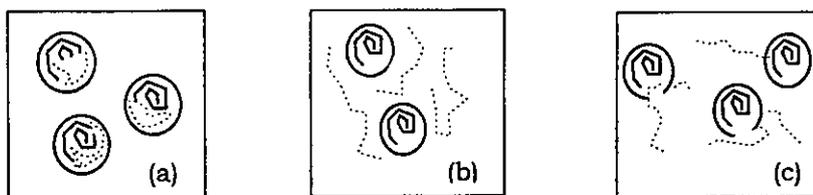


Figura B.1 Morfología de mezclas a) Miscible (una sola fase) b) Inmiscible (separación de fases) c) Parcialmente miscible.

Polímero "A"  fase discontinua o dominio.

Polímero "B" fase continua.

El polímero presente en la más baja concentración usualmente forma una fase discreta o discontinua (también llamada dominio), mientras que el polímero con la mayor concentración forma una fase continua.

De manera general, las mezclas no son ni totalmente miscibles ni totalmente inmiscibles; más bien son mezclas parcialmente miscibles. En composiciones donde mezclas de polímeros parcialmente miscibles están en dos fases, éstas fases no tienen límites bien definidos ya que las moléculas de uno pueden penetrar significativamente en la fase del otro²⁵, como lo muestra la Figura B.1.

El mezclado molecular que ocurre en la interfase de una mezcla parcialmente miscible de dos fases, puede estabilizar los dominios y mejorar la adhesión interfacial; lo que explica porque estas mezclas de 2 fases usualmente tienen buenas propiedades en general.

La historia térmica de una mezcla tiene un efecto pronunciado sobre el comportamiento del par polimérico, cuando la temperatura de experimentación se aproxima o cae debajo de la temperatura de transición vítrea de la mezcla.

II.B.2- MISCIBILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS.

Las mezclas de polímeros pueden ser referidas como *polimezclas* o *aleaciones*, siendo este último un término tomado de la metalurgia. Las mezclas son materiales o productos hechos por la combinación de 2 o más polímeros mediante pasos de procesamiento, ya sea en arreglos al azar o estructurados que incluyen geometrías que pueden ser vistas como composites de polímero-polímero.

Muy frecuentemente, el término *compatibilidad* es usado como sinónimo de *miscibilidad*. De cualquier forma, en tecnología de materiales, la compatibilidad es un término más general con una amplia diversidad de significados e implicaciones.

Por poner un ejemplo, si se desea obtener un polímero plastificado, se buscará obtener una completa miscibilidad. Pero en el caso de modificadores de impacto (base hule) en polímeros vítreos no es deseable una miscibilidad total.

La compatibilidad, como término generalmente aceptado, se usa para describir si un resultado benéfico o deseado ha ocurrido al combinarse 2 materiales. Es decir, polímeros compatibles son mezclas de polímeros que tienen propiedades físicas deseables. Otros autores agregan que dichas mezclas - para ser consideradas compatibles - no deben exhibir separación de fases a simple vista.

Esto implica además, una cierta cantidad de compatibilidad química que previene la separación tal como injertos, entrecruzamiento, la presencia de copolímeros en bloque o enfriamiento súbito (quenching).

En cuanto a los aspectos físicos de mezclas de polímeros, se puede decir que las películas u objetos moldeados hechos de polímeros compatibles son claros o transparentes ópticamente y tienen buena resistencia mecánica, mientras que aquellos fabricados con polímeros incompatibles son translúcidos u opacos y poco resistentes. Dado que películas de dos polímeros amorfos compatibles son siempre claras, un juicio de compatibilidad basado en este criterio no sería apropiado.

Bajo circunstancias especiales, películas hechas de mezclas de dos polímeros incompatibles o semicompatibles pueden ser claras ópticamente. Por ejemplo, si las películas son demasiado delgadas, la luz solar afecta solamente una de las 2 fases al pasar a través del material y la película puede parecer clara. Además, películas consistentes en 2 capas como resultado de la separación de fases durante el "casting" pueden ser transparentes.

En la mayoría de los casos en los que se reportan películas claras obtenidas en sistemas de polímeros heterogéneos, esta claridad se debe a que ambos polímeros tienen índices de refracción similares o iguales. Copolímeros en bloque cuyos correspondientes homopolímeros son incompatibles, pueden formar películas claras si el tamaño de los dominios es menor a un cierto tamaño crítico.

En cuanto al índice de refracción, Bohn²⁸ estableció que para lograr la transparencia o claridad, la diferencia crítica entre los índices de refracción no debe exceder el 0.01.

Aunque a ciertas temperaturas algunas mezclas heterogéneas parezcan ser claras o transparentes, éstas se vuelven opacas o translúcidas a temperaturas mayores o menores si los coeficientes de temperatura de los índices de refracción de los 2 componentes no se igualan.

Cuando 2 o más polímeros se mezclan, con o sin solvente, la separación de la mezcla en 2 o más fases ocurre generalmente. Así, la inmiscibilidad es la regla y la miscibilidad es la excepción²⁷. La formación de capas puede ser observada únicamente en la presencia de un solvente.

Las mezclas de polímeros pueden ser confundidas fácilmente con sistemas homogéneos debido a la presencia de una nula o pequeña estratificación. Cuando las fases están mezcladas íntimamente o tienen índices de refracción iguales ocurre la transparencia de la mezcla; sin embargo, se tiene una separación de fases.

En adición a la claridad de las películas, las mezclas de polímeros compatibles exhiben buenas propiedades mecánicas, especialmente resistencia de tensión. Frecuentemente, las mezclas compatibles presentan un pequeño máximo en la resistencia de tensión en ciertas composiciones de mezcla.

Esto es resultado, probablemente, de fuertes interacciones específicas que conducen a un mejor "empaquetamiento" molecular. En contraste, las mezclas de polímeros incompatibles exhiben un mínimo en la resistencia de tensión como función de la composición.

Sin embargo, esta mejoría en la resistencia de tensión, como resultado de la compatibilidad, es alcanzada a expensas de la resistencia al impacto, la cual disminuye. De manera general, se acepta que la obtención de resultados pobres en pruebas mecánicas se debe a la combinación de materiales incompatibles.

Se ha observado también que, con la combinación de polímeros semicristalinos se obtiene obviamente una mezcla de carácter cristalino. Pero, más allá de alguna ruptura cristalina, frecuentemente la cristalinidad aumenta y se presentan nuevas interacciones²⁸.

En cuanto a soluciones polímero-polímero, las conformaciones observadas están en acuerdo con algunos otros sistemas poliméricos, lo que implica que segmentos de ambos polímeros están en contacto más o menos al azar, tal como moléculas de solvente y segmentos de polímero mezclados en solución.

Este tipo de comportamiento sólo se observa en mezclas que presentan una sola T_g , mientras que inmiscibilidad (o incompatibilidad) se observa en mezclas que muestran dos T_g s. De esta forma, un *criterio de miscibilidad-compatibilidad* se basa en la presencia de una sola T_g , con un valor intermedio entre las T_g s de los componentes puros en función de la cantidad de cada componente en la mezcla.

A pesar de una sola T_g como criterio de compatibilidad-miscibilidad, cuando dos polímeros incompatibles se mezclan y la diferencia de sus T_g s es aproximadamente 20°C , es difícil establecer o reconocer la presencia de dos T_g s en la mezcla. O bien, si la composición de alguno de los constituyentes es muy pequeña, su T_g puede no ser detectada por el equipo, dependiendo de la sensibilidad de la técnica empleada. Además, si uno de los polímeros es altamente cristalino, su T_f puede "enmascarar" la T_g ²⁸.

De manera más formal, un criterio de miscibilidad²⁸ en términos de equilibrio termodinámico queda establecido por:

$$\Delta G_M \approx \Delta H_M \leq 0$$

Si la mezcla polimérica no cumple esta condición, esto es $\Delta G_M > 0$, entonces se considera una mezcla polimérica inmiscible.

Está claro que la miscibilidad de una mezcla polimérica, definida en términos de equilibrio termodinámico, debe ser considerada solamente dentro de un intervalo de variables independientes (temperatura, presión, peso molecular, estructura de la cadena, etc.) bajo las cuales la energía libre de mezclado es negativa.

Resulta de gran importancia hacer notar que, la miscibilidad observada de un par de polímeros dado es insuficiente para generalizar dicho comportamiento para otros pares de los mismos polímeros o para otra serie de condiciones físicas.

Este criterio termodinámico implica, a su vez, que el parámetro de interacción polímero-polímero, χ_{12} , sea negativo para cumplir con la condición que $\Delta G_M \leq 0$. Existen 3 contribuciones para el parámetro χ_{12} : fuerzas de dispersión, volumen libre e interacciones específicas.

La velocidad a la cual el equilibrio termodinámico puede ser alcanzado depende de la fuerza termodinámica conductora, esto es, del parámetro de interacción polímero-polímero y de la difusividad.

Resumiendo, una *mezcla polimérica compatible* es considerada comercialmente atractiva, si es homogénea a simple vista, presenta mejores propiedades físicas (claridad o transparencia óptica y propiedades mecánicas) que los constituyentes puros.

Mientras que una *mezcla polimérica miscible*, para ser considerada como tal, además de ser homogénea a nivel molecular debe cumplir el criterio termodinámico de $\Delta G_M \leq 0$.

A pesar de esta diferenciación, algunos autores utilizan los términos compatibilidad y miscibilidad de manera indistinta. Flory²⁹ establece lo siguiente: "dos polímeros son mutuamente compatibles sólo si su energía libre de interacción es favorable, esto es negativa."

II.B.2.1- Abatimiento o Depresión de la Temperatura de Fusión (T_f)

La temperatura de fusión, T_f , es la temperatura a la cual la energía térmica en un material sólido es suficiente para vencer las fuerzas intermoleculares de atracción en la red cristalina, de tal forma que la red se rompe y el material se vuelve líquido, esto es, se funde³⁰.

La fusión o fundición es una transición de primer orden y ocurre con un incremento en la entropía, el volumen y la entalpía. En polímeros, la fusión ocurre en un amplio intervalo de temperatura, típicamente entre 10-20°C, debido a las imperfecciones en los cristales.

Los cristales, en un polímero semicristalino, son la región ordenada formada por fibrillas o lamelas, mientras que la región no ordenada se le conoce como amorfa. Obviamente, los polímeros amorfos no muestran ningún ordenamiento (región ordenada).

Sin embargo, una temperatura de fusión precisa se puede obtener. Esta temperatura es usualmente referida como la más alta obtenida en el intervalo de fusión, esto es cuando el último y más perfecto de los cristales ordenados se funde. Pero inclusive este valor de T_f está 10-20°C por abajo del valor teórico predicho para cristales perfectos.

Algunas veces los polímeros muestran una pequeña transición de profundido, o exhiben varios valores de T_f , registrados como picos en un termograma (como los obtenidos por DSC) cuando es posible la existencia de diferentes formas cristalinas, lo que se conoce como *Polimorfismo*.

Los múltiples picos también pueden ser consecuencia de una reorganización ocurrida durante el proceso de calentamiento (para determinar la T_f de una muestra), tal vez implicando fundición y recristalización o simplemente un proceso de incremento de espesor de una lamela.

Flory estableció un modelo matemático para representar la depresión del punto de fusión en una mezcla de un polímero líquido y un polímero cristalino.

Así, en el equilibrio entre ambos polímeros, los potenciales químicos de la unidad polimérica repetitiva en las 2 fases debe ser igual, esto es $\mu_U = \mu_U^c$. El punto en el cual esta condición es satisfecha se conoce como punto de fusión, T_f , el cual depende de la composición de la fase líquida.

Si el polímero líquido es puro $\mu_U = \mu_U^0$, donde μ_U^0 es el potencial químico en el estado de referencia.

En el punto de fusión del polímero puro, T_{f2} , existe un equilibrio $\mu_U^c = \mu_U^0$. Para el caso en el que el polímero contenga impurezas (p. ej. solventes o unidades copolimerizadas) $\mu_U < \mu_U^0$, lo que para el punto T_{f2} se representa como $\mu_U < \mu_U^c$ al agregar un diluyente al polímero.

Para restablecer la condición de equilibrio ($\mu_U = \mu_U^c$) se requiere forzosamente una disminución de la temperatura de fusión, T_f . Así, la condición de equilibrio entre un polímero cristalino y una unidad polimérica en solución queda establecida como sigue:

$$\mu_U^c - \mu_U^0 = \mu_U - \mu_U^0 \quad (\text{B.1.1})$$

Esto es, la diferencia en el potencial químico de la unidad repetitiva cristalina y la unidad repetitiva en el estado estándar (polímero líquido puro a la misma temperatura y presión), debe igualar la diferencia en el potencial químico de la unidad repetitiva en la solución relativa al mismo estado estándar.

Desarrollando para el polímero cristalino, se obtiene:

$$-\Delta G_M = \mu_U^c - \mu_U^0 = -(\Delta H_{fU} - T\Delta S_{fU})$$

donde ΔH_{fU} y ΔS_{fU} son la entalpía y entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero, respectivamente.

$$\text{O bien:} \quad -\Delta G_M = \mu_U^c - \mu_U^0 = -\Delta H_{fU} \left(1 - \frac{T}{T_{f2}}\right) \quad (\text{B.1.2})$$

Suponiendo que la relación: $\Delta S_{fU} = \Delta H_{fU}/T_{f2}$ es constante en el intervalo de temperaturas comprendido desde T_{f2} hasta T_f y que $\mu_U^c - \mu_U^0 = 0$ cuando $T = T_{f2}$.

Mientras que $\mu_U - \mu_U^0$ representa la disminución del potencial químico en la fase líquida, debido a la presencia de un diluyente en su interior. Una expresión de esta diferencia de potenciales en la fase líquida es:

$$\mu_U - \mu_U^0 \cong -RT \left(\frac{V_U}{V_1} \right) \left[(1 - \Phi_2) - \chi_{12} (1 - \Phi_2)^2 \right] \quad (\text{B.1.3})$$

donde: V_1 es el volumen molar del solvente (cm^3/mol), V_U el volumen molar de la unidad estructural del polímero (cm^3/mol) y Φ_2 la fracción volumen de la unidad estructural del polímero.

Sustituyendo las ecuaciones (B.1.2) y (B.1.3) en la ecuación (B.1.1), reemplazando T por T_f , que es la temperatura de fusión de la mezcla al equilibrio, se obtiene:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} = \left(\frac{R}{\Delta H_{fu}} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (\Phi_1 - \chi_{12} \Phi_1^2) \quad (\text{B.1.4})$$

La ecuación anterior está cercanamente relacionada con la depresión clásica del punto de fusión y la expresión de solubilidad para soluciones de moléculas simples.

Para el caso de una solución ideal ($\chi_{12} = 0$) la ecuación (B.1.4) se reduce a: $\mu_u - \mu_u^0 = -RT \ln N_2$, donde N_2 es la fracción mol del componente que cristaliza. Puede ser el solvente si se considera la disminución del punto de fusión o, puede ser el soluto si los resultados se presentan como solubilidades²⁹.

Combinando esta última relación con la ecuación (B.1.2) se obtiene la relación de solubilidad para soluciones ideales^{29,31}:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} = - \left(\frac{R}{\Delta H_2} \right) \ln N_2$$

donde ΔH_2 es el calor de fusión del polímero.

Ahora, si la solución contiene muy pequeñas fracciones del componente 1, es posible seguir la siguiente aproximación:

$$\ln N_2 \cong -N_1 \cong \frac{\frac{\Phi_1}{V_1}}{1 - \frac{\Phi_1}{V_1}} \cong \Phi_1 \frac{V_2}{V_1}$$

Para obtener la expresión:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} \cong \left(\frac{R}{\Delta H_2} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \Phi_1 \quad (\text{B.1.5})$$

La ecuación (B.1.4) para un sistema diluyente-polímero y la relación del punto de fusión para una solución ideal clásica se reducen a la misma forma cuando hay pequeñas proporciones de material no cristalizable.

Es posible derivar una forma límite para aplicarla a un sistema de dos componentes, incluyendo el caso en que ambos componentes sean unidades poliméricas. Para este caso, el componente que ocasiona la depresión de T_f debe ser un constituyente del polímero mismo.

En un copolímero consistente en A unidades del polímero cristalizable y B unidades del polímero amorfo o no cristalizable, cuando las 2 unidades ocurren o se presentan en secuencias al azar a lo largo de la cadena, es fácil mostrar que el polímero amorfo favorece la depresión de la T_f del polímero cristalino según la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} = - \left(\frac{R}{\Delta H_{fu}} \right) \ln N_A \quad (\text{B.1.6})$$

donde N_A es la fracción mol de A unidades en el copolímero al azar.

Esta expresión se reduce a la forma límite de la ecuación (B.1.5) cuando hay pequeñas proporciones de B unidades, con $\Phi_1 = \Phi_B$ en este caso. Similarmente, los grupos finales de las cadenas poliméricas de longitud finita parecen no ocurrir en las cristalitas y, por lo tanto, deben ser consideradas como componentes ajenos.

De esta forma es posible derivar una relación entre la temperatura de fusión y el grado de polimerización. Para polímeros que tienen la distribución de pesos moleculares más probable, se obtiene la relación:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} = \left(\frac{R}{\Delta H_{fu}} \right) \left(\frac{2}{X_n} \right) \quad (\text{B.1.7})$$

donde X_n es el número promedio del grado de polimerización.

Esta ecuación se reduce, para longitudes de cadena grandes, a la expresión límite (B.1.5).

Las ecuaciones (B.1.6) y (B.1.7) aplican sólo en el caso en que las unidades ajenas (unidades B del copolímero o grupos terminales) estén distribuidos al azar a lo largo de las cadenas poliméricas.

Resumiendo, los diluyentes, las unidades copolimerizables y los grupos terminales tienen un efecto equivalente sobre el punto de fusión cuando la concentración de cada uno es baja. Las proporciones molares de las impurezas, en polímeros cristalinos, menores al 1% no tienen un efecto apreciable sobre la T_f .

Algunos autores²⁶ establecen que la depresión del punto de fusión se debe a cambios en la morfología del cristal, tales como la reducción en el tamaño del cristal o en el espesor de la lamella.

Para ilustrar el fenómeno de la depresión de la temperatura de fusión se presenta el caso de una mezcla de poliestireno isotáctico (iPS- semicristalino) y poli (2,6-óxido de dimetilfenileno) (PPO- amorfo)²⁶.

Estudios realizados con iPS y mezclas de iPS-PPO demostraron, mediante pruebas de Dispersión de Rayos X de bajo ángulo y Dispersión de Rayos X de gran ángulo, que el componente PPO de la fase amorfa mezclada afecta la cristalización del iPS de la misma manera que la cristalización del puro iPS a más bajas temperaturas.

Esto es, el PPO incrementa la viscosidad de la fase amorfa (efecto corroborado sobre la T_g) y, en consecuencia, es necesario cristalizar el iPS en la mezcla a mayores temperaturas respecto al iPS puro para lograr la misma viscosidad amorfa, la misma velocidad de crecimiento y el mismo espesor de lamela.

Sin embargo, la depresión de la T_f también puede ocurrir en mezclas incompatibles³². Esto se atribuye a efectos morfológicos del polímero-diluyente sobre el tamaño del cristal o al inducir defectos en el cristal y en la malla cristalina.

Resumiendo, las propiedades físicas y mecánicas de un material son fuertemente dependientes de la temperatura²; en el caso de la temperatura de fusión, ésta es - a su vez - una función de un variado número de propiedades como el peso molecular, el porcentaje de cristalinidad, las dimensiones de las cristalitas (esferulitas), etc.

Los métodos más comunes utilizados para medir la temperatura de fusión son Calorimetría Diferencial de Barrido (analizado con más detalle en el Apéndice IV) y Análisis Térmico Diferencial; otros métodos como Resonancia Magnética Nuclear, Rayos X e Infrarrojo son menos satisfactorios.

II.B.3- TEORÍA DE LA RED CRISTALINA.

II.B.3.1- Sistema Solvente-Polímero.

Esta teoría considera que la mezcla es totalmente miscible ($\Delta G_M \leq 0$), y describe el comportamiento del sistema solvente-polímero mediante un modelo rígido de red o malla.

El estado de referencia tomado es: un solvente puro y un polímero puro, perfectamente ordenado (cadenas poliméricas en arreglo cristalino).

Se tiene una mezcla binaria, consistente en (1) solvente y (2) soluto o polímero; en la cual los dos tipos de moléculas presentes son virtualmente idénticas en tamaño, configuración espacial y campo externo de fuerza.

En una mezcla como ésta, la molécula de un tipo puede ser reemplazada por una molécula de otro tipo sin afectar las circunstancias de los vecinos inmediatos en la solución. Es decir, un segmento de cadena de un polímero ocupa el mismo espacio que una molécula de solvente.

Las moléculas en el líquido puro y en su solución se consideran arregladas con suficiente regularidad para justificar una representación aproximada de red o malla.

Una representación del arreglo solvente-polímero en una malla se presenta en la Figura B.2.

La formación de la solución se concibe en dos etapas: 1) desorientación de las moléculas del polímero y 2) mezclado de dichas moléculas desorientadas con el solvente.

De acuerdo con esta teoría, la consideración del número de arreglos de moléculas de polímeros y de solvente en la malla permite calcular la entropía configuracional, así como la energía libre de mezclado. Esta mayor entropía de solución respecto a la de los componentes puros proviene precisamente del mayor número de arreglos posibles en la solución.

Así, la entropía de mezclado viene dada por la siguiente expresión matemática, según Flory²⁹:

$$\Delta S_M = k \ln \Omega \quad (B.1.8)$$

donde k es la constante de Boltzman y Ω es el número de arreglos posibles de las moléculas de soluto y solvente en la solución. Para este sistema se tiene que:

$$\Omega = n_0! / (n_1! n_2!)$$

donde n_0 es el número total de celdas en la malla, n_1 el número de moléculas de solvente, n_2 el número de moléculas de soluto.

Por lo tanto, el logaritmo natural de Ω es:

$$\ln \Omega = \ln n_0! - (\ln n_1! + \ln n_2!) = \ln n_0! - \ln n_1! - \ln n_2! \quad (B.1.9)$$

Sustituyendo la ecuación (B.1.9) en la (B.1.8) se logra la siguiente expresión:

$$\Delta S_M = k (\ln n_0! - \ln n_1! - \ln n_2!) \quad (B.1.10)$$

Utilizando la aproximación de Stirling: $\ln n! = n \ln n - n$ en la ecuación (B.1.10) y sabiendo que $n_0 = n_1 + n_2$, se obtiene:

$$\Delta S_M = k[(n_1+n_2)\ln (n_1+n_2) - (n_1+n_2) - (n_1 \ln n_1 - n_1) - (n_2 \ln n_2 - n_2)]$$

Que puede reducirse a:

$$\Delta S_M = k[(n_1+n_2)\ln (n_1+n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2] \quad (B.1.11)$$

O bien:
$$\Delta S_M = -k[n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 - (n_1+n_2) \ln (n_1+n_2)]$$

Separando términos:

$$\Delta S_M = -k[n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 - n_1 \ln (n_1+n_2) - n_2 \ln (n_1+n_2)]$$

Rearreglando la expresión anterior se obtiene:

$$\Delta S_M = -k[n_1 \ln n_1 - n_1 \ln (n_1+n_2) + n_2 \ln n_2 - n_2 \ln (n_1+n_2)] \quad (B.1.12)$$

Que por regla de logaritmos $\ln x = \ln x^a$ y $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$ se convierte en:

$$\Delta S_M = -k \left[\ln \frac{(n_1)^{n_1}}{(n_1+n_2)^{n_1}} + \ln \frac{(n_2)^{n_2}}{(n_1+n_2)^{n_2}} \right]$$

Equivalente a:

$$\Delta S_M = -k \left[\ln \left(\frac{n_1}{n_1+n_2} \right)^{n_1} + \ln \left(\frac{n_2}{n_1+n_2} \right)^{n_2} \right]$$

Introduciendo el concepto de fracción volumen Φ , definido como:

$$\Phi_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \qquad \Phi_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

Entonces, la expresión final para la entalpía de mezclado es:

$$\Delta S_M = -k (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) \quad (B.1.13)$$

donde k es la constante de Boltzman; n_1 y n_2 son el número de moléculas del solvente y del soluto, respectivamente; Φ_1 y Φ_2 son las fracciones volumen de solvente y soluto, respectivamente.

Una importante consideración de este modelo consiste en establecer que la entropía configuracional (ΔS_C) equivale a la entropía de mezclado (ΔS_M). Para aceptar esta consideración es necesario despreciar las posibles contribuciones que pueden provenir de las interacciones específicas entre los componentes vecinos en la solución.

El comportamiento de soluciones ideales, sobre un amplio intervalo de temperatura y composición, requiere de 2 condiciones:

- $\Delta H_M = 0$.
- $\Delta S_M = -k (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$.
- Como consecuencia de las consideraciones anteriores aparece ésta tercera:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M = kT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$$

Desviaciones de la idealidad se presentan por falla en alguna de las consideraciones anteriormente mencionadas.

Se ha visto³³ que, los polímeros amorfos se disuelven fácilmente en solventes no polares y que la microestructura de un solvente de este tipo no tiene un efecto importante sobre la configuración de los polímeros. Para los polímeros cristalinos, primero es necesario calentar hasta niveles altos para posteriormente poder disolverlos más fácilmente.

II.B.3.2- Sistema Polímero-Polímero.

Si ahora se considera que dicha red está ocupada por segmentos de cadena de diferentes polímeros, esto es una mezcla binaria de dos polímeros "A" y "B"; cada celda corresponde al grado de polimerización (segmento de cadena) por el número de moles de cada polímero.

Una red con dos polímeros (en donde uno actúa como solvente y el otro como soluto) se presenta en la Figura B.2, en donde además se compara con otros tipos de red.

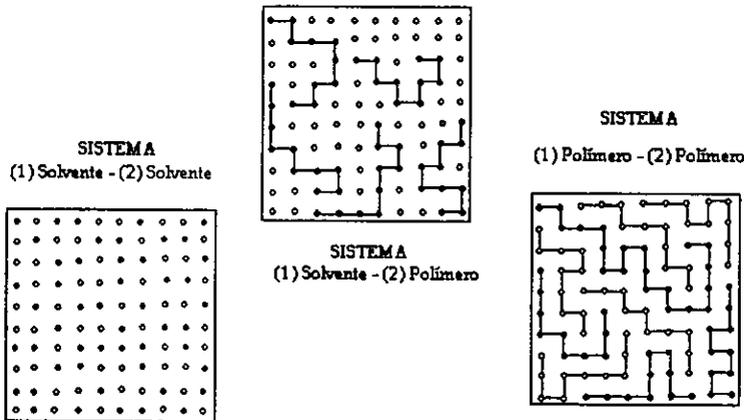


Figura B.2 Modelo de la Red Cristalina para 3 diferentes sistemas.³⁴

Entonces, el número total de celdas disponibles para ambos polímeros toma la forma siguiente:

$$n_0 = x_1 n_1 + x_2 n_2 \quad (B.1.14)$$

donde n_0 es el número total de celdas; x_1 y x_2 son los grados de polimerización del polímero "A" y del polímero "B" (en este trabajo se utiliza la convención de que el polímero "A" sea representado por el subíndice 1 y el polímero "B" por el subíndice 2) respectivamente; n_1 y n_2 son el número de moles de los polímeros.

Los grados de polimerización, a su vez, están definidos por:

$$x_i = \frac{(\bar{M}_n)_i}{PM_{IU}} \quad (B.1.15)$$

donde $(\bar{M}_n)_i$ es el peso molecular del polímero (peso molecular número promedio), mientras que PM_{IU} es el peso molecular de la unidad repetitiva de cada polímero.

Introduciendo el término de fracción volumen, que es el volumen que ocupa un polímero en la celda respecto al número total de celdas, se tiene:

$$\Phi_i = \frac{x_i n_i}{n_0} \quad (B.1.16)$$

La ecuación anterior también puede tomar la forma siguiente:

$$n_i = \frac{\Phi_i n_0}{x_i} \quad (B.1.16b)$$

Y retomando la definición de entropía de mezclado de la sección anterior, ecuación (B.1.13):

$$\Delta S_c = \Delta S_M = -k (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$$

La cual se puede reorganizar introduciendo la ecuación B.1.16b, y así se tiene:

$$\Delta S_M = -kn_0 \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 \right) \quad (B.1.17)$$

Sabiendo que el número total de celdas, n_0 , equivale al volumen total de la mezcla, V , y reemplazando la constante k de Boltzman [$J/^\circ K$ -molécula] por la constante R [$J/mol \cdot ^\circ K$] de la ley general de los gases ($R = k \cdot N_A$, donde N_A es el número de Avogadro [moléculas/mol]), se obtiene:

$$\Delta S_M = -RV \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 \right) \quad (B.1.18)$$

Si se considera que todas las celdas tienen el mismo volumen, se puede introducir el concepto de segmento de volumen de referencia, V_R , el cual es considerado como el más cercano al volumen molar de la unidad repetitiva más pequeña del polímero. Para casos prácticos, se acepta que $V_R \approx 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$.^{25,26}

Así, la expresión de la entropía de mezclado es:

$$\Delta S_M = -R \left(\frac{V}{V_R} \right) \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 \right) \quad (\text{B.1.19})$$

Mientras que la entalpía de mezclado, ΔH_M , se puede expresar en función del parámetro de interacción por segmento; usando la forma de Van Laar:

$$\Delta H_M = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \quad (\text{B.1.20})$$

donde χ_{12} es el parámetro de interacción polímero-polímero, referido en las secciones II.B.1 y II.B.4.1.

De ecuaciones (B.1.19) y (B.1.20) y sabiendo que $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$, se obtiene la expresión:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad (\text{B.1.21})$$

Las unidades de ΔH_M y ΔG_M son [J/mol] mientras que las de ΔS_M son [J/mol-°K]. La constante universal de los gases, R , toma el valor 8.314 J/mol-°K y la temperatura de experimentación (que en realidad es la *temperatura de fusión* de la mezcla T_f), está dada en [°K].

Es posible considerar^{25,26} también que $V=V_R$. De este modo, las expresiones (B.1.19) y (B.1.20), así como el término de energía libre de mezclado, toman la forma:

$$\Delta S_M = -R \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 \right) \quad (\text{B.1.19}^*)$$

$$\Delta H_M = RT \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \quad (\text{B.1.20}^*)$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad (\text{B.1.21}^*)$$

Como se observa en las relaciones (B.1.19), (B.1.20) y (B.1.21), la ΔH_M es independiente del peso molecular y es una medida del cambio de energía asociada con interacciones intermoleculares.

La ΔS_M refleja el cambio de energía asociado a las diferentes conformaciones en el arreglo molecular en la red; la magnitud del cambio de entropía es una función inversa del peso molecular de los polímeros en la mezcla, ya que en los grados de polimerización están involucrados los pesos moleculares.

Cuando se considera una mezcla de dos polímeros no polares para formar una mezcla, cada uno de ellos es más atractivo a sí mismo que al otro polímero, por lo que la ΔH_M es usualmente positiva, mientras que el valor de ΔS_M es usualmente pequeño por el peso molecular de los polímeros y difícilmente supera la contribución entálpica, lo que origina que la ΔG_M sea mayor que cero.

Cuando se mezclan polímeros polares los argumentos termodinámicos son diferentes. Las moléculas polares pueden contener grupos funcionales, los cuales permitirían atracciones (preferentemente atractivas que repulsivas) de uno con otro en el mezclado, consecuentemente, la ΔH_M para polímeros polares puede ser negativa; la ΔS_M es siempre negativa, por lo que, como resultado, la ΔG_M es negativa.

Esto satisface los requerimientos de miscibilidad. Entre las interacciones específicas capaces de inducir miscibilidad polimérica, podemos mencionar: interacciones dipolo-dipolo, interacciones ión-dipolo y puentes de Hidrógeno (lo cual es común en polímeros que contienen halógenos).

II.B.3.3- Aproximaciones y Limitaciones de la teoría de la red cristalina.

Se acepta que la red cristalina caracterice tanto a un solvente como a un polímero y a todas sus composiciones intermedias (esto es, la relación de una molécula dada con sus vecindades más cercanas en un líquido puro); pero el uso de este mismo esquema para caracterizar componentes diferentes es rara vez justificable, debido sobre todo a los requerimientos espaciales de las especies implicadas.

Parece no haber modo de envolver esta suposición al utilizar el modelo de la red; las aproximaciones introducidas con el propósito de simplificar el tratamiento matemático parecen ser triviales comparadas con la irrealidad física del modelo en sí²⁹.

Muchos esfuerzos se han desarrollado con el propósito de mejorar la teoría, de cualquier forma, éstas han sido solamente intentos para perfeccionar el tratamiento matemático del modelo y las imperfecciones inherentes al modelo en sí son ignoradas frecuentemente.

Las ecuaciones resultantes son mucho más complicadas que las utilizadas en la teoría de Flory y sin ninguna evidencia real de una mejoría de acuerdo con los resultados experimentales²⁹.

Otra corrección al modelo de la red es la suposición, implícita, que la configuración de la red es al azar. Si atracciones preferenciales ocurren entre especies semejantes o distintas, la posibilidad de encontrar una molécula de solvente, por ejemplo, en una celda adyacente a un segmento de polímero será modificada por esas interacciones.

Expresiones para la entropía de mezclado han sido derivadas por Orr y Guggenheim²⁹, las cuales toman en consideración la influencia de las atracciones preferenciales. Sus resultados muestran que, considerando esas interacciones en soluciones poliméricas, la modificación en la entropía de mezclado calculada debido al "no azar" es apenas significativa.

Al buscar el número de secuencias en que una molécula de polímero pueda ser acomodada en una red donde hay, previamente, otra molécula de polímero acomodada, se asume que los segmentos de la primera molécula acomodada están distribuidos al azar a lo largo de la red. Aunque realmente estos se acomodan en secuencias consecutivas de celdas adyacentes.

Si la concentración de las moléculas de polímero agregado previamente a la red es grande, ellas se entrelazarán con otras moléculas y la suposición hecha puede considerarse legítima.

Pero si la solución está muy diluida, de forma que las moléculas estén muy separadas entre sí, las celdas ocupadas por segmentos se presentan en grupos alejados de poblaciones de baja densidad y por lo tanto regiones intermedias estarán completamente vacías.

II.B.4- MODELOS PARA DETERMINAR EL PARÁMETRO DE INTERACCIÓN χ_{12} .

II.B.4.1- Parámetro de Interacción χ_{12} y Parámetro de Interacción Crítico χ_C .

El parámetro χ_{12} de interacción polímero-polímero, relacionado con el calor de mezclado o entalpía de mezclado, es positivo para sistemas endotérmicos²⁶; esto implica que la ΔH_M sea positiva y, al ser mayor la contribución entálpica que la entrópica, la ΔG_M también será positiva.

Esto se contrapone a la condición de miscibilidad deseada, donde χ_{12} es negativo y, consecuentemente, ΔG_M también es negativa.

Por ello, Scott^{26,35} propone un parámetro de interacción crítico χ_c , definido mediante la siguiente relación:

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right]^2 \quad (\text{B.1.22})$$

Además de otras condiciones críticas:

$$\Phi_{1c} = \frac{x_2^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}}$$

$$\Phi_{2c} = \frac{x_1^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}}$$

donde x_1 y x_2 son los grados de polimerización de los polímeros en una mezcla binaria.

Scott notó que, usando estas ecuaciones, χ_c sería muy pequeño para dos polímeros de grados de polimerización apreciables, y que los polímeros de peso molecular infinito serían incompatibles si su calor de mezclado es positivo.

Si el parámetro de interacción es positivo, se considera que se logra una mejor compatibilidad de la mezcla conforme dicho parámetro tienda a cero; es decir, entre más pequeño sea el parámetro de interacción existe una mejor compatibilidad.

Mc. Master³⁶ ha realizado análisis numéricos extensivos de la teoría de Flory para mezclas de polímeros. Algunas de sus conclusiones se resumen aquí:

- Valores de χ_{12} negativos o muy pequeños favorecen la compatibilidad (miscibilidad).
- El bajo peso molecular de uno o ambos polímeros favorece la compatibilidad.
- Coeficientes de expansión térmica similares favorecen compatibilidad. Esto equivale al requerimiento de temperaturas características similares. En la teoría de Flory, cada componente puro es caracterizado por 3 parámetros: una temperatura característica T^* , una presión característica P^* , y un volumen específico característico v_{sp}^* , los cuales pueden determinarse con las propiedades PVT de los componentes puros.

Como para polímeros no polares el parámetro χ_{12} se espera que sea positivo, las condiciones que favorecen las compatibilidad de polímeros son bajos pesos moleculares y temperaturas características similares.

Se han desarrollado algunos modelos matemáticos para mezclas poliméricas que permiten determinar el parámetro de interacción y, consecuentemente, la energía libre de mezclado. En las siguientes secciones se presentan los modelos de Flory-Huggins y de Nishi-Wang.

II.B.4.2- Modelo de Flory-Huggins.

Este modelo se aplica para una mezcla binaria de un polímero cristalino y un polímero amorfo. En el presente trabajo el subíndice 1 se aplica al polímero cristalino y el subíndice 2 al polímero amorfo.

Primero, se establece la expresión de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (B.1.23)$$

Que, en las condiciones de mezclado, toma la forma:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (B.1.24)$$

Para una disolución la energía libre de Gibbs de mezclado equivale a la diferencia de potenciales químicos del polímero cristalizante³⁷:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

Que también puede ser escrita así:

$$\Delta G_M = \mu_1 - \mu_1^\circ \quad (B.1.25)$$

donde μ_1 es el potencial químico de la unidad repetitiva del polímero cristalino en el estado actual, y μ_1° es el potencial químico de la unidad repetitiva del polímero cristalino en el estado de referencia.

Igualando las ecuaciones (B.1.24) y (B.1.25) y considerando las condiciones en el punto de fusión, se obtiene:

$$\Delta G_M = \mu_1 - \mu_1^\circ = \Delta H_{f1} - T_f \Delta S_{f1} \quad (B.1.26)$$

donde ΔH_{f1} es la entalpía de fusión de la unidad repetitiva del polímero cristalino; ΔS_{f1} es la entropía de fusión de la unidad repetitiva del polímero cristalino y T_f es la temperatura de fusión de la mezcla.

En el equilibrio termodinámico, no hay cambio neto en la energía libre de Gibbs; siendo el punto de fusión un estado de equilibrio, se acepta la siguiente relación:

$$\boxed{T_f = \frac{\Delta H_{f1}}{\Delta S_{f1}}} \quad (B.1.27)$$

De esta relación se obtiene la temperatura de fusión de la unidad repetitiva del polímero cristalino, T_f . La relación también puede ser escrita así:

$$\Delta S_{f1} = \frac{\Delta H_{f1}}{T_{f1}} \quad (\text{B.1.27a})$$

Sustituyendo la ecuación (B.1.27a) en la ecuación (B.1.26) se obtiene:

$$\Delta G_M = \mu_1 - \mu_1^0 = \Delta H_{f1} - T_f(\Delta H_{f1} / T_{f1})$$

O bien:
$$\Delta G_M = \mu_1 - \mu_1^0 = \Delta H_{f1} \left(1 - \frac{T_f}{T_{f1}}\right) \quad (\text{B.1.28})$$

Despejando la T_f de la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión:

$$T_f = T_{f1} \left(\frac{\Delta H_{f1} - \Delta G_M}{\Delta H_{f1}} \right) \quad (\text{B.1.29})$$

Sustituyendo la ΔG_M por la expresión de la ecuación (B.1.21) a las condiciones del punto de fusión:

$$T_f = \frac{T_{f1}}{\Delta H_{f1}} \left[\Delta H_{f1} - RT_f \left(\frac{V}{V_R} \right) \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \right] \quad (\text{B.1.30})$$

Realizando un ordenamiento matemático adecuado y separando términos para obtener una expresión de la forma $Y = mX$ (ecuación de una línea recta), se obtiene el modelo de Flory-Huggins:

$$\frac{\Phi_2}{T_f} \left(\frac{T_f}{\Delta H_{f1}} - \frac{T_{f1}}{\Delta H_{f1}} - \frac{x_1 V_R}{RV \Phi_1 \ln \Phi_1} - \frac{x_2 V_R}{RV \Phi_2 \ln \Phi_2} \right) = \frac{1}{\chi_{12}} \times \frac{V_R}{RV \Phi_1 T_f}$$

Modelo de Flory-Huggins. Mezcla de
(1) Polímero Cristalino-(2) Polímero Amorfo

Al tener la forma de una ecuación lineal, la ordenada ($Y_{ord.}$), la abscisa ($X_{absc.}$) y la pendiente quedan establecidas de la siguiente manera:

$$Y_{ord.} = \frac{\Phi_2}{T_f} \left(\frac{T_f}{\Delta H_{f1}} - \frac{T_{f1}}{\Delta H_{f1}} - \frac{x_1 V_R}{RV\Phi_1 \ln \Phi_1} - \frac{x_2 V_R}{RV\Phi_2 \ln \Phi_2} \right)$$

$$X_{absc.} = \frac{V_R}{RV\Phi_1 T_f}$$

$$\text{Pendiente} = \frac{1}{\chi_{12}}$$

Así, es posible calcular el valor del parámetro de interacción. Una vez conocido éste y otros parámetros (fracciones volumen, grado de polimerización y temperatura), se puede determinar la energía libre de Gibbs, mediante la ecuación (B.1.21).

II.B.4.3- Modelo de Nishi-Wang.

Este modelo también se aplica para una mezcla de polímeros (1) cristalino- (2) amorfo; sin embargo este modelo considera que el parámetro de interacción χ_{12} es negativo³⁸ "a priori" (condición necesaria para lograr la miscibilidad) y, consecuentemente, la ΔG_M también es negativa.

En un sistema de polímero-polímero, la diferencia de potenciales químicos para el polímero cristalizable en la mezcla puede expresarse de la siguiente manera³⁸:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \left[\frac{\ln \Phi_1}{x_1} + \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) (1 - \Phi_1) + \chi_{12} (1 - \Phi_1)^2 \right] \quad (\text{B.1.31})$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares de las unidades repetitivas del polímero cristalino y del polímero amorfo, respectivamente. Las unidades de estos volúmenes son $[\text{cm}^3/\text{mol}]$.

Retomando la definición de ΔG_M de la ecuación (B.1.26) pero siguiendo la consideración inherente a este modelo, en el punto de fusión, se obtiene:

$$-\Delta G_M = \mu_1 - \mu_1^0 = -(\Delta H_{f1} - T_f \Delta S_{f1}) \quad (\text{B.1.32})$$

Recordando que en un estado de equilibrio termodinámico, como es el punto de fusión, la $\Delta G = 0$ y usando la ecuación (B.1.27a), la expresión anterior se transforma en:

$$-\Delta G_M = \mu_1 - \mu_1^0 = -\Delta H_{f1} \left(1 - \frac{T_f}{T_f}\right) \quad (\text{B.1.23})$$

Igualando las ecuaciones (B.1.33) y (B.1.31), considerando las condiciones del punto de fusión, se obtiene:

$$-\Delta H_{f1} \left(1 - \frac{T_f}{T_f}\right) = RT_f \left[\frac{V_1}{V_2} \right] \left[\frac{\ln \Phi_1}{x_1} + \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) (1 - \Phi_1) + \chi_{12} (1 - \Phi_1)^2 \right] \quad (\text{B.1.34})$$

Realizando un adecuado arreglo matemático para obtener una expresión que represente un comportamiento lineal, y sabiendo que los grados de polimerización de ambos polímeros son muy grandes, esto es sus inversos son muy pequeños, tienden a cero y pueden ser despreciados; se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f1}} = -\frac{R}{\Delta H_{f1}} \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \chi_{12} (1 - \Phi_1)^2 \quad (\text{B.1.35})$$

Esta ecuación describe la caída en el punto de fusión debido al mezclado de un polímero cristalino con uno amorfo.

Si en la expresión anterior se desprecian los efectos de la entropía y fracción volumen del polímero cristalino, se obtiene la siguiente expresión del parámetro de interacción:

$$\chi_{12} = \frac{BV_2}{RT} \quad @ T = T_f \quad (\text{B.1.36})$$

donde B es la densidad de energía de interacción característica de un par polimérico, con unidades $[J/cm^3 \text{ polímero amorfo}]$.

Sabiendo que la suma de las fracciones volumen de ambos polímeros es igual a la unidad y sustituyendo la ecuación (B.1.36) en la ecuación (B.1.35), con un rearrreglo de los parámetros considerando un estado en el punto de fusión, se obtiene el Modelo de Nishi-Wang de la forma $Y = -mX$ (ecuación de la línea recta):

$$\frac{1}{\Phi_2} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f1}} \right) = -\frac{BV_1}{\Delta H_{f1}} \times \frac{\Phi_2}{T_f}$$

Modelo de Nishi-Wang. Mezcla de
(1) Polímero Cristalino-(2) Polímero Amorfo

Al tener la forma de una ecuación lineal, la ordenada ($Y_{ord.}$), la abcisa ($X_{absc.}$) y la pendiente quedan establecidas de la siguiente manera:

$$Y_{ord.} = \frac{1}{\Phi_2} \left(\frac{i}{T_f} - \frac{1}{T_{f1}} \right)$$

$$X_{absc.} = \frac{\Phi_2}{T_f}$$

$$\text{Pendiente} = - \frac{BV_f}{\Delta H_{f1}}$$

Al calcular el valor de la pendiente, el valor del parámetro de interacción se obtiene a partir de la ecuación (B.1.36). Una vez conocido éste y otros parámetros (fracciones volumen, grado de polimerización y temperatura) es posible determinar la energía libre de Gibbs, mediante la ecuación (B.1.21).

MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1- MATERIAL.

Para este trabajo, se utilizaron las condiciones de procesamiento para obtener mezclas de PET-SBRg determinadas de un estudio anterior³⁹. El material utilizado es el siguiente:

Resina de poli (tereftalato de etileno) (PET) en forma de pellets, de la compañía Celanese Mexicana, con un \bar{M}_n de 5700 y un \bar{M}_w de 26000, densidad específica de 1.425 g/cm³, viscosidad intrínseca de 0.85 dl/gr, punto de fusión de 240° C y cristalinidad de 37% determinada por DSC.

Hule Estireno Butadieno (Solprene 416, configuración en estrella) (SBR) de la compañía Negromex, con un \bar{M}_n de 59400 y un \bar{M}_w de 105400 determinado por GPC de alta temperatura, densidad específica de 0.919 g/cm³ y bloque estirénico del 30%.

Anhídrido maleico (MAH) de la compañía Baker, el cual fue recristalizado 2 veces en cloroformo, peso molecular de 98.06, punto de fusión de 60°C y punto de ebullición de 197-199 °C.

Peróxido de Benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con un peso molecular de 242.23 y punto de fusión de 104-106 °C.

Irganox 1010 con peso molecular de 1178 y punto de fusión de 110-125 °C e Irganox 1076 con peso molecular de 531 y punto de fusión de 49-54 °C, ambos antioxidantes de la compañía CIBA-GEIGY.

Disolvente m-Cresol, color amarillento a incoloro, con punto de fusión de 12°C y punto de ebullición de 203 °C⁴⁰.

III.2- EQUIPO.

Para la elaboración de las mezclas de PET-SBRg del estudio de fractura, se utilizó un extrusor Haake Rheocord 90 con extrusor de doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de 331 mm, diámetro final de 19.7 mm, diámetro inicial de 31.1 mm, modelo TW 100.

Para la obtención de los especímenes de fractura, se utilizó una máquina de inyección Demag Ergotech 50.

Para realizar las pruebas mecánicas de fractura, se utilizó una máquina de pruebas universales marca Instron modelo 1125.

Para el análisis térmico, necesario para el estudio termodinámico, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC 2910 Modulated DSC, marca TA Instruments.

Para el recubrimiento de las muestras con la película de oro se utilizó el equipo "fine coat ion sputter" JFC-1100, marca Jeol.

Las fotografías de los especímenes tanto de fractura como de termodinámica se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) Stereoscan 440, marca Cambridge Leica.

III.3- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

III.A.3.1- ESTUDIO DE FRACTURA.

La elaboración de las mezclas PET-SBRg (politereftalato de etileno mezclado con hule estireno-butadieno injertado con anhídrido maleico) se realizó vía extrusión reactiva, bajo las siguientes condiciones de procesamiento³⁷: 70 RPM del husillo de extrusión para el injerto de MAH sobre el hule SBR, 3% de BPO con respecto al peso de MAH adicionado a la formulación, a una temperatura de 160 °C; 50 RPM del husillo de extrusión para las mezclas de PET y hule SBR injertado a 270 °C. El perfil de temperaturas del extrusor para la obtención de las mezclas es 245-270°C.

La obtención de los especímenes para fractura se llevó a cabo por medio del proceso de inyección con las siguientes condiciones³⁷: temperatura de inyección de 270 °C, velocidad de inyección de 85 mm/seg., temperatura del molde de 7 °C.

Se preparan mezclas tanto con hule injertado como con hule sin injertar modificando, no simultáneamente, 2 variables: la velocidad del husillo de extrusión para la elaboración de las mezclas y la concentración de hule - medida en phr, partes por cada 100 de resina PET - en la mezcla.

En un caso se varió la velocidad del husillo de extrusión [10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 RPM] manteniendo constante la concentración de hule en la mezcla en 15 phr; en el otro caso se varió la concentración de hule en la mezcla [0, 3, 7, 10, 15, 20, 30, 40 phr] manteniendo constante la velocidad del husillo de extrusión en 50 RPM; tal como lo muestra la Tabla A.1.

TABLA A.1 Condiciones en la elaboración de las mezclas para el estudio de fractura.

Mezclas PET-SBR (concentración de hule en la mezcla 15 phr)

Muestra	RPM
1AA	10
2AA	20
3AA	30
4AA	40
5AA	50
6AA	75
7AA	100
8AA	125

Mezclas PET-SBR (velocidad del husillo de extrusión 50 RPM)

Muestra	phr
PET	0
9AA	3
10AA	7
11AA	10
12AA	15
13AA	20
14AA	30
15AA	40

Mezclas PET-SBRg (concentración de hule en la mezcla 15 phr)

Muestra	RPM
16AA	10
17AA	20
18AA	30
19AA	40
20AA	50
21AA	75
22AA	100
23AA	125

Mezclas PET-SBRg (velocidad del husillo de extrusión 50 RPM)

Muestra	phr
PET	0
24AA	3
25AA	7
26AA	10
27AA	15
28AA	20
29AA	30
30AA	40

Las condiciones experimentales son: esfuerzo a la cedencia, σ_{vs}^2 3.948 MPa³⁷, temperatura de experimentación 23°C y velocidad de cabezal 1.67x10⁻⁴ m/s (10 mm/min.).

Las muestras de las mezclas obtenidas mediante moldeo por inyección, son cortadas de una placa para obtener la configuración de *tensión compacta*²¹ (TC) (ver Figura A.19), necesaria para realizar la experimentación de fractura.

Esta consiste en introducir unas barras metálicas en los orificios del espécimen, para ejercer un esfuerzo de tensión sobre la muestra, de tal forma que ocurra la propagación de la grieta hasta el punto donde el material sufra ruptura total, esto es, se presente la fractura.

La secuencia de cálculo de K_{IC} y G_{IC} se presenta en el Apéndice III.

En cuanto a la preparación de los especímenes para el estudio morfológico; fue necesario cortar muestras de la parte fracturada, de dimensiones aproximadas de 5mm x 3mm como máximo.

La muestra es pegada a una base metálica con un pegamento especial de carbón conductor, para ser recubierta con una muy fina capa de oro. Esto se logra al pasar corriente directa a través de una película de oro durante 5-7 min, aplicando vacío a la cámara contenedora.

Con este recubrimiento de oro se puede observar la muestra por MEB, evitando que el material se cargue eléctricamente y presente una apariencia blanquecina.

A este proceso se le conoce como "dorado" de la muestra.

Una vez dorado el material, se introduce al MEB y variando la magnitud de la amplificación se obtienen diferentes perspectivas de la superficie fracturada, que pueden ser fotografiadas o enviadas directamente a un disco flexible.

III.B.3.1- TERMODINÁMICA DE LA MEZCLA.

Se utilizó el hule SBR injertado con MAH (SBRg) obtenido con las condiciones de procesamiento determinadas en un trabajo anterior³⁷, es decir, las mismas condiciones de procesamiento requeridas en la elaboración de las mezclas para el estudio de fractura

Teniendo el PET en forma de "pellets" y el hule SBR en forma de películas delgadas, se preparan diferentes mezclas variando la concentración de hule.

Estas mezclas se preparan tanto con hule injertado como con hule sin injertar; partiendo de una base de 100 gramos de PET (que permanece constante) las mezclas se obtienen al adicionar hule desde una concentración de 0 phr hasta 28 phr, con incrementos de 2 phr, tal como lo muestra la Tabla B.1.

TABLA B.1 Composición de las mezclas PET-SBRg para el estudio termodinámico.*

SBRg (phr)	PET (%)	SBRg (%)	PET (g)	SBRg (g)
0	100	0	0.2	0
2	98.04	1.96	0.1961	0.0039
4	96.15	3.85	0.1923	0.0077
6	94.34	5.66	0.1887	0.0113
8	92.59	7.41	0.1852	0.0148
10	90.91	9.09	0.1818	0.0182
12	89.29	10.71	0.1786	0.0214
14	87.72	12.28	0.1754	0.0246
16	86.21	13.79	0.1724	0.0276
18	84.75	15.25	0.1695	0.0305
20	83.33	16.67	0.1667	0.0333
22	81.97	18.03	0.1639	0.0361
24	80.64	19.36	0.1613	0.0387
26	79.36	20.64	0.1587	0.0413
28	78.12	21.88	0.1563	0.0483

*Las mezclas PET-SBR se prepararon solamente en el intervalo de 10 phr hasta 28 phr.

** Concentración de PET: 100 phr (constante)

*** Mezcla en solución, disolvente: m-Cresol.

Las mezclas se prepararon por el método de "casting", en donde todas las mezclas preparadas en su composición se disuelven en un solvente común.

Para lograr la disolución del PET y el SBRg, las mezclas son puestas en m-cresol durante 1 hora y media en un baño de aceite mineral a 135-140°C. Estas condiciones son necesarias para lograr la disolución de los "pellets" de PET ya que las películas de SBRg necesitan temperaturas menores.

En total, las soluciones obtenidas tienen, cada una de ellas, 0.2 g de mezcla por 4 ml. de m-cresol. Estas soluciones se reciben en cajas Petri.

Para el análisis calorimétrico, se requiere que las muestras estén libres de disolvente. Primero, se evapora parcialmente el m-cresol en una campana de extracción por 24 hrs. Cuando las muestras están parcialmente secas, se evapora el remanente de m-cresol en una estufa con vacío.

Las muestras se dejan durante 72 horas a una temperatura de 60°C para obtener las películas de las mezclas libres de m-cresol. Las películas formadas se desprenden de las cajas Petri y se guardan para su análisis calorimétrico.

MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas se emplean para el análisis térmico por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) para determinar la temperatura de fusión de la mezcla, T_f . Se pesa una pequeña muestra, entre 3-7 mg, y se coloca (en un contenedor adecuado, de metal) junto con una muestra de referencia o inerte, en el DSC.

El DSC se programa para calentar la muestra y el material inerte desde temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) hasta 300 °C, para luego enfriarlos, usando nitrógeno líquido, hasta -10 °C e inmediatamente se realiza otro calentamiento hasta 300 °C, con su posterior enfriamiento hasta 30 - 50 °C.

Tanto la rapidez de calentamiento como la enfriamiento se realizan a una velocidad de 10 °C/min. Se hace este doble calentamiento y enfriamiento para tener, en la segunda corrida, la misma cantidad de cristales que pueden ser fundidos y la misma historia térmica.

Con los resultados obtenidos, en forma de gráfica, es posible obtener la temperatura de fusión de la mezcla, T_f , requerida para determinar el parámetro de interacción χ_{12} , mediante los modelos de Flory-Huggins y Nishi-Wang.

Una secuencia de cálculo del parámetro de interacción y de la energía libre de mezclado se presenta en el Apéndice III.

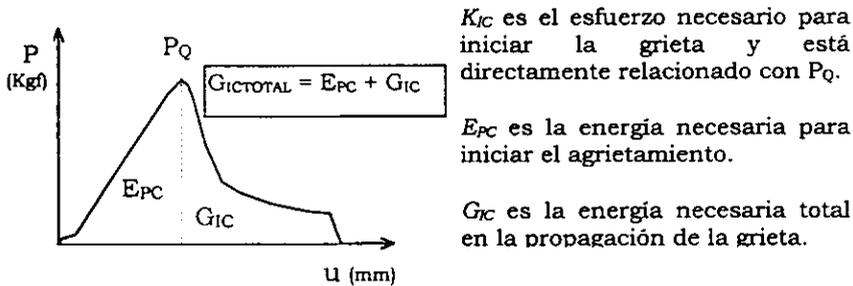
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.A- ESTUDIO DE FRACTURA.

Los resultados mecánicos obtenidos se presentan en forma gráfica para una mejor comprensión del comportamiento del material en la experimentación. Se analizan primero los resultados donde se observa la influencia del tamaño de partícula con respecto a K_{IC} y G_{IC} . Después se analizan los de la influencia de la concentración de SBRg sobre K_{IC} y G_{IC} .

Posteriormente se presentan los resultados morfológicos obtenidos, es decir, fotografías de los especímenes fracturados.

La Figura A.22 muestra una gráfica carga (P) vs desplazamiento (u) característica de prueba de fractura, donde se pueden distinguir gráficamente los parámetros K_{IC} y G_{IC} . objeto principal del estudio de fractura.



K_{IC} es el esfuerzo necesario para iniciar la grieta y está directamente relacionado con P_Q .

E_{PC} es la energía necesaria para iniciar el agrietamiento.

G_{IC} es la energía necesaria total en la propagación de la grieta.

Figura A.22 Gráfica de carga (P) vs desplazamiento de grieta (u) característica de la mezcla estudiada en pruebas de fractura. Aquí se definen K_{IC} , E_{PC} y $G_{ICTOTAL}$.

En la Figura A.23 se observa la variación de la velocidad del husillo de extrusión (que determina el tamaño de partícula) y su influencia sobre K_{IC} y G_{IC} , para la mezcla de PET y hule SBR sin injertar.

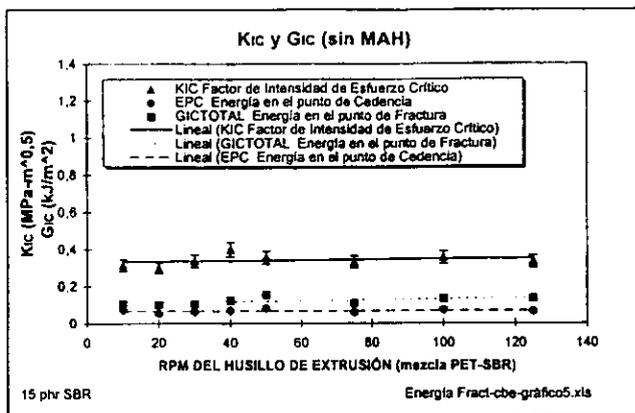


Figura A.23 Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs. RPM del husillo de extrusión, para la mezcla con hule sin MAH.

Se observa que tanto K_{IC} como G_{IC} permanecen casi constantes al aumentar la velocidad del husillo de extrusión: $K_{IC} \approx 0.32 \text{ MPa/m}^{1/2}$, $E_{PC} \approx 0.08 \text{ kJ/m}^2$ y $G_{ICTOTAL} \approx 0.11 \text{ kJ/m}^2$.

La velocidad del husillo controla el tamaño de partícula, así a RPM bajas las partículas de hule son grandes, mientras que a RPM altas las partículas de hule son pequeñas; esto se debe a que a mayores RPM se tiene un mayor número de esfuerzos cortantes.

La gráfica anterior indica que el tamaño de partícula, en la mezcla con SBR sin injertar, no tiene efecto sobre la K_{IC} y G_{IC} , debido al comportamiento lineal que presenta con respecto a la concentración de hule.

En la siguiente gráfica (Figura A.24) se muestra K_{IC} y G_{IC} vs RPM del husillo de extrusión. Se presenta la influencia del tamaño de partícula sobre la mezcla de PET con hule SBR injertado.

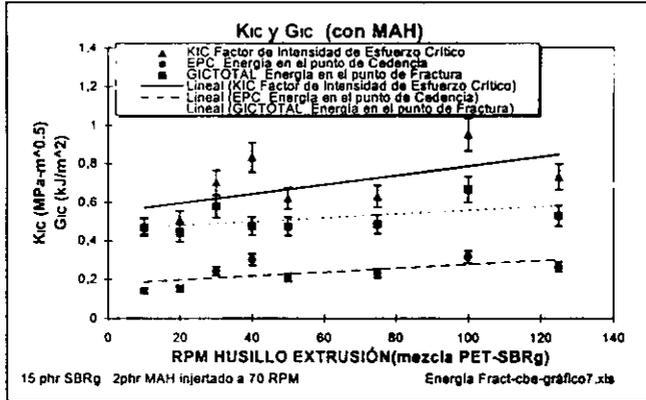


Figura A.24 Gráfica de K_{IC} , G_{IC} vs RPM del husillo de extrusión, para la mezcla con hule con MAH.

Se observa, igualmente, un comportamiento casi lineal de K_{IC} y G_{IC} ; pero es notoria la influencia del MAH injertado en el hule. Los valores de K_{IC} y G_{IC} aumentaron más del doble respecto a los obtenidos en las mezclas de hule sin injertar (ver Figura A.23). Para las mezclas de PET-SBRg, los valores obtenidos aplicando regresión lineal son: $K_{IC} = 0.55 - 0.68 \text{ MPa}/\text{m}^{1/2}$, $E_{PC} = 0.18 - 0.22 \text{ kJ}/\text{m}^2$, $G_{ICTOTAL} = 0.45 - 0.50 \text{ kJ}/\text{m}^2$.

Aunque en esta última gráfica son más notorias las desviaciones de la linealidad, el comportamiento general se mantiene constante. Este comportamiento lineal implica que el tamaño de partícula no tiene efecto sobre K_{IC} y G_{IC} o, bien, que el tamaño de partícula no alcanzó un valor crítico como para notar su influencia sobre los parámetros antes mencionados.

Se aprecia que los valores de K_{IC} y G_{IC} permanecen invariables respecto al tamaño de partícula en el intervalo de RPMs del presente trabajo. Una transición por el tamaño de partícula se habría registrado como un cambio de pendiente en la Figura A.24.

En la Figura A.25 se presenta la variación de K_{IC} y G_{IC} respecto a la concentración de SBR sin injertar.

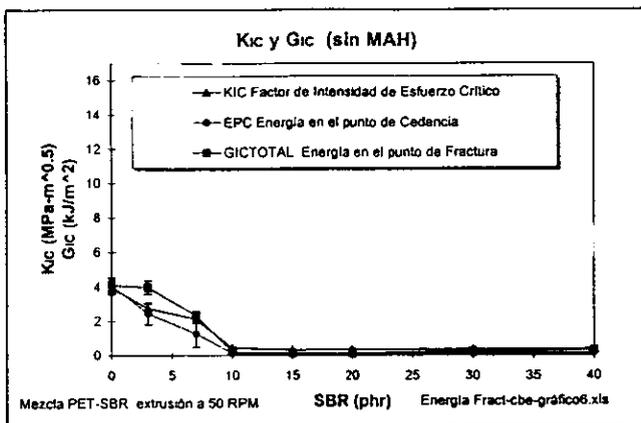


Figura A.25 Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs phr de SBR no injertado.

Se observa que solamente a concentraciones de SBR entre 3 y 7 phr la resistencia a la fractura del material es parecida - pero menor - a la del PET. Para concentraciones iguales o mayores a 10 phr, los valores de K_{IC} y G_{IC} permanecen constantes y menores a $1 \text{ MPa}/\text{m}^{1/2}$ y $1 \text{ kJ}/\text{m}^2$, respectivamente.

Esto quiere decir que, para todas las concentraciones de SBR sin MAH, las partículas de hule no injertado funcionan como "cargas" o rellenos para la matriz de PET y ésta fractura más rápidamente, a menores cargas aplicadas.

La última gráfica que se presenta es la de K_{IC} y G_{IC} vs Concentración de SBRg injertado con MAH, Figura A.26.

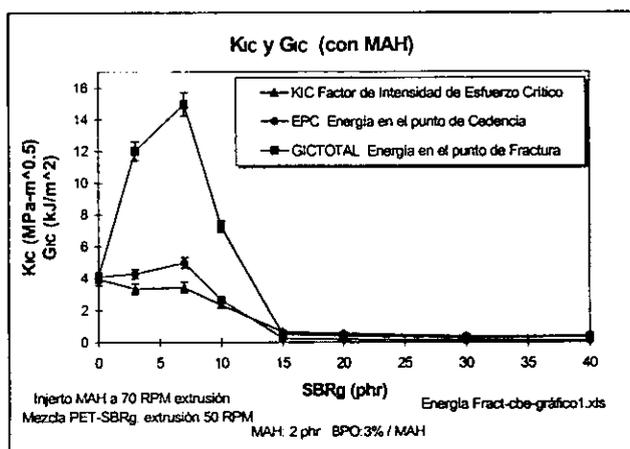


Figura A.26 Gráfica de K_{IC} y G_{IC} vs phr de SBRg, injertado con MAH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es posible distinguir 2 zonas con características distintas: en la primera, a concentraciones de SBRg entre 3-10 phr hay un mejoramiento a la tenacidad o resistencia a la fractura y, en la segunda, a concentraciones relativamente altas de SBRg (iguales o mayores de 15 phr) donde no hay mejoramiento a resistencia a la fractura.

Para la segunda zona, los valores de K_{IC} y G_{IC} son menores a $1 \text{ MPa/m}^{1/2}$ y 1 kJ/m^2 , respectivamente. Mientras que en la primera zona, se presenta un óptimo en el mejoramiento de la tenacidad a la fractura, a una concentración de SBRg es de 7 phr.

A 7 phr de SBRg los valores de K_{IC} y G_{IC} son: $K_{IC} = 3.4271 \text{ MPa/m}^{1/2}$, $E_{PC} = 4.9851 \text{ kJ/m}^2$ y $G_{ICTOTAL} = 14.9708 \text{ kJ/m}^2$. Mientras que los resultados de PET son: $K_{IC} = 3.9426 \text{ MPa/m}^{1/2}$, $G_{ICTOTAL} = 4.0866 \text{ kJ/m}^2$.

Comparando los resultados de la mezcla PET-SBRg a 7 phr respecto a los resultados obtenidos para el PET sólo, se aprecian 2 resultados interesantes. El K_{IC} de la mezcla es prácticamente igual al K_{IC} del PET, esto significa que es necesaria una carga de magnitud similar para iniciar la fractura del espécimen elaborado con la mezcla.

Sin embargo, el espécimen elaborado con la mezcla requiere mucha mayor energía (casi el cuádruple de energía respecto al PET) para propagar la grieta y fracturar el material.

Es decir, el PET en pruebas de fractura, al momento de alcanzar una carga crítica donde se da el inicio de la ruptura o agrietamiento, rompe o fractura casi inmediatamente, esto es sufre ruptura frágil o quebradiza.

Mientras que la mezcla PET-SBRg a 7 phr a las condiciones de experimentación, en pruebas de fractura, después de alcanzar la carga crítica donde inicia el agrietamiento del material, requiere de una gran cantidad de energía para propagar la fractura, esto es sufre fractura dúctil.

Es por eso que el espécimen elaborado con la mezcla PET-SBRg a 7 phr presenta un mejoramiento en la resistencia respecto a la presentada por el PET sólo.

Ahora, comparando la mezcla PET-SBRg (hule injertado) con la mezcla PET-SBR (hule sin injertar) se aprecia, primeramente, que el intervalo de concentración de SBR en el cual se mejoran la resistencia a la fractura se presenta únicamente en la mezcla injertada (3-10 phr, Figura A.26), mientras que para la mezcla sin injertar (3-7 phr, Figura A.25) no hay mejoramiento de la resistencia a la fractura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se explicó anteriormente, K_{IC} representa la resistencia del material al inicio de un agrietamiento o ruptura y G_{IC} representa la energía necesaria para propagar la grieta y fracturar el material.

Por lo tanto, entre mayores sean los valores de K_{IC} y G_{IC} mejor será el material. Así, es posible afirmar que el MAH injertado en el hule mejora las propiedades mecánicas del material al permitir una mejor adhesión entre las partículas de hule y la matriz de PET.

La fractura de PET sin ranura previa arroja los siguientes resultados: $K_{IC} = 4.4803 \text{ MPa/m}^{1/2}$, $G_{IC\text{TOTAL}} = 5.2694 \text{ kJ/m}^2$.

Comparando estos valores con los del PET pre-ranurado, se observa que el efecto de la pre-ranura (que da inicio a la grieta) es importante: si el material está pre-ranurado, los valores de K_{IC} y G_{IC} disminuyen. Es un aspecto que se debe considerar al elaborar objetos, ya que una pre-ranura (rasguño, impurezas, insertos, etc.) ocasiona una disminución en la resistencia a la fractura.

Por otro lado, con el fin de comparar la mezcla de PET-SBRg a 7 phr con otros materiales se presenta la Tabla A.2^{41,42}:

TABLA A.2 Valores Típicos de K_{IC} y G_{IC} para distintos materiales.

Material	K_{IC} (MPa/m ^{1/2})	G_{IC} (kJ/m ²)
PS	1.1	0.4
HIPS	5.8	1.6
PMMA	1.2	0.5
Acero, AISI 1040	---	20
Aleación de Aluminio 2024-T851	23	---
Aleación de Titanio Ti-6Al-4V-2Sn	111	---
Aleación de Acero A533B	175	---
Resina epóxica	0.5	0.1
Resina epóxica (reforzada con hule)	2.2	2.0
PET-SBRg (7 phr)	3.43	14.97

Se observa que la mezcla de PET-SBRg a 7 phr a las condiciones de experimentación (Velocidad del cabezal = 1.67×10^{-4} , temperatura de experimentación = 296.15 °K, entre otras) es mejor que algunos polímeros y polímeros reforzados.

IV.A.1- ESTUDIO MORFOLÓGICO (DE LA PARTE DE FRACTURA).

En cuanto a las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), la Figura A.27 presenta la morfología para una muestra de PET.

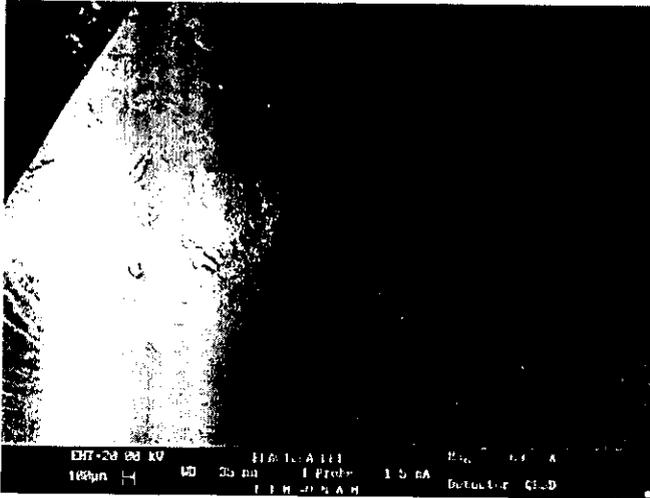


Figura A.27 Fotografía de la muestra de PET, a 69x de amplificación.

Para el PET se observa una superficie casi totalmente lisa, indicio que la propagación de la grieta es casi instantánea, es decir, una fractura frágil.

Dado que el material rompe súbitamente y la curva de la gráfica carga (P) vs desplazamiento (u) no presenta cedencia, se argumenta que el mecanismo de fractura dominante es "crazing".

Únicamente al inicio de la grieta (marcado con una flecha) se observa material fracturado en desniveles, y el resto de la superficie prácticamente es plana. Para mostrar que la parte central del espécimen de PET es lisa o plana se presenta la Figura A.28.

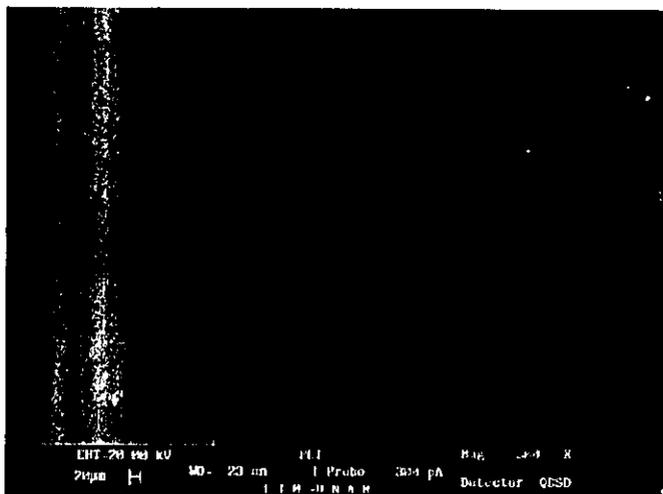


Figura A.28 Fotografía de la muestra de PET (en la parte central), a 300x de amplificación.

En la parte derecha de la fotografía se aprecian apenas las capas que se forman durante la fractura. La presencia de ellas indica que en esa parte el material presentó mayor resistencia a la fractura pero, el tamaño tan pequeño de las capas muestra que dicha resistencia es despreciable.

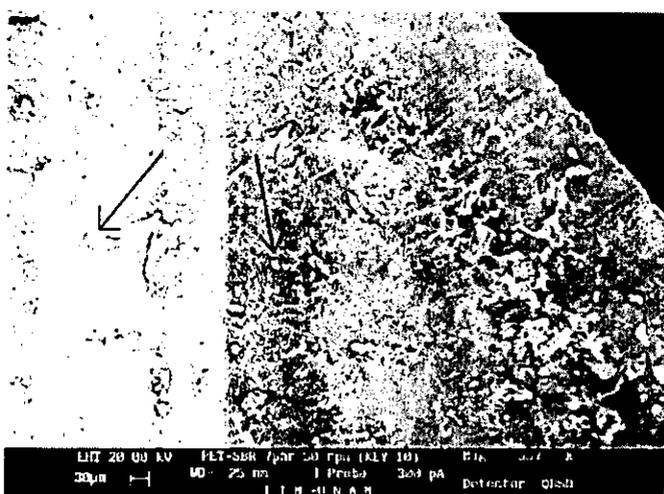


Figura A.29 Fotografía de la muestra de PET-SBR con 7 phr de hule, a 357x de amplificación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura A.29 es una fotografía de la mezcla con hule sin injertar, donde se aprecian 2 cosas importantes: la fractura en capas a lo largo del material - mediante el mecanismo de "crazing" múltiple - con un comportamiento frágil y ninguna adhesión de las partículas de hule con la matriz de PET.

Se aprecian también algunos huecos u hoyos en la superficie, productos del material arrancado durante la propagación de la grieta, aunque el tamaño de estos huecos no sea considerable.

La Figura A.30 muestra la superficie fracturada para la mezcla PET-SBRg a 3 phr.

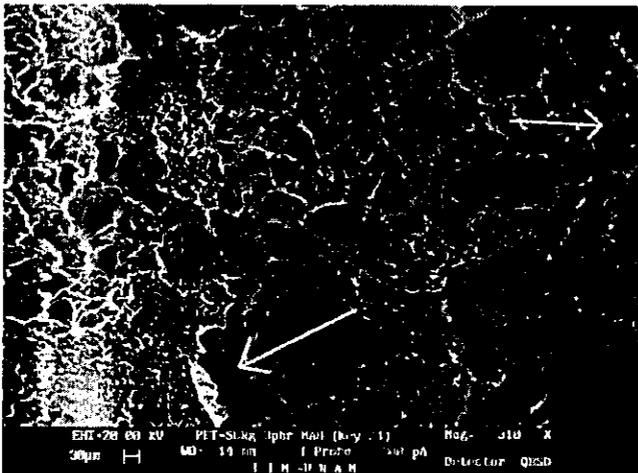


Figura A.30 Fotografía de la muestra de PET-SBRg con 3 phr de hule, a 310x de amplificación.

Se observa un cambio en la propagación de la grieta, no se distinguen desniveles (como en el caso de la mezcla con hule sin injertar) y ni siquiera se tiene una superficie lisa (como en el caso del PET).

Al contrario, se observa que parte del material sufrió elongación o estiramiento, al propagarse la fractura, generando "hojas" muy finas (indicadas con una flecha). No obstante, el material elongado no ocupa gran parte de la superficie del material.

Esta fractura ahora comienza a ser dúctil, y se constata por el mejoramiento en la tenacidad a la fractura, como se observa en la Figura A.26. Es notoria también la ausencia de huecos u hoyos observables en la muestra con hule no injertado.

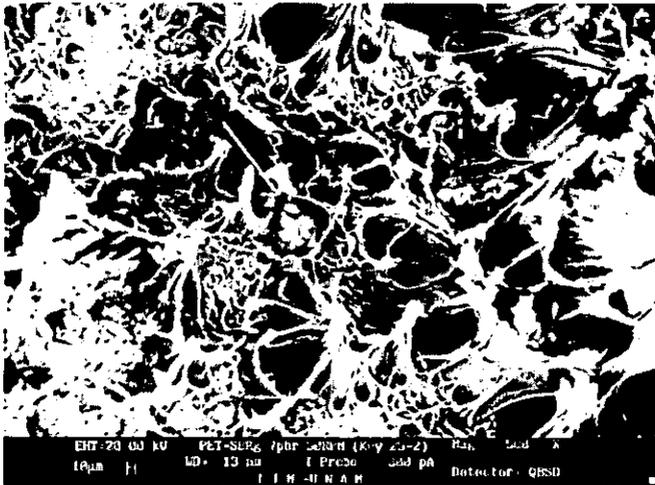


Figura A.32 Fotografía de la muestra de PET-SBRg con 7 phr de hule, a 500x de amplificación.

El aspecto ahulado del material elongado indica que éste está integrado a la matriz de PET, efecto provocado por el injerto de MAH sobre el hule SBR.

Cabe señalar que es prácticamente nulo el número de huecos producidos por material desprendido, señal que las partículas de hule están muy bien adheridas.

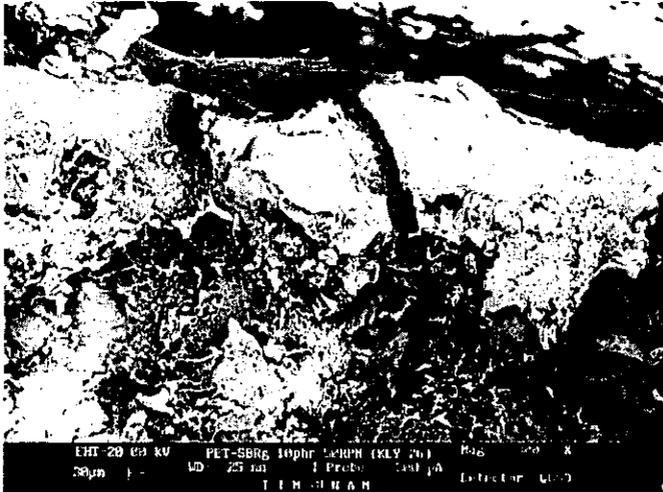


Figura A.33 Fotografía de la muestra de PET-SBRg con 10 phr de hule, a 300x de amplificación.

En la Figura A.33 se observa que, pasando el máximo u óptimo de 7 phr, a 10 phr la tenacidad a la fractura disminuye considerablemente.

Las morfología presenta ciertas regiones donde el material se elonga "hulosamente", siendo estas elongaciones casi imperceptibles debido a que el estiramiento es mínimo. Además del notorio resquebrajamiento de parte del material.

Esta fractura también es dúctil, aunque se alcanzan a distinguir partículas de hule (de 10 μm aproximadamente) y fragmentos bastante grandes de PET (entre 90-100 μm) separados del resto de la matriz.

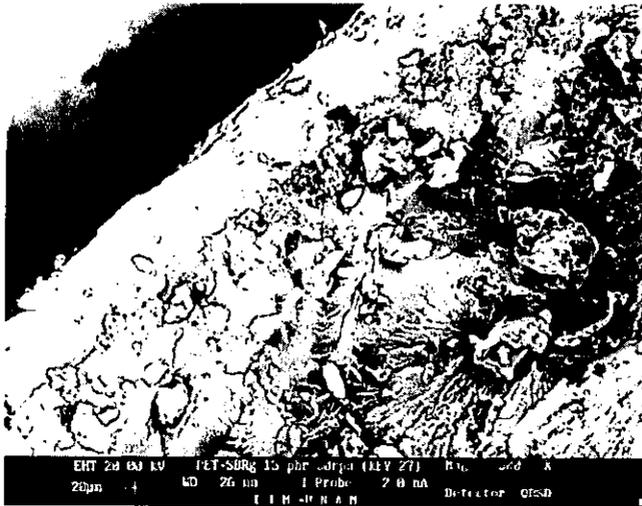


Figura A.34 Fotografía de la muestra de PET-SBRg con 15 phr de hule, a 300x de amplificación.

Parecida a la figura anterior, la Figura A.34 muestra una superficie muy irregular, sin material elongado, con algunos huecos y con material separado formando dominios independientes, aún cuando se utilizó hule injertado con MAH. En esta morfología predomina la conducta de fractura frágil.

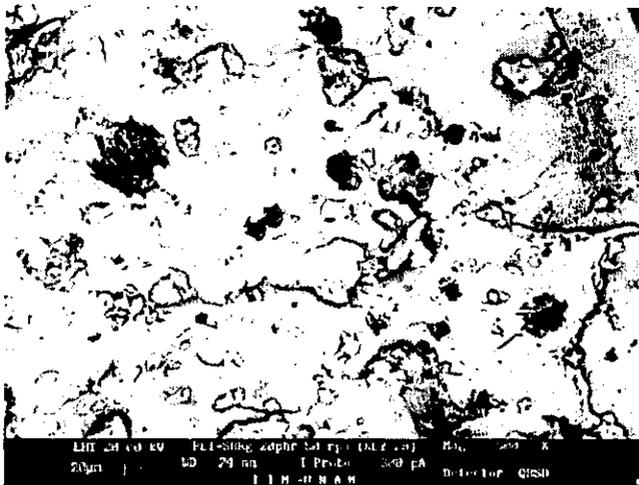


Figura A.35 Fotografía de la muestra de PET-SBRg con 20 phr de hule, a 500x de amplificación.

En la Figura A.35, para una concentración de hule de 20 phr se aprecia una superficie característica de fractura totalmente frágil.

IV.B- TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.

De acuerdo a la teoría de Flory, cuando una mezcla de polímeros presenta miscibilidad, la temperatura de fusión de la mezcla sufre un abatimiento como se explicó anteriormente en la sección II.B.2.1 del capítulo de "Generalidades".

Por lo tanto, para determinar la energía libre de mezclado del sistema estudiado, primero es necesario conocer el intervalo donde se presenta el fenómeno de abatimiento o decaimiento de la temperatura de fusión.

Únicamente en ese intervalo se puede presentar la compatibilidad-miscibilidad de la mezcla, y solamente ahí son aplicables los modelos de Flory-Huggins y Nishi-Wang para calcular el parámetro de interacción χ_{12} .

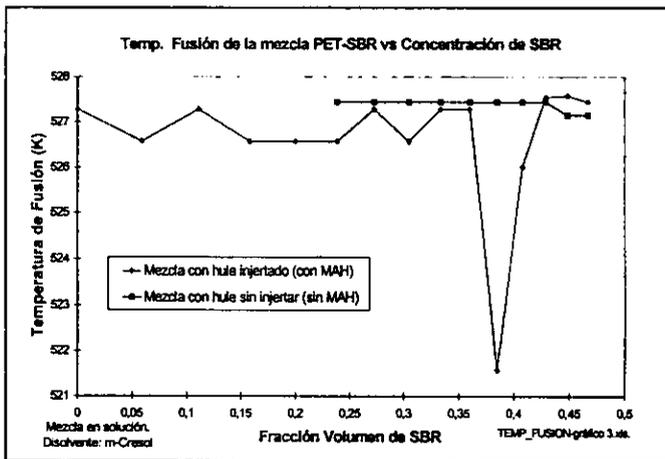


Figura B.3 Gráfica de temperatura de fusión de la mezcla PET-SBR vs fracción volumen de SBR.

Como se muestra en la Figura B.3, la mezcla de PET con hule SBR sin injerto no presenta un abatimiento de la temperatura de fusión y por lo cual, según la teoría de Flory, no hay miscibilidad entre los componentes de la mezcla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La temperatura de fusión de la mezcla T_f es casi constante (en la línea del hule injertado), aproximadamente 527 °K entre el PET y la mezcla PET-SBRg a $\Phi_2 = 0.3600$ (18 phr SBRg), para decaer a una fracción volumen de SBRg de $\Phi_2 = 0.3846$ (20 phr SBRg) donde la $T_f = 521$ °K, para después aumentar a $T_f = 526$ °K para $\Phi_2 = 0.4074$ (22 phr SBRg).

Como se mencionó anteriormente, únicamente en el punto de abatimiento de la temperatura de fusión son aplicables los modelos de Flory-Huggins y Nishi-Wang para calcular el parámetro χ_{12} , necesario para determinar la energía libre de mezclado.

Los datos utilizados en el cálculo tanto del parámetro de interacción, χ_{12} , como de la energía libre de mezclado, ΔG_M , son⁴³⁻⁴⁷:

DATOS:

	$\bar{M}_{n1} = 5700$	$\Delta H_f = 23613,1 \text{ J/mol}$
Base 100 g PET	$\bar{M}_{n2} = 59400$	$\Delta S_f = 42,7 \text{ J/mol-K}$
(1) PET	$PM_{1u} = 192,2$	$V_1 = 144,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$
(2) SBRg	$PM_{2u} = 158$	$V_2 = 115,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$
	$x_1 = 29,67$	$V_R = 144,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$
	$x_2 = 376$	$V = 259,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$
	$x_c = 0.02765$	$R = 8,314 \text{ J/mol-K}$

Donde:

\bar{M}_n = Peso molecular número promedio del polímero.

PM_u = Peso molecular de la unidad repetitiva del polímero.

x = Grado de polimerización = \bar{M}_n / PM_u .

x_c = Grado de polimerización crítico, definido por Scott (ver sección II.4.1).

ΔH_f = Entalpía de fusión del polímero cristalino.

ΔS_f = Entropía de fusión del polímero cristalino.

V = Volumen molar del polímero.

V_R = Volumen de referencia, es el volumen de la unidad repetitiva más pequeña.

R = Constante universal de los gases.

Los resultados presentados en la Tabla B.2, se obtuvieron aplicando los modelos de Flory-Huggins y de Nishi-Wang para el punto de abatimiento $\Phi_2 = 0.3846$ (20 phr) pero considerando la pendiente formada entre dicho punto y el punto anterior $\Phi_2 = 0.3600$ (18 phr).

TABLA B.2 χ_{12} y ΔG_M en el punto de abatimiento.

SBRg (phr)	Φ_2	T_f (°K)	χ_{12}^*	χ_{12}^{**}	χ_{12}^{***}	ΔG_M^* (J/mol)	ΔG_M^{**} (J/mol)	ΔG_M^{***} (J/mol)
20	0.3846	521.57	2.58×10^{-3}	2.55×10^{-3}	-4.7195	-45.39	-81.62	-7794.08

* Modelo de Flory-Huggings, cuando V es igual a V_R .

** Modelo de Flory-Huggings, cuando V es diferente de V_R .

*** Modelo de Nishi-Wang.

Como se nota en la Tabla B.2, lo primero importante para remarcar es que todos los valores de χ_{12} resultaron menores que el valor crítico establecido según el criterio de Scott, lo que indica que la mezcla es compatible en el intervalo de abatimiento de la T_f .

Solamente el parámetro de interacción calculado por el Modelo de Nishi-Wang es negativo, por lo cual al sistema se le considera miscible.

Comparando los resultados obtenidos y presentados en la tabla anterior, para el Modelo de Flory-Huggings, se puede afirmar que para el sistema estudiado (PET-SBRg) la aproximación de que el *volumen de la mezcla*, V , es igual al *volumen de referencia*, V_R , adoptada por algunos autores no es válida ya que la ΔG_M cuando $V \neq V_R$ es casi el doble de la ΔG_M cuando $V = V_R$.

Si se compara, ahora, la ΔG_M del Modelo de Flory-Huggings (cuando $V \neq V_R$) con la ΔG_M del Modelo de Nishi-Wang, para el punto de depresión de la temperatura de fusión, se observa que la obtenida por Nishi-Wang es casi 100 veces mayor en magnitud (más negativa) que la obtenida por Flory-Huggings.

Finalmente, para todos los casos se obtuvieron ΔG_M negativas que indican, según el criterio de compatibilidad-miscibilidad previamente establecido, que la mezcla PET-SBRg es miscible en la composición donde se presenta el abatimiento o depresión de la temperatura de fusión de la mezcla. (Figura B.4)

A continuación se presentan los termogramas obtenidos por DSC para la mezcla PET-SBRg a diferentes concentraciones de SBRg.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

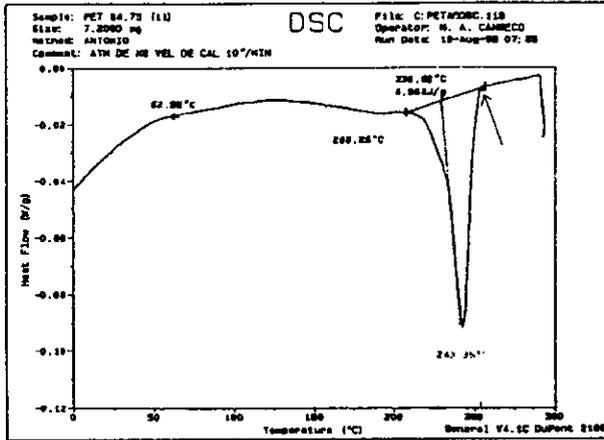


Figura B.4 Termograma de DSC para la mezcla PET-SBRg con 18 phr de hule. Región de 2da fusión.

La flecha indican la temperatura de fusión de la mezcla considerada para los cálculos, es decir, la temperatura de fusión del cristal más ordenado.

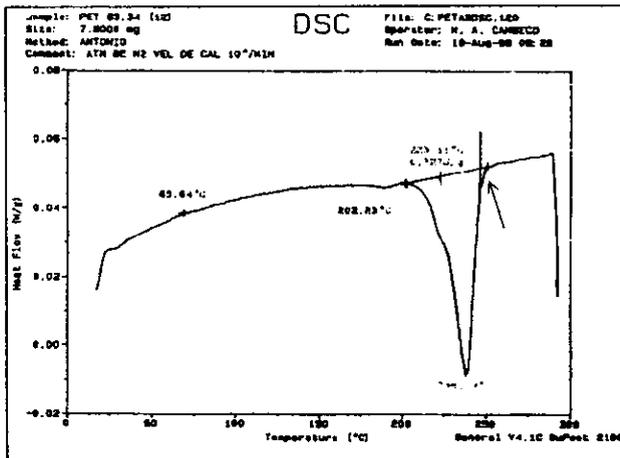


Figura B.5 Termograma de DSC para la mezcla PET-SBRg con 20 phr de hule. Región de 2da fusión.

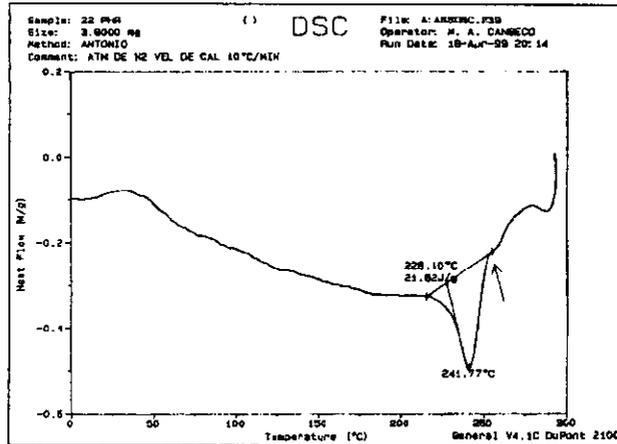


Figura B.6 Termograma de DSC para la mezcla PET-SBRg con 22 phr de hule. Región de 2da fusión.

IV.B.1- ESTUDIO MORFOLÓGICO (DE LA PARTE DE TERMODINÁMICA).

Para el estudio morfológico de las películas obtenidas por "casting" se tomaron fotografías mediante MEB.

La Figura B.7 corresponde a la fotografía de la mezcla con hule sin injertar.

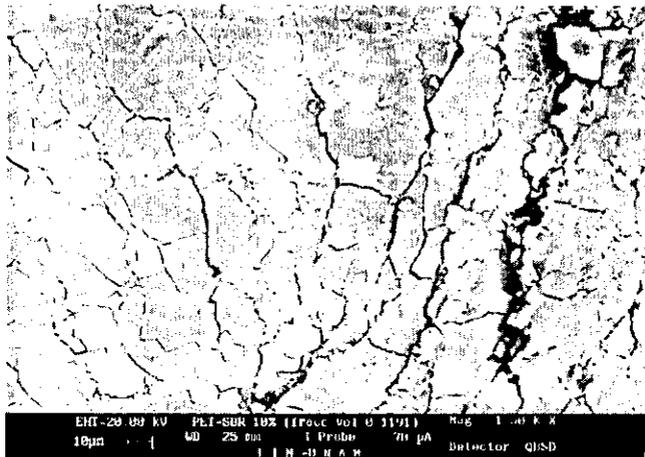


Figura B.7 Fotografía de la muestra de PET-SBR con 10% SBR sin injertar, $\phi_2 = 0.2380$, a 1500x de ampliación.

La Figura B.9 muestra la morfología de la muestra con hule injertado donde se presenta el abatimiento de la temperatura de fusión.

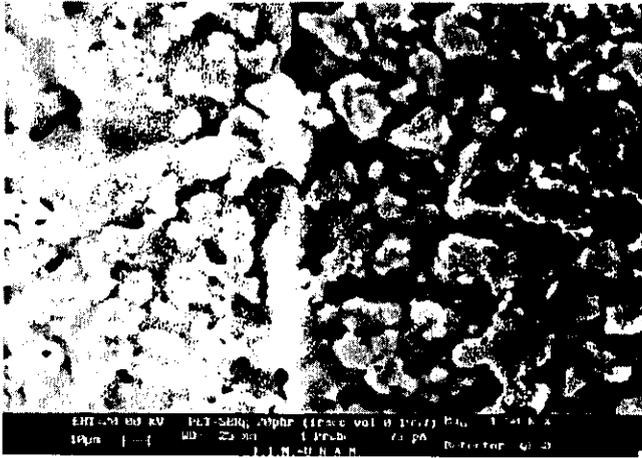


Figura B.9 Fotografía de la muestra PET-SBRg con 20 phr de hule, $\Phi_2 = 0.3846$, a 1500x de amplificación.

La unión de partículas en una forma indefinida y la consecuente ausencia de partículas esféricas, son los aspectos más importantes que se pueden señalar de esta fotografía.

La forma indefinida de la superficie es indicio de la penetración de una fase en otra, que se traduce, en términos más formales, en la obtención de la miscibilidad de la mezcla.

Finalmente, la Figura B.10 presenta la morfología correspondiente a la mezcla con hule injertado, pero en el punto siguiente donde se presenta el abatimiento de la temperatura de fusión.

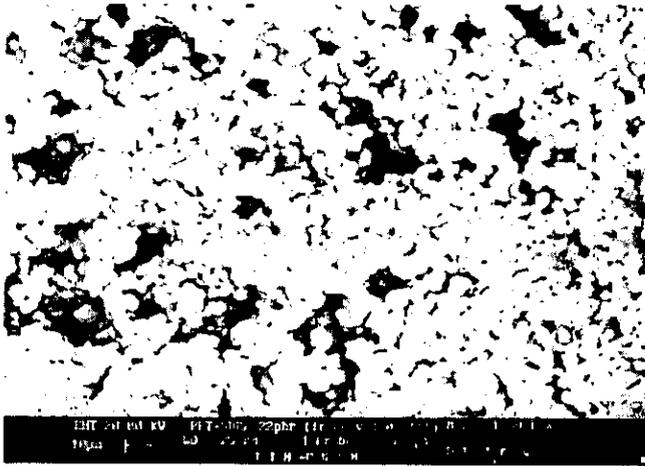


Figura B.10 Fotografía de la muestra PET-SBRg con 22 phr de hule, $\Phi_2 = 0.4074$, a 1500x de amplificación.

Se puede observar que las partículas están ligeramente unidas entre sí, y que aunque la cantidad de huecos presentes sea alta no se aprecia la penetración real de una fase en otra, como la que se observó en la Figura B.9.

Comparando y conjuntando las fotografías de fractura con las de termodinámica, se hace más entendible el mejoramiento de la tenacidad a la fractura y la miscibilidad de la mezcla.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados experimentales determinados en la prueba de fractura se puede concluir lo siguiente:

La composición óptima de hule injertado en la mezcla, a la cual se mejora la resistencia a la fractura respecto a la resistencia del PET, es de 7 phr de SBRg a las condiciones de experimentación. Para esta composición, los valores de K_{IC} , E_{PC} y $G_{ICTOTAL}$ fueron:

$$\begin{aligned} K_{IC} &= 3.4271 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} \\ E_{PC} &= 4.9851 \text{ kJ/m}^2 \\ G_{ICTOTAL} &= 14.9708 \text{ kJ/m}^2 \end{aligned}$$

Que comparados con los de las muestras de PET presentan una apreciable mejora, ya que para el PET se obtuvo:

$$\begin{aligned} K_{IC} &= 3.9426 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} \\ G_{ICTOTAL} &= 4.0866 \text{ kJ/m}^2 \end{aligned}$$

Es decir, se requiere una mayor cantidad de energía para propagar la fractura ($G_{ICTOTAL}$) de un material elaborado con la mezcla PET-SBRg, con una concentración de 7 phr de hule. Además, es importante señalar que los especímenes con la mezcla fracturan de manera dúctil por cedencia de corte, mientras que los especímenes de PET fracturan de manera frágil o quebradiza por "crazing".

Así, las condiciones experimentales óptimas para producir la mezcla PET-SBRg para el ensaye de fractura son: 2 phr de MAH, 3% de BPO con respecto al peso de MAH adicionado a la formulación, 70 RPM del husillo de extrusión para el injerto de MAH sobre el hule SBR y 50 RPM del husillo de extrusión para la mezcla PET-SBRg, con una concentración de 7 phr del hule.

Respecto al tamaño de partícula, se vio en las Figuras A.23 y A.24 que éste no tiene influencia alguna sobre K_{IC} ni G_{IC} al mantenerse casi constante respecto a la composición de hule en las mezclas, tanto de hule injertado como de hule sin injertar.

En cuanto a la importancia de utilizar hule SBR injertado con MAH (SBRg), ésta se aprecia en el mejoramiento de la resistencia a la fractura. Las mezclas con hule sin injertar (SBR) no presentan ninguna mejora con respecto a la resistencia a la fractura (Figuras A.25 y A.26).

Sobre los mecanismos de fractura presentes, se concluye que el mecanismo predominante en los puntos máximos para las mezclas PET-SBRg es cedencia de corte, con deformación extensiva produciendo fractura dúctil, para el PET es "crazing" produciendo fractura frágil, mientras que para las mezclas PET-SBR es "crazing" múltiple conduciendo a fractura frágil.

Aunque la regla general para mezclas de polímeros es que el mecanismo de fractura de la matriz se repite en sus mezclas, en este trabajo, las fotografías revelan que el mecanismo de fractura predominante cambio de "crazing" para PET a cedencia de corte con deformación extensiva para las mezclas y que este efecto produce también alta absorción de energía.

Por otro lado, en el aspecto termodinámico, la determinación del parámetro de interacción χ_{12} y la energía libre de mezclado ΔG_M , se realizó únicamente en el punto de abatimiento de temperatura de fusión de la mezcla. La concentración de hule injertado fue de 20 phr, $\Phi_2 = 0.3846$ (ver Figura B.3), remarcando que para la mezcla con hule sin injertar no hay dicho abatimiento.

Aplicando los modelos de Flory-Huggins y de Nishi-Wang, en el punto de abatimiento, se obtuvieron los siguientes parámetros de interacción:

$\chi_{12} = 2.58 \times 10^{-3}$	Modelo de Flory-Huggins ($V = V_R$)
$\chi_{12} = 2.55 \times 10^{-3}$	Modelo de Flory-Huggins ($V \neq V_R$)
$\chi_{12} = -4.1795$	Modelo de Nishi-Wang

Conociendo el parámetro de interacción χ_{12} es posible calcular la energía libre de mezclado, que permite establecer si la transformación se va a llevar a cabo (con la condición de valores negativos), obteniéndose los siguientes resultados:

$\Delta G_M = -45.39 \text{ J/mol}$	Modelo de Flory-Huggins ($V = V_R$)
$\Delta G_M = -81.62 \text{ J/mol}$	Modelo de Flory-Huggins ($V \neq V_R$)
$\Delta G_M = -7794.08 \text{ J/mol}$	Modelo de Nishi-Wang

Con base al criterio termodinámico de miscibilidad-compatibilidad, establecido en el capítulo II, sección II.B.2, la mezcla PET-SBRg a 20 phr obtenida por el método "casting" es miscible a dicha composición.

Respecto a las composiciones donde existe mejora de propiedades, se obtuvo que para el estudio de fractura (propiedad mecánica) la composición óptima fue de 7 phr de SBRg (6.54% en la mezcla), mientras que para el estudio termodinámico (a través de una propiedad térmica) la composición óptima fue de 20 phr de SBRg (16.67% en la mezcla), es decir las concentraciones óptimas son diferentes para cada estudio.

CONCLUSIONES

Esto se explica por que las mezclas empleadas se elaboraron con técnicas diferentes: extrusión y moldeo por inyección (para el estudio de fractura) y método "casting" (para el estudio termodinámico).

GLOSARIO

VI.A- ESTUDIO DE FRACTURA.^{2,28,48,49}

VI.A.1- TERMINOLOGÍA.

B, a, W	Dimensiones geométricas del espécimen de tensión compacta (ver Figura A.19 y Apéndice III) [m]
E	Módulo de Young o módulo elástico [MPa]
E'	Módulo dinámico [MPa]
EPC	Energía necesaria para iniciar el agrietamiento (ver Figura A.22) [kJ/m ²]
G _i	Velocidad de energía liberada en modo I [kJ/m ²]
G _{ic}	Velocidad de energía crítica liberada en modo I (Energía requerida para extensión de grieta) [kJ/m ²]
J	Integral "J" de contorno [kJ/m ²]
K _I	Factor de intensidad de esfuerzo en modo I [MPa·m ^{1/2}]
K _{Ic}	Factor de intensidad de esfuerzo crítico en modo I [MPa·m ^{1/2}]
P	Carga [kg]
P _Q	Carga máxima [kg]
T _g	Temperatura de transición vítrea [°C]
u	Desplazamiento de la grieta [mm]
δ (CTOD)	Desplazamiento de abertura de punta de grieta [m]
ε	Deformación, en pruebas mecánicas [%]
σ	Esfuerzo, en pruebas mecánicas [MPa]
σ _{ys}	Esfuerzo a la cedencia [MPa]
ν	Relación de Poisson

VI.A.2- DEFINICIONES.

- **Carga máxima:** es la carga que se aplica al espécimen en el ensayo de fractura, en el punto máximo.
- **"Craze":** son fisuras delgadas, las cuales consisten en regiones de material que ha sufrido cedencia y que forman un sistema de huecos. Las fisuras que están unidas por fibrillas poliméricas. Se forman perpendiculares al máximo esfuerzo de tensión. Debido a estos huecos el volumen específico del "craze" es mayor al del resto del material y por lo tanto la densidad cambia. (Ver Figura A.14)
- **Dureza:** resistencia de un material a una deformación permanente de su superficie (ocasionada por una rayadura).

- **Esfuerzo de cedencia:** es la relación de la carga aplicada al área de sección transversal original, en el punto donde la relación esfuerzo-deformación deja de ser lineal.
- **Defectos:** huecos que disminuyen la resistencia cohesiva global al aumentar los esfuerzos locales, mayores en tamaño que los "crazeos".
- **Desplazamiento de grieta:** separación entre 2 puntos, sobre la superficie de la grieta deformada, desde el punto de inicio hasta el punto de fractura.
- **Factor de intensidad de esfuerzo en modo I:** (ver modos básicos de desplazamientos de superficie de grieta). Es un factor local que caracteriza el esfuerzo, la deformación y los desplazamientos de grieta cerca del extremo o punta de la grieta en cuerpos homogéneos, elásticos lineales.
- **Factor de intensidad de esfuerzo crítico en modo I:** caracteriza el punto en el que comienza la fractura; es una medida de la tenacidad de la fractura en deformación planar.
- **Fractura dúctil:** es aquella que se presenta en materiales que, después de pasar el punto de cedencia, sufren encuellamiento y posterior ruptura.
- **Fractura frágil o quebradiza:** se presenta cuando el material se rompe completamente al alcanzar el máximo esfuerzo.
- **Grieta:** formada a partir de "crazeos" y huecos, es una fisura detectable a simple vista.
- **Material isotrópico:** cuerpo que presenta las mismas propiedades en cualquier punto de éste. Si se habla de polímeros semicristalinos, su parte cristalina está orientada al azar.
- **Material homogéneo:** cuerpo que está formado del mismo material, es decir, su naturaleza es la misma.
- **Modo de propagación de superficies de grieta:** cualquiera de las 3 clases básicas de propagación de la superficie de grieta (ver Figura A.20), asociado a los campos de esfuerzo-deformación alrededor de la punta de la grieta.
- **Módulo de elasticidad (o módulo de Young, E):** es la pendiente de la porción recta lineal de una curva esfuerzo-deformación.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [\text{MPa}]$$

donde σ = esfuerzo [MPa] y ε = deformación [%]

- **Punto de cedencia:** es una discontinuidad en el diagrama carga-desplazamiento. El material repentinamente cede con poco o sin incremento en la carga aplicada. El punto de cedencia está muy cercano, o coincide, con el límite elástico. (Ver sección II.A.4.1)
- **Tenacidad de fractura:** energía necesaria para extender una unidad de área superficial de la fractura, es decir es un término que mide la resistencia a la extensión de una grieta.
- **Velocidad de energía liberada en modo I:** (ver modos básicos de propagación de superficies de grieta) también denominada *Fuerza impulsora de grieta*. Es un factor global que cuantifica la energía disponible para un incremento en la extensión de la grieta; o bien, la energía liberada por el crecimiento de la grieta.
- **Volumen libre:** el volumen de los sitios vacantes o "huecos" presentes en un líquido o sólido amorfo, que no está ocupado por las moléculas del material. Equivale al volumen total menos el volumen ocupado, el cual es la suma del radio de van der Waals de los átomos más el volumen asociado por vibraciones.

VI.B- TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.^{23,25,28}

VI.B.1- TERMINOLOGÍA.

B	Densidad de interacción característica de un par polimérico dado [J/cm ³ polímero amorfo]
k	Constante de Boltzmann [J/°K-molecula]
\bar{M}_n	Peso molecular promedio en número
n	Moles de un polímero
n_o	Moles totales de la mezcla
PM_u	Peso molecular de la unidad repetitiva de un polímero
R	Constante universal de los gases [8.314 J/mol-°K]
T_f	Temperatura de fusión de la mezcla [°K]
T_{fr}	Temperatura de fusión del polímero cristalino [°K]
T_g	Temperatura de transición vítrea [°C]
V	Volumen de la mezcla [cm ³ /mol]
V_i	Volumen molar de un polímero [cm ³ /mol]
V_R	Volumen de referencia [cm ³ /mol]
x	Grado de polimerización
χ_c	Parámetro de interacción crítico
χ_{12}	Parámetro de interacción
ΔH_M	Entalpía de mezclado [J/mol]
ΔG_M	Energía libre de mezclado [J/mol]
ΔS_C	Entropía configuracional o combinatoria [J/mol-°K]

Φ	Fracción volumen
μ_v	Potencial químico de la unidad polimérica repetitiva [J/mol]
μ_v^0	Potencial químico de la unidad polimérica repetitiva en el estado de referencia o estándar [J/mol]
μ_v^c	Potencial químico de la unidad polimérica repetitiva en el estado cristalino [J/mol]

VI.B.2- DEFINICIONES.

- **Aleación polimérica:** una mezcla polimérica inmiscible que tiene una interfase o morfología modificada.
- **Compatibilización:** proceso de modificación de las propiedades en la interfase de una mezcla polimérica inmiscible, que conduce a la creación de una aleación polimérica.
- **Copolímero:** nombre genérico utilizado para describir cualquier material polimérico sintetizado a partir de más de un monómero. En sentido estricto un copolímero esta formado por dos bloques poliméricos.
- **Endotérmico:** un proceso o cambio que tiene lugar con absorción de calor y requiere alta temperatura para iniciación y mantenimiento. Por ejemplo, como el calor usado para fundir plásticos; es lo contrario a exotérmico.
- **Entropía configuracional o combinatoria (ΔS_c):** la ganancia de entropía (obtenida al mezclar diferentes moléculas) debida al número de posibles arreglos de dichas moléculas, al intercambiarlas. Es frecuentemente considerada como la única contribuyente de la entropía de mezclado (ΔS_M).
- **Exotérmico:** es la liberación de calor en una reacción química o un cambio de fase, p. ej. la polimerización de plásticos termofijos.
- **Fase:** la porción de un sistema de un material, homogéneo físicamente, que puede ser separado mecánicamente.
- **Heterogéneo:** material consistente en constituyentes disímiles identificables por separado. Tienen propiedades distintas separadas por fronteras internas. Notar que no todos los materiales no homogéneos son necesariamente heterogéneos.
- **Homogeneidad:** un material que exhibe las mismas propiedades a lo largo de las 3 dimensiones se denomina homogéneo. La homogeneidad es un estado ideal que no es alcanzado por materiales reales como plásticos, metales, etc. De cualquier forma, hay materiales en los cuales la variación es tan pequeña que los cálculos para esfuerzo y deflexiones asumen que un material es homogéneo en todas partes.

- **Homogéneo u homólogo:** este término, en sentido estricto, describe la composición química de un elemento o compuesto. Un compuesto es homogéneo cuando está formado por un átomo o un grupo de átomos de la misma especie.
- **Mezcla polimérica:** una combinación de al menos 2 polímeros o copolímeros.
- **Mezcla polimérica compatible:** término que indica una mezcla polimérica comercialmente atractiva, normalmente homogénea a simple vista, con un mejoramiento en propiedades físicas (transparencia, claridad y/o ciertas propiedades mecánicas) respecto a las de los constituyentes individuales.
- **Mezcla polimérica de ingeniería:** una mezcla polimérica o aleación polimérica que tienen propiedades de un polímero de ingeniería.
- **Mezcla polimérica homóloga u homogénea:** una mezcla de 2 polímeros homólogos, usualmente con una distribución de pesos moleculares estrecha.
- **Mezcla polimérica miscible:** mezcla polimérica homogénea a nivel molecular, asociada con un valor negativo de la energía libre de mezclado:

$$\Delta G_M \leq 0$$

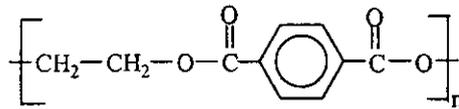
- **Mezcla polimérica inmisible:** cualquier mezcla polimérica que no cumpla el criterio termodinámico de una mezcla polimérica miscible.
- **Polímero:** material o resina polimérica con una estructura lineal, ramificada o entrecruzada; cuyo grado de polimerización excede 50-70.
- **Polímero de ingeniería:** un material polimérico procesable, capaz de ser formado hasta dimensiones estables y precisas, exhibiendo alta estabilidad durante el uso continuo a temperaturas mayores a 100 °C y teniendo una resistencia de tensión superior a los 40 MPa.
- **Temperatura de fusión (T_f):** temperatura a la cual la energía térmica en un material sólido es suficiente para vencer las fuerzas moleculares de atracción en la red cristalina, por lo que la red se rompe y el material se vuelve líquido, esto es, se funde.

Ap.I.- ESTRUCTURAS DEL PET, SBR Y MAH.^{2,43,44,45}

Poli (Tereftalato de Etileno)

PET

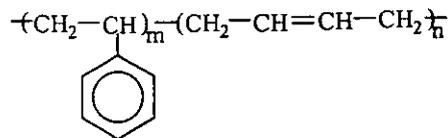
T_g = 80 °C



Hule Estireno Butadieno

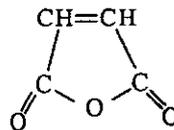
SBR

T_g = -64 a -59 °C



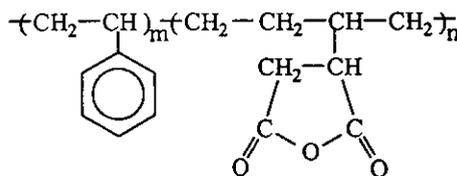
Anhídrido Maleico

MAH



Hule Estireno - Butadieno injertado con Anhídrido Maleico

SBRg



Ap.II.- ALGUNOS FACTORES QUE AFECTAN LA FRACTURA.

Los parámetros que afectan la fractura pueden ser analizados, cualitativamente, de acuerdo a los siguientes principios:

- Si las condiciones experimentales o el material son modificados de tal manera que el esfuerzo sea mayor a una deformación dada, entonces la probabilidad de fractura – a dicha deformación - aumenta.
- La probabilidad de fractura aumenta cuando existe una mayor cantidad de regiones de concentración de esfuerzos. Estas regiones pueden ser consecuencia de la forma del espécimen examinado (p. ej. hendiduras) o irregularidades en la estructura del material (p. ej. partículas de polvo).
- La probabilidad de fractura se incrementa por factores que tienden a causar inestabilidades (como encuellamiento), y esta probabilidad disminuye por factores que tienden a re-estabilizar la deformación (como *estiramiento en frío*).

Aunque es difícil demostrar estos principios, la evidencia acumulada proporciona una base sólida para el entendimiento del fenómeno de fractura.

1.- Temperatura.

La Figura Ap.II.1 muestra las curvas⁹ esfuerzo-deformación en un ensaye de tensión a diferentes temperaturas de prueba para PCTFE, poli(clorotrifluoroetileno) polímero amorfo.

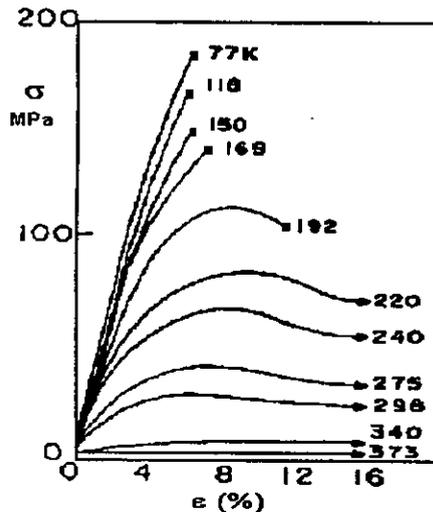


Figura Ap.II.1 Curvas esfuerzo-deformación en prueba de tensión para PCTFE enfriado súbitamente (quenched). Ensaye a varias temperaturas, en atmósfera inerte de He.

Se observa que tanto el punto de cedencia (esfuerzo a la cedencia) como el módulo elástico aumentan conforme disminuye la temperatura, y la deformación a la cedencia está en un intervalo entre 5-15%. En general, este comportamiento de aumento del esfuerzo a la cedencia al disminuir la temperatura se repite para todos los polímeros, salvo la deformación a la cedencia que es relativamente insensible a la temperatura (pero varía entre el 5-15%).

Para la mayoría de los termoplásticos, el esfuerzo a la cedencia es una función lineal de la temperatura en un cierto intervalo¹; como lo muestra la Tabla Ap.II.1.

TABLA Ap.II.1 Variación del esfuerzo a la cedencia con respecto a la temperatura.

Polímero	Región Lineal (°C)	Coef. Temp. de Esfuerzo* (MPa / °C)
Poli-1-penteno	-60 a -20	0.97
Poli-1-buteno	-40 a 0	0.96
Poli (metacrilato de metilo)	50 a 100	0.95
Poli (4-metil-1-penteno)	-20 a 20	0.88
Poli (tetrafluoroetileno)	-250 a -140	0.85
Poli (cloruro de Vinilo)	-80 a 60	0.80
Polipropileno	-40 a 20	0.74
Nylon 6,6	-100 a 60	0.74
Poli (tereftalato de etileno) amorfo	-20 a 60	0.49
Policarbonato de Bisfenol A	-40 a 120	3.2

* Coeficiente de temperatura para el esfuerzo a la cedencia, es decir, es el valor del esfuerzo a la cedencia con comportamiento lineal dentro de un intervalo de temperatura.

La curva esfuerzo-deformación para LLDPE (polietileno lineal, polímero semicristalino) se presenta en la Figura Ap.II.2.

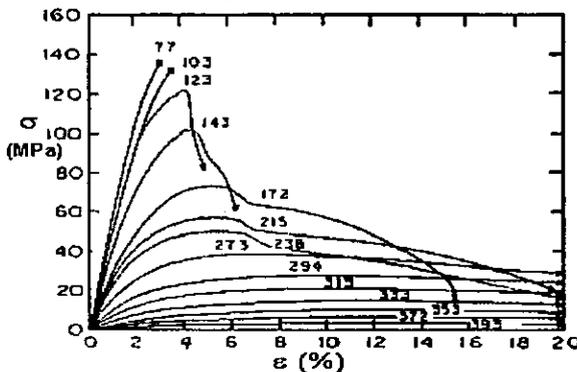


Figura Ap.II.2 Curva esfuerzo-deformación en prueba de tensión para LLDPE, $\rho = 0.964 \text{ g/cm}^3$, a diferentes temperaturas.

De las figuras anteriores observamos que el esfuerzo tiende a cero cuando la temperatura aumenta y se aproxima a la *temperatura de transición vítrea*, T_g (en el caso del polímero amorfo) o cuando la temperatura se aproxima a la *temperatura de fusión*, T_f (en el caso del semicristalino).

Sin embargo, este fenómeno sólo se presenta a partir de una cierta temperatura en la cual se observa, primero disminución en el esfuerzo (región de ablandamiento) y, luego orientación del material (región de endurecimiento) ya que a bajas temperaturas el material rompe de modo frágil (ver Figura A.10).

Otros autores proponen diferentes teorías sobre la influencia de la temperatura en fractura. Moseley⁵⁰, trabajando con muestras de nylon y PET, mostró que el comportamiento de fractura podía dividirse en 2 regiones. A bajas temperaturas, el esfuerzo de fractura es independiente de la temperatura pero dependiente de los defectos del espécimen. A altas temperaturas, el esfuerzo de fractura es dependiente de la temperatura pero independiente de los defectos. En esta última región el material rompe prematuramente a causa de los defectos antes de alcanzar el punto de cedencia.

En cuanto a los mecanismos de fractura^{13,51}, tanto el esfuerzo de "crazing" (esfuerzo necesario para iniciar el "crazing") como el esfuerzo de cedencia (esfuerzo necesario para iniciar cedencia de corte) aumentan al disminuir la temperatura, pero este último parámetro aumenta más rápidamente y a excepción de altas temperaturas, es considerablemente mayor al esfuerzo de "crazing".

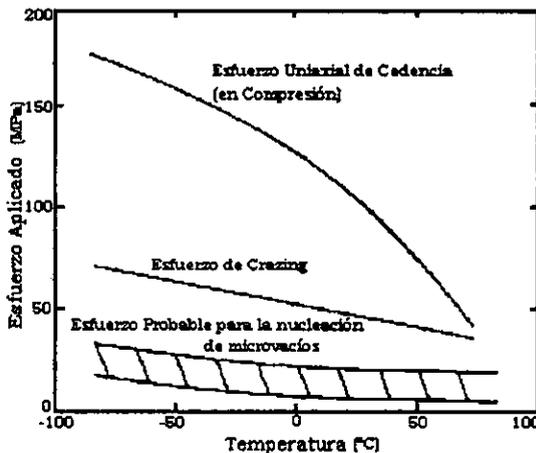


Figura Ap.II.3 Esfuerzo de "crazing" y esfuerzo de cedencia en función de la temperatura, para poliestireno.

Así, a temperaturas relativamente bajas se favorece el mecanismo de "crazing", el que conduce generalmente a fractura frágil. Pero a temperaturas cercanas a la T_g los esfuerzos necesarios para "crazing" y cedencia de corte son relativamente bajos y se aproximan uno al otro, por lo que ambos mecanismos conducen a fractura dúctil¹³.

Resumiendo, a bajas temperaturas los polímeros tienden a sufrir fractura frágil, generalmente precedida por el mecanismo de cedencia por "crazing" mientras que a temperaturas relativamente altas los polímeros responden con fractura dúctil, favorecida principalmente por el mecanismo de cedencia de corte.

2.- Velocidad de Deformación.

Incrementar la velocidad de deformación tiene un efecto bastante similar al de disminuir la temperatura. En una prueba de fractura, si la velocidad de deformación es alta, las moléculas entrecruzadas no pueden desenredarse rápida y totalmente por lo cual la fractura proviene por la ruptura de enlaces covalentes, requiriéndose esfuerzos mayores; por lo que se origina una fractura frágil.

Si por el contrario, la velocidad de deformación es baja, las moléculas entrecruzadas tienen tiempo suficiente para desenredarse y orientarse en la dirección del esfuerzo aplicado, de tal forma que se observa una fractura dúctil.

Por ejemplo, el poli (metacrilato de metilo) (PMMA) presenta encuellamiento y posterior ruptura (fenómenos representativos de fractura dúctil) cuando se le prueba a 0.001 cm/min, pero falla como material frágil o quebradizo a 5 cm/min.

Este aumento en la velocidad de deformación es acompañado invariablemente por un incremento en el esfuerzo aplicado y origina que la tenacidad de fractura disminuya.

Otra razón para explicar la disminución en la ductilidad de un material a grandes velocidades de deformación, se basa en la conversión del trabajo inelástico a calor que origina un incremento localizado de temperatura.

Se sabe que una cierta proporción (desconocida) probablemente alta de la energía de deformación es convertida en calor¹. A altas velocidades de deformación este calor no tiene tiempo para disiparse, el proceso es adiabático, y la temperatura se incrementa localmente. Esto ocasiona que el esfuerzo aplicado disminuya.

La dependencia del esfuerzo a la cedencia con la temperatura determina el efecto que causa un incremento de la temperatura. Para mayor dependencia, mayor inestabilidad.

También se ha observado que, a velocidades de propagación de grieta suficientemente altas hay un incremento local de temperatura similar al anteriormente descrito.

Para una muestra de PMMA, variando la velocidad de propagación de grieta, se observa un valor máximo en la tenacidad de fractura para una velocidad de 1 cm/seg¹. Una reducción en la tenacidad a velocidades mayores sugiere la presencia de un proceso adiabático.

Una evidencia directa de los incrementos locales de temperatura para fracturas frágiles a altas velocidades, es difícil de obtener debido a que la cantidad total de energía involucrada es muy pequeña.

De cualquier forma, queda establecido que para fracturas frágiles a altas velocidades: 1) Dado que hay deformación plástica localizada, una parte de la energía de deformación es convertida en calor 2) La observación de la superficie de fracturas frágiles en PE sugieren que el material fue calentado hasta el punto de fusión 3) Un esfuerzo a la cedencia mayor conducirá a un mayor calentamiento local y una más marcada inestabilidad, lo que ocasiona una reducción en la tenacidad de fractura y 4) Calentamiento adiabático conduce a una disminución en la tenacidad de fractura a más altas velocidades de deformación.

3.- Tipo de Esfuerzo.

Un material que presenta punto de cedencia en tensión uniaxial (ver Figura A.10) también cede bajo otros tipos de esfuerzo aplicado, como compresión uniaxial y corte.

Uno de los criterios de cedencia, que mejor describe los esfuerzos de cedencia bajo un tipo arbitrario de esfuerzo aplicado, es el *criterio de Von Mises*⁹, establecido en 1913 y aplicado originalmente en metales policristalinos, que tiene la forma:

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2\sigma_Y^2$$

$$\sigma_Y = \sqrt{3} \tau_Y$$

En donde σ_1 , σ_2 y σ_3 son los esfuerzos principales, que en una prueba de tensión uniaxial equivalen a $\sigma_Y, 0, 0$. El término σ_Y es el punto de cedencia uniaxial y el término τ_Y es el punto de cedencia de corte.

El uso del criterio de Von Mises implica que la cedencia es causada por el componente de corte del esfuerzo aplicado.

La Tabla Ap.II.2 muestra algunas expresiones para determinar el esfuerzo de cedencia bajo varios tipos comunes de esfuerzos aplicados.

TABLA Ap.II.2 Condiciones de cedencia para diferentes tipos de esfuerzo.

Tipo de Esfuerzo	Esfuerzos Principales	Condición de Cedencia
Tensión Uniaxial	σ 0 0	$\sigma = \sigma_y$ (asumido)
Compresión Uniaxial	$-\sigma$ 0 0	$\sigma = \sigma_y$
Corte	σ $-\sigma$ 0	$\sigma = \sigma_y/\sqrt{3}$
Tensión Biaxial	σ $\sigma/2$ 0	$\sigma = \sigma_y$

Un material puede tener una curva esfuerzo-deformación igual o parecida en tensión y en compresión pero las curvas carga-deformación serán muy diferentes. La compresión es un tipo de deformación más estable; por lo que requiere un mayor esfuerzo para fracturar un material que el necesario en tensión. La suposición de la tabla para la condición de cedencia en tensión y en compresión uniaxial no es cierta, no obstante es una aproximación aceptable.

Cuando el material probado contiene un hoyo, una hendidura, un rasguño, etc., el esfuerzo aumenta rápidamente hasta un valor considerablemente alto al acercarse a la región de inhomogeneidad. Estos concentradores de esfuerzos tienden a reducir la ductilidad y estabilidad del material.

Las hendiduras, por ejemplo, afectan propiedades como tenacidad de fractura e impacto.

Incluso si un material obedece la teoría elástica lineal, los esfuerzos en la punta u origen de una hendidura en un espécimen a prueba de tensión no es uniaxial. En especímenes delgados, un componente del esfuerzo aparece, en el plano del espécimen, en ángulos rectos al esfuerzo aplicado. A este esfuerzo de tensión biaxial se le conoce como *Estado de Esfuerzo Planar*^{49,52}.

Como el espécimen es delgado, se puede contraer en ángulos rectos al plano y no se desarrolla un esfuerzo en una tercera dirección.

En un espécimen grueso, dicha contracción es prevenida parcialmente por la restricción del material vecino que no sufre el esfuerzo o lo sufre parcialmente. Consecuentemente, un esfuerzo de tensión se presenta en una tercera dirección. A este esfuerzo de tensión triaxial se le conoce como *Estado de Deformación Planar*^{49,52}.

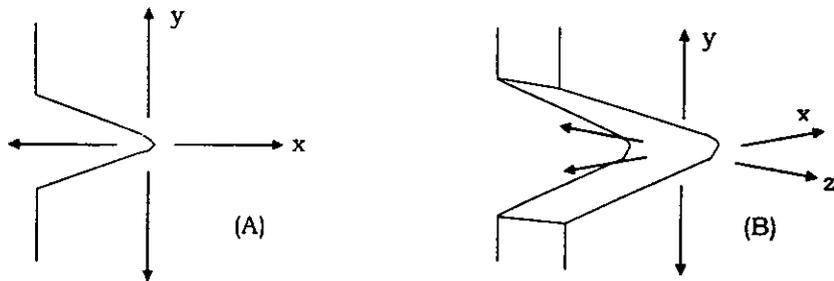


Figura Ap.II.4 Esfuerzos de tensión en la punta de una hendidura. A) Lámina delgada: esfuerzo biaxial o Esfuerzo Planar. B) Lámina gruesa: esfuerzo triaxial o Deformación Planar.

En esfuerzo de tensión triaxial puro los esfuerzos principales son todos equivalentes y no existen esfuerzos de corte, por lo que bajo esas condiciones un material no puede ceder y debe romperse de manera frágil.

Los esfuerzos en la punta de una hendidura, inclusive en especímenes gruesos, no son de tensión triaxiales puros, los 3 principales esfuerzos no son iguales. Sin embargo, un cierto grado de triaxialidad tiende a favorecer fractura frágil antes que cedencia; esto es, una fractura frágil se favorece por un estado de deformación planar.

4.- Fatiga.

En metalurgia, el término fatiga se refiere a la fractura o agrietamiento de metales bajo condiciones de esfuerzos cíclicos, cuando el esfuerzo de falla es menor que en condiciones de esfuerzos estáticos.

Para polímeros, hay una reducción en la resistencia de un material al incrementarse el tiempo que soporta una carga, ya sea por un esfuerzo constante o cíclico. La reducción de la resistencia del material con el tiempo para cargas estáticas se denomina *Ruptura por creep*⁵³ o *Fatiga estática*; mientras que si esa reducción es acompañada por cargas cíclicas se denomina *Fatiga dinámica*.

Existe una problemática natural al estudiar la resistencia de un material dependiente del tiempo; los experimentos pueden volverse excesivamente largos. Por eso, se escoge un límite de deformación arbitrario¹ de 3% que debe considerarse como la deformación máxima aplicada durante unos cuantos minutos.

Desde un punto de vista práctico, las fracturas que ocurren cuando la deformación aplicada es menor al límite arbitrario del 3% son más importantes que aquellas que ocurren a deformaciones mayores.

Desde un punto de vista teórico, fenómenos como la formación de microvacíos y el encuellamiento (gran deformación) son una consecuencia de la dependencia de la deformación respecto al tiempo. De todas formas, la fractura también puede ocurrir a deformaciones bajas.

Algunas veces se obtiene fractura a menores deformaciones después de tiempos largos bajo carga al crear deliberadamente hendiduras o huecos en el espécimen. No hay una explicación general aceptada para esa fractura a bajas deformaciones, pero, parece que una combinación de temperatura alta y largo tiempo bajo carga provoca que la deformación en los defectos aumente gradualmente.

En la práctica común, cuando se estudia falla por fatiga en metales, éstos se cargan cíclicamente a frecuencias altas (de carga) para acelerar la falla y así obtener resultados de fractura en tiempos experimentales razonables.

En contraste, para polímeros, debido a alta fricción interna y baja conductividad térmica, hay un incremento substancial en la temperatura. Este incremento puede alcanzar el punto de ablandamiento o hasta el punto de fusión, lo que origina una aceleración no realística e inaceptable.

Incluso si se trabaja a bajas frecuencias de carga – para evitar incremento de temperatura considerable - el esfuerzo cíclico de ruptura es menor que el esfuerzo estático de ruptura.

Un estudio sobre la velocidad de propagación de grieta¹ para PMMA pre-agrietado como función del factor de intensidad de esfuerzo, K , mostró que a valores bajos de K la grieta se propagaba más rápidamente bajo cargas cíclicas, mientras que a valores altos de K la grieta se propagaba más rápidamente bajo cargas estáticas.

No está del todo claro por que los esfuerzos (o cargas) cíclicos son más severos que los esfuerzos estáticos, pero bajo ciertas condiciones, donde la velocidad de carga es grande, el aumento local de temperatura es considerable.

Es importante considerar aspectos adicionales en la fractura por fatiga, como: a) temperaturas altas b) hendiduras c) ciertos ambientes (que disminuyen el esfuerzo y la deformación a la rotura) d) tipo de material, por ejemplo de bajo peso molecular.

5.- Plastificantes.

El motivo principal para adicionar líquidos plastificantes a polímeros es para promover la facilidad de fabricación, además de obtener un material más flexible y menos quebradizo.

Conforme aumenta la concentración del plastificante, la transición vítrea se desplaza hacia temperaturas más bajas y ,consecuentemente, el módulo y el esfuerzo a la cedencia a temperatura ambiente decrecen. De esta forma, el tipo de falla pasa de fractura frágil a fractura dúctil.

Así, la elongación al rompimiento se incrementa y la resistencia a tensión decae con un incremento inicial en el contenido del plastificante. Sin embargo, un aumento en la concentración de plastificante ocasiona que la velocidad de orientación, el esfuerzo a la ruptura y la elongación al rompimiento disminuyan. Talipov¹ realizó estudios con poliestireno isotáctico arriba de su T_g , encontrando que la resistencia a tensión y la elongación al rompimiento disminuían al agregar el plastificante. Atribuyó este efecto a la baja orientación molecular producida al estirar el polímero plastificado.

Otros efectos importantes de los plastificantes pueden ser:

- El efecto cuantitativo de los diferentes plastificantes sobre un mismo polímero varía con la composición química del plastificante.
- Algunos polímeros absorben suficiente cantidad de agua, incluso de la atmósfera, afectando sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, el agua absorbida por el PMMA causa una reducción en la resistencia a tensión y en la energía de impacto.
- Especímenes de PVC modificados con plastificantes (conteniendo entre 0-10% de plastificante) se comportan de manera extraña: conforme la concentración de plastificante aumenta, dentro del intervalo mencionado, el módulo y el esfuerzo a la cedencia a temperatura ambiente aumentan, la resistencia al impacto disminuye y el material se vuelve más frágil. Este polímero se vuelve también más quebradizo por la adición de pequeñas cantidades de aditivos solubles (tales como lubricantes y estabilizadores).

6.- Cristalinidad.

Se ha observado que una muestra de polímero semicristalino presenta módulo elástico "E" y esfuerzo a la cedencia, para una cierta temperatura, mayores a los presentados por una muestra amorfa del mismo polímero.

La probabilidad de que ocurra la fractura aumenta en proporción al aumento de material ordenado, por lo que a una cierta temperatura es de esperarse que la forma amorfa de un polímero sea más resistente a la fractura que la forma cristalina.

El incremento del módulo y el esfuerzo a la cedencia, en polímeros cristalinos, depende del grado de cristalinidad de la muestra. La Figura Ap.II.5 muestra las curvas de esfuerzo-deformación para PTFE (politetrafluoroetileno) a diferentes temperaturas. Se observa que a temperaturas muy bajas (78 °K = -195 °C) el módulo E es igual tanto para la muestra con alta cristalinidad como para la de baja cristalinidad, pero está última tiene una región elástica mayor (resiste mayor esfuerzo).

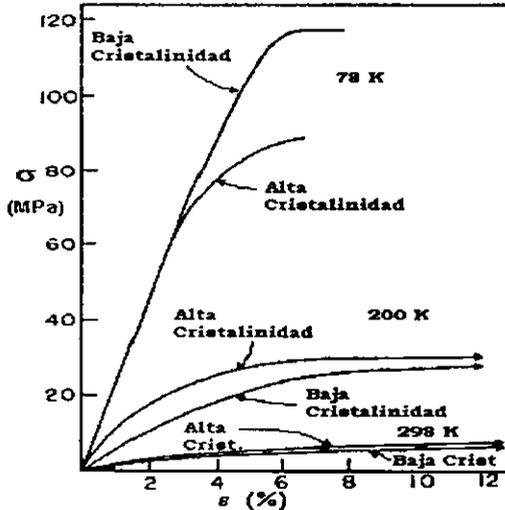


Figura Ap.II.5 Curvas esfuerzo-deformación para PTFE a diferentes temperaturas en un ambiente inerte. Cristalinidad baja = 49%, Cristalinidad alta = 66%.

La densidad de un material puede considerarse como una medida de la proporción de cristalinidad. Los polímeros de alta densidad son más quebradizos que los polímeros de baja densidad.

Starkweather & Brooks *et al.*, investigaron el efecto de la cristalinidad y las esferulitas en las propiedades mecánicas de nylon¹. Conforme el grado de cristalinidad aumenta, el módulo E y el esfuerzo a la cedencia aumentan pero la resistencia al impacto disminuye, particularmente a cristalinidades mayores a 35%.

Al incrementarse el tamaño de la esferulita (ver Figura Ap.II.6), el módulo E y el esfuerzo a la cedencia disminuyen mientras que la elongación al rompimiento aumenta. Pero otros autores¹ sostienen que muestras con esferulitas grandes son más frágiles que aquellas con esferulitas pequeñas.

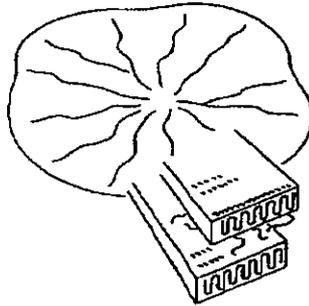


Figura Ap.II.6 Modelo de la estructura de una esferulita⁵⁴.

En algunos casos, los polímeros cristalinos pueden volverse más frágiles debido a enfriamiento lento del fundido generando esfuerzos mayores. Para el PE, su resistencia a la fractura (fractura frágil) no está relacionada directamente con la densidad, es más dependiente de la velocidad de enfriamiento.

Esta reducción en la resistencia a la fractura sugiere que mientras la velocidad de enfriamiento sea más baja, las muestras contendrán mayor número de irregularidades estructurales que incrementan la probabilidad de fractura.

Se ha observado que cuando el nylon, el PTFE y el PE son enfriados lentamente del fundido, se forman grietas visibles en la estructura que conducen a un comportamiento más frágil.

La velocidad y el tiempo de cristalización afectan también la resistencia a la fractura (fractura frágil). Las temperaturas bajas causan cristalización rápida, dejando más lazos o conexiones entre las cristalitas, que origina la reducción de la resistencia a la fractura (fractura frágil).

Mientras que una cristalización lenta a temperaturas altas produce una cristalización mejor ordenada, dejando menos lazos o conexiones entre las cristalitas, que origina la formación de vacíos y grietas entre las regiones de material ordenado.

De hecho hay un mínimo en la resistencia a la fractura, que conduce a fractura frágil para un tiempo dado de cristalización; sin embargo, dado que a temperaturas bastante altas la cristalización no se lleva a cabo completamente, ciertos lazos o conexiones permanecen entre las cristalitas.

La velocidad de deformación está también relacionada con la cristalinidad: a velocidades altas la ductilidad de un material disminuye pero su cristalinidad aumenta, mientras que a bajas velocidades bajas sucede lo contrario.

A velocidades altas, como ya hemos visto, hay un incremento local de temperatura (considerado proceso adiabático) que ocasiona una disminución en el esfuerzo producido.

Especímenes de baja densidad pueden extenderse en frío incluso a altas velocidades de deformación gracias a que el esfuerzo producido es bajo; la energía de deformación es baja y entonces, aún bajo condiciones adiabáticas, el incremento de temperatura no es suficiente para causar inestabilidad.

Resumiendo, los principales efectos de la cristalización son: a) Una mayor cristalinidad incrementa el módulo E y el esfuerzo producido favoreciendo con esto la fractura. b) Un alto grado de cristalización crea irregularidades estructurales c) Cristalización mejora la orientación de las moléculas y causa resistencia a la fractura

7.- Mezclado y Copolimerización.

Los efectos primarios del mezclado y la copolimerización pueden ser ilustrados considerando las propiedades de los componentes puros y comparándolas con las de la mezcla.

Por ejemplo, el PS tiene una T_g aproximada de 100°C y es frágil a temperatura ambiente, el *cis*-1,4-polibutadieno tiene una T_g cercana a -70°C y tiene comportamiento huloso a temperatura ambiente. Copolímeros al azar de los dos polímeros anteriores debe tener una T_g entre -70°C y 100°C . Como el polibutadieno tiende a "ablandar" el material es posible obtener copolímeros o mezclas que, a temperatura ambiente, tengan un módulo E y un esfuerzo a la cedencia menores a los presentados por el PS.

En el caso más simple, el esfuerzo a la cedencia de las mezclas tiene un valor intermedio entre el que presentan los componentes puros y depende de las concentraciones relativas.

Pero, los valores de esfuerzo, deformación y energías de ruptura de copolímeros y mezclas no dependen únicamente de las propiedades de los homopolímeros y sus concentraciones relativas. Haward & Mann¹ propusieron que las propiedades de una mezcla dependen del tamaño y la forma de las partículas hulosas dispersadas en la matriz, lo que puede ser controlado por el proceso de manufactura.

La copolimerización proporciona una mayor resistencia al impacto que el mezclado directo. Así el tamaño de partícula requerido para reforzar una matriz depende precisamente de la naturaleza de la matriz, mientras que la resistencia al impacto de una mezcla depende de la compatibilidad de los componentes.

Es necesario controlar también la dispersión de las partículas hulosas en la matriz y la adhesión entre ambos polímeros. Un método importante para variar la adhesión consiste en injertar químicamente parte de la fase elástica en la fase rígida.

Haward & Mann¹ propusieron que en una mezcla, las partículas hulosas tienden a agruparse ocasionando pobre resistencia al impacto; pero, al injertarlas, las partículas se dispersan mejor y la resistencia al impacto se mejora. Bobalek & Evans¹ concluyeron que era deseable tener una mezcla íntima, más no una solución, de los componentes con alto y bajo módulo para el caso de mezclado.

La prescripción de la resistencia óptima al impacto no necesariamente da los mejores resultados en otras pruebas de fractura (prueba de tensión y fatiga dinámica).

En el caso en que 2 monómeros son copolimerizados y al menos uno de ellos de lugar a un homopolímero semicristalino, sucede que las moléculas del copolímero no son simétricas por lo que se reduce la proporción de material ordenado. Así, el módulo E y el esfuerzo a la cedencia del copolímero son menores que los presentados por un homopolímero.

8.- Orientación.

La orientación molecular se introduce, generalmente, durante el proceso de manufactura. Los procesos ordinarios de fabricación de plásticos involucran cierto flujo en el estado fundido que genera una cierta cantidad de orientación molecular en la dirección del flujo.

El grado de orientación también depende de otros factores como la temperatura¹. Shishkin y colaboradores sugieren que, ya sea que todas las moléculas de una muestra o solamente las moléculas más grandes sean capaces de orientarse, la relación entre las propiedades mecánicas y ópticas dependen de la proporción de moléculas que han tomado parte del proceso de orientación.

La Figura Ap.II.7 muestra la variación del módulo dinámico E' respecto a la temperatura para PE tanto isotrópico como orientado.

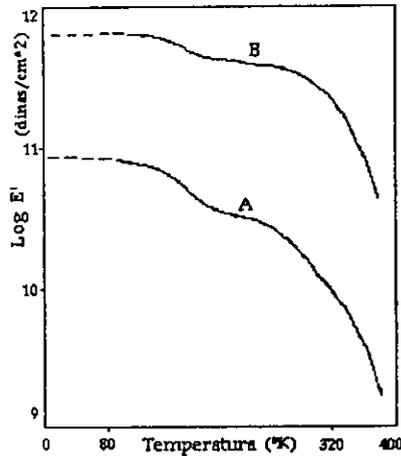


Figura Ap.II.7 Variación del módulo dinámico E' respecto a la temperatura. A) Polietileno isotrópico B) Polietileno orientado. La extrapolación a 0°K se representa por las líneas punteadas.

Para poder comparar los valores extrapolados con los obtenidos teóricamente¹, se muestra la Tabla Ap.II.3:

TABLA Ap.II.3 Efecto de la orientación en el módulo E'

	Módulo E' a 0°K (MPa)	Módulo E' a 0°K (MPa)
POLÍMERO	EXTRAPOLADO	TEÓRICO
Polietileno isotrópico	9000	1000 a 10000
Polietileno orientado	63000	340000

Con el fin de alcanzar los valores teóricos para especímenes altamente tensados, sería necesario tener orientación molecular perfecta.

Evidentemente, el módulo E' a temperaturas bajas aumenta conforme el número de enlaces covalentes en la dirección de la prueba aumenta, pero no alcanza el valor teórico porque los especímenes rompen durante el proceso de estiramiento antes de que las moléculas alcancen orientación perfecta.

En general, el módulo usualmente se incrementa en la dirección de la orientación molecular. Los esfuerzos producidos son afectados por la orientación molecular en la misma forma que el módulo, esto es invariablemente aumenta con altas relaciones de deformación.

La cantidad y dirección de la orientación molecular tienen un efecto sobre las energías de ruptura, con un gran significado en plásticos.

Es muy común la medición de resistencia Izod al impacto donde el esfuerzo de tensión es aplicado a lo largo de la dirección de la orientación molecular. Los resultados obtenidos de esa prueba son adecuados para control de calidad; pero son de poca fiabilidad en la comparación de materiales para otros propósitos.

En la práctica, los artículos rompen más generalmente en su dirección más frágil o débil, la cual es ordinariamente aquella en que la grieta viaja: a lo largo de la dirección del flujo. Por lo tanto, para predicciones realísticas, el esfuerzo aplicado debe ser perpendicular a la dirección del flujo.

La resistencia a la fractura, que conduce a fractura frágil, de especímenes cortados o fisurados con ángulos entre 0° y 90° , en muestras elongadas uniaxialmente, permite apreciar que cuando la fisura se hace con ángulos pequeños hacia la dirección de elongación la muestra se agrieta transversalmente a dicha dirección; de otra forma la muestra se agrieta a lo largo de la dirección de elongación.

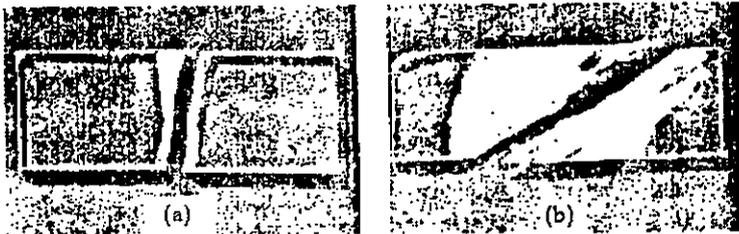


Figura Ap. II. 8 Muestras de PMMA elongadas uniaxialmente a) A 15° de la dirección de elongación b) A 20° de la dirección de elongación.

Uno de los efectos más trascendentes de la orientación molecular sobre la fractura, es la reducción y eventual eliminación de la cedencia por "crazing" al aumentar la orientación. Un material parcialmente orientado presenta una mejor resistencia a la fractura que un material isotrópico.

9.- Peso Molecular.

Se ha visto que, generalmente, conforme el peso molecular de una muestra decrece la tendencia de los esfuerzos de ruptura, deformaciones y energías disminuye también pero poco o ningún cambio hay en el módulo E.

Cooney⁵⁵, trabajando con HDPE, encontró que el esfuerzo requerido para pasar de fractura dúctil a frágil disminuye conforme aumenta el índice de flujo de fundido (lo que equivale a que el peso molecular disminuya).

La Figura Ap.II.9 presenta diferentes muestras de HDPE con diferentes índices de fundido¹:

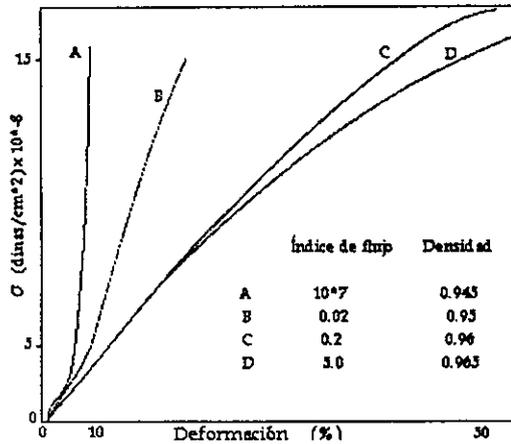


Figura Ap.II.9 Curvas de esfuerzo-deformación a 100°C para HDPE (índice de fundido determinado de acuerdo a la norma ASTM E 1238).

Se observa que conforme el índice de flujo de fundido aumenta (lo que equivale a la disminución del peso molecular) la orientación de la región de endurecimiento (ver Figura A.10) disminuye. Si sucede lo contrario, el aumento de peso molecular promueve la estabilidad de deformación.

Así, el efecto del peso molecular sobre la fractura es visto como una consecuencia del peso molecular sobre el ordenamiento de la región de endurecimiento.

El PE se vuelve más susceptible al *agrietamiento por ambiente agresivo* al aumentar el índice de flujo de fundido. Se puede afirmar entonces que resulta ventajoso extraer el material de bajo peso molecular y, perjudicial agregar material de ese tipo. Se ha sugerido que las muestras de bajo peso molecular tienen resistencias muy bajas como consecuencia de irregularidades estructurales muy serias.

Cuando el peso molecular se aumenta, las fibras de un material reforzado pueden ser elongadas en una misma dirección logrando una mayor orientación; dado que la tenacidad aumenta para una cierta orientación, la tenacidad de las fibras puede ser incrementada generalmente aumentando su peso molecular.

De manera empírica se ha sugerido la siguiente relación entre peso molecular y tenacidad¹:

$$T_n = \sum_i^n w_i T_i$$

Donde T_n es la tenacidad del material con una amplia distribución de pesos moleculares; w_i es la proporción en peso de la i -ésima fracción de un polímero de n fracciones; y T_i es la tenacidad de la fracción w_i .

Pero si el peso molecular se incrementa demasiado pueden existir efectos secundarios causados por la alta viscosidad del fundido. Los fundidos muy viscosos son difíciles de moldear satisfactoriamente por lo que las muestras presentan bajas resistencias a la fractura (fractura frágil) debido a la pobre soldadura y a las fallas de moldeo. Además, las altas viscosidades de fundido reducen la velocidad de cristalización (en polímeros semicristalinos) así como el módulo y el esfuerzo a la cedencia.

El peso molecular, y consecuentemente los esfuerzos a fractura, puede ser reducido por los siguientes factores: a) Irradiación por rayos γ , neutrones, etc. b) Altas temperaturas durante el proceso de fundido c) Exposición a la intemperie y a rayos UV d) El ataque de elastómeros por ozono es particularmente importante dado que es la principal fuente de agrietamiento a bajas deformaciones e) Excesivo trabajo mecánico en el fundido (degradación).

10.- Entrecruzamiento.

Uno de los efectos del entrecruzamiento en polímeros es incrementar la temperatura de transición vítrea, T_g , del polímero. Por lo que, a ciertas temperaturas, el entrecruzamiento aumentan el módulo E y el esfuerzo a la cedencia pero disminuyen las deformaciones y energías a la rotura.

Por ejemplo, al entrecruzar o "curar" una resina termofija ésta se vuelve más dura y quebradiza. Una pequeño grado de entrecruzamiento debe incrementar el esfuerzo de ruptura de materiales frágiles como PS y PMMA pero poco más de un pequeño porcentaje del agente entrecruzante reduce el esfuerzo de ruptura a valores mucho muy bajos¹.

De acuerdo con Gee⁵⁶ el grado de entrecruzamiento es el factor más importante al determinar el esfuerzo de tensión a ruptura en hules. Conforme el grado de entrecruzamiento del hule aumenta, el esfuerzo de tensión a fractura aumenta hasta un máximo y después decae. Este máximo es menos obvio al disminuir la velocidad de deformación.

Al aumentar el grado de entrecruzamiento, las moléculas de hule se orientan mejor durante el estiramiento; además en hules cristalizables la cristalización se desarrolla en una menor extensión o deformación.

Conforme el número de entrecruzamientos crece, el esfuerzo producido se eleva más rápidamente sobre la deformación, esto es hay mayor ordenamiento en la región de endurecimiento.

Para polímeros lineales, la forma de la curva esfuerzo-deformación (pasando el punto de cedencia) es similar a la presentada por hules entrecruzados a pesar de la ausencia de entrecruzamientos químicos. Se ha observado que incluso polímeros lineales se deforman como redes con entrecruzamientos físicos tales como enmarañamientos o enredamientos y enlaces secundarios intermoleculares.

Relacionando este efecto con el peso molecular, cuando el peso molecular de un polímero disminuye, el número de enmarañamientos se reduce y se comporta como un hule con una densidad de entrecruzamiento reducida.

Landel y Fedors establecieron que un incremento en la densidad de entrecruzamiento puede considerarse, dentro de ciertos límites, como un equivalente a disminuir la temperatura o aumentar la velocidad de deformación.

11.- Defectos.

La probabilidad de fractura se incrementa al aumentar la severidad de los defectos en la estructura. Dichos defectos pueden ser hendiduras o huecos hechos deliberadamente o bien pueden ser causados por muy alta cristalización, bajos pesos moleculares, alto grado de entrecruzamiento, o contaminación por aditivos insolubles.

Irregularidades estructurales pueden también ser introducidas por el uso de técnicas de fabricación pobres: la resistencia a la fractura (fractura frágil) disminuye a bajas temperaturas de moldeo debido a que las bajas temperaturas de moldeo conducen a un enlazamiento inadecuado, que origina irregularidades estructurales y fragilidad.

Bajas presiones de moldeo pueden tener un efecto similar. Cuando 2 hojas son soldadas, la soldadura tendrá una baja resistencia a la fractura (fractura frágil) ocasionada por la baja temperatura o presión de soldado, o por los huecos dejados en el material.

En resumen, los defectos como hendiduras, huecos, microgrietas, contaminación, etc., y los efectos de un pobre moldeo originan una reducción en la resistencia a la fractura (a fractura frágil o quebradiza) de polímeros.

12.- Composición Química.

Los esfuerzos, deformaciones y energías de ruptura de los especímenes poliméricos son alterados substancialmente por cambios en cualquiera de un gran número de variables (como las analizadas en este apéndice), por ello es difícil comparar el comportamiento de fractura de 2 o más polímeros con diferente composición química.

Cambios en las condiciones experimentales pueden tener diferentes efectos sobre distintos polímeros y por lo tanto causar cambios o reverses en el orden en el cual un material es clasificado.

Más aun, incluso si las condiciones experimentales son cuidadosamente normalizadas y controladas, o preferentemente, si los experimentos se realizan sobre un amplio intervalo de condiciones, no es tan fácil asegurar que alguna diferencia se deba a un cambio en la composición química antes que un cambio en otros factores (p. ej. orientación molecular, defectos, peso molecular, etc.).

A pesar de estas dificultades es posible notar ciertas tendencias generales: conforme la longitud de una cadena lateral es aumentada, la T_g disminuye y el material se vuelve más suave o blando (menor módulo E y esfuerzo producido), es decir, es menos quebradizo.

Cuando el grupo lateral es no lineal, con ramificaciones o anillos, la T_g aumenta y, a temperatura ambiente, el material es más duro y frágil. Grupos laterales voluminosos tienden a incrementar los esfuerzos producidos y conducen a fracturas frágiles.

Pero los polímeros con grupos laterales demasiado voluminosos tienen esfuerzos de rotura sustancialmente menores a los presentados por polímeros lineales. Esto se debe, quizá, a que los polímeros con grupos laterales voluminosos contienen defectos naturales, aunado a la rigidez de los grupos que reducen su resistencia a la fractura (fractura frágil o quebradiza).

En otro aspecto, los grupos metileno son pequeños y tienen bajas fuerzas de enlace secundario. Cuando las cadenas poliméricas contienen otros grupos como CH_2Cl , CH_2CN , CONH y C_6H_4 , que son mayores y tienen altas fuerzas de enlace secundario, la T_g se incrementa y, a temperatura ambiente, el material es más duro y más frágil en impacto.

13.- Factor Ambiental.

Ambientes líquidos e incluso algunos gaseosos pueden conducir a la plastificación de la superficie y la formación de microgrietas, especialmente de polímeros que sufren esfuerzos, como se resume en la Tabla Ap.II.4:

TABLA Ap.II.4 Ambientes problemáticos para polímeros

Ambiente	Tipo de Polímero
Vapores y Líquidos Orgánicos	Polímeros amorfos
Hidrocarburos, Agentes tensoactivos (detergentes)	Poliiolefinas
Alcoholes, Hidrocarburos	Poli (metacrilato de metilo)
Ácidos de Lewis, cinc, cobre	Poliámidas
Ozono	Hules insaturados
Luz solar	Polímeros con grupos fotosensitivos (p.ej, poliacetales, polisulfonas)
Biodegradación	Polímeros de cadena corta, poliésteres, polímeros que contienen nitrógeno
Humedad	Polisacáridos, poliéteres, poliésteres

Ap.III.- PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO.

Ap.III.A.1- ESTUDIO DE FRACTURA.

Ap.III.A.1.1- RESULTADOS.

A pesar de que los resultados obtenidos se han presentado en forma de gráficas, en el presente Apéndice, se presenta la memoria de cálculo para determinar K_{Ic} y G_{Ic} (únicamente se muestran los resultados necesarios para seguir un ejemplo):

Ap. III.A.1.2- SECUENCIA DE CÁLCULO.

- 1) Se determinan, mediante el programa AutoCAD y una tabla digitalizadora, los valores de área bajo la curva (tanto del área hasta el comienzo de la fractura como del área hasta el final de la misma) a partir de las gráficas de carga (P) vs desplazamiento (u) obtenidas de la máquina universal de pruebas Instron.

Estas áreas (A_1 y A_2) se miden en *unidades cuadradas de digitalización* [u_d^2], a las cuales se les debe hacer una corrección de áreas.

- 2) Dicha corrección de áreas se obtiene por el factor de corrección de áreas (fca), según la siguiente relación:

$$fca = \frac{\text{area real hoja}}{\text{area hoja digitalizada}} = \frac{11997 \text{ kgf} \cdot \text{mm}}{42.6165 u_d^2} = 281.5107 \frac{\text{kgf} \cdot \text{mm}}{u_d^2}$$

- 3) Se efectúa la conversión de las áreas A_1 y A_2 a [N-m], sabiendo que 1 kgf-mm equivale a 9.807×10^{-3} N-m. Hay que recordar, también, la equivalencia de 1 N-m que representa 1 Joule (J). De esta forma se obtienen los valores de E_1 y E_2

- 4) En seguida, se hace la *corrección de velocidades* (fcv), mediante la relación siguiente:

$$fcv = \frac{V_{\text{cabezal}}}{V_{\text{grafica}}} = \frac{10 \text{ mm} / \text{min}}{1000 \text{ mm} / \text{min}} = 0.01$$

Realizando el producto de fcv por las energías obtenidas en el punto 2, obtenemos los valores reales de energía (U_1 , U_2 y U_{TOTAL}) medidas en Joules.

5) Para calcular K_{IC} es necesario leer directamente de las gráficas carga (P) vs desplazamiento (u), obtenidas del Instron, los valores de P_Q para cada corrida. Sin embargo, es necesaria una relación de cuadros y carga, ya que 100 cuadros leídos verticalmente equivalen a 50 kgf por lo que el número de cuadros leídos hasta el punto máximo o pico (P_Q) equivaldrán a una cierta carga [kgf].

Después, se debe hacer la conversión a [kN], lo cual es sencillo: $1 \text{ kgf} = 9.807 \times 10^{-3} \text{ kN}$.

Conociendo el valor de P_Q , así como las dimensiones B , W , a , a/W del espécimen, se puede determinar el valor de K_{IC} según la siguiente fórmula³⁹:

$$K_{IC} = \frac{P_Q}{BW^{3/2}} f(x) \quad (\text{A.1.4})$$

$$f(x) = \frac{(2+x)(0.886 + 4.64x - 13.32x^2 + 14.72x^3 - 5.6x^4)}{(1-x)^{3/2}}$$

En donde:

$$\begin{aligned} K_{IC} &= [\text{MN/m}^{3/2}] = [\text{MPa/m}^{1/2}] \\ P_Q &= [\text{kN}] \\ a &= 1.4 \text{ cm} = 0.014 \text{ m} \\ B &= 0.583 \text{ cm} = .00583 \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= 2.52 \text{ cm} = 0.0252 \text{ m} \\ x &= a/W = 0.56 \\ f(x) &= 11.36 \text{ factor geométrico}^{39} \end{aligned}$$

6) Finalmente, se retoman las energías reales o "corregidas" del punto 3 y las dimensiones B , W , a , a/W del espécimen, para la determinación de G_{IC} utilizando la siguiente ecuación³⁹:

$$G_{IC} = \frac{U}{BW\Phi} \quad (\text{A.1.5})$$

$$\Phi = \frac{(1-x)\chi_1}{\chi_2 + 2\chi_1}$$

$$\chi_1 = (1.9118 + 19.118x - 2.5122x^2 - 23.226x^3 + 20.54x^4)$$

$$\chi_2 = (1-x)(19.118 - 5.0244x - 69.678x^2 + 82.16x^3)$$

En donde:

$$G_{IC} = [kJ/m^2]$$

$$U = [kJ]$$

$$a = 1.4cm = 0.014m$$

$$B = 0.583cm = 0.00583m$$

$$W = 2.52cm = 0.0252m$$

$$x = a/W = 0.56$$

$$\Phi = 0.186 \text{ factor geométrico}^{39}$$

Hay que recordar que esta secuencia de cálculos se aplica tanto para el área medida desde el inicio hasta el comienzo de fractura (para obtener K_{IC} y E_{PC}), como para el área medida desde el inicio hasta el final de fractura (para obtener $G_{ICTOTAL}$).

Ejemplo de cálculo.

Resultados a diferentes velocidades de extrusión (sin MAH)

Muestra	RPM	A ₁	A ₂
1AA	10	0,0709	0,0361
2AA	20	0,0536	0,0465
3AA	30	0,0616	0,0404
4AA	40	0,0675	0,0545
5AA	50	0,0809	0,073
6AA	75	0,0583	0,0491
7AA	100	0,0718	0,0594
8AA	125	0,0639	0,0683

Resultados a diferentes velocidades de extrusión (sin MAH)

Muestra	E ₁ (J)	E ₂ (J)	E _{TOTAL} (J)	U ₁ (J)	U ₂ (J)	U _{TOTAL} (J)
1AA	0,1957	0,0997	0,2954	0,0020	0,0010	0,0030
2AA	0,1480	0,1284	0,2764	0,0015	0,0013	0,0028
3AA	0,1701	0,1115	0,2816	0,0017	0,0011	0,0028
4AA	0,1864	0,1505	0,3368	0,0019	0,0015	0,0034
5AA	0,2233	0,2015	0,4249	0,0022	0,0020	0,0042
6AA	0,1610	0,1356	0,2965	0,0016	0,0014	0,0030
7AA	0,1982	0,1640	0,3622	0,0020	0,0016	0,0036
8AA	0,1764	0,1886	0,3650	0,0018	0,0019	0,0036

Resultados a diferentes velocidades de extrusión (sin MAH)

Muestra	RPM	P _Q (kN)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	E _{PC} (kJ/m ²)	G _{IC} (kJ/m ²)	G _{ICTOT} (kJ/m ²)
1AA	10	0,0255	0,3130	0,0716	0,0365	0,1081
2AA	20	0,0243	0,2983	0,0541	0,0470	0,1011
3AA	30	0,0273	0,3351	0,0622	0,0408	0,1030
4AA	40	0,0324	0,3977	0,0682	0,0551	0,1232
5AA	50	0,0289	0,3547	0,0817	0,0737	0,1555
6AA	75	0,0268	0,3290	0,0589	0,0496	0,1085
7AA	100	0,0288	0,3535	0,0725	0,0600	0,1325
8AA	125	0,027	0,3314	0,0645	0,0690	0,1335

Considerando la muestra 7AA (a 100 RPM de extrusión, con una concentración de 15 phr de SBR sin MAH), se hará el cálculo para determinar K_{IC} y E_{PC} , de la siguiente forma:

1.- El área (A_1) leída con la tabla digitalizadora es: $0.0718 u_d^2$.

2.- Haciendo la corrección de áreas:

$$E_1 = A_1 * fca * 9.807 \times 10^{-3}$$

$$E_1 = 0.0718 u_d^2 * 281.5107 \text{ kgf-mm}/u_d^2 * 9.807 \times 10^{-3} \text{ N-m / (kgf-mm)}$$

$$E_1 = 0.1982 \text{ N-m} = 0.1982 \text{ J}$$

3.- Con la corrección de velocidades se obtiene:

$$U_1 = 0.1982 \text{ J} * 0.01 = 1.982 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$U_1 = 0.0020 \text{ J}$$

4.- Para calcular K_{IC} se necesita el valor de P_Q , que para la muestra 7AA es de 0.0288 kN. Así, usando la ecuación (A.1.4) de este apéndice se tiene:

$$K_{IC} = \frac{0.0288 \text{ kN}}{(0.00583 \text{ m})(0.0252 \text{ m})^{1/2}} (11.36)$$

$$K_{IC} = 353.51 \text{ kN/ m}^{3/2}$$

$$K_{IC} = 0.3535 \text{ MN/ m}^{3/2} = 0.3535 \text{ MPa-m}^{1/2}$$

5.- Finalmente, el valor de E_{PC} se obtiene utilizando la ecuación (A.1.5) de este apéndice, sustituyendo valores:

$$E_{PC} = \frac{0.0020 \text{ J}}{(0.00583 \text{ m})(0.0252 \text{ m})(0.186)}$$

$$E_{PC} = 72.5 \text{ J/m}^2$$

$$E_{PC} = 0.0725 \text{ kJ/m}^2$$

Ap.III.B.1- TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.

Ap.III.B.1.1- RESULTADOS.

Considerando una base de 100 g de PET (la cual es constante), las mezclas se obtienen adicionando SBR, desde 2 phr (partes por cada cien de resina PET) hasta 28 phr (con incrementos de aproximadamente 1%).

Tomando como ejemplo una mezcla de 100 g de PET y 20 phr de SBRg, se obtienen los siguientes resultados:

Temperatura de Fusión y Volúmenes Molares

SBRg (phr)	w ₁ (g)	w ₂ (g)	n ₁ (moles)	n ₂ (moles)	n ₀ (moles)	Φ ₁	Φ ₂	T _f (K)
20	0.1667	0.0333	6.41x10 ⁻⁶	3.161x10 ⁻⁷	3.09x10 ⁻⁴	0.6154	0.3846	521.57

* Donde el subíndice 1 se aplica al PET y el subíndice 2 se aplica al SBRg

Modelo de Flory-Huggins (V ≠ V_R)

phr SBRg	Y (ord.)	X (absc.)	Pendiente	χ ₁₂	ΔG _M (J/mol)
18	0.0514	1.983x10 ⁻⁴	392.157	2.55x10 ⁻³	-81.62
20	0.0554	2.085x10 ⁻⁴			

Modelo de Nishi-Wang

phr SBRg	Y (ord.)	X (absc.)	Pendiente	B	χ ₁₂	ΔG _M (J/mol)
18	2.288x10 ⁻⁵	6.828x10 ⁻⁴	0.9619	-157.19	-4.1795	-7794.08
20	7.540x10 ⁻⁵	7.374x10 ⁻⁴				

Ap.III.B.1.2- SECUENCIA DE CÁLCULO.

1) Sabiendo que la base es 100 g de PET, al agregar una cierta cantidad (phr) de SBRg, la mezcla tiene en total los gramos de PET más los phrs de SBRg.

2) Entonces, si los "z" g de mezcla equivalen a 0.2 g totales mediante relaciones directas se puede determinar la cantidad (en gramos) de PET que llevará la mezcla.

Mientras que los gramos de SBRg en la mezcla se obtienen de la resta de 0.2g totales menos los "x" gramos de PET.

3) El número de moles, n_i, de cada polímero se obtiene dividiendo el peso de la muestra (obtenida en el punto anterior) entre el peso molecular del polímero que corresponde.

4) El valor de n₀ se obtiene de la suma del producto moles de polímero multiplicado por grado de polimerización, para cada polímero.

- 5) Las fracciones volumen equivalen a las moles del polímero (calculadas en el punto 3) multiplicado por el grado de polimerización y dividido entre n_0 .
- 6) Mientras que el valor de T_f se obtiene experimentalmente por DSC.
- 7) Conociendo los valores de T_{f1} , ΔH_{f1} , R , V , V_R (obtenidos de la literatura) y Φ_1 , Φ_2 , x_1 , x_2 , T_f (obtenidos experimentalmente) es posible calcular, utilizando el Modelo de Flory-Huggins, el parámetro χ_{12} (ver sección II.B.4.2 del capítulo "Generalidades").
- 8) Una vez obtenido el valor de χ_{12} , del Modelo de Flory-Huggins, la energía libre de mezclado se calcula con la ecuación (B.1.21) del capítulo II.
- 9) Usando los datos del punto 7, además de V_1 y V_2 , con el Modelo de Nishi-Wang, es posible determinar el parámetro χ_{12} (ver sección II.B.4.3 del capítulo "Generalidades").
- 10) La energía libre de mezclado se calcula con la ecuación (B.1.21) del capítulo II.

Ejemplo de Cálculo.

Considerando la mezcla de 100g de PET y 20 phr de SBRg, entonces la mezcla tiene 120g totales.

1.- Estos 120g totales se relacionan con la cantidad de mezcla que es necesaria para el estudio y que fue de 0.2 g. Para determinar la cantidad de PET se procede como:

$$\begin{array}{r} 120\text{g totales} \text{ --- } 0.2 \text{ g.} \\ 100\text{g PET} \quad \text{--- } x \text{ g PET.} \end{array} \quad x = 0.1667 \text{ g PET}$$

Mientras que los gramos de SBRg son: 0.2 g totales menos 0.1667 g PET, lo que da 0.0333 g SBRg

2.- Las moles de PET y de SBRg son:

$$\begin{array}{ll} n_1 = 0.1667 \text{ g PET}/26000 & n_1 = 6.41 \times 10^{-6} \text{ moles PET} \\ n_2 = 0.0333 \text{ g SBRg}/105436 & n_2 = 3.161 \times 10^{-7} \text{ moles SBRg} \end{array}$$

3.- El valor de n_0 es:

$$\begin{aligned} n_0 &= x_1 n_1 + x_2 n_2 = (29.67 \times 6.41 \times 10^{-6}) + (376 \times 3.161 \times 10^{-7}) \\ n_0 &= 3.091 \times 10^{-4} \text{ moles} \end{aligned}$$

4.- Las fracciones volumen se obtienen de la siguiente forma:

$$\Phi_1 = x_1 n_1 / n_o = (29.67 * 6.41 \times 10^{-6}) / 3.091 \times 10^{-4} \quad \Phi_1 = 0.6154$$

$$\Phi_2 = x_2 n_2 / n_o = (376 * 3.161 \times 10^{-7}) / 3.091 \times 10^{-4} \quad \Phi_2 = 0.3846$$

5.- El modelo de Flory-Huggins puede ser visto como la ecuación de una línea recta, $Y = mX$, cuya pendiente - obtenida entre los puntos $\Phi_2 = 0.3600$ (18 phr) y $\Phi_2 = 0.3846$ (20 phr) - es el inverso del parámetro χ_{12} . (Ver Cap. II, sección II.B.4.2). Así, se tiene que:

$$Y = Y_{ord.} (20 \text{ phr}) - Y_{ord.} (18 \text{ phr}) = 0.0554 - 0.0514 = 4 \times 10^{-3}$$

$$X = X_{absc.} (20 \text{ phr}) - X_{absc.} (18 \text{ phr}) = 2.085 \times 10^{-4} - 1.983 \times 10^{-4} = 1.02 \times 10^{-5}$$

$$\text{Pendiente} = Y/X = 2.55 \times 10^{-3} \quad \chi_{12} = 1/\text{pendiente} = 1/450.514$$

$$\chi_{12} = 2.55 \times 10^{-3}$$

6.- La energía libre de mezclado, usando la ecuación (B.1.21), es igual a:

$$\Delta G_M = -81.62 \text{ J/mol}$$

7.- El Modelo de Nishi-Wang también tiene la forma de una línea recta, $Y = mX$, - considerando los puntos 18 phr y 20 phr - cuya pendiente está relacionada con el parámetro B, que se utiliza para calcular χ_{12} .

$$Y = Y_{ord.} (20 \text{ phr}) - Y_{ord.} (18 \text{ phr}) = 7.54 \times 10^{-5} - 2.288 \times 10^{-5} = 5.252 \times 10^{-5}$$

$$X = X_{absc.} (20 \text{ phr}) - X_{absc.} (18 \text{ phr}) = 7.374 \times 10^{-4} - 6.828 \times 10^{-4} = 5.46 \times 10^{-5}$$

$$B = - (Y * \Delta H_{f1}) / (X * V_1) \quad B = -157.186 \text{ J/cm}^3$$

Y el parámetro de interacción es:

$$\chi_{12} = (B * V_2) / (RT_1) \quad \chi_{12} = -4.1795$$

8.- Y la energía libre de mezclado es calculada con la ecuación (B.1.21).

$$\Delta G_M = -7794.078 \text{ J/mol}$$

Ap.IV.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Ap. IV.1- ANÁLISIS TÉRMICO.

El análisis térmico se define⁵⁷ como un grupo de técnicas en las cuales una propiedad de la muestra es monitoreada respecto al tiempo o la temperatura, mientras que el incremento en la temperatura es programado.

Este programa involucra calentamiento o enfriamiento a una velocidad de cambio de temperatura fija, o manteniendo la temperatura constante, o alguna secuencia de las anteriores.

Los resultados gráficos obtenidos son llamados *Curvas de Análisis Térmico* o, comúnmente, Termogramas (ver Figura Ap.IV.1).

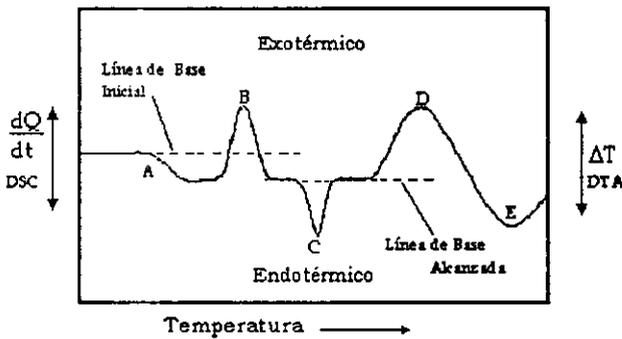


Figura Ap.IV.1 Curva de Análisis térmico (termograma) típico de DSC o DTA. Donde: A) Temperatura de transición vítrea, T_g B) Temperatura de cristalización, T_c C) Temperatura de fusión, T_f D) Entrecruzamiento E) Vaporización.

Una distinción importante debe hacerse al hablar de Técnicas derivativas y Técnicas diferenciales. Las técnicas diferenciales envuelven la medición de una diferencia en alguna propiedad entre la muestra y el material de referencia. Por ejemplo, en el Análisis térmico diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia.

Las técnicas derivativas implican la medición o el cálculo de la primera derivada matemática, usualmente, respecto al tiempo. Por ejemplo, la Termogravimetría derivativa (DTG) registra la velocidad de pérdida de masa (dm/dt) respecto a la temperatura.

La Tabla Ap.IV.1 resume algunas de las técnicas o métodos para el análisis térmico:

TABLA Ap.IV.1 Métodos de Análisis Térmico

Técnica	Abrev.	Propiedad Analizada	Usos
Termogravimetría Análisis Termogravimétrico	TG (TGA)	Masa	Descomposición Oxidación
Análisis Térmico Diferencial	DTA	Diferencia de Temperatura	Cambio de fase Reacciones
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC	Diferencia de energía	Cambio de fase Capacidad calorífica
Análisis Termomecánico	TMA	Deformaciones	Cambios mecánicos Expansiones
Análisis Mecánico Dinámico	DMA	Módulo	Cambios de fase Curado polimérico
Análisis Térmico Dieléctrico	DETA	Permitividad	Cambios de fase Cambios en el polímero

Ap. IV.2- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Siempre que un material experimenta un cambio físico, tal como fusión o cristalización, o siempre que éste reacciona químicamente, se absorbe o se libera calor. Cuando un material orgánico es preparado, se compara contra otros materiales conocidos para determinar su pureza y estabilidad; una de las maneras más fáciles de hacer esto es determinando el punto de fusión.

La *calorimetría diferencial de barrido*, DSC, se diseñó para determinar las entalpías de un proceso y el punto de fusión de un material, mediante la medición del flujo de calor diferencial requerido para mantener una muestra del material y una del material de referencia (inerte), a la misma temperatura.

La diferencia de energía consumida entre la muestra y el material de referencia, es medida como una función de la temperatura.

El equipo es programado para barrer un intervalo de temperatura en incrementos lineales a una rapidez determinada. La operación normal está en el intervalo de -120 a 600 °C.

Estos equipos permiten medir la capacidad calorífica, la emisividad térmica y la pureza de algunas muestras sólidas. La norma ASTM E794-85 cubre la determinación de la temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido.

Se reconocen 2 tipos de DSC:

1. DSC con compensador de energía: donde la muestra y el material de referencia son calentados por separado, usando calentadores individuales, y la diferencia de temperatura se mantiene cercana a cero. Se mide la diferencia en energía eléctrica [$\Delta P = d(\Delta Q)/dt$] necesaria para mantener temperaturas iguales.
2. DSC con flujo de calor: donde la muestra y el material de referencia son calentados a partir de la misma fuente y la diferencia de temperatura ΔT es medida. Esta señal se convierte a una diferencia de energía ΔP usando la sensibilidad calorimétrica. Una sensibilidad calorimétrica constante es deseable, más no esencial.

La Figura Ap.IV.2 muestra un esquema de un aparato utilizado en DSC, donde se observan las partes principales⁵⁸:

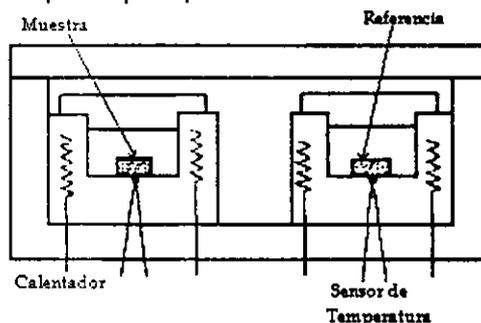


Figura Ap.IV.2 Representación esquemática de un aparato de DSC.

Los factores principales que deben ser considerados y reportados en cualquier experimento de análisis térmico son: la muestra, la masa de la muestra, el material de referencia, el recipiente o contenedor, la velocidad de calentamiento, la atmósfera.

1.-La muestra: la descripción química de la muestra debe ser especificada, al igual que la fuente y los pre-tratamientos. Es importante establecer la pureza, composición química y la fórmula, si se conocen.

Si la muestra es diluida en otra sustancia (como el material de referencia inerte) se debe dar la composición de la mezcla, ya que el diluyente puede alterar la conductividad térmica de la muestra. Incluso el tamaño de partícula puede alterar la forma del termograma, especialmente cuando envuelve reacción en la superficie.

La historia térmica de la muestra, y posiblemente el método de preparación, pueden afectar el termograma. Cantidades en trazas de impurezas pueden catalizar descomposición o causar diferentes secuencias de reacción.

2.- La masa de la muestra: las propiedades físicas, el tamaño y el empaquetamiento o densidad alteran los resultados obtenidos. Si muestras muy pequeñas son empleadas (quizá menores a 1mg) la señal producida es muy pequeña, y, en ciertos casos, cada cristal reacciona a un tiempo diferente produciendo múltiples picos.

Cuando se desean analizar mezclas en las cuales una pequeña cantidad de un componente debe ser detectado - por ejemplo, un recubrimiento sobre un relleno en una formulación plástica - entonces muestras grandes son necesarias.

La comparación de curvas de análisis térmico deben ser hechas únicamente cuando masas de muestra comparables son usadas.

3.- Material de referencia: se deben de considerar todas las propiedades térmicas implicadas. Por ejemplo, si la emisividad de la muestra se altera si hay cambio de fase, si ésta reacciona o cambia de color. Esto se evita al cubrir tanto el recipiente de la muestra como el del material de referencia con unas tapas, o bien, sellando los recipientes.

En muchos casos, muestras pequeñas son comparadas con un recipiente vacío como referencia, pero frecuentemente se obtienen mejores resultados al usar un material de referencia inerte con propiedades térmicas similares. Para muchas aplicaciones, alúmina pura, seca y pre-calentada Al_2O_3 , es satisfactoria. El Carborundum, SiC, también ha sido usado.

Ocasionalmente, para que las propiedades térmicas de la muestra y del material de referencia sean más comparables, la muestra se diluye con el material de referencia; esta dilución algunas veces mejora la línea de base (ver la fig. Ap.IV.1) y la forma del pico en experimentos de DTA. Obviamente es importante que ellos no reaccionen.

4.- El recipiente o contenedor: el material del contenedor de la muestra debe ser establecido, al igual que su geometría. Se escogen contenedores que no interaccionen con la muestra durante el experimento.

De cualquier forma, cambiar de aluminio a platino, o de silica a alúmina, altera la transferencia de calor debido a las diferentes conductividades térmicas, y posiblemente la química del proceso (p. ej. alguna reacción catalizada con aluminio).

La forma geométrica del contenedor es también importante, dado que un contenedor amplio y poco profundo permite una difusión libre de los gases reactantes hacia la muestra y la difusión de los gases producidos, mientras que un contenedor estrecho y profundo restringe el flujo de gas.

Recipientes especiales han sido diseñados para soportar altas presiones, o para el mezclado de líquidos, o para observar la muestra durante el calentamiento.

5.- La velocidad de calentamiento: los experimentos pueden realizarse a velocidades de calentamiento (dT/dt) desde 0 °K/min. (condiciones isotérmicas), hasta 100 °K/min. (para simular el incendio del material), pasando por la velocidad "normal" de 10 °K/min. Similarmente, los experimentos pueden ser conducidos a diferentes velocidades de enfriamiento.

Dado que las velocidades de transferencia de calor, las de cambio físico y las de la mayoría de las reacciones son finitas, la muestra reacciona de manera diferente a distintas velocidades de calentamiento.

La transferencia de calor entre la fuente, como un horno, y las diferentes partes de la muestra o del material de referencia no es instantánea pero depende de la conducción, la convección y la radiación que pueden ocurrir dentro del aparato.

Muchos sistemas muy pequeños de DSC usan un horno de calentamiento por resistencias encerrado o circundado de plata. La muy alta conductividad térmica de la plata asegura que haya una temperatura uniforme.

Tiene que haber forzosamente un *retraso térmico* entre las diferentes partes del aparato, aunque entre más alta es la velocidad de calentamiento, mayor es el retraso térmico. Una velocidad de calentamiento rápida permite que una parte de la muestra se funda antes de descomponerse, mientras que en una velocidad de calentamiento lenta toda la reacción ocurre abajo de la temperatura de fusión.

Para aproximarse más a las condiciones de equilibrio, se deben usar velocidades de calentamiento muy bajas, preferentemente menores a 1 °K/min. Además, la resolución de 2 cambios ocurridos a temperaturas cercanas una de la otra se observan mejor a bajas velocidades de calentamiento.

Las velocidades de calentamiento no necesariamente son lineales y pueden seguir patrones complejos que deben ser especificados en detalle.

6.- La atmósfera: la transferencia de calor y la química de la reacción de la muestra dependen fuertemente de la atmósfera circundante a la muestra y sus productos.

Incluso si no hay reacción entre la muestra y la atmósfera, la transferencia de calor por el gas afecta los resultados. Considerando 4 gases comúnmente usados en métodos térmicos:

Gas a 1 atm	Conductividad térmica a 373 °K [10^{-2} J/sm-K]
Helio	17.77
Nitrógeno	3.09
Aire	3.17
Dióxido de carbono	2.23

Así, la transferencia de calor a través del helio es casi ocho veces mayor que a través del dióxido de carbono.

Cuando la reacción ocurre, la naturaleza del evento térmico debe cambiar completamente. Mientras que un metal es estable en una atmósfera de helio, éste puede oxidarse en presencia de aire.

Cuando un equilibrio químico existe, y se trabaja en una atmósfera que contenga algún gas que a la vez sea producto de la reacción (p. ej. CO_2) según el principio de Le Chatelier, la presencia de una gran concentración de producto fuerza el equilibrio a regresar hacia los reactivos.

Algunas veces la muestra produce su "atmósfera autogenerada", es decir, genera su propia atmósfera. Esto puede afectar el equilibrio, la cinética y la transferencia de calor del experimento.

Se debe considerar también la velocidad de flujo de gas. Una atmósfera estática no remueve los productos finales o actuar como agente de transferencia de calor.

Ap.IV.3- APLICACIONES DEL DSC.

Las aplicaciones pueden dividirse en 2 grandes categorías:

- *Cambios y mediciones físicas*: tales como fusión, cambios de fase cristalina, cambios en los estados líquidos y líquido-cristalino y en polímeros, diagramas de fase, capacidad calorífica, conductividad, difusividad y emisividad térmicas.
- *Reacciones químicas*: tales como deshidrataciones, descomposiciones, curado de polímeros, formación vítrea y ataque oxidativo.

Para el uso a presiones muy altas se utiliza la técnica de DSC de presión (PDSC). La celda del DSC es encerrada completamente en un contenedor de acero capaz de soportar presiones entre 1 Pa y 7 MPa (70 atm aproximadamente). Este dispositivo permite estudiar reacciones que producen gases a altas presiones o reacciones con gases a altas presiones.

Adicionalmente, la vaporización puede ser suprimida trabajando a mayores presiones. Entre los usos del PDSC se incluye la prueba de estabilidad oxidativa acelerada de materiales como aceites bajo grandes presiones de oxígeno, y la reducción catalítica de compuestos orgánicos con hidrógeno.

Además, es posible usar el DSC abajo de la temperatura ambiente. Un accesorio de enfriamiento o unidad de refrigeración es colocado alrededor de la celda y ambos, la celda y el refrigerante, son enfriados directamente con nitrógeno líquido u otro refrigerante.

Es necesario que una corriente de gas seco (purgado) pase a través del montaje de la celda durante el enfriamiento, ya que de lo contrario, condensación de agua en la celda ocurre.

BIBLIOGRAFIA

1. H. F. Mark, N. G. Gaylord, N.M. Bikales. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Ed. John Wiley & Sons, v.7, 261-361 (1973)
2. J. I. Kroschwitz. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Ed. John Wiley & Sons, 97, 139-142, 420-424, 578, 582, 809, 810, 830-835 (1992)
3. W. D. Callister Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Reverté, 3ª ed., 194-210 (1995)
4. W. K. Dalton. *The Technology of Metallurgy*. Ed. Mc Millan Publishing Co. capítulos 1, 11 (1994)
5. T. L. Anderson. *Fracture Mechanics Fundamentals and Applications*. Ed. CRC Press, capítulos 1, 2, 3, 6 (1991)
6. H-Y. Yeh, C. H. Kim. *Eng. Fract. Mech.* v.50(1), 103-110 (1995)
7. A. A. Griffith. *Phil. Trans. Series A*, v.22, 163-198 (1920)
8. H. L. Ewalds. R. J. H. Wanhill. *Fracture Mechanics*. Ed. Edward Arnold, capítulos 1-5 (1989)
9. W. Brostow, R. Corneliussen. *Failure of Plastics*. Ed. Hanser Publishers, capítulos 2,6,7 (1989)
10. B.Y. Ni, T-Y. Zhang, J. C. M. Li. *J. Mater. Res.* v.6(6), June, 1369-1373 (1991)
11. L. Nielsen, R. Landel. *Mechanical Properties of Polymer and Composites*. Ed. Marcel Dekker, 2ª ed. capítulos 1, 5.II, 5. III (1994)
12. J. F. Ganghoffer, J. Schultz. *Int. J. Fract.* v.72 (1), 1-20 (1992)
13. A. J. Kinloch, R. J. Young. *Fracture Behaviour of Polymers*. Ed. Applied Science Publishers Ltd., capítulos 4,5,11 (1983)
14. L. N. Germanovich, G. P. Cherepanov. *Int. J. Fract.* v.71(1), 37-56 (1995)
15. P. S. Theocaris. *Eng. Fract. Mech.* v.51(2), 239-264 (1995)
16. S. Yi, C. Eripret, G. Rousselier. *Eng. Fract. Mech.* v.51(3), 337-347 (1995)
17. X. H. Chen, Y-W. Mai. *J. Mater. Sci.* V.33(14), July 15, 3529-3539 (1998)
18. H. S. Katz, J. Milewski. *Handbook of Fillers for Plastics*. Sección VII: Spherical Fillers, Ed. Van Nostrand Reinhold Co. (1987)
19. F. Yongqing, G. Yanwei; J. Xiaotian, H. Mulin, L. Bingzhe. *Int. J. Fract.* v.71(4), R71-R76 (1995)
20. R. B. Seymour, C. E. Carraher Jr. *Introducción a la Ciencia de los Polímeros*. Ed. Reverté, 3ª ed., 441-447 (1995)
21. ASTM D 5045-91a "Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastics Materials"
22. M. P. Wunk. *Non-Linear Fracture Mechanics*. Ed. Springer-Verlag, 193, 205 (1990)
23. D. V. Rosato. *Rosato's Plastics Encyclopedia and Dictionary*. Ed. Hanser (1993)
24. M. Kurata. *Thermodynamics of Polymer Solutions*. Ed. Hardwood Academic Publishers, capítulos 1,2 (1992)
25. G. Martínez de Jesús. Tesis Licenciatura *Estudio termodinámico de mezclas de poliamidas Nylon 6/Nylon 6-12*. Facultad de Química, UNAM (1996)

- 26.D. R. Paul, S. Newman. *Polymer Blends*. Ed. Academic Press, Vol.1, capítulos 1, 2, 4, 5 (1978)
- 27.K. Šolc. *Polymer Compatibility and Incompatibility - Principles and Practices*. Vol.2, Ed. MMI Press Symposium Series, 2ª ed, capítulos 1,3,4 (1986)
- 28.L.A. Utracki. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Ed. Hanser Publishers, capítulos 1,2 (1990)
- 29.P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Ed. Cornell University Press, 4ª reimpresión, capítulos 12,13 (1964)
- 30.M. S. M. Alger. *Polymer Science Dictionary*. Ed. Elsevier Applied Science, 1ª ed., 79, 175, 176, 257, 444, 445 (1989)
- 31.J. P. Mercier, R. Legras. *J. Polym. Sci. Polymer Symposium N° 59*, Ed. John Wiley & Sons (1977)
- 32.M. Natov, L. Peeva, E Djararova. *J. Polym. Sci. Polymer Symposium N° 16*, 4179-4206 (1968)
- 33.J. des Cloizeaux, G. Jannick. *Polymers in Solution - their modelling and structure*. Ed. Clarendon Press-Oxford, 10 (1990)
- 34.D. R. Paul, L. H. Sperling. *Multicomponent Polymer Materials*. Advances in Chemistry Series 211, Ed. American Chemical Society, capítulo 1 (1986)
- 35.R. L. Scott. *J. Chem. Phys.* 17, 279 (1949)
- 36.L. P. McMaster. *Macromolecules*. 6, 760 (1973)
- 37.C. H. P. Lupis. *Chemical Thermodynamics of Materials*. Ed. North Holland, 152, 153 (1983)
- 38.T. Nishi, T. T. Wang. *Macromolecules*. V.8(6), Nov-Dec, 909-915 (1975)
- 39.F. Martínez Hernández. Tesis Licenciatura *Mezcla de la resina PET (politereftalato de etileno) con SBR (hule estireno butadieno) funcionalizado con MAH (anhídrido maleico)*. Facultad de Química, UNAM (1998)
- 40.G. G. Hawley. *Diccionario de Química de Productos Químicos*. Ed. Omega (1998)
- 41.A. P. Boresi, R. J. Schmidt, D. M. Sidebottom. *Advanced Mechanics of Materials*. Ed. John Wiley & Sons, 5ª ed., 92, 614 (1993)
- 42.H. Belofsky. *Plastics: Product Design and Process Engineering*. Ed. Hanser/Gardner Publications Inc., 137 (1995)
- 43.I. Rubin. *Handbook of Plastics Materials and Technology*. Ed. John Wiley & Sons (1990)
- 44.J. Brandrup, E.H. Immergut. *Polymer Handbook*. Ed. John Wiley & Sons, 2ª ed. capítulos 5,6 (1975)
- 45.D. K. Van Krevelen. *Properties of Polymers - their estimation and correlation with chemical structure*, Ed. Elsevier Scientific Publishing Co. (1976)
- 46.J. Bicerano. *Prediction of Polymer Properties*. Ed. Mc Graw-Hill (1992)
- 47.H. G. Elias. *Macromolecules*. Vol.1: Structure and Properties, Ed. Plenum Press (1977)
- 48.ASTM E 616-82 "Standard Terminology Relating to Fracture Testing", v.03.01
- 49.C. W. Richards. *La Science des Matériaux de l'Ingénieur*. Ed. Dunod, 262 (1965)
- 50.W. W. Moseley. *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 187 (1963)
- 51.L. van Vlack, *Materiales para Ingeniería*. Ed. Compañía Editorial Continental, 1ª ed., capítulos 1, 6, 13 (1980)

- 52.H. Tada. *The Stress Analysis of Cracks Handbook*. Ed. Paris Productions Inc., 2ª ed., 1.1-1.15 (1985)
- 53.T. H. Courtney. *Mechanical Behaviour of Materials*. Ed. Mc Graw-Hill, capítulo 1 (1990)
- 54.L. H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*. Ed. John Wiley & Sons, 2ª ed., 223 (1992)
- 55.J. L. Cooney. *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 1889 (1964)
- 56.G. Gee. *J. Polym. Sci.* 2, 451 (1947)
- 57.P. J. Haines. *Thermal Methods of Analysis - Principles, Applications and Problems*. Ed. Chapman & Hall (1995)
- 58.M. P. Stevens. *Polymer Chemistry: An introduction*. Ed. Oxford University Press, 2ª ed., 167-171 (1990)