

00589

20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y REOLOGICAS DE MEZCLAS COMPATIBILIZADAS DE POLIPROPILENO ISOTACTICO CON POLI[ETILENO-CO-(ACETATO DE VINILO)] Y SU USO EN MEMBRANAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (INGENIERIA QUIMICA) PRESENTA: ALFREDO MACIEL CERDA

296287



MEXICO, D. F.

2001.



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:	Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
Primer Vocal:	Dr. José Chávez Carvayar (IIM)
Segundo Vocal:	Dr. Javier Revilla Vázquez (FES C)
Tercer Vocal:	Dr. Humberto Vázquez Torres (UAM I)
Secretario:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Angel Manzur Guzmán (UAM I)
Segundo Suplente:	Dr. Dmitri Likhatchev Yu (IIM)

Director de tesis: Dr. Octavio Manero Brito

Comité Tutorial: Dr. Manuel Aguilar Vega, Dr. Víctor Castaño Meneses, Dr. M. Javier Cruz Gómez.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química de la UNAM por la oportunidad de pertenecer nuevamente a uno de sus planes de estudios.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por la oportunidad de realizar en sus instalaciones los experimentos de este proyecto.

A CONACYT por el apoyo económico recibido, Número de registro 114268.

Al Dr. Octavio Manero Brito por haberme permitido formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo y atinada dirección del trabajo realizado, durante el cual compartió sus conocimientos.

Al los miembros del Jurado por sus valiosas sugerencias que incrementaron notablemente la calidad de este escrito.

Al Comité Tutorial por los comentarios recibidos durante el desarrollo de este proyecto.

A INDELPRO, S. A. De C. V., en especial al Ing. Jorge Rojas, por suministrar tan amablemente el polipropileno empleado en los experimentos.

Al M. en C. José Guzmán Mendoza por su apoyo técnico en la ardua labor realizada en los estudios de microscopía electrónica, y por su amistad.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por su apoyo en los estudios de calorimetría e infrarrojo y por su valor como persona.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín por su colaboración en los procesos de extrusión y mezclado de polímeros y por su apoyo incondicional.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por su apoyo en la inyección de las mezclas de polímeros y por las gratas experiencias.

Al Ing. Fernando Silvar Gómez por el suministro de nitrógeno líquido para los experimentos de calorimetría, propiedades mecánicas y microscopía electrónica.

Al Sr. Antonio Eduardo Caballero por su eficiente apoyo en fotografía.

Al Sr. Juan Manuel García León por la determinación de pesos moleculares.

A la Lic. Ma. Teresa Vazquez, a las Sras. Sara Jiménez y Angélica González Olvera, y al Sr. Román Martínez Lara al Sr. Roberto Pérez Cisneros, responsable del fotocopiado, todos ellos miembros del cada vez más eficiente personal de la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales, por la oportuna labor que realizan.

Al Ing. J. Jesús Camacho Sabalza por su apoyo técnico en servicios y talleres y al Arq. Hugo Flores Félix, los Sres. Martín Serrano Lozano, Ismael López Galicia quienes además de su apoyo en su área me brindaron su calidez humana. En esta área también agradezco la colaboración de los Sres. Abel Estrada y Miguel Víctor Díaz.

A la M. en C. Alicia del Real López, a la Dra. Margarita García Garduño, a la M. en C. Jacqueline Cañetas y Q. F. B. Elena Oliva(†), por su apoyo en la parte inicial de los estudios morfológicos realizados en el Instituto de Física de la UNAM.

A la Ing. Verónica Salas Pérez por su constante apoyo, su colaboración y por haber estado desde el principio hasta el final, de manera especial, gracias.

Al Ing. Antonio Luis Reyes, quien colaboró y compartió conmigo una parte sustancial de lo que significó este trabajo, gracias también.

A Ma. Trinidad Reynoso, Ing. Adrián Palma, Ing. Ricardo Espinosa, Gustavo Arango, Ing. Roberto Olea, Gilberto Martínez, Ing. Emilio Zúñiga, Celso Velázquez Infante, Ing. Norma Robles Velázquez, Ing. Araceli Rojas y Héctor Berguer, quienes contribuyeron de manera entusiasta en la parte experimental de este trabajo.

A la Dra. Ma. del Pilar Gutiérrez Amador por su colaboración en el análisis estadístico de poros, sus sugerencias y su amistad.

A Katya Castañeda por su ágil, eficiente y amable disposición para realizar su trabajo y simplificar así nuestras actividades.

A todos los técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales con quienes hemos formado un gran equipo.

Al Dr. José Pérez González del IPN, por la valiosa discusión inicial sobre los experimentos de deslizamiento.

A mis padres

**J. Jesús Maciel García(†)
Ángela Cerda Zaragoza**

A mis hijos

**Anabel
Alfredo y
Omar**

**A mis hermanos y sobrinos
Sé que esto les será gratificante.**

A mis alumnos

A los amigos de siempre

Con profundo cariño a todos.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Polímeros

AM	Anhídrido maleíco	Maleic anhydride
CAPP	Polipropileno atáctico clorado	Atactic Polypropylene
ELVANOL	Poli(alcohol vinílico 87-89% hidrólisis)	Poly(vinyl alcohol)
	Marca comercial	Trade Mark
EPDM	Terpolímero (etileno-propileno-monómero de dieno)	Ethylene-propylene-diene monomer
EPR	Hule etileno-propileno	Ethylene-propylene rubber
EVA	Poli[etileno-co-(acetato de vinilo)]	Poly[ethylene-co-(vinyl acetate)]
EVAl	Poli(alcohol vinílico 48 % hidrólisis)	Poly(vinyl alcohol)
	Marca comercial	Trade Mark
EVAOH	Poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] Hidroxilado	Poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] hydroxylated
HDPE	Polietileno de alta densidad	High density polyethylene
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad	Linear low density Polyethylene
PAES	Poli(aril éter sulfona)	Poly(aryl ether sulfone)
PAIV	Poli(alcohol vinílico)	Poly(vinyl alcohol)
PBT	Poli(tereftalato de butileno)	Poly(butylene terephthalate)
PE	Polietileno	Polyethylene
PEBA	Poli(éter-b-amida)	Poly(ether-b-amide)
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)	Poly(ether-ether-ketone)
PEP	Poli(etileno-co-propileno)	Poly(ethylene-co-propylene)
PIB	Poliisobutileno	Poly(isobutylene)
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)	Poly(methylmethacrylate)
PP	Polipropileno	Polypropylene
PPAM	Polipropileno injertado con anhídrido maleíco	Poly(propylene-g-maleic anhydride)
PPO	Poli(óxido de fenileno)	Poly(phenylene oxide)
PS	Poliestireno	Polystyrene
PU	Poliuretano	Polyurethane
PVC	Policloruro de vinilo	Poly(vinyl chloride)
PVF	Poli(fluoruro de vinilo)	Poly(vinyl fluoride)
SAN	Poli(estireno-co-acrilonitrilo)	Poly(styrene-co-acrylonitrile)
SBS	Poli(estireno-butadieno-estireno)	Poly(styrene-butadiene-styrene)
SEBS	Poli[estireno-b-etileno-co-butadieno-estireno]	Poly(styrene-b-ethylene-co-butadiene-styrene)
VA	Acetato de vinilo	Vinyl acetate

Compuestos y Reactivos Químicos

Al ₂ O ₃	Oxido de aluminio
EtOH	Etanol
MeONa	Metóxido de sodio
OsO ₄	Tetróxido de osmio
THF	Tetrahidrofurano

Técnicas de Análisis

DSC	Calorimetría diferencial de barrido	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Análisis térmico diferencial	Differential Thermal Analysis
MEB,SEM	Microscopía electrónica de barrido	Scanning electron microscopy
TA	Análisis térmico	Thermal Analysis
TGA	Análisis termogravimétrico	Thermogravimetric Analysis
TMA	Análisis termomecánico	Thermomechanical Analysis

Símbolos con letras latinas

a_c	Factor de corrimiento por concentración
a_T	Factor de corrimiento por temperatura
c_i	Concentración de la especie i
c_j	Concentración de la especie j
d_p	Diámetro de poro
e	Deformación
f	Volumen libre fraccional
f_r	Volumen libre a la temperatura de referencia
g	Aceleración de la gravedad
k	Constante asociada al proceso de movimiento cooperativo
m	Masa del péndulo
p	Probabilidad para superar las barreras para la rotación./ Presión dentro del capilar
r	Radio del cristal / radio de poro
r_0	Radio central de la dislocación
t	Tiempo de relajación a la temperatura actual
t_r	Tiempo de relajación a la temperatura de referencia
t_g	Tiempo promedio para la transición vítrea-hulosa
v_f	Volumen libre
v_o	Volumen ocupado
x	Distancia recorrida por una sustancia
C	Concentración en una solución
C_r	Concentración de referencia
C_1, C_2	Constantes de Williams, Landel y Ferry

D	Coefficiente de difusión
D_1, D_2, D_3	Diámetros de los capilares 1, 2, 3
D_c	Número de Deborah
E	Energía por unidad de longitud
E_m	Módulo elástico de la mezcla
E_1	Módulo elástico del componente 1
E_2	Módulo elástico del componente 2
G	Módulo de corte del medio anisotrópico
J	Flujo de la especie permeada
L	Longitud del capilar / Longitud final en deformación extensional / Largo del péndulo
L_0	Longitud inicial en deformación extensional
$P1, P2, P3.$	Procedimientos de mezclado de polímeros empleados en este trabajo
Q	Flujo volumétrico
Q_d	Flujo volumétrico por deslizamiento
Q_{teo}	Flujo volumétrico teórico
$Q_{exp.}$	Flujo volumétrico experimental
R	Radio del capilar
T_1	Temperatura actual
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
T_r	Temperatura de referencia
V	Velocidad promedio/Fracción en volumen desocupada
V_d	Velocidad de deslizamiento
$V_{ELVANOL}$	Fracción en volumen de ELVANOL
V_{EVA}	Fracción en volumen de EVA
V_i	Volumen inicial de la membrana
V_{PP}	Fracción en volumen de PP

Símbolos con letras griegas

α_f	Coefficiente de expansión del volumen libre
α_{ij}	Factor de separación para las especies i e j
γ	Tensión superficial
δ	Parámetro de solubilidad
δ_d	Espesor de la película de deslizamiento
ε	Porosidad
γ_1	Rapidez de corte a esfuerzo constante para el capilar 1
γ_2	Rapidez de corte a esfuerzo constante para el capilar 2
γ_3	Rapidez de corte a esfuerzo constante para el capilar 3
γ_a	Rapidez de corte aparente en la pared
$\gamma_{a,d}$	Rapidez de corte aparente – rapidez de corte de deslizamiento
γ_d	Rapidez de corte de la película de deslizamiento
γ_{corr}	Rapidez de corte corregida por deslizamiento y por el método de Rabinowitsch
η	Viscosidad del bulto

η_d	Viscosidad de la película de deslizamiento
η_r	Viscosidad a la temperatura de referencia
η_g	Viscosidad a la temperatura de transición vítrea
θ_i	Ángulo inicial respecto a la vertical
θ_f	Ángulo final respecto a la vertical
λ_c	Tiempo característico de relajación
ξ_0	Coefficiente o factor de fricción monomérico
π	3.1416
ρ	Densidad superficial de poros
ρ_1	Densidad a la temperatura actual
ρ_r	Densidad a la temperatura de referencia
σ	Esfuerzo
τ	Esfuerzo de corte
τ_w	Esfuerzo de corte en la pared
φ_1	Fracción volumen del componente 1
φ_2	Fracción volumen del componente 2
ω	Frecuencia
ΔE_{act}	Energía libre de activación del proceso
ΔG_m	Energía libre de mezcla
ΔH_m	Entalpía libre de mezcla
ΔS_m	Entropía de mezcla

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS	8
HIPÓTESIS	9
METODOLOGÍA	10
CAPÍTULO 1	
1. MARCO TEÓRICO GENERAL	12
1.1 Antecedentes	12
1.2 Términos empleados en mezclas de polímeros	13
1.3 Determinación experimental de la compatibilidad y miscibilidad en mezclas de polímeros	15
1.4 Compatibilizantes para mezclas de polímeros	16
1.5 Extrusión Reactiva de Polímeros	18
1.6 PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO Y DEL POLI[ETILENO-CO-(ACETATO DE VINILO)]	18
1.6.1 Propiedades del Polipropileno isotáctico (PP)	18
1.6.2 Propiedades del Poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] (EVA)	19
1.7 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS	20
1.7.1 Viscoelasticidad	20
1.7.2 Deformación viscoelástica de los polímeros homogéneos en la zona predominantemente de Hooke	21
1.7.3 Deformación viscoelástica en la zona predominantemente de Hooke para polímeros semicristalinos	21
1.7.4 Deformación viscoelástica en la zona predominantemente plástica en los polímeros cristalinos	22
1.7.5 Deformación viscoelástica en la zona predominantemente plástica de los polímeros semicristalinos	23
1.7.6 Definición del punto de cedencia	24
1.7.7 Mecanismo de deformación viscoelástica predominantemente plástica en polímeros semicristalinos	25

1.8 PROPIEDADES DE IMPACTO	26
1.9 ANÁLISIS TÉRMICO	27
1.9.1 Sistemas de medición por DSC	27
1.9.2 Análisis termomecánico	28
1.9.3 Análisis termogravimétrico	29
1.10 REOLOGÍA	29
1.10.1 Deslizamiento	29
1.10.2 Cálculo de la velocidad de deslizamiento	30
1.10.3 Condición de frontera de Navier-de Gennes para deslizamiento	32
1.11 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO Y SU DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN	34
1.11.1 La ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF)	37
1.12 MEMBRANAS PARA PERMEACIÓN SELECTIVA	44
1.12.1 Estructura física de las membranas	45
1.12.2 Materiales empleados en la elaboración de membranas	46
1.12.3 Elaboración de membranas	47
1.13 ESTADÍSTICA DE POROS	49
1.13.1 Diámetro de poros por el método de presión de burbuja	49
1.13.2 Diámetro de poros por observación directa a través de microscopía electrónica de barrido	49
1.13.3 Porosidad superficial	50
1.13.4 Densidad superficial de poros y su distribución	50
1.13.5 Porosidad total	50
REFERENCIAS	51

CAPÍTULO 2

2. MEZCLAS FÍSICAS Y COMPATIBILIZADAS E HIDROXILACIÓN DE EVA	53
2.1 Antecedentes	53
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
2.2.1 Mezclas físicas ensayadas a temperatura ambiente. Materiales	57
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	57
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido de especímenes de impacto y mecanismo de deformación en tensión a bajas temperaturas	58
2.2.4 Ensayos mecánicos	59
2.2.5 Método de preparación de las mezclas compatibilizadas para impacto y tensión	59
2.2.6 Determinación de propiedades calorimétricas	61
2.2.7 Espectroscopía infrarroja	61
2.2.8 Hidroxilación parcial del EVA	61
2.2.9 Proceso por lotes	62
2.2.10 Proceso continuo	62
2.2.11 Determinación del grado de conversión	63
2.2.12 Efecto de la cantidad de iniciador	63
2.2.13 Efecto de una segunda extrusión en la conversión del EVA en EVAOH	64
2.2.14 Toxicidad del octanol	64
2.2.15 Evaluación de las propiedades mecánicas de mezclas de EVAOH con EVA	64
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido. Influencia de las técnicas de preparación de muestras para microscopía en la morfología	65
2.4 HIDROXILACION PARCIAL DEL EVA	69
2.4.1 Espectroscopía Infrarroja	69
2.4.2 Determinación del porcentaje de acetato presente en EVA puro	69
2.4.3 Grado de conversión de grupos acetatos en OH^- obtenido en el proceso por lotes	71
2.4.4 Efecto de la cantidad de catalizador en la conversión	71
2.4.5 Efecto de una segunda extrusión en la conversión	72
2.4.6 Toxicidad del octanol	72
2.4.7 Evaluación de las propiedades mecánicas de EVAOH con EVA	72

2.5 MEZCLAS FÍSICAS DE PP CON EVA	73
2.5.1 Ensayos mecánicos de las mezclas físicas	73
2.5.2 Deformación a la cedencia	75
2.5.3 Inversión de fases	79
2.5.4 Tamaño de microdominios en las mezclas obtenidas por extrusión	81
2.5.5 Dureza Shore D	82
2.5.6 Propiedades mecánicas a la tensión a bajas temperaturas	84
2.5.7 Mecanismo de deformación en tensión de las mezclas PP/EVA a temperatura ambiente y a bajas temperaturas	86
2.6 CALORIMETRÍA	95
2.6.1 Propiedades calorimétricas	98
2.7 COMPATIBILIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PP CON EVA	100
2.7.1 Propiedades mecánicas a la tensión	100
2.7.2 Propiedades mecánicas a la tensión de las mezclas PP/EVA con adición de compatibilizante y sin compatibilizante	101
2.8 PROPIEDADES DE IMPACTO	102
2.8.1 Inspección ocular a los especímenes de impacto	102
2.8.2 Propiedades de impacto en mezclas	104
2.9 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	110
2.9.1 Reacción entre los compatibilizantes PPAM y EVAOH	110
CONCLUSIONES	112
REFERENCIAS	113
CAPITULO 3	
3. DESLIZAMIENTO EN CAPILARES EN MEZCLAS DE PP/EVA	116
3.1 Antecedentes	116

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	119
3.2.1 Materiales y procedimiento de mezclado	119
3.2.2 Reometría capilar	119
3.2.3 Cálculo de la velocidad de deslizamiento	120
3.2.4 Efectos de extremos por reometría rotacional	120
3.2.5 Obtención de curvas maestras a partir de los datos de reometría capilar	120
3.2.6 Microscopía electrónica de barrido	120
3.2.7 Microscopía óptica a las muestras de extrudidos de las mezclas PP/EVA 90/10	121
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	121
3.3.1 Reometría capilar	121
3.3.2 Manejo de datos experimentales	122
3.3.3 Reometría rotacional	126
3.3.4 Superposición tiempo-temperatura	131
3.3.5 Cálculo de las constantes C_1 y C_2	140
3.3.6 Microscopía electrónica de barrido a filamentos extrudidos	142
3.3.7 Microscopía óptica	146
3.3.8 Longitud de deslizamiento	153
CONCLUSIONES	156
REFERENCIAS	157
CAPÍTULO 4	
4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS	159
4.1 Antecedentes	159
4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	160
4.2.1 Elaboración de membranas	160
4.2.2 Eliminación de la película superficial de polipropileno	162
4.2.3 Influencia de la temperatura en la morfología de la superficie de las membranas	164
4.2.4 Extracción de los polímeros solubles EVA y ELVANOL	164
4.2.5 Elaboración de membranas con las mejores condiciones de procesamiento	165

4.3 ESTADÍSTICA DE POROS	165
4.3.1 Diámetro de poros por el método de punto de burbuja	165
4.3.2 Determinación del tamaño y densidad superficial de poros por microscopía electrónica de barrido	165
4.3.3 Porosidad superficial	166
4.3.4 Porosidad total	166
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	166
4.4.1 Elaboración de membranas	166
4.4.2 Morfología de las membranas	173
4.4.3 Membranas con baño de arena	173
4.4.4 Membranas producidas por flujo extensional	174
4.4.5 Influencia de la temperatura de extrusión en la morfología	175
4.4.6 Corte transversal de la película superficial de PP	176
4.5 ESTADÍSTICA DE POROS	180
4.5.1 Diámetro y densidad superficial de poros	180
4.5.2 Diámetro de poros	181
4.5.3 Distribución superficial de tamaño de poro en función de la temperatura de extrusión y del contenido de ELVANOL	182
4.5.4 Distribución de tamaño de poro interno en función del contenido de ELVANOL	185
4.5.5 Porosidad	187
4.5.6 Morfología interna de las membranas	188
CONCLUSIONES	190
REFERENCIAS	191
CONCLUSIONES GENERALES	192
APÉNDICE	193
REFERENCIAS	196

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades físicas de mezclas de polipropileno isotáctico (PP), con poli[etileno-co-(acetato de vinilo)],(EVA). La morfología de las mezclas fue estudiada por microscopía electrónica, para lo cual se emplearon diferentes métodos de preparación de muestras. Debido a que la mezcla estudiada es inmisible, se adicionó polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPAM) y poli[etileno-co-(acetato de vinilo hidroxilado)] (EVAOH) como compatibilizantes, con el objeto de incrementar la interacción entre los componentes, este último compatibilizante fue obtenido en el laboratorio por extrusión reactiva. Las propiedades mecánicas a la tensión en mezclas extrudidas y la resistencia al impacto en especímenes obtenidos por moldeo por inyección se realizaron a temperatura ambiente, 0, -15 y -30 °C. Fueron utilizados diferentes métodos de procesamiento de mezclas y diferentes concentraciones de PP y EVA. Se realizó el estudio de deslizamiento mediante reometría capilar con tres capilares de diferente diámetro y el mismo L/D, de acuerdo al método de Mooney a diferentes temperaturas y concentraciones de mezclas. La microestructura de los extrudidos se estudió mediante microscopía electrónica. Se obtuvieron curvas maestras de las propiedades reológicas mediante el principio de superposición tiempo-temperatura. Se elaboraron membranas porosas por extrusión con el sistema PP/EVA. La concentración de la fase dispersa, formada por los polímeros de EVA y poli(alcohol vinílico) [ELVANOL], se modificó para cambiar la estructura interna de las membranas. El flujo extensional a la salida del extrusor fue usado para generar porosidad en la superficie de la membrana. El análisis por microscopía electrónica permitió conocer los efectos del cambio en las condiciones de procesamiento y la concentración inicial de los polímeros en la morfología interna y externa en las membranas y el tamaño y la densidad de poros. El tamaño de poros fue medido también por el método de punto de burbuja.

La deformación a la ruptura en tensión de las mezclas obtenidas con mezclado previo a la extrusión aumenta al incrementar el contenido de EVA a más de 20%, hasta llegar a valores similares a los que predice la regla de mezclas, mientras que el módulo a la tensión presenta un incremento notable en las muestras sin mezclado con 20% de EVA. Este último punto coincide con el predicho por la regla de mezclas, sin formar una mezcla miscible, ya que la morfología de esta mezcla preparada con ultramicrotomo con posterior inmersión en OsO₄ muestra microdominios en forma de lenguas, que no se presenta en el resto de las mezclas. La resistencia a la tensión no cumple con la regla de mezclas. La morfología presenta microdominios más definidos cuando se hace extracción con tolueno con un contenido de EVA hasta de 40%, mientras mayor es la concentración de EVA en las mezclas, la morfología se deforma más mediante esta técnica. La resistencia a la tensión y el módulo elástico se incrementan al disminuir la temperatura de prueba a lo largo de todo el intervalo de concentraciones de la mezcla PP/EVA.

Las curvas esfuerzo-deformación en tensión a bajas temperaturas en mezclas con alto contenido de EVA muestran un máximo en la parte inicial, similar al que presentan las poliolefinas, el cual no aparece a temperatura ambiente. Los estudios mediante microscopía electrónica de barrido en la zona deformada por tensión muestran que los microdominios en forma de esferas de la fase dispersa de PP se deforman elípticamente, de manera similar al

mecanismo propuesto para describir la deformación de las esferulitas en un polímero semicristalino.

El grado de conversión de la reacción de hidroxilación se evaluó por termogravimetría, en donde el desprendimiento del grupo acetato arriba de 300 °C permitió cuantificar indirectamente la adición de OH⁻ a la cadena. Debido a que no se extrae el alcohol ni el catalizador empleados en la reacción de hidroxilación, una segunda extrusión al EVAOH obtenido por extrusión reactiva incrementa la conversión de EVA en EVAOH. La compatibilización en las mezclas obtenidas por inyección disminuye el tamaño de los microdominios y produce un incremento notable en la resistencia al impacto. Las propiedades de impacto en las mezclas con mayor intensidad de mezclado se incrementan linealmente respecto al tamaño de los microdominios. Las propiedades en tensión no se incrementan.

La separación de las curvas de flujo determinadas por reometría capilar para los tres capilares empleados muestran que existe deslizamiento tanto en las mezclas como en el PP puro. La alta polidispersidad (M_w/M_n) del PP empleado (7.9) puede ser un factor muy importante para la presencia de deslizamiento, debido a la posible migración de las moléculas de polímero de menor tamaño hacia la pared de los dados. La velocidad de deslizamiento encontrada está entre 1 y 5 cm/s. La observación directa de los extrudidos permitió medir el espesor de la película de deslizamiento y con ello calcular la viscosidad de la película, que sirvió para comprobar que existe discontinuidad entre esta viscosidad y la del bulto, como lo predice Mooney. Los efectos de extremos evaluados por comparación con los obtenidos por reometría capilar, fueron muy pequeños para las mezclas, pero no para PP puro, por lo cual se ajustaron por un método iterativo para el polímero puro. Las curvas maestras y los factores de corrimiento permiten predecir propiedades reológicas del PP y sus mezclas con EVA no obtenidas experimentalmente.

El método de extracciones sucesivas de agua y tolueno permite, en muchos casos, extraer la totalidad de los polímeros solubles en la elaboración de membranas. El flujo extensional aplicado permite la formación de poros en la superficie de las membranas por migración de los microdominios de ELVANOL a la superficie y con ello, la interconexión entre ambas caras de las membranas. La cantidad superficial de poros es más alta a la temperatura de extrusión de 215 °C que a 205 y 225 °C y con una mayor concentración inicial de ELVANOL. El descenso en la densidad superficial de poros tiene una tendencia aproximadamente exponencial al aumentar la deformación extensional. La morfología interna de las membranas es controlada con mayor regularidad a contenido de EVA entre 30 y 40%.

ABSTRACT

Physical properties of isotactic polypropylene (PP) and poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] blends were investigated. Due to the blend is immiscible, isotactic polypropylene maleic anhydride grafted (PPAM) and poly[ethylene-co-(vinyl acetate hydroxylated)] (EVAOH) were added as compatibilizers in order to increase the PP/EVA interaction. The last compatibilizer was obtained in this research via reactive extrusion. Tensile mechanical properties evaluation on the extruded blend samples and the impact test on the injection molded specimens were performed at several temperatures: room temperature, 0, -15, and -30 °C. Various processing methods and PP/EVA ratios were used. The initial scanning electron microscopy study was focused in the effect of preparation method on the morphology of extruded PP/EVA blends. Thereafter, the morphology was analyzed as a function of the processing method and concentration. Capillary slip was analyzed as a function of the concentration and temperature, according to the Mooney method, using three capillaries with different diameter and same L/D ratio. Transversal microstructure of the extruded filaments was investigated, and special attention was given to the slip layer. Master curves of the rheological properties were attained by means of the time-temperature superposition principle. Porous membranes were obtained in an extruder with the PP/EVA blends. In order to modify the external and internal structure of the membrane porosity, different concentrations of the disperse phase constituents EVA and poly(vinyl alcohol) [ELVANOL] were added. Extensional flow at the extruder exit was used to generate porosity at the membrane surface. The effect of soluble polymers concentration, and processing conditions on the inner, and outer membrane porosity were analyzed by scanning electron microscopy. This technique was also used to know the pore size and pore size distribution. Pore size was measured with bubble point method as well.

Strain at break in tension of the PP/EVA blends obtained with previous mixing to the extrusion increases with 20% and 80 % and higher EVA content up to values predicted by the mixing rule. Whereas the tension modulus presents a notable improvement for the 20 % EVA blend without mixing previous to the extrusion. This point also coincides with that predicted by the mixing rule; hence it does not render a miscible blend. This statement was proved by the morphology study with OsO₄ stained samples that shown a structure with tongue-like EVA micro domains. This behavior did not present in any other samples. On the other hand, toluene etched specimens shown clearly delimited micro domains for blends containing up to 40% of EVA. For higher concentration, sample etching may distort the morphology. Mechanical tensile properties increased in value for all samples studied here when the test temperature diminishes.

Stress-strain curves for blends with high EVA content tested at low temperatures presented a maximum in the initial region of curves as that of the polyolefins. This behavior was not evident at room temperature. Systematic morphological analysis of the deformed zone shown that PP micro domains originally sphere-shaped deform to elliptical-shaped with the applied stress. This deformation is similar to the mechanism suggested to describe the spherulites deformation with the stress in a semi-crystalline polymer. Conversion degree in the hydroxylation reaction was evaluated by thermogravimetric analysis. Elimination of the acetate group above 300 °C permitted indirectly quantify the OH⁻ addition to the chain. Since neither the alcohol nor the catalyst were removed after the reactive extrusion to

obtain the EVAOH, a second extrusion results in an increment on the EVA to EVAOH conversion degree. Compatibilizers addition diminished the size of the EVA micro domains in the injection molded PP/EVA blends, and it causes an enhancement of the impact mechanical properties. This enhancement is linear with the size of the microdomains for blends with the highest mixing intensity.

Separation of the flow curves obtained for the three capillaries by means of capillary rheometry confirmed slip presence in pure PP and its blends with EVA. The high polydispersity index ($M_w/M_n = 7.9$) may promote this effect by a possible migration of the low molecular weight chains to the capillary wall. The slip velocity was found to be in the range of 1 to 5 cm/s. Direct observation of the transversal section of extruded filaments permitted to measure the slip layer thickness, and thereafter the layer viscosity was calculated. The slip layer viscosity and that of the bulk shown discontinuity as predicted by Mooney. End effects were small for the blends, but were higher for the pure PP. Master curves obtained and shift factors permitted to predict rheological properties of pure PP and its blends.

Successive water-toluene extractions permit, in many cases, to totally remove the soluble ELVANOL and EVA polymers in PP/EVA membranes. The extensional flow applied make the ELVANOL drops migrate to the membrane surface, and these drops form the superficial porosity in the PP/EVA membranes. This porosity forms the interconnection between the two membrane surfaces. Superficial porosity is higher at 215 °C than at 205 and 225 °C, and porosity raises with the ELVANOL concentration in the initial blend. Superficial pore density diminishes exponentially when the extensional strain increases. The internal membrane morphology is more regular with 30-40 % EVA content.

INTRODUCCIÓN

El polipropileno isotáctico (PP) ha llegado a ser uno de los polímeros de más alto consumo debido fundamentalmente a sus excelentes propiedades mecánicas, las que a su vez dependen de su alto grado de cristalinidad. Otras características importantes son su bajo costo (0.705 U.S. Dollar/Kg), baja densidad ($0.90-0.91\text{g/cm}^3$) y su facilidad de procesamiento. No obstante, su baja resistencia al impacto a bajas temperaturas limita sus posibilidades de uso. Tomando en Consideración que la T_g del poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] (EVA) es baja ($-37\text{ }^\circ\text{C}$), existe la posibilidad de que al mezclarlo con PP, se incrementen las propiedades de impacto a bajas temperaturas. El copolímero EVA tiene una alta flexibilidad, que le permite absorber esfuerzos mecánicos y alta resistencia a la intemperie. Su alta capacidad adhesiva debida al carácter dipolar del grupo carbonilo puede ayudar a que exista una buena unión entre las interfases, lo que evitaría una fractura frágil por una eficiente transmisión de esfuerzos de la matriz de PP hacia las partículas de EVA. Además, el bajo punto de fusión del EVA ($76\text{ }^\circ\text{C}$), facilita su procesamiento, de tal forma que este conjunto de características del EVA lo hacen sumamente atractivo para usarlo en mezcla con PP. Las mezclas PP/EVA han sido estudiadas debido a su bajo costo, baja densidad, facilidad de procesamiento y al gran intervalo de propiedades mecánicas que es posible obtener con ellas. Estas mezclas son de gran interés porque es posible usarlas en diferentes aplicaciones como; cables, calzado, componentes para automóviles y otros artículos moldeados.

El capítulo 1 de esta tesis contiene el marco teórico general de los aspectos abordados, como son los relacionados con mezclas físicas, sus definiciones y principios, uso de compatibilizantes y su definición, extrusión reactiva de polímeros, en particular la reacción de hidroxilación del EVA, las propiedades mecánicas de los polímeros, y el comportamiento viscoelástico, mediante el cual se describen los tipos de deformaciones predominantemente plástica y predominantemente de Hooke tanto para los polímeros cristalinos como para los semi-cristalinos. En esta sección también se trata sobre la propiedades de impacto. La parte de reología trata sobre el método de Mooney para deslizamiento en flujo capilar y sobre el principio de superposición tiempo-temperatura de Williams, Landel y Ferry. También se describen algunas formas de obtener membranas, definiciones sobre membranas y factores considerados en la estadística de poros.

En el capítulo 2 se obtienen mezclas físicas y compatibilizadas de los polímeros PP/EVA y, además, se evalúan algunas de sus propiedades. Estas mezclas permiten obtener materiales con características específicas a partir de otros ya existentes, mediante procesos perfectamente controlados. Los polímeros PP y EVA presentan al mezclarlos, separación de fases, debido a que son polímeros inmiscibles, y con ello en muchos casos, se genera opacidad, deslaminación y en la mayoría de las veces, pérdida en las propiedades mecánicas. Cuando la adhesión entre la fase dispersa y la matriz es buena, se pueden obtener mejores propiedades mecánicas que las propiedades individuales de cada polímero. Las propiedades de las mezclas han sido estudiadas de manera separada de los homopolímeros, debido a que la contribución de las fases hace que la respuesta de estos materiales sea más compleja. Ejemplos de ello son las propiedades mecánicas a la tensión, las propiedades de impacto, así como las propiedades reológicas, las cuales son estudiadas

en este trabajo para las mezclas PP/EVA. En este proyecto la separación de fases de la mezcla PP/EVA/ELVANOL y los efectos de diferentes flujos en las fases dispersas se emplearon para controlar la morfología, tanto interna como externa, de las membranas producidas con mezclas de PP/EVA y ELVANOL [poli(alcohol vinílico)], el cual es soluble en agua.

Cuando la separación de fases produce efectos indeseables en las propiedades de las mezclas, es posible revertir esta tendencia mediante la adición de un tercer componente que modifique la interacción entre las fases por medios físicos o químicos. La interacción física se refiere a fuerzas secundarias como las involucradas en las interacciones iónicas la interacción dipolo-dipolo y dipolo inducido. Las interacciones químicas requieren de la formación de nuevos enlaces químicos promovidos por el compatibilizante, por lo que para mejorar la interacción entre las fases, se adicionaron los compatibilizantes PPAM y EVAOH, este último obtenido en este proyecto mediante extrusión reactiva. Cada uno de estos compatibilizantes presenta similitud en la cadena central con uno de los componentes de la mezcla PP/EVA para interactuar físicamente, en tanto que el grupo OH del EVAOH y el anhídrido del PPAM pueden interactuar químicamente. Además de esto, la intensidad del mezclado, la temperatura, y la composición de las mezclas son variables que se modificaron en los procesos de obtención de las mezclas para modificar el tamaño, forma, distribución y orientación de la fase dispersa y con ello las propiedades físicas de la mezcla.

Las propiedades mecánicas evaluadas fueron de tensión, de impacto y dureza. Las dos primeras fueron realizadas tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. La técnica de análisis más ampliamente usada en el estudio de las mezclas PP/EVA en este trabajo fue la de microscopía electrónica de barrido, se estudió con profundidad el efecto del método de preparación de muestras en la morfología de las mezclas obtenidas por extrusión. La experiencia adquirida en este estudio permitió encontrar una relación entre la morfología y las propiedades mecánicas y reológicas de las mezclas. El estudio morfológico también fue útil en la elaboración de membranas. Se estudió ampliamente la deformación de los microdominios de PP en pruebas de tensión a bajas temperaturas, lo que ayuda a explicar el comportamiento de la curva esfuerzo-deformación de las mezclas PP/EVA con alto contenido de EVA a bajas temperaturas. Otras técnicas de análisis empleadas fueron la termogravimetría, que permitió conocer la cantidad de conversión del EVA en ELVANOL. El análisis por DSC mostró ser una buena técnica para la determinación de las temperaturas y entalpías de transición de las mezclas y los polímeros puros. También se utilizó análisis termomecánico. La espectroscopia infrarroja permitió observar cambios en la intensidad de las bandas características del PPAM y EVAOH que confirman la ocurrencia de reacción entre las dos especies empleadas como compatibilizantes.

En el capítulo 3 se estudió el deslizamiento en flujo capilar, se obtuvieron gráficas esfuerzo de corte contra rapidez de corte y se obtuvieron curvas maestras por el método de variables reducidas en mezclas de PP/EVA, debido a que en la actualidad no existen trabajos en la literatura sobre estos termoplásticos, ni sobre efectos que pueden presentarse en los procesos de transformación de polímeros, en caso de que exista deslizamiento en la pared en flujo capilar. También se analizó la distorsión del fundido obtenido en los experimentos. Las determinaciones se realizaron con un reómetro capilar acoplado a una máquina de

pruebas mecánicas universal marca Instron 1125. Se obtuvieron las curvas de flujo para conocer si existe deslizamiento y en qué condiciones se presenta y para conocer la influencia que tiene la rapidez de corte sobre las propiedades del producto final. El estudio reológico realizado a las mezclas de PP/EVA confirmó la existencia de deslizamiento por reometría capilar. Se calculó la velocidad de deslizamiento y se aplicó la corrección por deslizamiento a la rapidez de corte por el método de Mooney. La rapidez de corte también se corrigió por el método de Rabinowitsch. Los estudios morfológicos a los extrudidos revelan el efecto del esfuerzo en la morfología interna y permiten observar y medir el espesor de la película de deslizamiento, el cual se usó para calcular la viscosidad de la película, para compararlo con la viscosidad del bulto.

El método de variables reducidas ha mostrado ser muy útil en la predicción de propiedades reológicas. Este método propuesto empíricamente por Williams, Landel y Ferry consiste en efectuar corrimientos en el eje de las x correspondiente al tiempo o la frecuencia de las propiedades en el eje de las y 's. Las curvas maestras, así como los factores de corrimiento obtenidos en este proyecto, permiten calcular propiedades reológicas para este sistema, no conocidas experimentalmente.

En el capítulo 4 se obtuvieron y caracterizaron membranas a partir de mezclas de los polímeros PP/EVA a las cuales se les adicionó ELVANOL. La obtención de membranas se simplificó debido al conocimiento previo de la distribución y forma de los microdominios de la mezcla PP/EVA. Es posible controlar la morfología interna de las membranas mediante la cantidad de EVA y ELVANOL agregado. Se pueden obtener poros en la superficie de la membrana al aplicar flujo extensional a la salida del extrusor, lo que provoca el llamado flujo fuente en el que los microdominios de la fase dispersa viajan hacia las orillas del flujo. Estas partículas logran, así, romper la película superficial de PP. Para efectuar la extracción de polímeros solubles formadores de poros se usó emulsiones tolueno-agua en un sólo paso o mediante extracciones sucesivas con agua y posteriormente con tolueno. En este proyecto se obtuvieron membranas porosas y membranas duras a partir de mezclas de polímeros con diversas aplicaciones potenciales.

OBJETIVOS

Estudiar la morfología y propiedades físicas de las mezclas de polipropileno isotáctico (PP) con poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] (EVA), obtenidas mediante diferentes métodos de procesamiento, y con adición de compatibilizantes.

Conocer el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas de impacto y tensión de las mezclas de PP/EVA, y el mecanismo de deformación en tensión.

Estudiar el fenómeno de deslizamiento en las mezclas PP/EVA mediante reometría de capilar y analizar la influencia del esfuerzo aplicado en la morfología de los materiales extrudidos.

Obtener curvas maestras y los factores de corrimiento para la viscosidad y la velocidad de deslizamiento en función de la rapidez de corte para las mezclas de PP puro mediante el principio de superposición tiempo-temperatura de Williams, Landel y Ferry.

Obtener membranas de mezclas de PP/EVA y poli(alcohol vinílico) para la separación de partículas suspendidas en líquidos.

HIPÓTESIS

La adición de los compatibilizante PPAM y el EVAOH así como la intensidad de mezclado, pueden compatibilizar las mezclas PP/EVA.

La aparición del punto de cedencia en las gráficas de esfuerzo-deformación al descender la temperatura de prueba, debe depender de la morfología de las mezclas.

Debido al alto valor de polidispersidad del PP, existe la posibilidad de que las moléculas de menor peso molecular contribuyan al deslizamiento en las mezclas PP/EVA.

En las mezclas donde exista una dispersión adecuada de EVA y poli(alcohol vinílico) la extracción parcial de estas fases creará poros interconectados cuya distribución se puede aprovechar para preparar membranas.

METODOLOGÍA

Se prepararon mezclas sin compatibilizantes de polipropileno isotáctico (PP) y poli [etileno-co-(acetato de vinilo)] (EVA), usando dos métodos distintos. En el primero método, los componentes se mezclaron mediante dos pasos en un extrusor monohusillo. El segundo por mezclado previo de los componentes en una mezcladora de alto esfuerzo de corte, con posterior extrusión en un extrusor monohusillo.

Se determinó la morfología de las mezclas PP/EVA sin compatibilizante por diferentes métodos de preparación. Los métodos de preparación usados son por inmersión en tolueno, y por tinción con tetróxido de osmio (OsO_4). Las muestras fueron cortadas en forma de pirámide con microtomo y por criofractura considerando la anisotropía debida a la extrusión. Las muestras para estudiar la morfología de las mezclas con compatibilizante fueron obtenidas por criofractura con posterior inmersión en tolueno para extraer la fase de EVA. Se determinó el tamaño, forma y distribución de microdominios.

Los especímenes para determinar propiedades mecánicas en tensión fueron cortados directamente de las láminas obtenidas de las mezclas PP/EVA sin compatibilizantes y con compatibilizantes. De la misma forma fueron obtenidos los especímenes de EVA hidroxilado y sus mezclas con EVA puro. También se determinaron propiedades a la tensión a bajas temperaturas de las mezclas PP/EVA sin compatibilizante.

La hidroxilación del EVA se efectuó mediante una reacción de transesterificación usando dos alcoholes distintos; se usó metóxido de sodio como iniciador de reacción. El grado de conversión en esta reacción se determinó mediante Termogravimetría. Se determinaron las propiedades mecánicas del EVA hidroxilado en función del grado de conversión.

En la preparación de mezclas de PP/EVA con compatibilizantes, se emplearon EVA hidroxilado (EVAOH) y PP injertado con anhídrido maléico (PPAM). Una vez obtenidas las mezclas compatibilizadas, se obtuvieron los especímenes para impacto por inyección. Los ensayos de impacto se efectuaron a temperatura ambiente y a las temperaturas de 0, -15 y -30 °C.

Se usó Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para obtener datos sobre la miscibilidad de las mezclas aplicando el criterio de T_g , así como información sobre las temperaturas y entalpías de fusión. Esta técnica también se usó para determinar el cambio en cristalinidad de las mezclas después de ser deformadas por esfuerzos de tensión. Además, se empleó Análisis Termomecánico para obtener la T_g de las mezclas.

Se analizaron las propiedades de flujo de las mezclas sin compatibilizante. Se encontró que se presenta flujo por deslizamiento en estas mezclas, y se evaluó la velocidad de deslizamiento mediante el método de Mooney empleando un reómetro capilar de émbolo. También se calculó la rapidez de corte corregida por deslizamiento; esta rapidez de corte se corrigió posteriormente por el método de Rabinowitsch. La morfología se analizó en

función de la rapidez de corte. La viscosidad obtenida por este método se comparó con la obtenida por reometría rotacional, después de realizar las correcciones ya descritas.

Se obtuvieron curvas maestras de la viscosidad y la velocidad de deslizamiento contra la rapidez de corte a partir de los resultados obtenidos por reometría capilar considerando diferentes temperaturas y concentraciones. Se obtuvieron los factores de corrimiento para estas gráficas de acuerdo a la ecuación propuesta por Williams, Landel y Ferry, así como las constantes C_1 y C_2 para el PP puro y sus mezclas en estado fundido.

Se prepararon membranas poliméricas porosas con mezclas de PP con EVA al cual se le agregó polialcohol vinílico (ELVANOL). Los poros se generaron al extraer con tolueno y agua los polímeros EVA y ELVANOL, respectivamente. Las membranas fueron obtenidas por mezcla de los componentes en estado fundido en un extrusor monohusillo. Se evaluó la cantidad de EVA y ELVANOL extraídos y se estudió la morfología interna de las membranas en función de las condiciones de obtención y la concentración inicial de los polímeros. La estadística de poros se realizó sobre las micrografías de la superficie externa e interna de las membranas.

CAPITULO 1

1. MARCO TEÓRICO GENERAL

1.1 Antecedentes

La mayoría de los “nuevos” materiales comerciales introducidos en los últimos años, son, en realidad, mezclas de polímeros ampliamente conocidos en el mercado.⁽¹⁾ Si bien, la existencia de productos obtenidos de mezclas poliméricas comerciales data de más de un siglo, el número de estos materiales ha crecido rápidamente en las últimas décadas, dada su potencial importancia. La presencia de nuevos productos para el consumidor, es testimonio de ello, aunque en muchas ocasiones, no se identifican como mezclas poliméricas.⁽²⁾

Las mezclas de polímeros, al igual que la copolimerización, son un medio para combinar las propiedades de diferentes especies poliméricas, aunque en las mezclas se efectúa a través de medios físicos o químicos. La definición de mezclas poliméricas se aplica a una combinación de uno o más polímeros que resultan de un paso común de procesamiento.⁽³⁾

Por razones termodinámicas, la mayoría de los pares de polímeros son inmiscibles, aunque el grado de compatibilidad puede variar ampliamente. Según Olabisi,⁽⁴⁾ la miscibilidad en mezclas poliméricas se da con muy poca frecuencia. En la década de los 70 el número de artículos técnicos sobre mezclas miscibles reportadas en la literatura se incrementó en un orden de magnitud, de tal forma que la miscibilidad de los polímeros se constituyó desde entonces como el área de mayor investigación en muchos laboratorios científicos e industriales. Al inicio de los 90,⁽¹⁾ la literatura en el área de aleaciones y mezclas de polímeros asumió proporciones de avalancha, ya que anualmente se registraron más de 4500 patentes y al menos diez veces esa cantidad de publicaciones sobre el tema.

El proceso de mezclado es una de las herramientas utilizadas por los científicos e ingenieros en el área de los polímeros para modificar y mejorar las propiedades de uno o más de los componentes. Estas técnicas son usadas como el principal método para diseñar plásticos con las mejores relaciones entre el costo y las propiedades del material. La mayoría de las mezclas de polímeros consisten de polímeros inmiscibles que resultan de sistemas multifásicos. Las propiedades de las mezclas de polímeros están determinadas por la proporción y las propiedades de los componentes poliméricos individuales, así como del modo de dispersión, tamaño y forma del material dispersado, y de la interacción entre las fases. Además de esto, el modo de mezclado usado para su preparación afecta grandemente la morfología de las mezclas.⁽⁵⁾

Las mezclas inmiscibles de polímeros se prefieren frecuentemente sobre las miscibles dado que pueden combinar las propiedades más deseables de los polímeros que la componen, mientras que se evitan sus mayores desventajas. La clave para obtener un comportamiento satisfactorio de las mezclas inmiscibles es minimizar la tensión interfacial y así mejorar la adhesión entre las fases, lo que da como resultado una fase más finamente dispersa, mayor resistencia a la separación en masa y el incremento en muchas de sus propiedades. Una vez

que se logra lo anterior, se considera que la mezcla ha sido compatibilizada efectivamente.⁽⁶⁾ Se sabe que tal compatibilización de mezclas de polímeros inmiscibles puede llevarse a cabo introduciendo un copolímero en bloque o injertado con segmentos capaces de tener interacciones específicas o reacciones químicas con los componentes de las mezclas. Este copolímero adicionado, generalmente llamado compatibilizante, puede incorporarse ya sea como un tercer componente en la mezcla o formado *in situ* durante el proceso de mezclado. La composición resultante tiene propiedades únicas, generalmente no atribuibles a ninguno de los componentes de la mezcla.⁽¹⁾

1.2 Términos empleados en mezclas de polímeros

Hasta la década de los 80, los términos empleados en mezclas de polímeros fueron motivo de controversias y estos términos han evolucionado constantemente.^(3, 4) Una década más tarde Utracki⁽²⁾ usa las siguientes definiciones:

- i). Mezcla de polímeros: una mezcla de al menos dos polímeros o copolímeros.
- ii). Mezcla de polímeros homólogos: es una mezcla de dos polímeros homólogos, comúnmente con una distribución de pesos moleculares estrecha.
- iii). Mezcla de polímeros miscibles: mezcla de polímeros homogénea, a la cual se asocia un valor negativo de la energía libre de mezcla. A partir de la ecuación

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad . \quad (1.1)$$

El ΔH_m es esencialmente independiente del peso molecular y es una medida del cambio de energía asociado a las interacciones intermoleculares. Es el factor que determina la miscibilidad entre polímeros de alto peso molecular. El término de entropía ΔS_m refleja el cambio de energía asociado con el cambio en el arreglo molecular. La magnitud del cambio en entropía es esencialmente función inversa del peso molecular de los polímeros en la mezcla, relacionado también con el pequeño número de moles presentes en la mezcla. Mientras mayor sea el peso molecular, menor es el número de arreglos posibles disponibles para los segmentos de moléculas unidas por arreglos covalentes⁽⁷⁾, por lo que generalmente se considera que

$$\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0 \quad . \quad (1.2)$$

- iv). Mezcla inmisible de polímeros: es cualquier mezcla de polímeros en donde

$$\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0 \quad . \quad (1.3)$$

- v). Mezcla compatible de polímeros: es un término utilizado para indicar cuando una mezcla de polímeros es atractiva comercialmente, normalmente homogénea a simple vista, frecuentemente con propiedades mejores que las de los polímeros que la

constituyen.

- vii). Aleaciones de polímeros: Una mezcla de polímeros inmiscible que tiene una interfase o morfología modificada.
- viii). Compatibilización: un proceso de modificación de las propiedades de interfase de una mezcla inmiscible de polímeros que da como resultado una aleación de polímeros.
- ix). Mezcla de polímeros de ingeniería: una mezcla o aleación de polímeros que tiene propiedades de un polímero de ingeniería.

En la misma época Gaylord definió compatibilización como la ausencia de separación o estratificación de los componentes de un aleación durante el tiempo medio de vida estimado del producto. Con frecuencia se dice que las mezclas sufren una fuerte segregación de fases y a pesar de esto presentan buenas propiedades lo cual indica un alto grado de compatibilidad, pero en el sentido termodinámico no son miscibles.⁽¹⁾

Según Gaylord,⁽¹⁾ la elección adecuada de los pares de polímeros es primordial para que una mezcla sea miscible y los polímeros deben de cumplir con alguna de las siguientes características:

- 1).-Que los polímeros que se van a mezclar contengan segmentos de estructura idénticos. Por ejemplo, un copolímero en bloque o injertado de butadieno y estireno, es compatible tanto con polibutadieno como con poliestireno.
- 2).-Que la diferencia entre los parámetros de solubilidad (δ) sea <1 o, mejor aún <0.2 . Por ejemplo el poli(cloruro de vinilo) PVC, el poli(acrilato de etilo) y poli(metacrilato de metilo), tienen parámetros de solubilidad en el intervalo de 9.4 y 9.5 y forman mezclas compatibles. Aunque la estructura del copolímero 70/30 poli(butadieno-co-acrilonitrilo) es enteramente diferente de la del PVC, de la de poli(metacrilato de metilo) y de la de poli(acrilato de etilo), tiene parámetros de solubilidad de 9.5 y, por lo tanto es compatible, con cualquiera de estos tres polímeros.
- 3).-Que los polímeros contengan grupos funcionales capaces de formar pares donador-aceptor covalentes o iónicos, o que puedan formar puentes de hidrógeno entre los polímeros mezclados.

Al igual que Paul,⁽³⁾ Olabisi⁽⁴⁾ considera que una mezcla es miscible si presenta una sola fase. En la mayoría de los casos, la propiedad crítica que se observa es la temperatura de transición vítrea (T_g). Una mezcla con una sola transición vítrea, se puede considerar como mezcla miscible, si las T_g 's de los componentes puros difieren entre si. Las mezclas cuyos polímeros componentes tienen T_g similares, pueden dar como resultado casos ambiguos y por lo tanto se recomienda usar otras técnicas, aunque según la experiencia, la inmiscibilidad en las mezclas también se revela como opacidad, deslaminación, doble temperatura de transición vítrea o combinación de estas propiedades.

Termodinámicamente la miscibilidad está gobernada por la dependencia de la energía libre de Gibbs respecto de la composición, es decir, de $\partial^2 G / \partial \phi^2 > 0$, donde ϕ es la fracción en volumen del componente 2.⁽⁴⁾ Actualmente, la aparición de una sola temperatura de transición vítrea para mezclas de polímeros no se acepta universalmente como evidencia de mezclado a escala molecular. Se han encontrado evidencias de sistemas con comportamiento de dos fases donde las propiedades de bulto implican comportamientos de una sola fase. Sin embargo, el estudio por microscopía electrónica en mezclas de homopolímeros amorfos puros, ha revelado la existencia de microdominios. Por otra parte, estudios realizados con dispersión de neutrones de bajo ángulo muestran solamente conformaciones de cadenas al azar en polímeros amorfos. La técnica anterior se ha aplicado a sistemas de polímero-polímero y puede ayudar a discernir entre la estructura de sistemas de polímeros de una fase o de dos fases. Numerosos experimentos que estudian el comportamiento entre fases que usan propiedades en masa o macroscópicas, tales como la temperatura de transición vítrea, han demostrado que muchas mezclas de polímeros no exhiben un comportamiento como el que presentan los sistemas de una sola fase, ni tampoco se comportan como los sistemas de dos fases. Estos casos intermedios dan origen a dos clases adicionales de comportamiento:

- 1). Estructuras en dos fases donde ambas fases contienen concentraciones diferentes de ambos componentes, como lo revelan los valores de T_g significativamente distintos de los valores de los componentes puros. Este comportamiento es análogo al observado en sistemas de bajos pesos moleculares.
- 2). Comportamiento multifase o interfase, donde la transición vítrea es bastante más alta que la observada comúnmente en los sistemas de una sola fase.⁽⁴⁾

Los casos anteriores son bastante comunes y son temas de estudio en diferentes investigaciones.

1.3 Determinación experimental de la compatibilidad y miscibilidad en mezclas de polímeros⁽³⁾

Aunque existen muchos métodos para estudiar la compatibilidad polímero-polímero, es difícil que los resultados no sean ambiguos. Los métodos que se usan para determinar compatibilidad en polímeros, no utilizan mucho la termodinámica de mezclas a escala molecular. Los usados con mayor frecuencia en mezclas de polímeros y en masa son: resistencia a la tensión, elongación a la ruptura y otras propiedades mecánicas, así como el estudio de la morfología a nivel microscópico. En masa, los polímeros compatibles forman películas o fibras transparentes que no exhiben heterogeneidad en las fases a una amplificación considerable en el microscopio electrónico de barrido.

Las mezclas de polímeros miscibles han mostrado tener una sola T_g sin importar qué método se use para medir, aunque existen ambigüedades en la práctica. Por ejemplo, algunos polímeros inmiscibles pueden formar películas transparentes cuando ambos polímeros tienen el mismo índice de refracción o si los índices de refracción son diferentes, pueden formar películas con dos capas transparentes, cuando se obtienen por evaporación

de solventes. Respecto al uso de T_g s múltiples como un criterio de inmiscibilidad, hay algunas evidencias que indican que la sensibilidad de diferentes técnicas de medida depende de las dimensiones físicas de las fases.

De los métodos para medir la compatibilidad antes descritos, en este trabajo se emplearon la medición de la deformación a la ruptura en tensión, ya que en este caso, en un sistema con separación de fases, la diferencia en la deformación de ambos polímeros PP/EVA, así como una falla adhesiva en la interfase hacen que la deformación de la matriz sea menor a la del PP o de EVA puros. Para conocer la miscibilidad se empleó el estudio de la morfología de las mezclas, ya que los sistemas inmiscibles como el de PP/EVA presentan separaciones de fases a nivel molecular, por lo que la observación directa al microscopio electrónico de estas mezclas permite ver los microdominios y sus características de tamaño y forma, para correlacionarlos por sus propiedades mecánicas. La determinación de la T_g también se utiliza en las mezclas PP/EVA como prueba para determinar la miscibilidad, como se describirá posteriormente.

1.4 Compatibilizantes para mezclas de polímeros

Idealmente dos o más polímeros se mezclan para formar una amplia variedad de morfologías al azar o estructuradas para obtener productos que potencialmente ofrecen una combinación adecuada de sus características.⁽³⁾ Es conocido que la compatibilización de mezclas inmiscibles puede efectuarse principalmente introduciendo un copolímero ramificado o en bloques con segmentos capaces de lograr interacciones específicas y/o reacciones químicas con los componentes de la mezcla. Este copolímero que actúa como aditivo, al cual se le conoce generalmente como compatibilizante, puede agregarse como un tercer componente en la mezcla o puede formarse *in situ* durante el mezclado en estado fundido. En el último caso, se puede elegir un polímero funcionalizado con grupos orgánicos reactivos que interactúen químicamente con los de uno de los componentes y soluble en el otro. Los polímeros de polipropileno injertado con anhídrido maleíco PPAM y el poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] hidroxilado EVAOH son empleados como compatibilizantes en el sistema PP/EVA debido a la similitud que tienen las cadenas centrales de estos polímeros con los polímeros PP y EVA puros y ello puede ayudar a una mayor interacción física entre los polímeros que formarán la mezcla deseada. Además, existe la posibilidad de una interacción química del grupo anhídrido del PPAM con el grupo hidroxilo del EVAOH, con lo cual puede efectuarse una unión química entre ambos compatibilizantes y esto contribuiría a una mayor dispersión de los componentes. Este método se usa para preparar los plásticos con mejor relación costo-propiedades que contengan las características físicas deseadas. La mayoría de las polimezclas son el resultado de sistemas multifase. Las propiedades de las mezclas de polímeros son determinadas por las propiedades de los componentes individuales poliméricos, así como del modo de dispersión, tamaño y forma del material dispersado y de la interacción de las fases. Además, el modo de preparación de la mezcla afecta en gran medida su morfología.⁽⁶⁾

Los compatibilizantes actúan como agentes interfaciales en las mezclas de polímeros. El caso típico de los polímeros que se mezclan es que tengan una alta tensión interfacial y pobre adhesión entre las dos fases. Esta tensión interfacial así como las altas viscosidades

contribuyen de manera inherente a dificultar que se logre el grado deseado de dispersión al azar de las mezclas, lo que genera una posterior falta de estabilidad y se den separaciones en masa o estratificaciones durante procesos posteriores o en los usos finales. Si existe una pobre adhesión, el comportamiento mecánico es débil y frágil.⁽³⁾

La presencia de estas especies poliméricas, puede solucionar en cierto grado los problemas de interacción entre los polímeros mencionados anteriormente, y generalmente se cree que se debe a la habilidad de cambiar las condiciones interfaciales. El término compatibilizante es análogo al término solubilizante usado en el campo de los coloides para describir el efecto que los surfactantes tienen en mezclas aceite-agua.⁽¹⁾ Generalmente se considera que un copolímero en bloque o ramificado que se ha escogido de manera apropiada, puede localizarse preferentemente en la interfase entre las dos fases, como se muestra en la figura 1.1.⁽³⁾

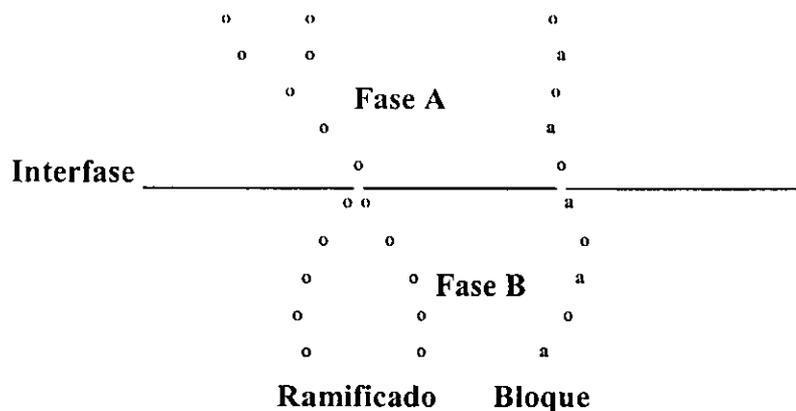


FIGURA 1.1. Efecto de compatibilizantes en la interfase entre los polímeros A y B.⁽³⁾ donde (°) representa un copolímero ramificado y (°) representa un copolímero en bloques.

Idealmente, este componente debe tener dos diferentes segmentos que son químicamente idénticos a una de las fases. Aunque se puede obtener el efecto deseado si uno de los brazos en bloque o injertados son miscibles o se pueden adherir a una de las fases. Este tipo de actividad superficial puede 1).- reducir la energía interfacial entre las fases. 2).- permitir la más fina dispersión durante el mezclado. 3).- proveer una medida de estabilidad para la separación de fases y 4).- mejorar la adhesión interfacial.

La concentración de agentes compatibilizantes puede ir desde el 1% hasta < 5%, dependiendo del tamaño de la partícula deseada en la fase dispersa. La formación *in situ* de un agente compatibilizante en la interfase de dos polímeros incompatibles producen la adhesión entre las capas que son formadas por laminado en extrusión.⁽¹⁾ En el sistema PP/EVA en estudio, fue necesario agregar concentraciones superiores a los porcentajes recomendados para obtener una mejor dispersión y mejores propiedades mecánicas.

1.5 Extrusión Reactiva de Polímeros⁽⁸⁾

Una de las maneras de modificar polímeros es a través de extrusión reactiva. En este trabajo se utilizó esta técnica para modificar el EVA adicionándole grupos OH⁻ en la cadena principal, mediante una reacción química, para que estos grupos tengan la posibilidad de interactuar químicamente con el PPAM empleado también como compatibilizante en el sistema PP/EVA. En este caso, el proceso de extrusión tradicional, en donde los extrusores se usa para fundir, homogeneizar y bombear polímeros a través de un troquel, se usan como reactores de flujo continuo para llevar a cabo la modificación de polímeros, por medio de cambios químicos.

En el proceso de extrusión reactiva, la síntesis o modificación de un material polimérico se lleva a cabo al mismo tiempo que el proceso de acabado del producto, o como en este proyecto, se obtiene un material para usarse en una etapa intermedia. En el proceso de extrusión reactiva en estado fundido, se puede introducir agentes reactivos en el punto óptimo de la secuencia de extrusión, donde se homogeneizan los ingredientes y además proporciona un tiempo razonable para que se lleve a cabo la reacción. El empleo de los extrusores resuelve el problema de transferencia de calor y masa en los procesos de polimerización intermitentes en los cuales la viscosidad se eleva de 50 a 1000 Pas. En esta etapa, el material de reacción se puede transferir a un extrusor para terminar la reacción. Además, generalmente el tiempo de residencia es inferior al requerido en un reactor intermitente y de esta manera, se evita la exposición prolongada a altas temperaturas, las cuales causan degradación en el material.

1.6 PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO Y DEL POLI[ETILENO-CO-(ACETATO DE VINILO)]

1.6.1 Propiedades del Polipropileno isotáctico (PP)

El polipropileno isotáctico es un polímero termoplástico que inicio su producción en 1957, sólo tres años después de haber sido dado a conocer. Fue el primero del grupo de polímeros estereoregulares y desde entonces es un polímero de muy alto crecimiento.⁽⁹⁾ El polipropileno isotáctico difiere del polietileno en que tiene un grupo metilo unido a un átomo de carbono en la cadena principal. Figura 1.2. A menos que el grupo metilo esté en una sola posición respecto a la cadena, el polímero no cristaliza. Hasta que se desarrollaron los catalizadores estereoespecíficos organometálicos por Natta y Ziegler solamente se podían obtener polipropileno suave y pegajoso. La cristalinidad es responsable de la rigidez y la resistencia a los solventes del polímero comercial.⁽⁹⁾

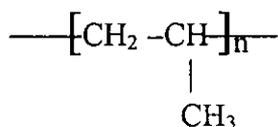


FIGURA 1.2. Unidad monomérica estructural del polipropileno isotáctico.

La cadena rígida del polipropileno le da una mayor temperatura de fusión y resistencia a la tensión, pero menor cristalinidad que el polietileno. La distribución de pesos moleculares de un polímero tiene un efecto significativo en su procesabilidad y en sus propiedades finales, debido a que el polipropileno fundido es sensible a la rapidez de corte, la viscosidad aparente disminuye con el incremento de la presión aplicada. Un polipropileno que tenga una amplia distribución de pesos moleculares es más sensible a la rapidez de corte que uno que tenga una reducida distribución de pesos moleculares,⁽¹⁰⁾ por lo que, como se mencionó al inicio, se espera que la alta polidispersidad del PP empleado en nuestro caso puede contribuir a los efectos de deslizamiento y la aparente disminución de la viscosidad encontrados en el estudio reológico en este trabajo.

El polipropileno es usado en mezclas debido a que entre las poliolefinas, es el polímero más importante por sus propiedades intrínsecas tales como su temperatura de fusión, baja densidad, alta resistencia mecánica y a los ataques químicos y la capacidad de ser producido con diferentes morfologías y estructuras moleculares, la posibilidad de ser reforzado con una gran cantidad de fibras e incrementar sus propiedades de impacto con elastómeros.^(8, 11) La tabla 1.1 contiene los valores numéricos de algunas de estas propiedades. La adición de EVA tiene como objetivo incrementar la capacidad de absorber energía de impacto y evitar así su fragilidad.

TABLA 1.1. Propiedades típicas del polipropileno isotáctico.^(9, 10)

Densidad	900 – 910 kg/m ³
Temperatura de fusión	165 – 175 °C
Índice de fluidez	0.8 – 800 g/ 10 min
Polidispersidad	Extrusión 11 – Soplado 2.1
Resistencia al impacto	32 - 43 J/m
Resistencia a la tensión	33 – 37 MPa

1.6.2 Propiedades del Poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] (EVA)

El copolímero de EVA fue obtenido con la misma tecnología empleada para producir polietileno de baja densidad. Sus propiedades son gobernadas por el porcentaje de acetato de vinilo y el índice de fluidez. La resina de EVA puede ser representado por la figura 1.3.

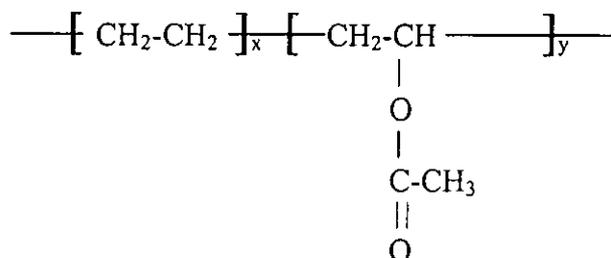


FIGURA 1.3. Unidad monomérica estructural del poli[etileno-co-(acetato de vinilo)].

En los copolímeros de EVA, el contenido de acetato de vinilo (VA) controla la cristalinidad y la flexibilidad de la resina. La introducción de este monómero disminuye la cristalinidad en el copolímero respecto a la del homopolímero de etileno. Esta disminución en la cristalinidad de la resina da bajos puntos de fusión, menor temperatura de sellado por calor, reduce la rigidez, la resistencia a la tensión y la dureza. Por otra parte, el EVA proporciona claridad, flexibilidad y resistencia al impacto a baja temperatura. Algunas propiedades típicas del EVA se encuentran en la tabla 1.2. Conforme se incrementa el contenido de acetato de vinilo, las propiedades de las resinas de EVA van de las del polietileno de baja densidad a las del PVC altamente plastificado. Adicionalmente, el aumento en los grupos VA contribuye a mejorar la adhesión en las formulaciones de adhesivos *hot melt*.⁽¹²⁾ De acuerdo a la reactividad que muestran los monómeros empleados en la reacción de copolimerización para obtener el EVA, el arreglo de los monómeros en la cadena es al azar.⁽¹³⁾

La exposición del EVA a temperatura mayor a 205 °C causa la pérdida de ácido acético con lo que la estructura se hace más susceptible a un ataque por oxígeno. Esto es más notorio en resinas con mayor contenido de acetato de vinilo, en las que una adecuada combinación de tiempo de exposición y de temperatura puede producir una degradación significativa. La temperatura más alta de procesamiento recomendada para resinas con 28% o más de grupos acetato de vinilo es de 230 °C.⁽¹²⁾

TABLA 1.2. Propiedades típicas del poli[etileno-co-(acetato de vinilo)].⁽¹²⁾

Contenido de acetato de vinilo	5 – 45 %
Índice de fluidez	0.3 – 43 g/10 min
Densidad	930 – 957 kg/m ³
Elongación a la ruptura	650 – 950 %
Resistencia al impacto	J/m No rompe
Resistencia a la tensión	6.2 – 28

1.7 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS^(14, 15)

1.7.1 Viscoelasticidad⁽¹⁴⁾

Una característica distintiva del comportamiento de los polímeros es la forma en que responden a un esfuerzo o deformación aplicados. Esta dependencia de la rapidez o el tiempo contrasta con el comportamiento de los sólidos, los cuales, al menos a bajos esfuerzos, obedecen la ley de Hooke y el esfuerzo es proporcional a la deformación e independiente de la rapidez de carga. Por otra parte, el comportamiento mecánico de los líquidos viscosos depende del tiempo. Es posible representar su comportamiento a bajas rapidez de deformación por la ley de Newton, en donde el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación e independiente de la cantidad de deformación que se produzca. A

bajas temperaturas y altas rapidezces de deformación presentan comportamiento elástico mientras que a altas temperaturas y bajas rapidezces de deformación, se comportan como fluidos viscosos, por lo cual a los polímeros se les conoce como viscoelásticos, ya que muestran tanto comportamiento elástico como viscoso. Los modelos para representar el comportamiento viscoelástico más conocidos son el de Maxwell que consiste de un resorte y un amortiguador en serie y el de Voigt que contiene los mismos elementos que el de Maxwell, pero en este caso están en paralelo.

Un punto muy importante en la teoría de la viscosidad lineal es el principio de superposición de Boltzmann. La consideración básica de este principio es que durante la deformación viscoelástica, en la cual se aplican diferentes esfuerzos por pasos, la deformación total puede ser determinada a partir de la suma algebraica de deformaciones debido a cada etapa de carga. Otro principio muy importante en la viscoelasticidad es el de superposición tiempo temperatura, el cual es debido a Williams, Landel y Ferry. En este se considera que hay una equivalencia entre el tiempo y la temperatura en la respuesta de los materiales. Por ejemplo, un polímero que muestra características de hule bajo unas condiciones de prueba, puede ser inducido a mostrar características vítreas tanto al reducir la temperatura como al aumentar la velocidad de prueba. Este principio es explicado posteriormente con mayor detalle y se aplica en la predicción de las propiedades reológicas de las mezclas PP/EVA.

1.7.2 Deformación viscoelástica de los polímeros homogéneos en la zona predominantemente de Hooke⁽¹⁴⁾

El mecanismo de deformación viscoelástica de los polímeros se puede dividir en deformación predominantemente de Hooke y deformación predominantemente plástica. Por otra parte, la deformación de los polímeros homogéneos se estudia de manera independiente a la de polímeros de dos o más fases. Los hules sin carga, los polímeros vítreos y los polímeros monocristalinos pueden considerarse como materiales de una sola fase. La característica más notable de las propiedades elásticas de polímeros es que son muy anisotrópicos. El módulo elástico en tensión paralelo a la dirección de la cadena es de aproximadamente 10^{11} N/m², el cual es similar al módulo encontrado para metales como el acero de 2.1×10^{11} N/m². Sin embargo, el módulo de los polímeros cristalinos deformados en la dirección perpendicular al eje de la cadena es mucho menor con valores aproximados de 10^9 N/m². Esta gran diferencia en módulo refleja la anisotropía en la fuerza de enlace en polímeros cristalinos. La deformación paralela a la dirección de la cadena involucra el alargamiento de los enlaces covalentes altamente resistentes y el cambio en los ángulos de enlace o, si la molécula tiene una conformación helicoidal, la distorsión del helicoide molecular. La deformación en la dirección transversal solamente recibe oposición de los relativamente débiles enlaces de Van der Waals y de los enlaces de hidrógeno.

1.7.3 Deformación viscoelástica en la zona predominantemente de Hooke para polímeros semicristalinos⁽¹⁴⁾

Aparentemente, considerando las características estructurales, los polímeros semicristalinos se comportan como materiales de dos fases, ya que el módulo elástico es una contribución de las fases cristalina y amorfa. No es un problema trivial la manera

exacta en que esta combinación de módulo se puede representar matemáticamente, debido a que, por ejemplo, las esferulitas de los polímeros presentan propiedades elásticas isotrópicas, pero los cristales dentro de las esferulitas presentan propiedades altamente anisotrópicas. El módulo efectivo del cristal depende no sólo de la proporción de material cristalino presente, dado por el grado de cristalinidad, sino también, por el tamaño, forma y distribución de los cristales en la muestra de polímero y de la contribución de la fase amorfa. La cantidad de cristales en un polímero tiene un profundo efecto en su comportamiento mecánico. En el caso del polietileno que contiene una cristalinidad mayor al 60%, al incrementarla a través de procesos térmicos hasta un 80%, se duplica la elasticidad del material. La mayoría de los polímeros no cristalinos presentan zonas de comportamientos en función de la temperatura, como se observa en la figura 1.10.

1.7.4 Deformación viscoelástica en la zona predominantemente plástica en los polímeros cristalinos⁽¹⁴⁾

Los polímeros cristalinos son capaces de sufrir deformaciones fundamentalmente plásticas, de manera similar a lo que ocurre en otros sólidos cristalinos, a través de procesos tales como deslizamiento de planos cristalinos, maclado (*twinning*) y transformaciones martensíticas. Se considera que puede ocurrir un proceso de deformación similar tanto en los monocristales como en los polímeros semicristalinos. La principal diferencia entre la deformación de los cristales poliméricos y los cristales de otros sólidos es que la deformación ocurre en los polímeros de tal manera que las moléculas no se rompen y, en la medida de lo posible, permanecen relativamente sin deformar, lo cual no ocurre en otros sólidos. La deformación, por lo tanto, considera sólo el deslizamiento de moléculas en dirección paralela o perpendicular al eje de la cadena, la cual sólo rompe los enlaces secundarios de Van der Waals o los enlaces de hidrógeno. El deslizamiento en la dirección de orientación de la cadena de polímeros se ilustra en la figura 1.4. En ella se

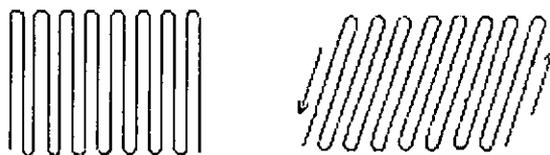


FIGURA 1.4. Representación esquemática de la dirección de deslizamiento de la cadena en un cristal polimérico formado por cadenas plegadas.⁽¹⁴⁾

observa que el deslizamiento de las cadenas unas sobre otras ocurre en la dirección paralela al plano molecular. Se sabe que esto ocurre durante la deformación tanto de los polímeros semicristalinos en masa como de los polímeros monocristalinos obtenidos a partir del fundido. Inicialmente las moléculas están aproximadamente normales a la superficie de la lamela, pero durante la deformación se deslizan pasando una sobre otra quedando inclinadas en el cristal.

1.7.5 Deformación viscoelástica en la zona predominantemente plástica de los polímeros semicristalinos⁽¹⁴⁾

El polipropileno como polímero semicristalino sufre deformación viscoelástica en la zona predominantemente plástica, ya que su comportamiento a la tensión muestra la misma tendencia que se presenta en la figura 1.5, donde se observa una curva idealizada de esfuerzo-deformación para una muestra de polímero dúctil. El máximo observado es el punto de cedencia con coordenadas σ_y y e_y . En la parte final de la curva se observa un aumento considerable en el esfuerzo con aumentos pequeños en la deformación, este comportamiento es típico de endurecimiento por deformación. El comportamiento anteriormente descrito también fue observado en las mezclas PP/EVA en estudio probadas en tensión a bajas temperaturas y a temperatura ambiente.

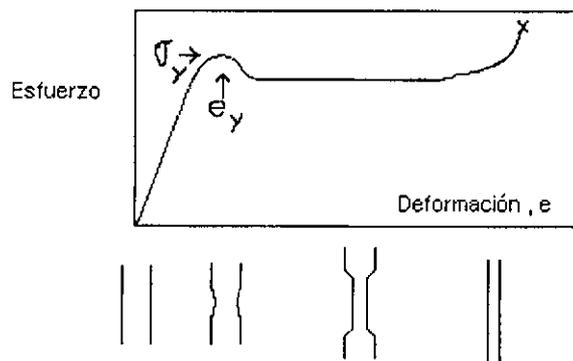


FIGURA 1.5. Representación esquemática del comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero dúctil y el consecuente cambio en las dimensiones del espécimen.

También se presenta un esquema del cambio en la sección transversal del espécimen en cuestión en diferentes estados de deformación, el cual también se presenta en el comportamiento a la tensión del polipropileno y de las mezclas con alto contenido de este polímero. Inicialmente el esfuerzo es proporcional a la deformación y se cumple la ley de Hooke. Conforme se incrementa la deformación, la pendiente desciende hasta que la curva exhibe un pico máximo, el cual se le conoce convencionalmente como punto de cedencia, que debe corresponder a la deformación plástica permanente; pero para los polímeros se puede encontrar una deformación permanente antes del punto de cedencia, cuando el comportamiento deja de ser lineal. La situación se complica si se considera que algunos polímeros cargados más allá del punto de cedencia, pueden recuperar completamente la deformación plástica, si son sometidos a calentamiento por cierto tiempo a elevadas temperaturas. En la práctica, la posición exacta del punto de cedencia en ocasiones no es muy clara, pero generalmente el punto máximo en la curva se considera como una definición de la cedencia. El valor de la deformación de cedencia en los polímeros es del 5 al 10 %, la cual es mucho mayor que el que presentan los metales o las cerámicas. La cedencia en los metales ocurre a deformaciones inferiores a 0.1 por ciento.

Durante la deformación elástica el área de la sección transversal del polímero decrece uniformemente, pero en el punto de cedencia ocurre un cambio muy importante. El área de

la región transversal empieza a decrecer más rápidamente en un punto en particular a lo largo de la longitud de trabajo y se inicia la formación de un cuello. El esfuerzo decrece después del cuello y se fija en un valor constante hasta que el cuello se extiende a todo lo largo del espécimen. Posteriormente, cuando el espécimen completo se ha deformado, se presenta el endurecimiento por deformación y el esfuerzo se incrementa hasta que ocurre la fractura. El proceso mediante el cual el cuello se extiende, es conocido como estirado en frío (*cold drawing*). La forma del cuello varía de polímero a polímero y de las condiciones de prueba para un polímero dado. La formación del cuello se caracteriza por la relación de estirado (*draw ratio*) que es la relación de la medida del espécimen completamente estirado entre la longitud original.

1.7.6 Definición del punto de cedencia⁽¹⁵⁾

Generalmente el punto de cedencia se considera el punto máximo en la gráfica esfuerzo-deformación, como se observa en la figura 1.6 (a) y está representado por A. También se define como el esfuerzo mínimo al cual se produce una deformación permanente después de retirar el esfuerzo aplicado.

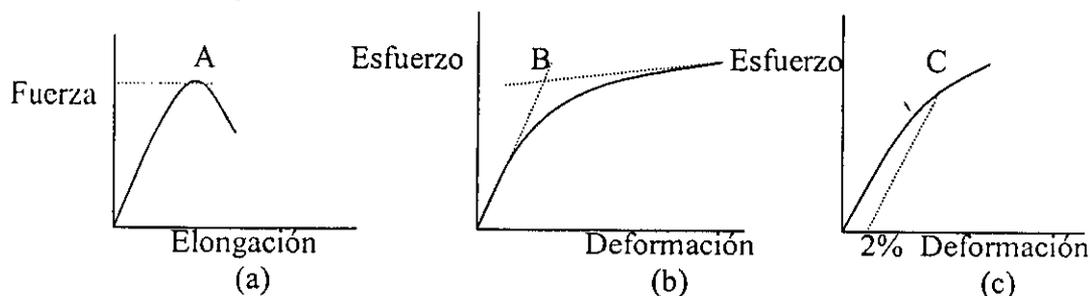


FIGURA 1.6. (a) El esfuerzo de cedencia se define como la fuerza dividida entre la sección transversal al punto A. (b) El esfuerzo de cedencia se define como el esfuerzo al punto B. (c) El esfuerzo de cedencia se define como el esfuerzo al punto C.

En algunos casos no se observa caída de carga por lo que se requiere otra definición de punto de cedencia. Una aproximación es determinar el esfuerzo donde las dos tangentes de la parte inicial y la parte final de la curva esfuerzo-deformación se intersecan como en la figura 1.6 (b). Donde B es el punto de cedencia.

Otra alternativa es trazar una línea paralela a la parte inicial de la gráfica donde el esfuerzo es proporcional a la deformación. Esta línea debe estar desplazada un 2% del origen de la gráfica, como se muestra en la figura 1.6 (c), en la cual C es el punto de cedencia. Las definiciones del punto de cedencia (b) y (c) Son útiles para determinar el punto de cedencia en materiales que como el EVA y sus mezclas con alto contenido de este copolímero, no presentan un máximo en la parte inicial de la gráfica esfuerzo-deformación. En este trabajo, se empleó el método descrito en la figura 1.6 (b) para determinar del punto de cedencia cuando el contenido de EVA es mayor al 70%.

1.7.7 Mecanismo de deformación viscoelástica predominantemente plástica en polímeros semicristalinos⁽¹⁴⁾

Los polímeros que cristalizan a partir del estado fundido tienen una morfología compleja que consiste de regiones amorfas y cristalinas formada por esferulitas. La figura 1.7 muestra como cambia la microestructura esferulítica con la deformación, en donde se observa que las esferulitas se alargan en la dirección de estirado conforme se aumenta la deformación. A una alta deformación, la estructura microesferulítica se rompe y se obtiene una morfología en forma de fibra. Claramente el cambio en la apariencia de la muestra reflejar el cambio que está ocurriendo a un nivel estructural más fino en las áreas cristalinas y amorfas. Se piensa que cuando las esferulitas se están deformando homogéneamente, durante las primeras etapas de la deformación, las regiones cristalinas se deforman por una combinación de deslizamiento, maclado y transformaciones martensíticas.

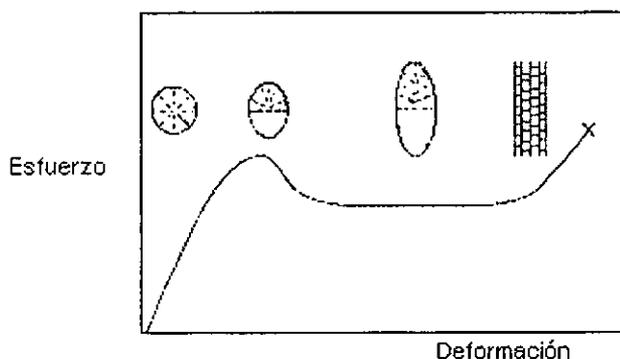


FIGURA 1.7. Ilustración esquemática del cambio en la morfología esferulítica por deformación en frío de un polímero semicristalino.⁽¹⁴⁾

Además se piensa que, debido a que la fase amorfa está en su fase hulosa, permite que la deformación tenga lugar por el deslizamiento de corte de un cristal respecto a otro. Durante las primeras etapas y los estados intermedios de deformación, los cristales se deforman, pero no se rompen. Más allá de los estados mencionados, cuando la morfología esferulítica se pierde, parece haber un total rompimiento de la microestructura cristalina original y se forma una nueva estructura en forma de fibra.

El mecanismo mediante el cual esto ocurre no está completamente entendido, pero un posible mecanismo por el cual puede entenderse se ilustra en la figura 1.8, en donde se considera por simplicidad que el polímero no deformado tiene cristales que están agrupados con las moléculas dobladas de manera regular.

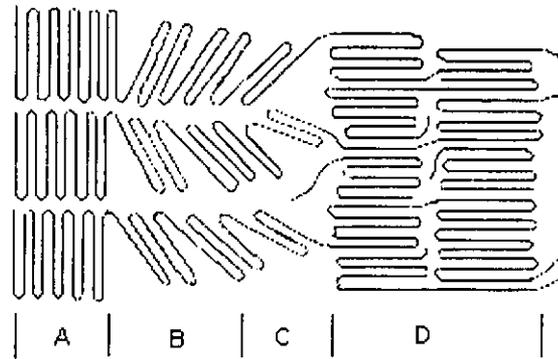


FIGURA 1.8. Representación esquemática de la deformación que tiene lugar a nivel molecular durante la formación de un cuello en un polímero semicristalino. (A) Representación idealizada de una estructura no deformada, (B) Cristales deformados por deslizamiento, maclado y transformaciones martensíticas, (C) Fractura de los cristales, las moléculas son extraídas del cristal (D) Formación de estructuras fibrilares.⁽¹⁴⁾

La deformación se da por deslizamiento, maclado, etc. hasta que eventualmente los cristales empiezan a romperse y las moléculas son jaladas hacia afuera del cristal. A deformaciones suficientemente altas, las moléculas y los bloques cristalinos se orientan paralelos a la dirección de la deformación y se forma una estructura fibrilar. Durante la deformación se genera calor y la temperatura de la muestra presenta un ligero incremento en la temperatura. Los polímeros orientados por deformación tienen una gran importancia práctica, ya que cuando se logran conocer las condiciones óptimas de este proceso, es posible obtener polímeros orientados de ultra alto módulo elástico.

1.8 PROPIEDADES DE IMPACTO⁽¹⁶⁾

Las pruebas de impacto son pruebas de deformación rápidas, de tal forma que las pruebas de tensión resultan entonces de deformación lenta en comparación con las anteriores. La absorción de energía por un material sujeto a carga de impacto está relacionada con el tamaño y la forma geométrica del espécimen de prueba, con la velocidad de aplicación de la energía de impacto, y con la temperatura a la que se realiza la prueba. Estas variables son consideradas en las normas que establecen el procedimiento de prueba. En nuestro caso se empleó la norma ASTM D 256, la cual contempla las dos pruebas de impacto más conocidas; Izod y Charpy. Los especímenes para estas pruebas tienen forma geométrica idéntica aunque de diferentes dimensiones, estos especímenes generalmente se emplean con una muesca en V al centro o sin ella. La prueba se efectúa en un péndulo con una masa conocida. Para iniciar la prueba, el péndulo se coloca a 120° a partir de la vertical.

La energía de impacto se conoce al realizar un balance de energía sobre el péndulo y se expresa en unidades de energía por unidad de longitud. Para el balance de energía, se considera la energía potencial acumulada por el péndulo en el punto inicial, antes de liberarlo para hacer impacto. En el momento del impacto, la energía potencial se ha transformado totalmente en energía cinética. En este momento, la muestra absorbe energía

para iniciar la fractura, propagarla a lo largo del espécimen, formar dos nuevas superficies, para doblar el espécimen, para producir vibración en el péndulo y la base, para lanzar los trozos formados hacia el frente y otras. La pérdida de energía de impacto se observa en el péndulo como una pérdida del ángulo respecto a la vertical. La siguiente ecuación es válida en estas condiciones

$$\Delta E = mgL \cos \theta_i - mgL \cos \theta_f \quad , \quad (1.4)$$

donde m = masa del péndulo

θ_i = ángulo inicial respecto a la vertical

g = aceleración de la gravedad

θ_f = ángulo final respecto a la vertical

L = largo del péndulo

Debido a que el balance de energía se realiza respecto al aparato, el resultado se obtiene negativo por la pérdida de energía del péndulo. Para expresar la energía de impacto se cambia de signo, debido a que es la energía que absorbió la muestra. Para el resultado final, esta energía se divide entre el ancho de la muestra y de esta forma se obtiene el resultado expresado en J/m.

1.9 ANÁLISIS TÉRMICO

Análisis térmico, (TA) es un término que se usa frecuentemente para nombrar el método analítico donde se investiga la naturaleza de una muestra como respuesta a cambios de temperatura programados, lo cual incluye análisis dinámico mecánico (DMA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial, (DTA), termogravimetría (TG) y análisis termomecánico (TMA). El análisis térmico es también conocido como termoanálisis.⁽¹⁷⁾ El uso de estas técnicas se ha incrementado notablemente en trabajos de investigación y en la industria, en particular el estudio de las propiedades térmicas por análisis térmico diferencial (DTA) y más específicamente por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polímeros y en mezclas de polímeros. La principal razón de esta tendencia, además del interés en el desarrollo de materiales, es la creciente disponibilidad de equipos comerciales.⁽¹⁸⁾

1.9.1 Sistemas de medición por DSC

Los equipos de DSC pueden calibrarse para medir calor. Hay dos tipos de DSC ampliamente usados: de flujo de calor y de compensación de potencia. Aunque ambos tipos de señales de medición representan la diferencia de temperatura generado por el equipo, la rapidez de flujo de calor diferencial que va del horno a la muestra y a la referencia es medido de formas completamente diferentes. El sistema de medición de flujo de calor es un sistema pasivo, mientras que el sistema de compensación de potencia, es activo. Los DSC de flujo de calor registran la diferencia total de temperaturas entre la muestra y la referencia que se genera durante la reacción de la muestra, mientras que los DSC de compensación de potencia suprimen esta diferencia para usarla como señal de medida.⁽¹⁸⁾

La calorimetría diferencial de barrido se empleó en este trabajo para conocer los cambios en la T_g , además se podrá conocer si existe una o varias T_g s. La existencia de más de una T_g indica generalmente inmiscibilidad. Esta técnica nos dará además información sobre la temperatura de fusión y sobre la entalpía de fusión de la mezcla. Es posible analizar por calorimetría diferencial de barrido la entalpía de cristalización, por lo que se empleará esta técnica para conocer el cambio en la entalpía de cristalización de las muestras sometidas a ensayos de tensión a diferentes temperaturas de prueba, para tratar de explicar por qué se obtienen diferentes comportamientos en la gráfica esfuerzo-deformación en función de la temperatura de prueba para las mismas mezclas de polímeros.

1.9.2 Análisis Termomecánico

La termodilatometría se lleva a cabo midiendo la expansión y contracción bajo cargas pequeñas en función de la temperatura, se puede obtener información de interés midiendo la penetración. Por ejemplo, analizando la expansión o contracción de una muestra como función de la temperatura mientras se encuentra sometida a compresión. Estas técnicas, además de las que se emplean en flexión y torsión, son clasificadas como análisis termomecánico y tienen una gran importancia práctica en la prueba de materiales. Es posible hacer dos tipos de experimentos :

- i). Medida de la dilatación en función de la temperatura, a una carga fija o
- ii). Medida de la dilatación en función de la carga a una temperatura fija.

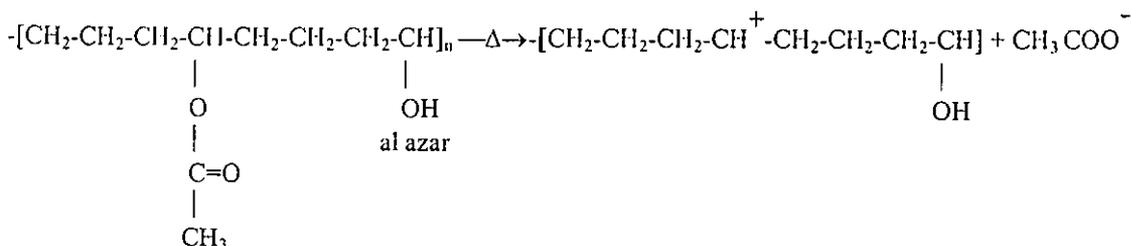
Las posibles aplicaciones de la técnica de TMA pueden realizarse en la misma muestra y con el mismo aparato que la dilatometría, el coeficiente de expansión térmica lineal α , puede determinarse a partir de la pendiente de la curva de expansión. Tanto la temperatura de transición vítrea (T_g), como la temperatura de fundido (T_m), se pueden ver claramente como un cambio en la pendiente de la curva.

La sensibilidad de los equipos para TMA permite usar medidas de penetración en papel recubierto de polietileno, a pesar que el recubrimiento es muy delgado, menor de 0.3 mm. Se pueden también hacer medidas similares en películas de pinturas y otras muchas aplicaciones⁽¹⁹⁾.

La tecnología para estudiar propiedades calorimétricas en los materiales ha avanzado rápidamente. En mezclas de polímeros, estas técnicas han sido empleadas para determinar miscibilidad a través de la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g). El análisis dinámico mecánico, el análisis termomecánico, la calorimetría diferencial de barrido y el análisis dieléctrico, han sido empleados para determinar la transición vítrea. Las diferentes técnicas empleadas, así como las condiciones de prueba, son variables que afectan los valores de las transiciones termodinámicas, y es por esto que es posible obtener algunas variaciones en los resultados obtenidos por diferentes métodos.

1.9.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico proporciona datos sobre la pérdida de masa en función del calentamiento de la muestra. Esta pérdida se asocia a moléculas que se liberan de la cadena principal y se utiliza para determinar el grado de conversión obtenido en la reacción de transesterificación mediante la cual se logra la hidroxilación parcial del EVA. En esta técnica la muestra se calienta para descomponer gradualmente las moléculas de EVA-OH y se da la siguiente reacción.⁽²⁰⁾



donde se liberan las moléculas restantes del grupo $\text{CH}_3\text{-C-OO}^-$. La técnica nos permite conocer la pérdida de masa en este punto y se puede conocer así el porcentaje de la molécula de EVA que no ha sufrido hidroxilación y por diferencia se puede conocer la cantidad de grupos OH^- que se han permutado en la cadena.

1.10 REOLOGIA

1.10.1 Deslizamiento

En flujo capilar, el fenómeno de deslizamiento se presenta debido a la formación de una capa del fluido polimérico de menor viscosidad que el bulto, por migración de moléculas de polímero de menor peso molecular hacia la pared del capilar, la cual se caracteriza por una velocidad de deslizamiento. A la fecha, el fenómeno de deslizamiento ha sido estudiado ampliamente por muchos autores a la fecha en diferentes polímeros,⁽²¹⁻²⁶⁾ pero no ha sido tan estudiado en mezclas de polímeros. Se ha mencionado previamente que la reología de las mezclas PP/EVA se ha estudiado por flujo capilar,⁽²⁷⁾ pero no se han realizado los estudios de deslizamiento, lo que ayudaría a conocer cual es el comportamiento de estas mezclas en el procesamiento de polímeros. Los experimentos realizados nos indican que sí existe deslizamiento en las mezclas PP/EVA el cual fue evaluado por el método de Mooney,⁽²⁸⁾ además, en esta mezcla se efectuó la corrección por rapidez de corte de Rabinowitsch. El error experimental debido a efectos de extremos se pudo apreciar después de realizar ensayos por reometría rotacional. Las propiedades viscoelásticas de los polímeros fundidos son de gran importancia, debido a que estas son las que gobiernan el comportamiento de flujo cuando los plásticos se procesan en estado fundido. Por ejemplo,

para optimizar el diseño de un extrusor, la viscosidad se debe conocer como función de la temperatura, de la presión y de la rapidez de corte. En moldeo por inyección, es necesaria la misma información para diseñar el molde de tal forma que el fundido lo llene completamente, y así las piezas moldeadas presenten las características adecuadas.

En los diferentes tipos de flujo que se estudian en reología se considera que no existe deslizamiento,⁽²⁹⁾ es decir, que el fluido se adhiere a la pared que está en contacto y si esta pared se mueve, el fluido en contacto con ella se mueve a la misma velocidad. Sin embargo, esta consideración no es siempre válida para plásticos fundidos. Además, para ciertas combinaciones de esfuerzo de corte y de deformación de corte, el fundido sufre algún tipo de fractura en o cerca de la pared, lo que es necesario estudiar con profundidad.

1.10.2 Cálculo de la velocidad de deslizamiento

A un valor crítico de esfuerzo de corte en la pared, se ha observado que el fundido no se adhiere mucho a la pared sino que se desliza, por lo cual se considera que la velocidad del fundido en la pared es V_d y no cero como se supone en la mecánica de fluidos. El flujo volumétrico Q se puede escribir en términos de la velocidad promedio V , como sigue

$$Q = \pi R^2 V \quad , \quad (1.5)$$

entonces la rapidez de corte aparente en la pared γ_A , se define por la ecuación

$$\gamma_A = (4Q / \pi R^3) = (4V) / R = (8V) / D \quad , \quad (1.6)$$

donde D es el diámetro y $R=D/2$.

Según el análisis de Mooney, cuando tiene lugar el deslizamiento en la pared, V en esta ecuación puede reemplazarse por $(V - V_d)$ para obtener una rapidez de corte aparente en la pared, la cual podemos llamar $\gamma_{A,d}$

$$\gamma_{A,d} = 8(V - V_d) / D = (4Q / \pi R^3) - (8V_d / D) \quad , \quad (1.7)$$

Esta ecuación relaciona las rapidezces de corte presentes.

$$\gamma_{A,d} = \gamma_A - \gamma_d \quad . \quad (1.8)$$

Rearreglando la ecuación (1.7) tenemos

$$\gamma_A = \gamma_{A,d} + (8V_d / D) \quad , \quad (1.9)$$

en donde V_d es la velocidad de deslizamiento. Si se obtiene de las curvas experimentales de esfuerzo de corte contra rapidez de corte para varios capilares de diferentes diámetros, como se muestra en la figura 1.9 es posible leer la rapidez de corte γ_A para cada capilar a un valor fijo de esfuerzo de corte τ_w y por tanto, a un valor fijo de $\gamma_{A,d}$, con los datos obtenidos de acuerdo a la ecuación (1.9) se puede hacer una gráfica de γ_A vs $1/D$ para obtener una recta con pendiente $8V_d$ con lo cual podremos obtener un valor numérico para la velocidad de deslizamiento.⁽²⁹⁾ La consecuencia práctica es que el flujo experimental (Q_{exp}) es la suma del flujo teórico (Q_{teo}) y el flujo debido al deslizamiento (Q_d). Es decir el flujo experimental es mayor al esperado y se debe a un mecanismo de deslizamiento de polímeros.

$$Q_{exp} = Q_{teo} + Q_d \quad (1.10)$$

El deslizamiento en la pared es de gran importancia dada su influencia en los procesos de transformación de polímeros.

Cuando se observa deslizamiento en un sistema de polímeros por reometría capilar con capilares de diámetros diferentes, el comportamiento que deben tener las curvas de flujo se presenta en la figura 1.9. Podemos observar que la curva que se obtiene del capilar con mayor diámetro presenta un mayor esfuerzo de corte. En general, si las curvas de flujo se separan, indican deslizamiento. En la figura 1.9, γ_1 , γ_2 y γ_3 son las rapidezces de corte a esfuerzo constante de los tres capilares. La figura 1.10 muestra la ausencia de deslizamiento.

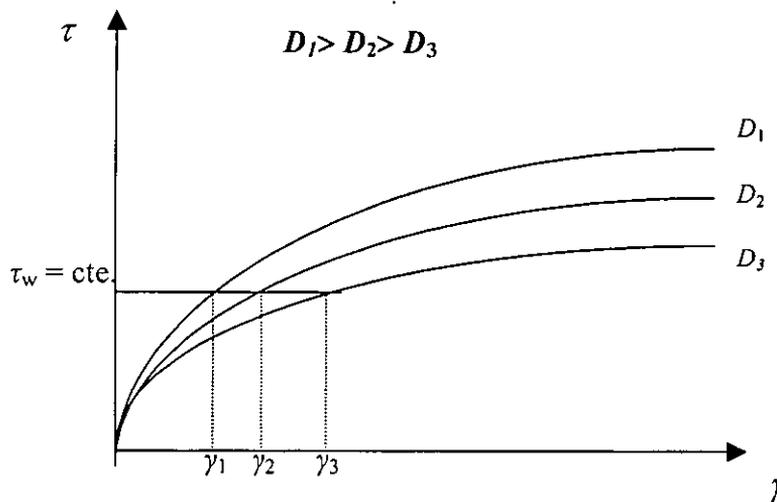


FIGURA 1.9. Tendencia de las curvas de flujo y lectura de la rapidez de corte a esfuerzo constante cuando se presenta deslizamiento en un polímero fundido.

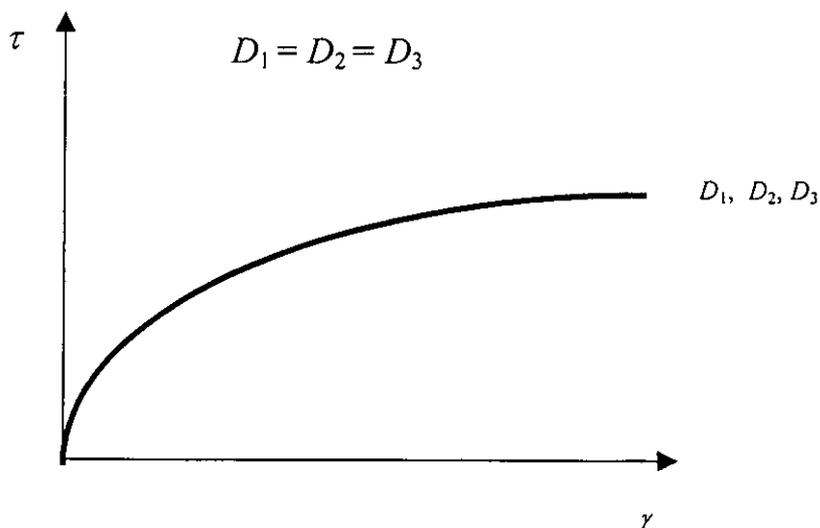


FIGURA 1.10. Las curvas de flujo de los tres capilares se sobreponen cuando no existe deslizamiento. La rapidez de corte a un mismo esfuerzo es igual para los tres capilares.

1.10.3 Condición de frontera de Navier-de Gennes para deslizamiento

La condición hidrodinámica de frontera en la interfase entre un líquido y un sólido indica que la velocidad es cero en la interfase, ya que no existe deslizamiento y esto es un elemento fundamental de mecánica de fluidos y está particularmente relacionado con simulaciones numéricas de flujo de polímeros y procesamiento y se ilustra en la figura 1.11. La posibilidad de que exista una condición hidrodinámica de deslizamiento, en donde el líquido tiene una velocidad finita en la interfase con una pared sólida estacionaria, es particularmente difícil desde el punto de vista conceptual. En los líquidos de bajo peso molecular no se ha encontrado a la fecha ninguna evidencia de deslizamiento a escala macroscópica, en tanto que en los polímeros fundidos si se presenta, como se ilustra en la figura 1.12. A pesar de la dificultad intrínseca para encontrar correcciones que se puedan medir para el deslizamiento en polímeros fundidos moderadamente enmarañados, se siguen haciendo esfuerzos en todo el mundo en esta dirección.⁽³⁰⁾

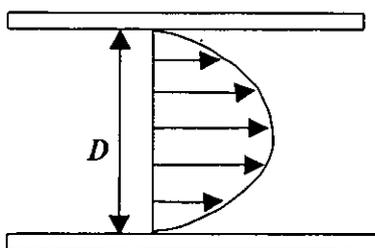


FIGURA 1.11. Campo de velocidades dentro del capilar en condición hidrodinámica de frontera, con velocidad de deslizamiento de cero, debido a una alta adhesión de las moléculas de polímero a la superficie de la pared rígida.

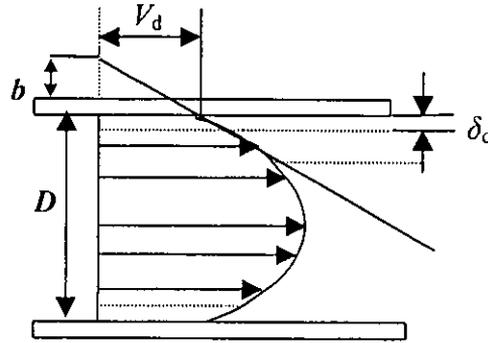


FIGURA 1.12. Campo de velocidades correspondiente al estado de deslizamiento, con una zona sin enmarañamientos entre la capa de deslizamiento y el resto del fluido y un mucho mayor flujo debido a una velocidad finita de deslizamiento.

Navier en 1823 introdujo una notación particularmente útil para hacer una descripción adecuada del fenómeno de deslizamiento. Navier introdujo una condición hidrodinámica de frontera para el deslizamiento en la cual una primera derivación del principio de Navier es el coeficiente de fricción interfacial β , que está dado por

$$\beta = \tau/V_d , \quad (1.11)$$

en donde τ_w es el esfuerzo de corte en la pared y V_d es la velocidad de deslizamiento. Por su parte, el esfuerzo en las capas no adheridas a la pared está dado por $\eta\gamma$ en donde η es la viscosidad y γ la rapidez de corte, para la interfase se tiene que el esfuerzo esta dado por $\eta_d\gamma_d$ en donde η_d es la viscosidad de la película de deslizamiento γ_d es la rapidez de corte de la película de deslizamiento, por lo que

$$\tau_w = \eta\gamma = \eta_d\gamma_d . \quad (1.12)$$

De las ecuaciones (1.11) y (1.12) tenemos que

$$\beta V_d = \eta\gamma , \quad (1.13)$$

y de aquí se obtuvo de manera natural b , conocida como la longitud de extrapolación (deslizamiento), definida por

$$b = V_d/\gamma = \eta/\beta . \quad (1.14)$$

Este factor b llamado la longitud de extrapolación o de deslizamiento, redescubierto por de Gennes,^(31, 32) llamado de Navier- de Gennes es una manera natural de analizar el flujo en presencia de deslizamiento. El factor b se ilustra en la figura 1.12 y representa una longitud adicional al diámetro del capilar en el cual la velocidad del fluido en el bulbo se puede extrapolar a cero. Como V_d es meramente una variable cinemática mientras que b es una propiedad fundamental del material que depende solamente de la viscosidad η y del

coeficiente de fricción β , b es más dependiente de las características del material y no depende de variables cinemáticas. Generalmente hablando, cuando el esfuerzo aplicado es bajo, siempre hay suficiente adsorción del polímero aún en una superficie que interactúe débilmente. Dado que las cadenas adsorbidas están enmarañadas con cadenas no adheridas a las superficie, el coeficiente β está determinado por las interacciones de cadenas enmarañadas.

El valor de β puede caer varios ordenes de magnitud, cuando no hay enmarañamiento de cadenas en la interfase pared/fundido debido, ya sea a la transición enrollado-alargado de las cadenas inducido por esfuerzo o a la desunión de las cadenas adsorbidas en la pared, cuando se presenta deslizamiento.⁽³³⁾ Cuando la relación b/D es grande respecto al diámetro del capilar, es necesario hacer correcciones por deslizamiento.

1.11 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO Y SU DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN

Es ampliamente conocido que antes de la temperatura de transición vítrea la configuración de las cadenas centrales de polímero se inmovilizan enormemente, y los grandes cambios en las propiedades viscoelásticas, en función del tiempo y la frecuencia, que caracterizan a los polímeros no se presentan.⁽³⁴⁾

Las propiedades de los polímeros varían con la temperatura. Estos materiales son rígidos a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas son más suaves y flexibles. Además, la escala de tiempo o de frecuencia en que se aplican los esfuerzos tiene una influencia similar en las propiedades mecánicas. Los tiempos cortos o altas frecuencias corresponden al comportamiento a bajas temperaturas de los polímeros y a tiempos largos el comportamiento corresponde al que presentan a altas temperaturas. La aplicación cuantitativa de la superposición tiempo-temperatura es uno de los principios más importantes de la física de polímeros. Este comportamiento tiene como base el número de Deborah (De), el cual determina cuantitativamente cómo se comporta mecánicamente un material viscoelástico.

$$De = \frac{\lambda_c}{t_s} , \quad (1.15)$$

donde t_s es el tiempo al cual se elimina el esfuerzo en relajación mecánica y λ_c es el tiempo característico en el cual el mecanismo dependiente del tiempo de un material da una respuesta. λ_c cortos indican una respuesta rápida, mientras que λ_c largos indican una respuesta lenta; por lo que cambiando, ya sea t_s , la frecuencia angular ω o λ_c , puede cambiar De . Mientras mayor es la temperatura, mayor energía posee el segmento de cadena y su respuesta es más rápida y disminuye λ_c . Por ejemplo, De puede duplicarse reduciendo a la mitad t_s (o duplicando ω en una prueba dinámica) o bien, duplicando la temperatura suficientemente para duplicar λ_c .

La curva mostrada en la figura 1.13 es típica de un polímero amorfo lineal. Ilustra las cinco regiones del flujo viscoelástico. A bajas temperaturas o tiempos cortos o grandes números de De , sólo los ángulos de enlace y su longitud responden al esfuerzo y, de esta forma se presenta el módulo vítreo típico de 10^{10} a 10^{11} dinas/cm² (10^9 a 10^{10} Pa). Esta es la llamada región vítreo. A tiempos más largos o temperaturas altas, la respuesta está gobernada por el desenrollado de las cadenas, con un módulo característico de 10^6 a 10^7 dinas/cm² (10^5 a 10^6 Pa) y corresponde a la zona hulosa. La región intermedia donde el módulo cae de vítreo a huloso, se conoce algunas veces como la zona correosa por su comportamiento similar al cuero y se presenta un módulo en este intervalo. A aún mayores tiempos o altas temperaturas a un bajo De , el módulo cae de la meseta hulosa a la región de flujo huloso, donde el material es todavía bastante elástico pero tiene una componente significativa de flujo, y después cae rápidamente como resultado de deslizamiento molecular en la región de flujo viscoso; aunque esta última clasificación es un poco imprecisa.⁽³⁵⁾

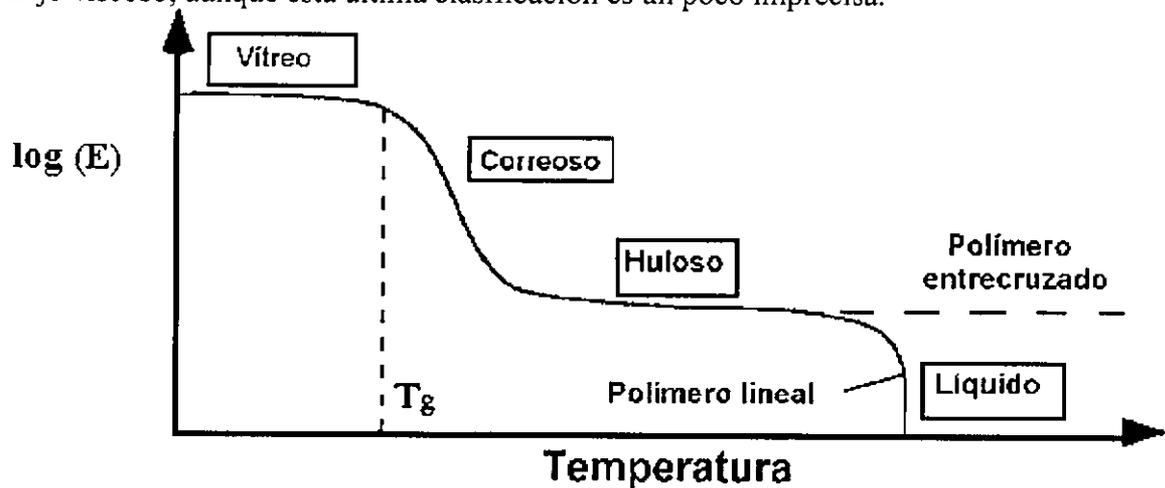


FIGURA 1.13. Comportamiento mecánico de los polímeros amorfos en función de la temperatura.

Para la construcción de curvas de comportamiento mecánico-viscoelástico y otros en los polímeros, se utiliza el método de variables reducidas, el cual es un intento por analizar cómo dependen las propiedades viscoelásticas de la temperatura y de la frecuencia o el tiempo, para aumentar la escala efectiva de tiempo o frecuencia a partir de determinaciones experimentales. Esto proporciona una simplificación para separar las dos variables principales, tiempo y temperatura, de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas que pueden ser expresadas en términos de una función simple de cada una de ellas, cuya forma se determina experimentalmente, ya sea que se pueda o no representar convenientemente por una expresión analítica. Este método examina cómo los parámetros que describen la dependencia de la temperatura están relacionados a la constitución molecular y a la estructura.

El desarrollo empírico y uso de variables reducidas se realizó inicialmente mediante la construcción de un esquema de curvas compuestas como el de la figura 1.14, para lo cual se hicieron corrimientos empíricos de datos obtenidos a diferentes temperaturas a lo largo de

la escala logarítmica del tiempo o la frecuencia en determinaciones dieléctricas. Posteriormente se aplicaron a propiedades mecánicas y fenómenos de relajación magnética. El significado del procedimiento empírico en términos de parámetros moleculares y la relación del factor de corrimiento a_T con la dependencia del coeficiente o factor de fricción monomérico (ξ_0) de la temperatura, se consideró evidente al aparecer la teoría de Rouse en 1953.⁽³⁴⁾

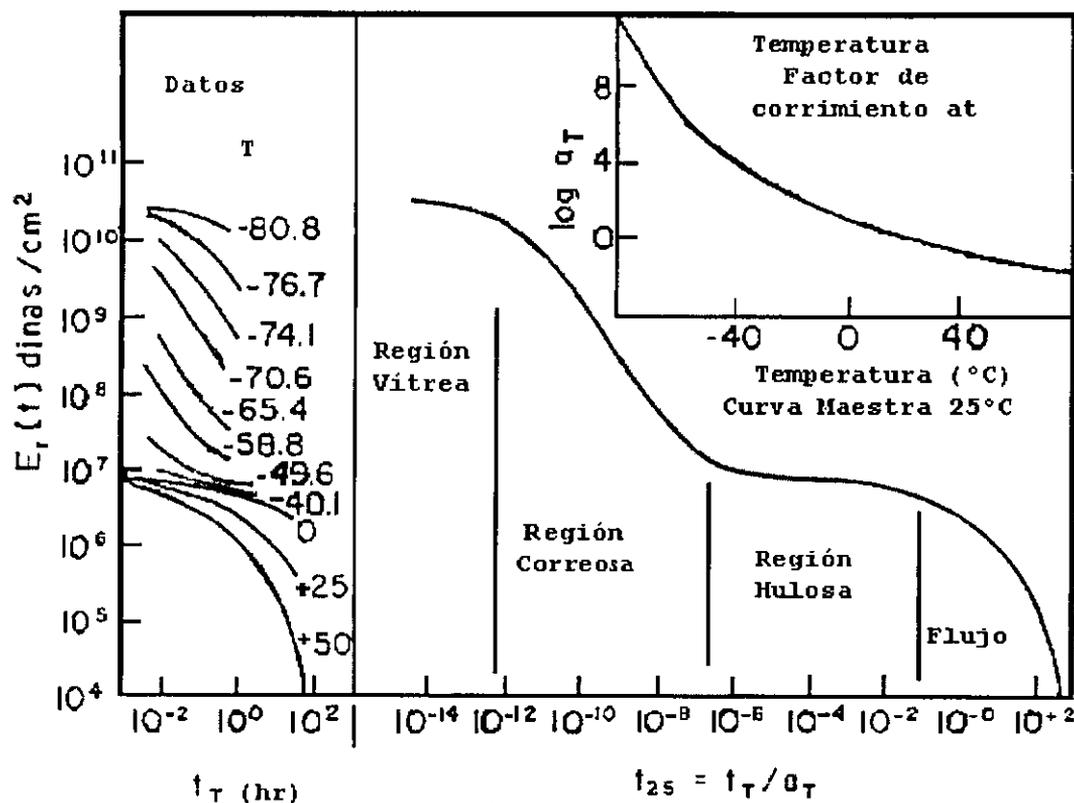


FIGURA 1.14. Curva maestra de relajación de esfuerzo en tensión obtenida por Corrimiento de datos obtenidos a diferentes temperaturas para poliisobutileno a 25 ° C. El factor de corrimiento se obtiene en función de la temperatura.

Al observar detenidamente las curvas de la figura 1.14, se puede ver que parecen ser secciones de una curva continua desplazados a lo largo del eje x . Los datos que se encuentran abajo de la temperatura de referencia, 25 °C en este caso, son recorridos hacia la izquierda a tiempos más cortos y aquellos arriba de la temperatura de referencia son recorridos a la derecha, hacia tiempos más largos, lo cual da una curva maestra a 25 °C. La teoría de elasticidad de hule, sirve de base para que se corrija por la relación T_r/T antes de llevar a cabo cualquier superposición en la escala del tiempo o la temperatura, ya que esta teoría establece que el módulo es proporcional a la temperatura absoluta, lo cual está aún en discusión. Las teorías moleculares de viscoelasticidad sugieren que debe haber un factor adicional de corrimiento vertical debido al cambio en densidad del material a la temperatura real ($T_r\rho$) respecto a la densidad y temperatura de referencia ($T_r\rho_r/TP$). Este cambio, por ser pequeño, frecuentemente se ignora. Mientras que la teoría de elasticidad del hule es útil

cuando la mayor respuesta del material se debe al enrollado y desenrollado de las cadenas, no lo es cuando la respuesta la domina el alargamiento de los enlaces en la región vítrea o deslizamiento molecular en la región de flujo viscoso. En cualquier caso estas consideraciones son de menor importancia.⁽³⁵⁾

Recorrer la curva a una temperatura constante a lo largo del eje x corresponde a dividir cada valor de la abscisa entre un factor constante. Es irrelevante qué clase de escala se use en la ordenada. Este factor constante mediante el cual se mueve una curva a una temperatura particular, para alinearla con las de la temperatura de referencia, se llama factor de corrimiento a_T

$$a_T = t_T / t_{T_r} \quad , \quad (1.16)$$

donde t_T es el tiempo requerido para tener una respuesta particular a una temperatura T , y t_{T_r} es el tiempo requerido para alcanzar la misma respuesta a la temperatura de referencia T_r .

Para temperaturas arriba de la temperatura de referencia, toma menos tiempo alcanzar una respuesta particular, ya que el material responde más rápido debido a que tiene un tiempo de relajación menor, así que a_T es menor a 1, y viceversa.

La utilidad de las curvas maestras se incrementa por dos conceptos adicionales. Primero, el mismo factor de corrimiento por temperatura se aplica a un polímero en particular sin considerar la naturaleza de la respuesta mecánica; esto es, el factor de corrimiento determinado en relajación de esfuerzos es aplicable a la predicción del comportamiento tiempo-temperatura en complianza o pruebas dinámicas. Segundo, si se toma la temperatura de transición vítrea del polímero como referencia, el factor de corrimiento está dado por la ecuación de Williams-Landel y Ferry (WLF) en el intervalo $t_g < T_r < (t_g + 100 \text{ }^\circ\text{C})$.⁽³⁷⁾

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad \text{para } (T_r = T_g) \quad . \quad (1.17)$$

La ecuación WLF describe la viscosidad a una temperatura T en términos de la viscosidad a una temperatura de referencia. Existen tablas con valores obtenidos experimentalmente para algunos polímeros.⁽³⁸⁾

1.11.1 La Ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF)

Se sabe que los polímeros se reblandecen a temperaturas cercanas y superiores a T_g y aumentan su movilidad. El flujo como una forma de movimiento, requiere de una cantidad crítica de volumen libre. Las relaciones analíticas entre la viscosidad del polímero fundido y el volumen libre están considerados en la ecuación de WLF (Williams, Landel y Ferry). En esta ecuación, el volumen libre es considerado como una constante fundamental.⁽³⁹⁾

El trabajo inicial de Doolittle sobre la viscosidad η de líquidos puros no asociados, tales como los n-alcanos, llevó a la ecuación

$$\ln \eta = B (v_0/v_f) + \ln A , \quad (1.18)$$

donde A y B son constantes, v_0 es el volumen ocupado y v_f es el volumen libre. La ecuación de Doolittle puede derivarse considerando el transporte molecular de un líquido consistente de esferas duras.

Una consecuencia importante de la ecuación de Doolittle es que provee las bases para la ecuación de WLF. Una derivación de la ecuación de WLF inicia con la consideración de la necesidad de volumen libre para permitir la rotación de segmentos de cadena y el impedimento de esta rotación causada por las moléculas vecinas.

La cantidad P está definida como la probabilidad de que sean superadas las barreras para la rotación por unidad de tiempo, también conocida como movimiento cooperativo o reptación. Se considera una ecuación tipo Arrhenius donde ΔE_{act} es la energía libre del proceso

$$P = \exp(-\Delta E_{act}/kT) . \quad (1.19)$$

Por supuesto, P se incrementa con la temperatura, hasta un valor límite igual a 1, cuando la temperatura tiende a infinito. Posteriormente se considera la escala de tiempo t requerida para realizar el experimento. Los tiempos largos t aumentan la probabilidad del movimiento y P se incrementa también. La teoría considera que tP debe alcanzar un cierto valor para el comienzo del movimiento y para que la translación asociada se lleve a cabo.

$$\ln tP = \text{constante} = -\Delta E_{act}/kT + \ln t . \quad (1.20)$$

Por lo tanto

$$\ln t = \text{constante} + \Delta E_{act}/kT . \quad (1.21)$$

La ecuación (1.21) iguala el logaritmo del tiempo con una función inversa de la temperatura. Tomando la diferencial, tenemos :

$$\Delta \ln t = - \Delta E_{act} \Delta T / kT^2 . \quad (1.22)$$

La relación se hace más clara: un incremento en el logaritmo del tiempo es equivalente a un decremento en la temperatura absoluta. Esto debe entenderse en el contexto de la relación tiempo-temperatura para el inicio de un movimiento cooperativo particular.

La cantidad ΔE_{act} está asociada al volumen libre y cualitativamente se esperaría que decreciera conforme el volumen libre fraccional se incrementa. Se considera que

$$\frac{\Delta E_{act}}{kT} = \frac{B'}{f} , \quad (1.23)$$

donde B' es una constante y f es el volumen libre fraccional. Debido a la similitud de las ecuaciones (1.18) y (1.23), B' se toma como igual a B . Entonces en lugar de la ecuación de Arrhenius se emplea

$$P = \exp\left(-\frac{B}{f}\right) . \quad (1.24)$$

La cantidad tP permanece constante para las propiedades que se desea observar, no necesariamente a T_g :

$$\ln tP = \text{constante} = -\frac{B}{f} + \ln t . \quad (1.25)$$

Tomando la diferencial

$$\Delta \ln t = B\Delta\left(\frac{1}{f}\right) , \quad (1.26)$$

la cual indica que un cambio en el volumen libre fraccional es equivalente a un cambio en el logaritmo de la escala de tiempo del evento a observar.

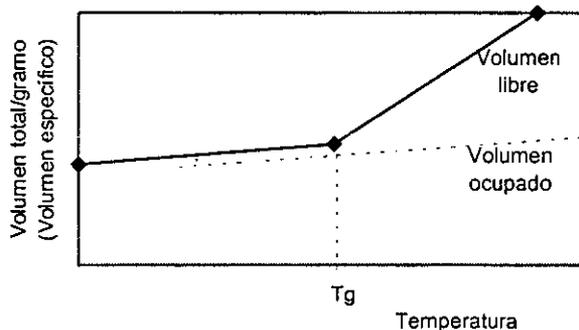


FIGURA 1.15. Demostración esquemática del incremento del volumen en función de la temperatura. A la temperatura T_g el volumen libre se incrementa drásticamente.

Se conoce que la expansión en el estado vítreo ocurre a volumen libre constante. Aunque en realidad el volumen libre debe incrementarse ligeramente con la temperatura, aún en el estado vítreo, como lo ilustra la figura 1.15, el coeficiente de expansión se incrementa a T_g permitido por un incremento constante arriba de T_g . Considerando α_f igual al coeficiente de expansión del volumen libre y f_r como el volumen libre fraccional a T_g u otro punto de interés, la dependencia del volumen libre fraccional con la temperatura puede escribirse como

$$f = f_r + \alpha_f(T - T_r) , \quad (1.27)$$

donde T_r es una temperatura de referencia. La ecuación 1.26 puede ser reescrita

$$\Delta \ln t = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_r} \right) . \quad (1.28)$$

Sustituyendo la ecuación (1.27) en la (1.28)

$$\Delta \ln t = B \left[\frac{1}{f_r + \alpha_f (T - T_r)} - \frac{1}{f_r} \right] . \quad (1.29)$$

Haciendo una multiplicación cruzada

$$\Delta \ln t = B \left(\frac{f_r - [f_r + \alpha_f (T - T_r)]}{f_r [f_r + \alpha_f (T - T_r)]} \right) . \quad (1.30)$$

Simplificando f_r en el numerador y dividiendo entre f_r

$$\Delta \ln t = - \frac{B \alpha_f (T - T_r) / f_r}{f_r + \alpha_f (T - T_r)} . \quad (1.31)$$

Dividiendo entre α_f

$$\Delta \ln t = - \frac{(B / f_r) (T - T_r)}{f_r / \alpha_f + (T - T_r)} . \quad (1.32)$$

Considerando el significado de $\Delta \ln t$

$$\Delta \ln t = \ln t - \ln t_r = \ln(t / t_r) = \ln a_T , \quad (1.33)$$

donde la variable reducida a_T es llamada factor de corrimiento. Se mostrará posteriormente que la cantidad a_T relaciona no sólo el tiempo para una transición con otro tiempo, sino también a muchas otras cantidades dependientes del tiempo a la temperatura de transición y a otra temperatura. La más importante de estas cantidades es la viscosidad en estado fundido.

La forma teórica de la ecuación de WLF puede ahora escribirse como

$$\ln a_T = - \frac{(B / f_r) (T - T_r)}{f_r / \alpha_f + (T - T_r)} . \quad (1.34)$$

O en logaritmos base 10 como

$$\log a_T = -\frac{B}{2.303 f_r} \left[\frac{(T - T_r)}{f_r / \alpha_f + (T - T_r)} \right] \quad (1.35)$$

Las ecuaciones (1.34) y (1.35) muestran que un corrimiento en la escala del tiempo producirá el mismo cambio en movimiento molecular que produciría el cambio no lineal en la temperatura ya indicado.

El análisis que lleva a las ecuaciones (1.34) y (1.35) sugiere una dependencia generalizada del tiempo. Antes de proceder con una interpretación de las constantes en estas ecuaciones, es útil considerar la derivación originalmente presentada por Williams, Landel y Ferry.⁽³⁷⁾

Empezando con la ecuación de Doolittle, ecuación (1.18), consideraron que para cantidades pequeñas de v_f

$$\frac{v_f}{v_0} \cong \frac{v_f}{v_0 + v_f} = f \quad (1.36)$$

Donde $v_0 + v_f$ es el volumen específico y la ecuación (1.36) proporciona una definición cuantitativa para f . La ecuación (1.18) podría ahora ser escrita en términos de la viscosidad en el estado fundido,

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{f} \quad (1.37)$$

Restando las condiciones a T_r o a T_g

$$\ln \eta - \ln \eta_0 = \ln A - \ln A + \frac{B}{f} - \frac{B}{f_r} \quad (1.38)$$

$$\ln \left(\frac{\eta}{\eta_r} \right) = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_r} \right) \quad (1.39)$$

Además, la viscosidad es una cantidad dependiente del tiempo o de la rapidez de corte

$$\ln(\eta / \eta_r) = \ln a_T = \ln(t / t_r) \quad (1.40)$$

Tomando en cuenta que la ecuación (1.33) nos regresa directamente a la ecuación (1.28), podemos considerar que las ecuaciones (1.34) y (1.35) vienen directamente de la ecuación original de Doolittle, aunque en una forma un tanto más limitada.

Ahora se puede evaluar la constante en la ecuación (1.35). Experimentalmente, para muchos polímeros lineales amorfos arriba de T_g , independientemente de su estructura química

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad , \quad (1.41)$$

donde T_r ha sido fijada como T_g . Para T_r igual a una temperatura arbitraria alrededor de 50°C mayor a T_g , la constante en la ecuación de WLF⁽³⁷⁾

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta}{\eta_r} \right) = - \frac{8.86(T - T_r)}{101.6 + (T - T_r)} \quad . \quad (1.42)$$

En un modo alternativo de expresión comparando la ecuación (1.41) con la ecuación (1.35), tenemos

$$\frac{B}{2.303f_r} = 17.44 \quad , \quad (1.43)$$

$$\frac{f_r}{\alpha_f} = 51.6 \quad . \quad (1.44)$$

Aquí se tienen tres incógnitas y dos ecuaciones, las cuales pueden resolverse asignando el valor de 1 a la constante B , lo cual es consistente con la ecuación de Doolittle. Así $f_r = 0.025$ y $\alpha_f = 4.8 \times 10^{-4}$.

El valor de α_f puede verificarse aproximadamente mediante la siguiente ecuación (1.45) obtenida por Simha y Boyer

$$(\alpha_R - \alpha_G) T_g = 0.113 \quad , \quad (1.45)$$

donde α_R y α_G representan el coeficiente de expansión volumétrica en los estados hulooso y vítreo. En la ecuación anterior si el volumen libre es constante en la región α_R , entonces $\alpha_R - \alpha_G \cong \alpha_f$. El valor de $\alpha_f = 4.8 \times 10^{-4}$ se refiere a una temperatura de -38°C , una temperatura al menos en el intervalo de T_g 's observado para muchos polímeros. Sharma y colaboradores determinaron que $\alpha_f = 3.2 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$. El valor encontrado de $f_r = 0.025$ es más significativo. Este asigna el valor del volumen libre a T_g de cualquier polímero a 2.5%. Este valor aproximado ha permanecido hasta ahora.

Para resultados numéricos se ha hecho énfasis que la ecuación de WLF es buena en un intervalo de T_g hasta $T_g + 100$. En las ecuaciones (1.41) y (1.42) T debe ser mayor que T_g o T_r . La importancia de esta teoría se debe a su generalidad, ya que no se considera ninguna estructura química, además de la condición de que deben ser polímeros lineales amorfos a temperatura mayor que T_g . Para una generación de científicos en el área de polímeros y de reología, la ecuación de WLF proporciona un apoyo para aspectos prácticos y teóricos, con los cuales es posible conocer propiedades de los polímeros más allá de los valores obtenidos experimentalmente por limitaciones en los equipos o por simplicidad.

La temperatura de referencia T_r puede escogerse arbitrariamente, aunque la T_g se usa con mucha frecuencia. Las constantes de WLF dependen de la temperatura de referencia. Si se elige una temperatura de referencia \bar{T}_r diferente de la T_g , el factor de corrimiento tiempo-temperatura $\log a(T, T_r)$ puede expresarse de la misma forma que la ecuación (1.41) pero con diferentes constantes \bar{C}_1 y \bar{C}_2 .⁽⁴⁰⁾

$$\bar{T}_r - \bar{C}_2 = T_r - C_2 = T_\infty \quad , \quad (1.46)$$

$$\bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 = C_1 \cdot C_2 \quad . \quad (1.47)$$

Esta combinación de las constantes de WLF, las cuales son independientes de la temperatura de referencia elegida, son llamadas las invariantes de la ecuación de WLF. La invariante definida por la ecuación (1.47) es la temperatura en la cual la función de corrimiento tiende a infinito. Consecuentemente la ecuación (1.17) se aplica solamente a temperaturas $T > T_\infty$. La temperatura T_∞ se conoce como la temperatura de Vogel.

En experimentos donde se obtiene la complianza en función de la temperatura y además se obtienen las constantes WLF, se puede conocer la posición de la temperatura de transición vítrea a partir de cualquier temperatura a la cual se realizó el experimento. Para un polímero amorfo a un tiempo de 16 segundos en complianza se tiene

$$\log T_g (T_r) = \log (16) = 1.20 \quad .$$

De tal forma que la posición del punto medio logarítmico de la temperatura de transición vítrea a una temperatura arbitraria T , con T_g como el tiempo promedio para la transición vítrea-hulosa, está dada por

$$\log T_g (T) = 1.20 + \log a (T, T_r) = C_0 + \frac{C_1 C_2}{T - T_\infty} \quad , \quad (1.48)$$

con

$$C_0 = 1.20 - C_1 \quad .$$

la ecuación (1.48) se llama ecuación VFTH, ya que fue propuesta inicialmente por Vogel, Fulcher, Tamman y Hesse, para describir la viscosidad de líquidos de bajo peso molecular. Esta ecuación es equivalente a la ecuación de corrimiento de WLF. La ecuación (1.48) es un buen punto de partida para la determinación de las constantes de WLF. La posición del punto medio de la transición vítrea se mide como función de la temperatura y los datos se ajustan a la ecuación por el método de mínimos cuadrados.

En líquidos, el concepto de volumen libre ha sido útil para discutir propiedades de transporte tales como difusión y viscosidad. Se ha argumentado que el volumen ocupado aumenta con la temperatura. La discontinuidad en el coeficiente de expansión a T_g corresponde a un inicio repentino de expansión en el volumen libre. Esto sugiere que ciertos procesos moleculares que controlan el comportamiento viscoelástico comienzan a T_g . Parecería que esto implica que T_g es una temperatura termodinámica genuina. Como una buena aproximación se puede considerar que el volumen libre es constante hasta T_g y después se incrementa linealmente al aumentar la temperatura.⁽³⁶⁾

1.12 MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN SELECTIVA

Una membrana es una fase que interviene como barrera para el transporte de materia entre dos fases, son películas de polímeros cuyas propiedades físicas, químicas y morfología permiten la separación de mezclas de sustancias sin alterar los componentes,⁽⁴¹⁾ por lo que han desplazado cada vez a más procesos de separación convencionales debido, en gran medida a que la separación con membranas es más eficiente tanto en el aspecto económico como energético respecto a los procesos convencionales. Estos procesos de separación con membranas son casi siempre módulos pequeños en serie. La membrana que actúa como interfase puede ser una sola o una combinación de las siguientes casos: un sólido no poroso, un sólido microporoso o macroporoso con un fluido líquido o gaseoso en los poros, una fase líquida con o sin una segunda fase o un gel. La membrana es casi siempre delgada en comparación con las fases. La membrana interpuesta entre las fases controla el intercambio de masa entre las dos fases en contacto. Las membranas son selectivas a una de las especies, la cual pasa a través de ella, por lo que una de las fases es enriquecida con una especie mientras que en la otra fase se reduce.

El movimiento de cualquier especie a través de la membrana es causado por una o más de las fuerzas motrices surgida por un gradiente de potencial químico o eléctrico. Un gradiente de potencial químico puede deberse a un gradiente de concentración o de presión o ambas. El flujo a través de las membranas de una de las especies por unidad de fuerza motriz es proporcional a la permeabilidad de las membranas. Si la fuerza motriz está dada por una diferencia parcial de presión (Δp_i) o una diferencia de concentración (Δc_i) el flujo a través de la membrana para especies i , está dado por

$$\text{Flujo de la especie } i = \left(\frac{\text{permeabilidad de la especie } i}{\text{espesor efectivo de membrana}} \right) (\Delta p_i) \text{ o } (\Delta c_i) \quad (1.49)$$

La relación entre la permeabilidad de la especie i entre el espesor efectivo de membrana es llamado permeanza o permeabilidad. La selectividad de la membrana puede ser llamada de diferentes formas. Una definición común llamada factor de separación α_{ij} para dos especies i e j es

$$\alpha_{ij} = \frac{c_i''/c_j''}{c_i'/c_j'} \quad , \quad (1.50)$$

en donde la prima y doble prima denotan la fase alimentada o retenida y la fase que ha pasado a través de la membrana respectivamente.

El control del transporte a través de la membrana de las especies está dado por dos efectos :
1) Las diferentes relaciones de transporte debido a diferentes interacciones membrana/soluto/solvente y 2) El intercambio de especies en los dos lados de la membrana interfase-fase 1/membrana e interfase-fase 2/membrana. El segundo efecto es en general más importante que el primero.⁽⁴²⁾

En el modelo de transporte a través de poros, si la membrana tiene poros de interconexión estáticos más grandes en diámetro que las dimensiones de la molécula, el transporte puede darse en respuesta a la concentración, la presión, o el gradiente de potencial eléctrico en el sistema. La complejidad de la estructura de los poros de la mayoría de las membranas frecuentemente excluye el desarrollo de ecuaciones a priori para predecir el transporte. Una molécula en estas condiciones debe seguir un patrón muy tortuoso que es más largo que el espesor de las membranas debido a que debe seguir el camino irregular de los poros, lo cual es llamado factor de tortuosidad. En ausencia de un gradiente, puede ocurrir la difusión molecular de manera irrestricta si los poros son grandes en comparación con las dimensiones moleculares de las especies que se difunden.

La difusión es la migración de una sustancia a través de un gradiente de concentración. En su primera ley empírica de difusión, Fick cuantificó que el flujo J es proporcional al gradiente de concentración

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad , \quad (1.51)$$

donde el factor de proporcionalidad D es el llamado coeficiente de difusión, C es la concentración de la solución y x es la distancia recorrida.⁽⁴¹⁾

1.12.1 Estructura física de las membranas

La mayoría de las membranas sintéticas están formadas a partir de polímeros orgánicos. Esta función también puede ser realizada por metales, carbón, vidrios inorgánicos y otros materiales, pero los polímeros han ganado mayor importancia en este campo. Las primeras membranas artificiales fueron obtenidas de polímeros naturales a partir de celulosa y todavía son usadas. Para obtener membranas cada vez más adecuadas a sus aplicaciones, se han sintetizado nuevos polímeros. La estructura química de estos polímeros va desde

simples poliolefinas a estructuras polares como las poliamidas o estructuras iónicas que poseen cationes o aniones unidos a la cadena principal. Sin embargo, su eficiencia puede depender de interacciones fisicoquímicas entre las especies a separar y el material de la membrana, la cual puede incluir fuertes interacciones iónicas, interacciones polares más débiles, y aún interacciones más débiles debidas a fuerzas de Van der Waals. En todos los casos la microestructura física de la membrana y su forma macroscópica son también importantes.

Las membranas pueden presentar asimetría física por tener diferentes tamaños de poro a través del espesor de la membrana o pueden tener una capa densa en las caras de la membrana. Las membranas compuestas están formadas por dos materiales arreglados en una serie de combinaciones, por lo que pueden ser diseñadas para cubrir demandas específicas, tanto en propiedades de transporte como en propiedades mecánicas.

La forma macroscópica de las membranas puede ser la de una lámina plana, un tubo de pared delgada y diámetro grande o fibras huecas en las cuales las paredes constituyen una parte significativa del diámetro total. Las películas densas no contienen poros de dimensiones microscópicas y todo el volumen no ocupado es simplemente espacio vacío entre los segmentos de las cadenas macromoleculares. Los movimientos de cadena en los polímeros amorfos a temperaturas arriba de la T_g , similares al de los movimientos térmicos de los líquidos, permiten el transporte a través de la membrana mediante un mecanismo de difusión-solución. Las moléculas que penetran pueden interactuar fuerte o débilmente con los segmentos de polímeros, dependiendo de su estructura química, sin embargo la rapidez de transporte puede ser afectada fuertemente por el movimiento cooperativo de los segmentos de polímero. Los polímeros cristalinos o en estado vítreo se caracterizan por ser más densos y ordenados que en la fase amorfa, lo cual aparentemente excluye la penetración de otro tipo de moléculas y el transporte se da a través de su fase amorfa. Debido a que la rapidez de transporte en las membranas densas es muy lento, no son atractivas para procesos de producción donde se requiera alta productividad.

Las membranas porosas contienen poros de tamaño mayor a las dimensiones de la molécula que se desea separar. Los poros están interconectados y el polímero puede comprender sólo una pequeña parte del volumen total. El transporte en estas membranas se da a través de los poros y se debe a mecanismos de presión, concentración o de potencial eléctrico. Las características esenciales del transporte están determinadas por la estructura de los poros, y la selectividad está gobernada primordialmente por el tamaño relativo de las moléculas de soluto o de las partículas comparado con los poros de la membrana. Las propiedades mecánicas y la resistencia química dependen del polímero usado.

1.12.2 Materiales empleados en la elaboración de membranas

Se ha investigado la elaboración de membranas con más de 150 polímeros diferentes, de los cuales sólo el 15% es usado en membranas comerciales. La principal demanda en las propiedades de las membranas son: alto flujo o alta permeabilidad y alta selectividad o rechazo de partículas. Otras características deseables son: estabilidad a pH y temperatura, estabilidad mecánica, largo tiempo de vida útil y, en medicina, alta biocompatibilidad. El

costo es también importante. Los derivados de la celulosa fueron los primeros polímeros usados para hacer membranas y continúan usándose en ósmosis inversa en la desalinización del agua. Aunque son de bajo flujo respecto a las membranas de películas delgadas, son competitivas debido a su alta resistencia a agentes oxidantes como el ozono o el cloro.

Los silicones son especialmente importantes debido a que tienen la más alta permeabilidad a gases y vapores orgánicos de todos los polímeros técnicos. Con las polisulfonas y las polietersulfonas es posible fabricar muy fácilmente membranas para ultrafiltración por inversión de fases. La mayoría de las membranas usadas en ósmosis inversa consisten de un soporte de polisulfona cubierta con una delgada capa selectiva de poliamida aromática. Las membranas de poliimididas tienen excelente estabilidad térmica y química. A pesar de sus altos flujos para ultrafiltración, su mercado es limitado debido a sus baja estabilidad en altos o bajos valores de *pH*. Otros polímeros que tienen una gran variedad de aplicaciones en la fabricación de membranas son los polifosfacenos, poli(éter éter-cetona), poliacrilonitrilo y polielectrolitos complejos. Por su parte, las poliolefinas son importantes en la producción de membranas de microfiltración, ya que como ocurre en el polipropileno isotáctico usado en este proyecto, son altamente resistentes a los solventes y estables en medios con valores extremos de *pH*.⁽⁴¹⁾

Las mezclas de polímeros se han empleado para mejorar la separación por membranas, aunque sólo las mezclas homogéneas han sido consideradas como materiales con aplicaciones potenciales en membranas, porque las mezclas heterogéneas, en la mayoría de los casos, no tienen la suficiente resistencia mecánica para esta aplicación. Actualmente se han empleado ya mezclas de polímeros para separar mezclas etanol/agua. Las mezclas de dos copolímeros poli[(acrilonitrilo)-co-(ácido acrílico)] y poli[(acrilonitrilo)-co-(vinil piridina)] puede usarse para elaborar membranas más selectivas que cualquiera de ellos solo. Se ha investigado la separación de mezclas de isómeros del propanol con una membrana de poli(alcohol vinílico) con ciclodextrina. Los copolímeros se han usado también para fabricar membranas. El injertar polímeros es útil para modificar las membranas de polímeros. La técnica de polimerización en plasma se usa para depositar vapores químicos de monómeros, para obtener membranas ultradelgadas.⁽⁴¹⁾

1.12.3 Elaboración de membranas

Existen numerosas técnicas para preparar membranas, y para ello se han desarrollado métodos para depositar películas delgadas en una membrana que actúa como soporte. La elección del método depende del polímero empleado y de la morfología requerida en la membrana. El proceso de inversión de fases parte de una solución de polímero o un polímero fundido. Este fluido se pasa a su fase sólida de varias maneras; La más usada es adicionar una sustancia que no disuelve al polímero, al incrementar la cantidad de este componente, la solución se vuelve inestable y el polímero deja de ser soluble. Dicho polímero pasa a la fase gel y se forman dos regiones; una de polímero sólido y otra de fluido. Finalmente con la pérdida del solvente, la membrana se precipita. La morfología depende del proceso y de los solventes empleados. Las membranas dinámicas se preparan a

partir de un material disuelto o suspendido que se deposita en la superficie de una membrana porosa, posteriormente el solvente se filtra y se crea la barrera permeable. En la técnica de rociado, una solución muy diluida de polímero se deposita en una película microporosa que actúa como soporte, posteriormente se evapora el solvente, al retirar el soporte se obtiene una membrana. Las membranas por ataque nuclear son obtenidas por exposición a un haz radioactivo. El daño por irradiación de la película es aumentado por extracción con hidróxido de sodio para formar poros cilíndricos. Estas membranas son manufacturadas a partir de poli(tereftalato de etileno) o policarbonato. Existen post tratamientos para mejorar las propiedades de las membranas, para lo cual se emplea el recocido, el calentamiento directo o con horno de microondas, la aplicación de un solvente o el tratamiento químico. También se pueden aplicar tratamientos físicos como el estiramiento mecánico a temperaturas anteriores a las de fusión.

Las membranas por reacción química son formadas directamente por reacción a partir del monómero o de una solución de prepolímero, para la cual se necesita un soporte. Estas membranas son muy útiles para deshumidificar los solventes orgánicos por pervaporación. La policondensación en la interfase requiere de un soporte poroso. En esta técnica, dos monómeros reaccionan en la interfase de dos solventes inmiscibles. De esta forma las poliamidas pueden usarse para producir membranas para ósmosis inversa. Para variar las propiedades de la superficie de las membranas, se puede efectuar una reacción química mediante la cual un polímero con grupos reactivos que forma una membrana, puede pasar de ser hidrofóbica a ser más hidrofílica, esto ocurre por los grupos hidroxilo de la celulosa. En el tratamiento por plasma, se crea un plasma con un gas que contiene un monómero mediante una descarga eléctrica. De esta forma, una capa de polímero entrecruzado se deposita en una membrana porosa. La reacción química es muy compleja. Las membranas de poli(alcohol vinílico) obtenidas por esta técnica son exitosas en pervaporación. En este proceso, la membrana en contacto con un líquido permite pasar a través de ella el vapor de dicho líquido.⁽⁴¹⁾

Los diferentes procesos comercializados de separación por membranas son: separación de gases, en la que se retienen las especies de mayor tamaño en un flujo gaseoso. En la pervaporación, se separa la molécula de menor tamaño de una corriente de un líquido. En la diálisis se retienen partículas de tamaño mayor a $0.02 \mu\text{m}$ y en hemodiálisis mayores a $0.005 \mu\text{m}$. Los microiones de una solución se pueden separar por electrodiálisis. Para obtener solventes libres de microsolutos, se puede emplear ósmosis inversa con lo que se pueden separar especies de 1 a 10 \AA . Para separar especies llamadas macrosolutos se puede emplear ultrafiltración, de esta forma se pueden separar partículas de 10 a 200 \AA . En la microfiltración es posible separar partículas de soluciones o de gases de entre 0.02 y $10 \mu\text{m}$. Con las membranas de emulsión líquida, una solución puede aumentar o disminuir la concentración de especies con alta solubilidad en membranas. Generalmente estas membranas no son selectivas por tamaño.⁽⁴⁰⁾ Las membranas microporosas son frecuentemente usadas como filtros. Aquellas con poros relativamente grandes son usadas para separar sustancias burdas suspendidas como las partículas contaminantes en el azúcar refinada, aceite de bombas, aceite hidráulico. Las membranas con poros menores se usan para la filtración estéril de gases, separación de aerosoles, en la filtración estéril de productos farmacéuticos y biológicos y soluciones sensibles al calor.⁽⁴³⁾

La afinidad química de las especies permeantes con la membrana es un factor muy importante en la capacidad de permeación, si es débil inhibe la permeabilidad, si es demasiado fuerte puede inhibir también la permeabilidad, dado que aumenta el tiempo en el cual una especie a separar permanece asociada a un grupo químico de la membrana, antes de pasar a través de ella. El agua tiene una gran importancia como solvente y como especie a separar. Existe en cúmulos de aproximadamente 100 moléculas y esto dificulta su paso a través de una membrana. Los grupos químicos moderadamente polares como $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{CHO}$, pueden competir con la tendencia del agua a asociarse con otras de su misma especie, destruyendo el complejo de agua original, lo que facilita su transporte a través de la membrana. Esto es lo que motiva el interés en el control de la estructura química de las membranas poliméricas, para obtener un balance óptimo entre su hidrofobicidad y su hidrofiliidad.⁽⁴⁴⁾

1.13 ESTADÍSTICA DE POROS

La información acerca del tamaño, distribución y geometría de los poros se puede obtener por varias técnicas como: microscopía electrónica, medidas de la porosidad, determinación del radio de poro promedio por permeabilidad hidráulica. Además, es útil conocer la longitud efectiva del poro.

1.13.1 Diámetro de poros por el método de presión de burbuja

La determinación de la presión de burbuja es comúnmente usada para medir diámetro de poros (ANSI 128, ASTM F 316). En este método, un gas es usado para desplazar un líquido de los poros y la presión requerida está relacionada con el radio de los poros r y la tensión superficial γ por la ecuación de Cantor como sigue

$$r = \frac{2\gamma}{\Delta p} \quad (1.52)$$

La presión necesaria para que aparezca la primera burbuja en el líquido es Δp . Las membranas comerciales microporosas tienen un tamaño de dimensiones entre 0.005 y 25 micras, y están hechas de diferentes polímeros para obtener un amplio intervalo de resistencia química y a los solventes.⁽⁴⁴⁾

1.13.2 Diámetro de poros por observación directa a través de microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido es también útil para determinar directamente el diámetro superficial de poros de las membranas. Una vez obtenidas las micrografías, se hace un conteo de la cantidad de poros por centímetro cuadrado. Los diferentes métodos de determinación de tamaño de poros no corresponden exactamente. El análisis estadístico también permite obtener una distribución del tamaño de poros en la superficie de las membranas.⁽⁴⁴⁾

1.13.3 Porosidad superficial

El volumen desocupado o porosidad, se refiere a la fracción de volumen que no está ocupado por el sustrato polimérico. Por otra parte, obtenida la densidad superficial de poros, se puede determinar la porosidad de la superficie de la membrana mediante

$$\varepsilon = \rho \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad , \quad (1.53)$$

en donde ε es igual a la porosidad superficial para un cm^2 de área, ρ es la densidad de poros/ cm^2 y d_p es el diámetro de poro.⁽⁴⁴⁾

1.13.4 Densidad superficial de poros y su distribución

La densidad superficial de poros y su distribución es muy importante en las membranas, ya que así se conoce el tamaño de partículas y la influencia que puede tener en la cantidad de fluido permeado a través de la membrana. Estas características de las membranas se pueden conocer mediante un analizador de imágenes, para obtener la cantidad de poros por unidad de área y un histograma de frecuencias.

1.13.5 Porosidad total

El volumen desocupado o porosidad total se puede calcular a partir de la densidad del polímero extraído o de la diferencia entre el peso seco y el peso húmedo de la membrana. Esto se calcula mediante el volumen de los polímeros solubles extraídos, tanto por el tolueno como por el agua y considerando que el volumen inicial de la membrana V_i está dado por

$$V_i = V_{PP} + V_{EVA} + V_{ELVANOL} \quad , \quad (1.54)$$

en donde V_{PP} , V_{EVA} , y $V_{ELVANOL}$ son, respectivamente, las fracciones del volumen de la membrana ocupadas por el PP, el EVA y el ELVANOL. En tanto que el volumen desocupado en la membrana será el de los polímeros EVA y ELVANOL extraídos. La fracción en volumen desocupada V será

$$V = \frac{V_{EVA} + V_{ELVANOL}}{V_i} \quad . \quad (1.55)$$

La cual se reportará en este trabajo como porosidad total, ya que comprende la porosidad de la superficie y la porosidad interna de las membranas.

REFERENCIAS

1. Gaylord G. N. Use Surfactants to Blend Polymers. Chemtech, July 435-440 (1989).
2. Utracki L.A. Polymer Alloys and Blends. Hanser Publishes, Munich, 1990.
3. Paul D. R. and Newman S. Polymer Blend, Vol. 1 Academic Press, New York, (1978).
4. Olabisi O., Lloyd M. Robertson and Montgomery T. Shaw. Polymer-Polymer Miscibility. Academic Press, New York, USA, (1979).
5. Utracki L.A. Polymer Engineering and Science. 35, 2-17 (1995).
6. Han C. D. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems. American Chemical Society, Washington, (1984).
7. Mark H. F., Bikales, N., M., Overberger C. G., Menges G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley and Sons, 3, 765 (1989).
8. Tzoganakis C. Advances in Polymer Technology. 9, 321-330 (1989).
9. Miller R. C. Modern Plastics, October 79-80 (1991).
10. Blair R.H. Modern Plastics, October, 80-82, (1991).
11. Hernandez-Sánchez F. Olayo R. Manzur A., Polymer Bulletin, 42, 481- 488 (1999).
12. Rubin I. I. Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley and Sons, New York, (1990).
13. Mark H. F., Bikales N., M., Overberger C. G., Menges G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley and Sons, 6, 401, (1989).
14. Young R. J. Introduction to Polymers. Chapman and Hall Ltd. London, (1981).
15. Ward I. M., Hadley D. W. Mechanical Properties of Solid Polymers. John Wiley and Sons. Chichester, (1998).
16. Hayden W., Moffatt W. G., Wulf J., Propiedades Mecánicas. Limusa, México, (1982).
17. Hatakeyama T. and Quinn F. X. Thermal Analysis. John Wiley And Sons, New York, (1995).
18. Mathot Vincent B. F. Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers. Hanser Publishers, München, (1994).
19. Brown Michel E. Introducción to Thermal Analysis. Chapman and Hall. London, (1995).
20. Haines Peter J. Thermal Methods of Analysis Principles Applications and Problems. Blackie Academic and Professional Chapman and Hall. London, (1995).
21. Funatsu K., and M. Sato Proc IX Intl. Congress on Rheology, 3, 539, México, (1984).
22. Knappe W. and Krumböck, Proc. IX Intl. Congress on Rheology, 3, 417 México, (1984).
23. Hatzikiriakos S. G. and Dealy J. M. J. Rheol. 34, 891 (1992).
24. Kalika D. S. and Denn M. M. J. Rheol. 31, 815 (1987).
25. Knappe W. and Krumbock E. Rheol. Acta 25, 296 (1984).
26. Migler K. B. Hervet, H. , Leger, L. Phys. Rev. Lett. 70, 287 (1993).
27. Gupta A. K. J. Appl. Pol. Sci.,46, 281 (1992).
28. Mooney M. J. Rheol. 2, 210 (1931).
29. Dealy Wissbrun. Melt Rheology and its Role in Plastic Processing. Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
30. Wang S. Q. Advances in Polymer Science. 138, 229 (1999).
31. de Gennes P. G., C. R. Acad. Sc. Paris, 288, 219 (1979).
32. Brochard F. and P. G. de Gennes, Langmuir 8, 3033 (1992).

33. Yang X. Ishida, H, Wang S. Q. *Journal of Rheology*, 42, 63 (1998).
34. Ferry J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons, New York (1967).
35. Rosen S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. 2th Edition, John Wiley and Sons, (1993).
36. Ward I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley Interscience, (1971).
37. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*, 77, 3701-3706, (1955).
38. Macosko C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. Wiley- VCH, New York, (1994).
39. Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., Menges G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley and Sons, 17, (1989).
40. Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley and Sons, Inc., (1992).
41. Salamone J. C., *Polymeric Materials Enciclopedia*. 7, CRC. Press Inc., New York, (1996).
42. Winston W. S., Sirkar K. K., *Membrane Handbook*. Chapman and Hall, (1992).
43. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 15, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, (1981).
44. Kesting R. E., Ph. D., *Synthetic Polymeric Membranes*. Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, (1971).

CAPITULO 2

2. MEZCLAS FÍSICAS Y COMPATIBILIZADAS E HIDROXILACIÓN DE EVA

2.1 Antecedentes

Las mezclas de polímeros ofrecen la posibilidad de obtener materiales con mayor intervalo de propiedades físicas y mecánicas que los polímeros constituyentes, logrando, en algunos casos, mayor impacto comercial que los polímeros puros. El término mezclas de polímeros se refiere a la mezcla íntima de dos o más polímeros. La miscibilidad de pares de polímeros afecta las propiedades ópticas, dieléctricas y mecánicas de las mezclas. Las mezclas de polímeros que forman dos fases se caracterizan por su opacidad, aunque se parta de polímeros transparentes; tienen transiciones térmicas separadas para cada polímero, muestran pobres propiedades mecánicas, y exhiben deslaminación y separación de fases. Sin embargo, es posible obtener composiciones con propiedades mecánicas superiores a las de los polímeros originales. Estos materiales juegan un buen papel en la industria de los polímeros, en algunos casos, con un mercado más grande que el de cualquiera de los componentes puros.⁽¹⁾

Los microdominios formados en mezclas de polímeros pueden modificar las propiedades mecánicas, cuando se da una buena adhesión entre las fases. Estos microdominios pueden ser generadores de fallas si no existe una buena adhesión. Para lograr una mayor interacción entre las fases, se ha hecho uso de bajas proporciones de otros polímeros que poseen cierta afinidad entre los componentes de la mezcla, con lo que se incrementa la compatibilidad. Compatibilidad e incompatibilidad se refiere al grado de contacto íntimo de los polímeros de la mezcla. Desde un punto de vista práctico, es más útil referirse a una mezcla de polímeros como compatible cuando no muestra síntomas claros de segregación. Una mezcla que es heterogénea a escala macroscópica debe ser considerada incompatible. La simple observación de que una mezcla es compatible es suficiente para establecer que el material es potencialmente útil. Sin embargo, desde una perspectiva teórica, es muy útil estudiar la naturaleza de la compatibilidad y las propiedades que se pueden esperar de una mezcla al estudiar su morfología.⁽²⁾

El polipropileno isotáctico (PP) con alto grado de cristalinidad fue descrito en la literatura en 1954 por G. Natta, más de un siglo después de que Thomas Hancock patentó la primera mezcla de polímeros entre el hule natural y la gutapercha en 1846.⁽³⁾ Inició su producción comercial en 1957, sólo tres años después de haber sido dado a conocer. Es el más importante de un grupo de polímeros estereoregulares, ya que es el polímero con mayor rapidez de crecimiento en su consumo. El polipropileno isotáctico (PP) contiene todos los grupos metilos en el mismo lado de la cadena, lo que permite la formación de cristales, y con ello buena resistencia a los solventes y al calor. La cristalinidad es a su vez, responsable de la rigidez que presenta.⁽⁴⁾

Desde el inicio, se buscó mejorar sus propiedades mecánicas a bajas temperaturas, en especial las propiedades de impacto. Los primeros intentos fueron realizados con mezclas de polietileno (PE) y poliisobuteno (PIB). Posteriormente se intentó por copolimerización con etileno y como resultado se obtuvo el hule etileno-propileno (EPR) y el hule etileno-propileno-dieno (EPDM), los cuales se usan con bastante frecuencia en mezclas de polímeros. La primera mezcla comercial de alto consumo con PP inició en 1969 con la mezcla PP/EPDM, la cual fue comercializado como hule termoplástico reciclable bajo el nombre de Santoprene. También se han usado otros elastómeros con diferente naturaleza química, como el hule estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) entre otros.⁽⁵⁾

Por otra parte, la primera mezcla comercial del EVA de alto consumo, se desarrolló utilizándolo como plastificante del PVC. Posteriormente se mezcló con PP y PE, con etileno-alcohol vinílico (EVAI), con poli(tereftalato de butileno) PBT, con polioximetileno y con poliamidas. Como polímero de especialidad, el EVA ha tenido una mayor aplicación que el PP. Las mezclas de especialidad con EVA se iniciaron en 1969 cuando fue mezclado con poli(aril eter sulfona) PAES.⁽⁵⁾ Las mezclas más destacadas comercialmente son las que se conocen como Orgater compuesta por poli(tereftalato de butileno) y poli(eter-b-amida) PEBA y la mezcla conocida como Pantalast compuesta por poli(cloruro de vinilo) PVC y el poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] EVA.⁽³⁾

Recientemente BASF, ICI y Quantum han hecho esfuerzos conjuntos para desarrollar tecnología de mezclas, empleando la nueva tecnología de producción de PP en fase gaseosa. Han empleado nuevos catalizadores y mejorado el proceso para producir la mezcla de PP/caucho con elevados niveles de EPR directamente en el reactor, donde se da la formación de una fracción de copolímero de bloque PP/PE, el cual puede actuar como compatibilizante de las fases, lo que favorece la combinación de rigidez y tenacidad a un nivel superior al de las mezclas PP/EPDM obtenidas por mezclado convencional. La adición de cargas al PP que contiene caucho, puede elevar el módulo elástico y la resistencia al impacto, además se mejorará la procesabilidad de tal forma que se puede usar en carcasas y tableros de automóvil, con lo cual puede competir con el ABS.⁽⁶⁾

El número de estudios sobre mezclas de polipropileno isotáctico continúan en aumento, debido a que es una poliolefina de alto consumo mundial, con buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, baja gravedad específica, excelente resistencia química, alto punto de fusión entre los plásticos producidos en volumen, buena rigidez, adaptabilidad a muchos métodos de transformación, gran intervalo de grados para propósitos especiales y excelentes propiedades dieléctricas. Otro factor importante en las propiedades de las mezclas de polímeros, es la temperatura a la cual se efectúan los ensayos, en especial, cuando las temperaturas de prueba son cercanas a las temperaturas de transición (T_g o T_m), donde el PP presenta baja resistencia al impacto y, en general, descienden sus propiedades mecánicas. Algunas de estas propiedades son posibles de mejorar al mezclarlo con polímeros con resistencia mecánica a baja temperatura como el EVA.⁽⁷⁾

Thomas S. y Gupta A. K.⁽⁸⁾ estudiaron los efectos de la radiación y de ^{60}Co en las mezclas de PP/EVA. Analizaron las propiedades mecánicas de tensión, morfología y modo de falla. La irradiación ocasionó entrecruzamiento y degradación. Posteriormente Thomas S.⁽⁹⁾ reportó pruebas de tensión por impacto y la morfología de las mezclas PP/EVA. La fase de

EVA se extrajo mediante inmersión en benceno. Se encontró que el EVA se dispersa en el PP en esferas con un radio de $1.75 \mu\text{m}$ cuando contiene un 30% de copolímero. Cuando las partículas son menores que $7.46 \mu\text{m}$ (50% EVA) y mejor distribuidas, son más efectivas para impedir la propagación de una fractura, además de que la fractura es dúctil. Según estos autores, en la mezcla que contiene 70% de EVA, la morfología sugiere la formación de una fase co-continua con morfología similar a una red interpenetrada. S. Thomas⁽⁹⁾ encontró que la resistencia al impacto depende del tamaño de los microdominios y es máxima con 30% de EVA. Recientemente Ramírez Vargas E. y colaboradores encontraron, por espectroscopia infrarroja, tendencia a la miscibilidad a altas concentraciones de EVA, lo cual repercute en la morfología y las propiedades mecánicas.⁽¹⁰⁾

Los estudios para mejorar las propiedades mecánicas de tensión e impacto del PP, a temperatura ambiente, han sido llevados a cabo mezclándolo con otros polímeros además de EVA y, en estos casos, los estudios morfológicos han sido muy importantes, como los realizados por A. K. Gupta, quien adicionó (SEBS) con poliestireno (PS) y polietileno lineal de alta densidad (HDPE).⁽¹¹⁾ La adición de polibutadieno incrementa las propiedades de impacto aunque reduce las propiedades de tensión.⁽¹²⁾ Se ha adicionado en diferentes trabajos terpolímero EPDM para absorber esfuerzos y reducir la propagación de fracturas, con lo que se mejora la resistencia al impacto y otras propiedades mecánicas.^(13, 14) Se ha estudiado la resistencia al impacto de la mezcla PP/EPR.^(15, 16) La adición de poli(etileno-propileno) PEP a la mezcla de PP con HDPE también mejora las propiedades de impacto, ya que el PP forma una capa alrededor de los microdominios de HDPE y mejora la adhesión entre las fases.⁽¹⁷⁾ Los estudios de las mezclas con PP donde se usa fundamentalmente microscopía incluyen la de J. Karger-Kocsis y A. Kalló.⁽¹⁸⁾ Ghijssels relacionó la morfología de las muestras con las múltiples temperaturas de cristalización de la mezcla PP con hule estireno-butadieno-estireno (SBS).⁽¹⁹⁾

Las propiedades de impacto de PP con EVA a bajas temperaturas fueron estudiadas por Gupta A. K, las temperaturas de prueba fueron desde $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Se propuso una ecuación para representar las propiedades de impacto como una función de la concentración y la temperatura de prueba. Las muestras para microscopía fueron sumergidas en tolueno por 2 horas a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.⁽²⁰⁾ Estas propiedades son comparables con las obtenidas con otros hules y copolímeros.⁽²¹⁾ Las propiedades de impacto de la mezcla PP con copolímero de etileno-acetato de vinilo se incrementan al aumentar el contenido del elastómero. A bajas temperaturas su incremento es mucho menor que a 30 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$.⁽²⁰⁾ Las propiedades dinámico-mecánicas de las mezclas PP/EVA muestran las temperaturas de transición vítrea separadas para cada polímero. La separación de fases se observa por microscopía electrónica de barrido.⁽²²⁾ Se han estudiado las propiedades mecánicas a bajas temperaturas de PP en mezclas con diferentes polímeros, como en la mezcla de PP con EPDM.^(23, 24, 25, 26, 27) En otro trabajo con mezclas de PP con EPDM diferentes y SBR⁽²⁷⁾, se determinaron las propiedades de impacto a temperaturas entre -200 y $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtienen 4 zonas en la curva de resistencia al impacto contra temperatura de prueba. La resistencia al impacto se incrementa notablemente al alcanzar la T_g de la fase de hule. Con EPR se han estudiado propiedades mecánicas y transiciones dúctil a frágil.^(28, 29, 30, 31, 32) Gupta⁽³³⁾ estudió las propiedades de impacto a -190 , $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ y a temperatura ambiente de las mezclas de PP con SEBS. T. Inohue entrecruzó partículas de hule a bajas temperaturas.⁽³⁴⁾ En fibras de PP se

obtuvieron las curvas de esfuerzo-deformación en el intervalo de temperaturas de -100 a 20 °C.⁽³⁵⁾

El diámetro promedio de las partículas de la fase dispersa está en el límite de tamaño encontrado para obtener las óptimas propiedades de impacto de PP.⁽³⁶⁾ Nazareth da Silva y Coutinho adicionaron PP degradado a la mezcla PP/EVA, lo que incrementó la tenacidad y el índice de fluidez, así como la resistencia al impacto.⁽¹⁴⁾ En trabajos anteriores de mezclas PP/EVA se han encontrado redes interpenetradas por microscopía de barrido en muestras preparadas por extracción de EVA con tolueno.⁽⁹⁾ Ray Y. y Khastgir D. observaron redes interpenetradas en mezclas de EVA-LDPE, al extraer la fase de EVA.⁽³⁷⁾ Parte del trabajo propuesto en este proyecto ha sido motivado por estas observaciones de redes interpenetradas por microscopía electrónica, por lo que se incluye la profundización en los métodos de preparación de muestras para morfología. Se propusieron varios métodos de preparación de muestras para encontrar la más adecuada, en especial para saber si la técnica de disolución de la fase de EVA es adecuada en mezclas con alto contenido de este copolímero. En un trabajo previo nuestro mostramos morfologías diferentes para dos métodos de preparación de muestras.⁽³⁸⁾

La funcionalidad de los monómeros injertados permite la formación de enlaces químicos entre otros polímeros u otras superficies. Los injertos más comunes en PP se efectúan por extrusión reactiva con anhídrido maleico o ácidos itacónico o acrílico. El polipropileno injertado con anhídrido maléico (PPAM) empleado en esta investigación fue obtenido en un trabajo previo, donde se emplearon peróxidos y compuestos con grupos azo a través de reacciones con radicales libres, y contiene 0.86% de anhídrido maléico (AM) injertado.⁽³⁹⁾ El empleo de polipropileno injertado con anhídrido maléico (PPMA) en mezcla se ha usado con poliamidas,^(40, 41) en EVA con copolímero tribloques etileno-propileno (PRP).⁽⁴²⁾ El polipropileno reactivo se ha utilizado como adhesivo intercapas, para evitar las dificultades derivadas de su carácter apolar.⁽⁶⁾ El polipropileno injertado con ácido acrílico también ha sido empleado como compatibilizante.^(43, 44) W. Li usó polipropileno atáctico clorado CAPP en mezclas con EVA y con PMM.⁽⁴⁵⁾ El mecanismo de deformación en mezclas de polímeros está fuertemente relacionado con el comportamiento de los microdominios y su adhesión a la matriz. González Montiel A. y colaboradores encontraron, en mezclas de nylon 6 y PP, cavitación y deformación elíptica de los microdominios por esfuerzo de tensión a un cierto ángulo respecto a la dirección del esfuerzo aplicado, lo cual está asociado a planos de cedencia de corte.⁽⁴⁶⁾ En poliamidas con EPR injertado con anhídrido maléico, Muratoglu O. K. y colaboradores presentan un modelo de deformación de tres regiones de la morfología para la deformación en tensión cuando se presenta cavitación.⁽⁴⁷⁾ La formación de microcavidades son responsables del mecanismo de endurecimiento, deformación y fractura en tensión en mezclas con PP^(48, 49) y resinas epóxicas.⁽⁵⁰⁾ La falla adhesiva o la falla dentro de los microdominios de la fase dispersa genera cavidades elípticas. En PP con cargas, la falla adhesiva provoca también cavidades elípticas.⁽⁵¹⁾ El aumento en la cantidad de acrilonitrilo mejora la adhesión e incrementa la resistencia al impacto en mezclas de PVC con hule nitrilo (NBR).⁽⁵²⁾ El mecanismo de falla en algunos polímeros genera deformación en forma de S en los microdominios esféricos.⁽⁵³⁾

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Mezclas físicas ensayadas a temperatura ambiente

Materiales

Para obtener las mezclas físicas estudiadas en este proyecto, se utilizó Polipropileno isotáctico (PP) Pro-fax 6523 de Himont con peso molecular M_w de 228,400 y M_n de 28 900, índice de fluidez de 4, punto de fusión de 173°C y densidad es de 0.9g/cm³. Fue mezclado con copolímero de (etileno/acetato de vinilo) EVA con un contenido nominal de acetato de vinilo de 28%, con peso molecular M_w de 125,685 y M_n de 47 950, índice de fluidez de 7 y 76 °C de punto de fusión, con una densidad de 0.95g/cm³. El peso molecular fue medido con un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura Waters 150 C. Se usó tricloro-benceno como disolvente a 120 °C. El punto de fusión se determinó por calorimetría de barrido diferencial en un calorímetro DuPont 910 DSC. Las concentraciones de las mezclas fueron 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60; 30/70, 20/80, 10/90, PP/EVA.

Se emplearon dos métodos de preparación de las mezclas. En el primer método (P1) se empleó un extrusor monohusillo Haake 254 con L/D de 25:1 y 71 cm de longitud. Las temperaturas de las diferentes zonas de extrusión fueron 210, 220, 220 y 225°C en la boquilla de extrusión. Los componentes de las mezclas, en las concentraciones descritas, fueron extrudidos juntos una vez y posteriormente molidos en un molino de cuchillas y extrudidos una vez más. El extrudido final se obtuvo en forma de láminas de 2 mm de espesor aproximadamente.

En el segundo método (P2), los componentes fueron mezclados en una mezcladora Rheomix 600 de Haake por 10 minutos a 180 °C. Posteriormente se molieron las mezclas y se extrudieron una vez como se describe en el primer método. De las láminas obtenidas se cortaron los especímenes para tensión. Se consideró el eje de anisotropía para obtener las muestras, las cuales fueron cortadas paralelas al eje de extrusión.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión con diferentes métodos de preparación

La preparación de muestras para los estudios morfológicos se realizó mediante tres técnicas:

La primera técnica (Técnica A) consistió en cortar las muestras en forma de pirámide a partir de las láminas obtenidas del extrusor. Antes del corte, las mezclas se sumergieron en tetróxido de osmio OsO₄ para inducir el endurecimiento de los polímeros. Las muestras fueron cortadas con un ultramicrotomo MT 6000-XL(RMC). Se observaron la cara superior de la pirámide y las dos superficies laterales.

En la técnica B se cortaron las muestras siguiendo el eje de anisotropía generado por la extrusión. Las muestras se sujetaron con unas pinzas de presión y se sumergieron en nitrógeno líquido el tiempo necesario para su endurecimiento, el cual varió entre uno y dos

minutos, dependiendo del contenido de EVA en las mezclas. Posteriormente se retiraron del nitrógeno y se presionó la muestra contra una superficie plana hasta su fractura. De las muestras obtenidas, unas fueron observadas al microscopio sin tratamiento posterior y otras se sumergieron por 72 horas en tolueno para extraer la fase de EVA.

En la técnica C las mezclas de polímeros fueron cortadas en forma de pirámide con un ultramicrotomo criogénico, como se muestra en la figura 2.1. Se realizaron varios cortes hasta obtener una superficie a espejo.

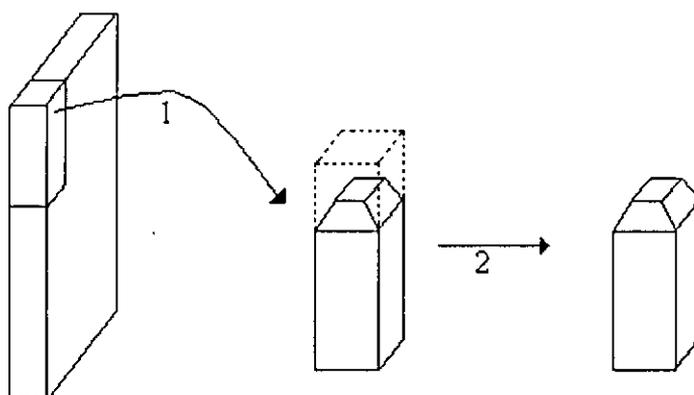


Figura 2.1 Corte en forma de pirámide.

Las muestras obtenidas fueron adheridas a un portamuestras con cinta de carbón de doble cara adhesiva. Posteriormente se recubrieron de oro y de carbón por espurreo para analizarlas por microscopía de barrido y de transmisión, respectivamente.

Con base en los resultados obtenidos, las mezclas físicas en tensión fueron estudiadas empleando la técnica B. Con contenidos de EVA mayores a 50% no se empleó inmersión en tolueno.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido de especímenes de impacto y mecanismo de deformación en tensión a bajas temperaturas

Las muestras deformadas en tensión que fueron empleadas para ser observadas por microscopía electrónica, se cortaron de la zona deformada, y se observaron tres caras como se muestra en la figura 2.2. La cara A es la superficie inicial de la muestra después de ser deformada. La cara B se obtiene de la zona deformada por fractura criogénica. Para obtener esta superficie, la muestra se enfrió por inmersión en nitrógeno líquido por tres minutos y posteriormente se rompió longitudinalmente en el sentido del esfuerzo aplicado. La cara C es la nueva superficie formada al romper la muestra en el ensayo de tensión.

Los especímenes, con diferente porcentaje de deformación para el estudio del mecanismo de deformación de los microdominios, se tomaron de las mezclas 20/80 PP/EVA obtenidas por P1. Se colocaron dentro de la cámara de acondicionamiento de temperatura, como se procedió en las muestras para determinar las propiedades mecánicas a la tensión y fueron

deformadas a 100 mm/min. La deformación de las muestras fue detenida a diferentes puntos de la curva esfuerzo deformación previamente seleccionados. La primera muestra fue tomada a la deformación en que se presenta el punto de cedencia, la segunda a 1/3 y la tercera a 2/3 de la deformación total de la muestra, como se muestra en la figura 2.17.

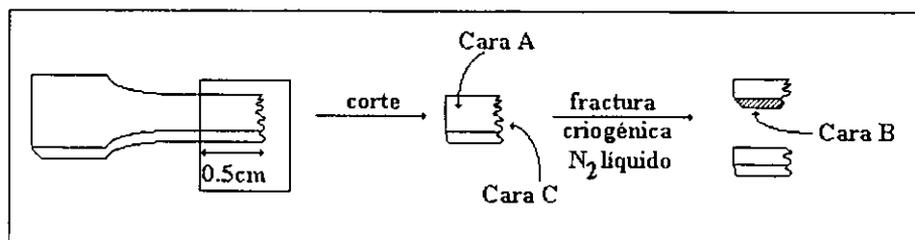


FIGURA 2.2. Superficies de los especímenes deformados en tensión. La cara B permite el análisis de los microdominios deformados.

Las muestras de impacto para observar la microscopía de barrido fueron obtenidas de la nueva superficie de los especímenes de impacto formada por fractura, las muestras con contenido de EVA hasta 50%, fueron sumergidas en tolueno por 48 h para extraer la fase de EVA. En este caso también se obtiene la morfología de las mezclas antes de extraer la fase de EVA. Posteriormente se colocó un recubrimiento de oro sobre las muestras para observarlos en un microscopio electrónico de barrido Leica Stereoscan 440.

2.2.4 Ensayos mecánicos

Las pruebas mecánicas de tensión fueron realizadas a temperatura ambiente ($21^{\circ}\text{C} \pm 2$) en una máquina Instron modelo 1125 de acuerdo a la Norma ASTM D1708 a una velocidad de 100mm/min. La dureza de las mezclas fue determinada en un durómetro Shore D de acuerdo a la norma ASTM D2240. Las mezclas físicas obtenidas también fueron probadas en tensión a bajas temperaturas dentro de una cámara de acondicionamiento de temperatura Instron modelo 3111-001. Las temperaturas de prueba fueron 0°C , -15°C y -30°C . Los porcentajes de PP/EVA que fueron considerados son 80/20, 60/40, 40/60, 30/70, 20/80 y 10/90. La resistencia a la tensión, así como el módulo elástico, se compararon con los valores obtenidos previamente a temperatura ambiente.^(38 y 54)

2.2.5 Método de preparación de las mezclas compatibilizadas para impacto y tensión

Las proporciones de compatibilizantes empleadas para evaluar la cantidad óptima en propiedades mecánicas en tensión fueron; 5, 10 y 15% en peso. El peso agregado de EVAOH y PPAM se determinó tomando en cuenta la cantidad presente de EVA y PP. Se agregó el 5,10 y 15% de compatibilizante en relación a la cantidad de los polímeros puros presentes en cada una de las mezclas. Para obtener el óptimo porcentaje de compatibilizante en las mezclas se consideraron los contenidos de PP/EVA de 80/20 y 20/80, las mezclas obtenidas mediante el proceso de extrusión fueron usadas para evaluar propiedades a la tensión. Los polímeros se obtuvieron en forma de láminas de 2 mm de espesor aproximadamente y se probaron en tensión en la dirección del eje de anisotropía. Una vez

obtenida la concentración óptima de compatibilizante, se obtuvieron las mezclas intermedias con contenidos de PP/EVA de 60/40, 50/50 y 40/60.

Para preparar las mezclas para impacto, también se emplearon dos métodos de mezclado. Se empleó el procedimiento 1 (P1). Después de obtenidas las láminas por este procedimiento, se molieron nuevamente para ser inyectadas en una máquina de Inyección (Demag Ergo-Tech 50-200). El segundo procedimiento de mezclado para obtener las muestras de impacto es el procedimiento 3 (P3), en el cual los polímeros granulados fueron extrudidos inicialmente en un extrusor doble husillo tipo Haake (TW-100), con lo que se incrementa la intensidad de mezclado, posteriormente se molió y extruyó en el extrusor monohusillo. Las láminas obtenidas con las mezclas PP/EVA en este proceso, nuevamente se molieron e inyectaron como se describió para el material obtenido por el procedimiento 1. Posteriormente se realizaron las pruebas de impacto de la misma forma que en el procedimiento anterior. Con objeto de encontrar la mejor velocidad de inyección para el PP se inyectó PP puro a 10,30,60,80,100 y 130 cm³/s, de estas velocidades se tomó la de 30cm³/s para inyectar la totalidad de las muestras por haber presentado en estas condiciones las mejores propiedades de impacto. Las pruebas de impacto fueron tipo Izod con ranura y se realizaron de acuerdo a la norma ASTM 256. Se emplearon las mismas temperaturas de las pruebas en tensión. Las muestras para impacto a bajas temperaturas fueron colocadas dentro de la cámara de acondicionamiento por 4h a la temperatura de prueba, posteriormente se colocaron rápidamente en un impactómetro aislado con láminas de espuma de poliestireno y en atmósfera de nitrógeno, para mantener el equipo y las muestras a la temperatura de prueba hasta el instante del impacto.

Se hicieron mezclas físicas con los polímeros puros (SC) y con compatibilizante (CC). Las concentraciones de las mezclas físicas fueron 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 y 90/10 además de los polímeros puros. Los compatibilizantes empleados fueron polipropileno injertado con 0.86% de anhídrido maléico (PPAM) y etileno/acetato de vinilo hidroxilado (EVAOH) con conversión de 42.5% de OH respecto al 30% de acetato de vinilo inicial. Se usaron dos proporciones de compatibilizantes. La primera concentración empleada con alto contenido de compatibilizantes fue de 12 g de PPAM y 50 g de EVAOH por cada 1000g. de PP/EVA (relación molar 1 : 17). Lo que equivale al 6.2% en peso de compatibilizante, la segunda concentración consistió en adicionar el 10% de EVAOH respecto al peso de EVA y a su vez, de PPAM se adicionó el diez por ciento respecto al PP empleado en las mezclas (10% de compatibilizante). Las mezclas PP/EVA compatibilizadas fueron 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80.

Los resultados experimentales de las pruebas de tensión a temperatura ambiente se comparan con los obtenidos de acuerdo a la regla de mezclas,⁽⁵⁵⁾ en la cual las propiedades finales de una mezcla, por ejemplo el módulo elástico E_m , se puede calcular considerando las fracciones volumen φ_1 y φ_2 de los componentes 1 y 2 y los módulos elásticos E_1 y E_2 de los componentes 1 y 2 como sigue

$$E_m = E_1 \varphi_1 + E_2 \varphi_2 \quad (2.1)$$

2.2.6 Determinación de propiedades calorimétricas

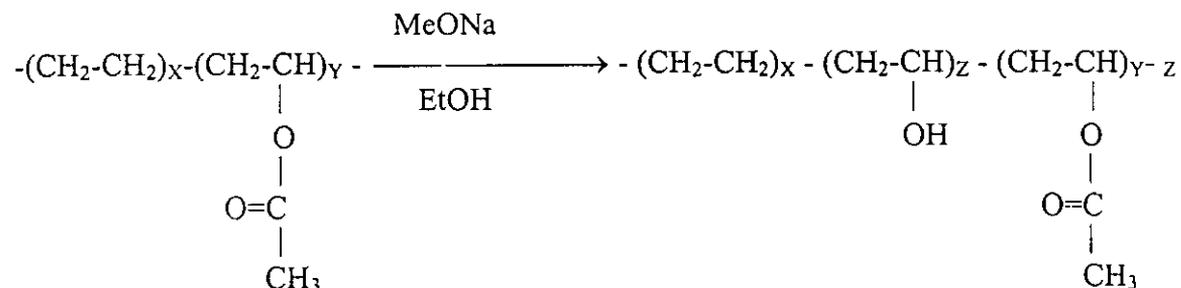
Las propiedades calorimétricas de las mezclas fueron determinadas en función de la temperatura a la cual fueron deformadas. Se empleó un Calorímetro de Barrido Diferencial DSC 2910 de TA Instruments. Al igual que en microscopía, las muestras para Calorimetría fueron cortadas de la zona deformada a 0.5 cm de la superficie formada por fractura, se emplearon 7 mg de muestra y fueron analizadas en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las propiedades calorimétricas de las muestras sin deformar se obtuvieron en las mismas condiciones. El análisis termomecánico se efectuó en un equipo TMA 2940 de TA Instruments a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min., con un penetrador de 0.5 mm y 1 Newton de carga fija. Este análisis se realizó en mezclas físicas de PP con EVA y en mezclas con compatibilizante.

2.2.7 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja se efectuó para saber si la reacción de hidroxilación del EVA, así como la reacción entre los compatibilizantes puros EVAOH y PPAM y en la mezcla se llevaron a cabo. Este análisis se realizó en un espectrofotómetro Nicolet 510P. Las muestras se cortaron por microtomía criogénica de las mezclas obtenidas por inyección. Las mezclas de los compatibilizantes en diferentes proporciones fueron obtenidas en una mezcladora de alto cortante Rheomix 254 por mezclado durante 10 min a 180 °C. Posteriormente, de esta mezcla se obtuvo una película por prensado en estado fundido para el análisis por espectroscopia. Se analizaron por infrarrojo muestras sin compatibilizante de PP y EVA, las mezclas con 20, 50 y 80% de EVA obtenidas por P3, las mezclas con compatibilizante con 20, 50 y 80% de EVA también obtenidas por P3. Además, los compatibilizantes EVAOH y PPAM.

2.2.8 Hidroxilación parcial del EVA .

Se usó metóxido de sodio como catalizador en la reacción de hidroxilación, los alcoholes empleados para llevar a cabo esta reacción fueron etanol y octanol. El metóxido de sodio empleado había probado ser efectivo en un trabajo anterior.⁽⁵⁶⁾ El alcohol etílico no se había probado y se propuso debido a que sus vapores son menos tóxicos que los alcoholes empleados previamente. Se determinó el grado de conversión por Análisis Termogravimétrico (TGA).⁽⁵⁷⁾ Este método no se usó en el trabajo previo. La hidroxilación se efectuó de acuerdo a la siguiente reacción.⁽⁵⁸⁾



La hidroxilación parcial del EVA se efectuó usando dos procedimientos diferentes. En el primer método se utilizó un mezclador rotatorio de alto cortante tipo Banbury a diferentes tiempos de mezclado. En el segundo método se empleó un extrusor de doble husillo de intermezclado parcial contrarrotatorio. En ambos métodos se empleó una relación molar 1:1 de los grupos acetato nominales del EVA (28% de acetatos) a los grupos OH⁻ del alcohol empleado. Posteriormente se obtuvieron mezclas del polímero parcialmente hidroxilado a la mayor conversión obtenida con EVA puro, para evaluar la influencia de la concentración de grupos hidroxilo en las propiedades mecánicas de las mezclas.

2.2.9 Proceso por lotes

Se empleó una mezcladora Rheomix con capacidad de 54g de polímero. La reacción de hidroxilación se llevó a cabo con EVA de Atochem, el alcohol empleado fue 1-octanol y como iniciador de la reacción se empleó 2.4% en peso de metóxido de sodio NaOCH₃. La temperatura de reacción fue de 180 °C. Se emplearon diferentes tiempos de reacción como se muestra en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Tiempo de reacción en el proceso por lotes.

MEZCLA	TIEMPO DE REACCIÓN ((min.))
1	1
2	2
3	4
4	6
5	8

Transcurrido el tiempo de hidroxilación, las muestras fueron extraídas de la cámara de mezclado para posteriormente hacer películas por dilución del polímero en una mezcla 50/50 de tetrahidrofurano (THF) y benceno a 60 °C con agitación. Posteriormente se evaporó la mezcla de disolventes en una estufa a 60 °C por cuatro horas.

A las películas obtenidas se les realizó análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo de termogravimetría DuPont 2100 con atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El intervalo de temperatura fue desde temperatura ambiente hasta 500 °C. El análisis por infrarrojo se efectuó en un espectrofotómetro Nicolet 510P para identificar la presencia de bandas características de alcoholes secundarios y comprobar cualitativamente que la reacción de hidroxilación se ha llevado a cabo.

2.2.10 Proceso continuo

En el proceso continuo, la reacción de hidroxilación también se llevó a cabo en un extrusor de doble husillo Haake Rheomix TW-100 cónico, contrarrotatorio de intermezclado parcial. La temperatura de reacción fue de 180 °C, la velocidad de los husillos fue de 32 revoluciones por minuto (RPM). En la tabla 2.2 se tienen 3 mezclas de reacción propuestas con diferentes cantidades de 1-octanol. La mezcla número 1 se propuso originalmente con

relación molar 1:1. En las muestras 2 y 3 se disminuyó la cantidad de alcohol para conocer la influencia de la disminución de alcohol en el rendimiento de la conversión del EVA en el terpolímero de etileno/acetato de vinilo hidroxilado (EVAOH).

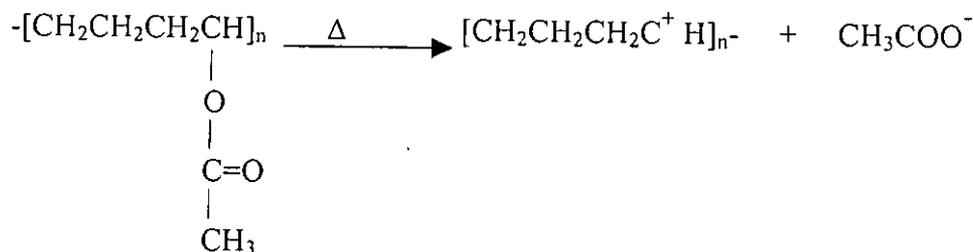
TABLA 2.2.-Concentración de octanol empleado en el proceso continuo.

MUESTRA	EVA (g)	OCTANOL	NaOCH ₃ (g)
1	100	45.42	2.5
2	100	42.32	2.5
3	100	21.16	2.5

La relación molar EVA:octanol para la segunda muestra es de 1:0.9 y para la tercera de 1:0.46.

2.2.11 Determinación del grado de conversión

La determinación del grado de conversión, así como la determinación de la cantidad de grupos acetato en el EVA puro, se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TGA). En este análisis el calentamiento del copolímero de EVA produce una liberación del grupo acetato CH₃COO⁻ a 300 °C según la siguiente reacción



La pérdida en peso se registra en el aparato y se relaciona con el grupo acetato para encontrar la cantidad porcentual en peso liberada. Cuando la muestra analizada es de EVAOH, se obtiene una pérdida de peso menor que la obtenida en EVA puro. Esta diferencia en pérdida de peso corresponde a los grupos OH⁻ que se han adicionado a la cadena mediante la extrusión reactiva efectuada, los cuales no se liberan con el calentamiento.

2.2.12 Efecto de la cantidad de iniciador

La cantidad utilizada de iniciador se estableció de acuerdo al trabajo propuesto por Lamba.⁽⁵⁶⁾ En nuestro desarrollo experimental se emplearon además otras cantidades de iniciador inferiores a las empleadas en ese trabajo, para conocer el efecto que ocasiona en la conversión del EVA en EVAOH, como se observa en la tabla 2.3.

TABLA 2.3. Concentración de NaOCH₃ empleado en el proceso continuo.

MUESTRA	EVA	OCTANOL	NaOCH ₃
1	100	33.3	2.5
2	100	33.3	2.0
3	100	33.3	1.85
4	100	33.3	1.6

2.2.13 Efecto de una segunda extrusión en la conversión del EVA en EVAOH

Debido a que en la reacción de hidroxilación el iniciador y residuos de alcohol están presentes en la matriz del polímero, se espera que un segundo paso por el extrusor tenga efectos en la conversión del EVA en EVAOH. Se determinó la influencia de una segunda extrusión en este sistema, con el fin de conocer el efecto que tendrá en el EVA funcionalizado el proceso de compatibilización por extrusión, en el cual se mezclaron los polímeros EVA y PP puros con los compatibilizantes EVAOH y PPAM. La segunda extrusión se efectuó a las condiciones de procesamiento empleado anteriormente para la hidroxilación inicial, esto es a 180 °C y 32 RPM. Los terpolímeros funcionalizados que se emplearon en esta etapa se muestran en la tabla 2.4.

TABLA 2.4. Conversión inicial de EVA en EVAOH en la reacción inicial de Hidroxilación.

MUESTRA	EVA	OCTANOL	NaOCH ₃	CONVERSIÓN INICIAL (%)
1	100	33.3	2.5	42.5
2	100	26.2	1.5	14.8

2.2.14 Toxicidad del octanol

Debido a que el octanol es tóxico, se decidió cambiar a alcohol etílico ya que tiene una menor toxicidad. Con alcohol etílico se emplearon las mismas condiciones de reacción que las utilizadas con el octanol, es decir se procesó a 180 °C y 32 RPM. Las cantidades de los reactivos fueron

EVA	ETANOL	NaOCH ₃
100	8.8	2.5

2.2.15 Evaluación de propiedades mecánicas de mezclas de EVAOH con EVA

Se mezcló EVAOH con la máxima conversión obtenida (42.5%) con EVA puro. La adición del copolímero puro disminuyó la concentración de los grupos OH⁻ en la mezcla. Los porcentajes de EVAOH presentes en las mezclas fueron: 0, 15, 35, 50, 70, 80, 100.

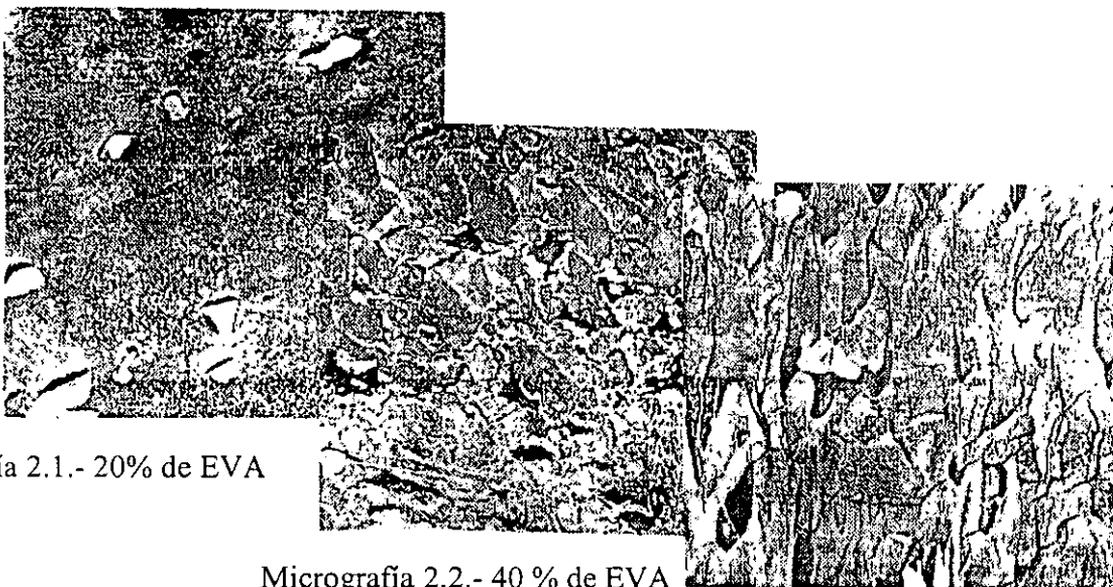
2.3 RESULTADOS

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Influencia de las técnicas de preparación de muestras en la morfología

En la micrografías 2.1, 2.2 y 2.3 se observan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las muestras preparadas por inmersión en tetróxido de osmio (OsO_4) llamada Técnica A. Los cortes obtenidos mediante esta técnica no permiten obtener imágenes de los microdominios para todas las concentraciones de EVA consideradas, ya que sólo se obtienen microdominios en las mezclas con 20% de EVA. A porcentajes de EVA más altos, cuando las fases son co-continuas (40% de EVA) y mayores, no se observa la separación de fases. Esto puede deberse a que esta técnica no permite diferenciar la forma de retro-dispersar los electrones que inciden en los microdominios de la superficie de EVA y de PP.

TECNICA A Ultramicrotomía con OsO_4



Micrografía 2.1.- 20% de EVA

Micrografía 2.2.- 40 % de EVA

Micrografía 2.3.-70% de EVA

La Técnica B efectuada con fractura criogénica proporciona una información más completa de los microdominios presentes en las mezclas, además se observan diferencias notables entre las imágenes obtenidas de los cortes paralelos y los cortes perpendiculares a la dirección de la extrusión, es decir al eje de anisotropía, como se puede observar en las micrografías 2.4 y 2.5 respecto a las micrografías 2.6 y 2.7 de la superficie obtenida por corte transversal respecto al eje de anisotropía respectivamente.

TECNICA B

Fractura en el sentido de la extrusión.

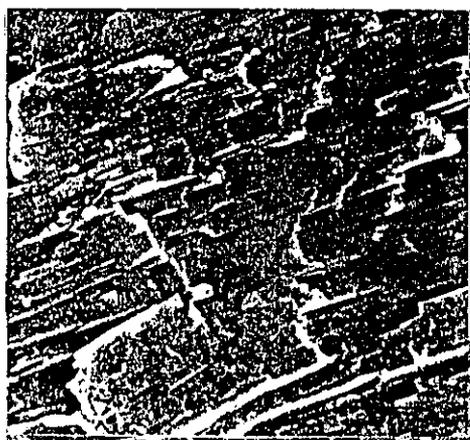


Micrografía 2.4.- 40% de EVA.

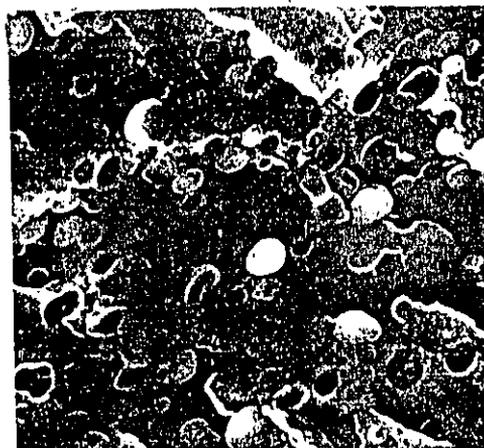


Micrografía 2.5.- 70% de EVA

Fractura transversal al sentido de la extrusión.



Micrografía 2.6.- 40% de EVA.



Micrografía 2.7.- 70% de EVA.

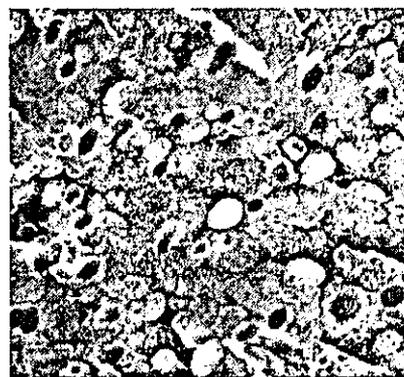
En las micrografías 2.8 y 2.9 se observan las imágenes obtenidas por fractura criogénica. En la micrografía 2.8 los microdominios de EVA tienen formas alargadas y no se distinguen claramente. En las micrografías 2.10 y 2.11 se observan las imágenes de estas mismas mezclas con inmersión posterior en tolueno. En la micrografía 2.10 se observan los huecos dejados por la fase de EVA que fue extraída por el solvente. En la micrografía 2.11 no es posible ver los microdominios debido a que la muestra fue disuelta en (a) a temperatura ambiente en (b) a 40°C, y posteriormente se evaporó el solvente formando una nueva superficie. En concentraciones altas de EVA no es útil la inmersión en tolueno debido a que modifica la morfología de las mezclas.

TECNICA B

Sin inmersión en tolueno.

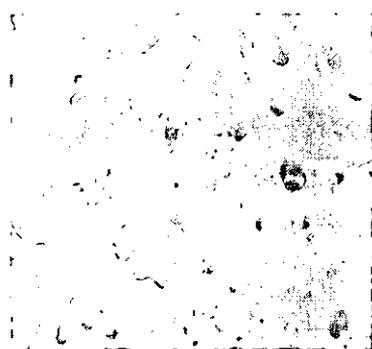


Micrografía.- 2.8.- 20 % de EVA

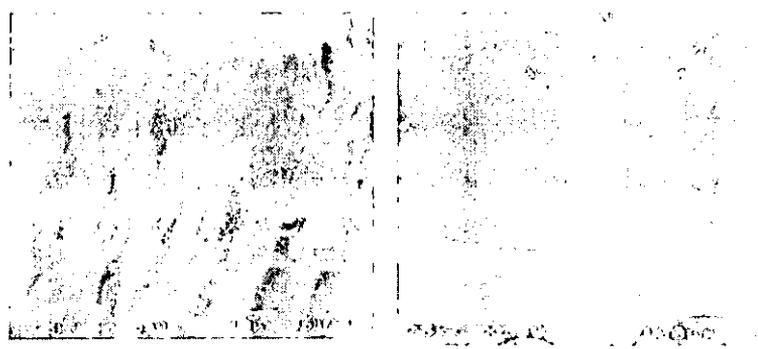


Micrografía.- 2.9.- 70% de EVA

Con inmersión en tolueno



Micrografía 2.10.- 20 % de EVA



(a)

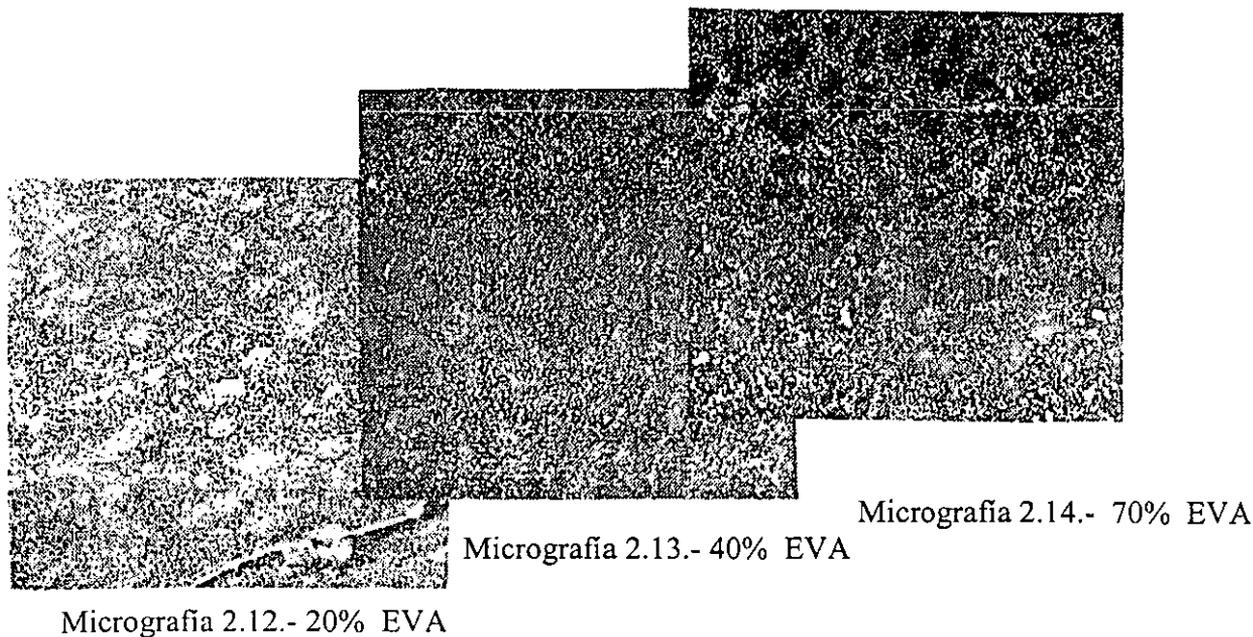
(b)

Micrografía 2.11.- 70 % de EVA

En la técnica C los microdominios formados por la separación de fases se observan como manchas circulares. Las regiones claras corresponden a la distribución del EVA en las mezclas de las micrografías (2.12, 2.13) y las oscuras corresponden al PP en las mezcla de la micrografía 2.14. En las mezclas con 20 % y 70 % de EVA, se pueden ver los microdominios definidos, en tanto que el la mezcla con 40 % de EVA, los microdominios no se definen claramente, porque a esa concentración, las mezclas muestran fases co-continuas al igual que sucede en la micrografía 2.2. La información que proporcionan estas micrografías se limita a la superficie y no se obtiene información de la profundidad y el volumen de los microdominios. No se usó OsO_4 .

TECNICA C

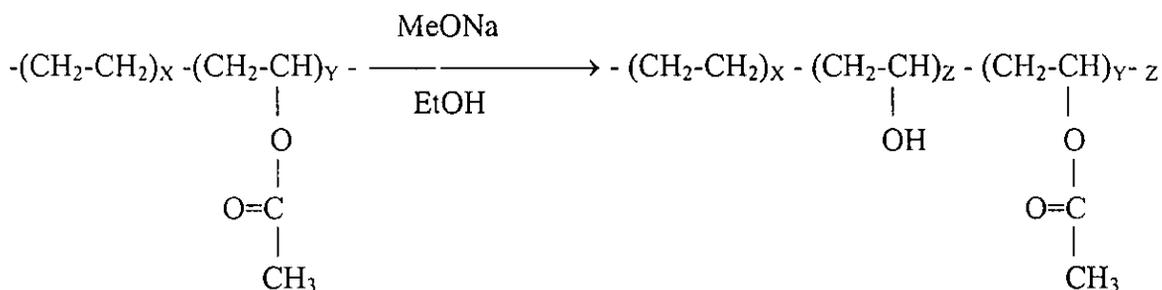
Ultracriomicrotomía.



2.4 HIDROXILACIÓN PARCIAL DEL EVA

2.4.1 Espectroscopía Infrarroja

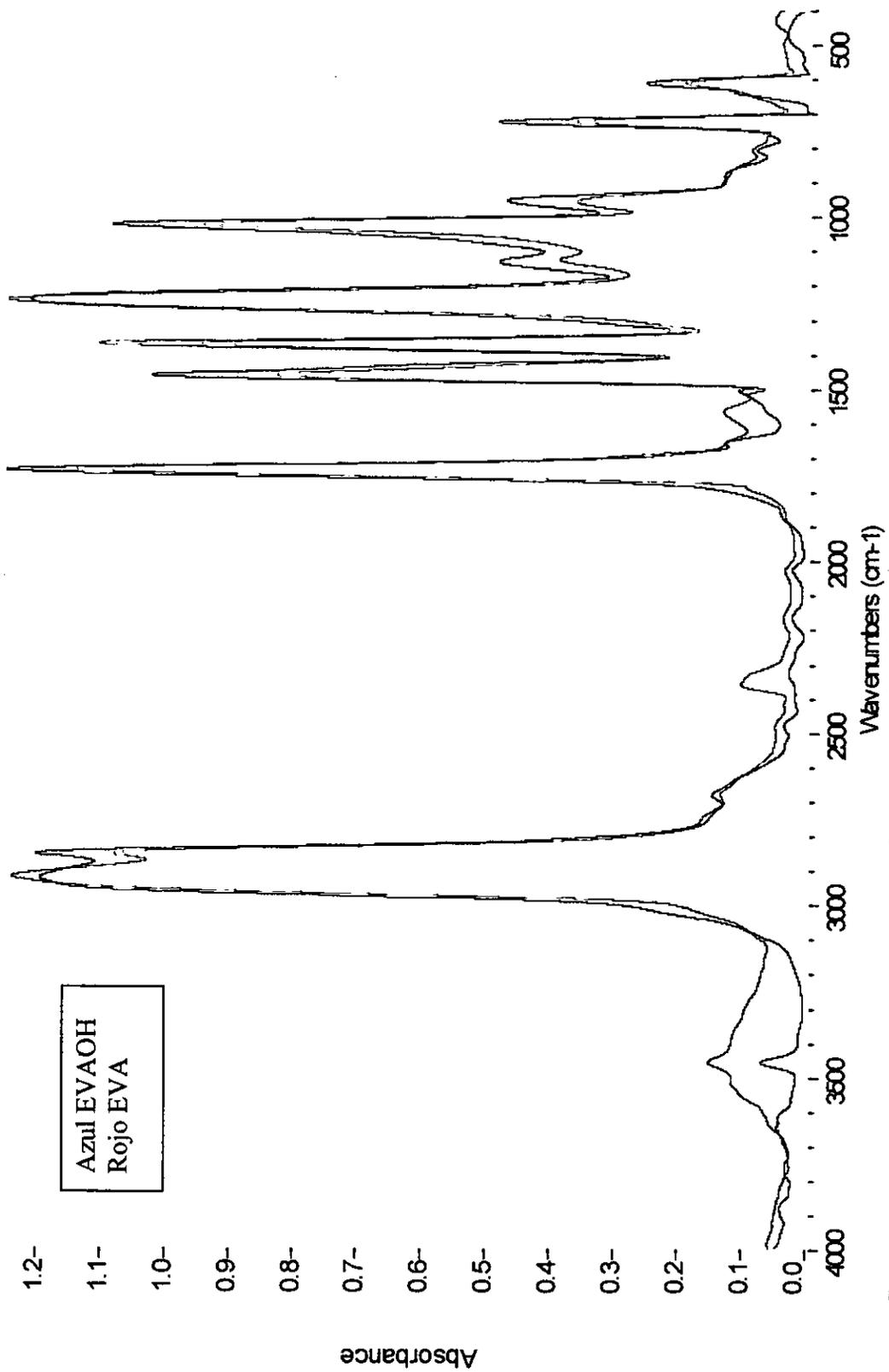
La espectroscopía infrarroja de las muestras de EVAOH y EVA se encuentra en el espectro 2.1, en el cual se observan diferencias entre las dos especies químicas analizadas. A 3, 457 y a 2, 340 cm^{-1} se presentan diferencias en las bandas de absorbancia entre los espectros del EVA y el EVAOH. La banda a 3, 457 cm^{-1} aparece amplia en el EVAOH, en tanto que para el EVA la banda es más intensa y estrecha, esta banda es considerada característica de los alcoholes OH , los cuales pueden estar asociados entre sí formando puentes de hidrógeno, este efecto se puede presentar entre este grupo y el carbonilo del grupo acetato. A 2,340 cm^{-1} aparece una doble banda para las muestra de EVAOH que no existía con la misma forma que para el EVA.⁽⁵⁹⁾ Estas dos bandas indican la existencia de los grupos OH en la cadena principal de EVA, lo que prueba que la reacción de hidroxilación se ha efectuado de acuerdo a la siguiente reacción



2.4.2 Determinación del porcentaje de acetato presente en EVA puro

La pérdida en peso detectado por TGA para el EVA puro fue de 22.2%, lo cual equivale a 31.8% de grupos acetato de vinilo presentes en el copolímero de EVA puro. De manera similar se obtuvo la cantidad de hidroxilación que se logró por extrusión reactiva. La pérdida en peso del EVA puro debido al calentamiento efectuado, es el máximo posible debido a que se liberan todos los acetatos; posteriormente, las muestras hidroxiladas presentan pérdidas de peso menores debido a la sustitución de los acetatos en esta reacción. La pérdida de peso descrita se pueden emplear para cuantificar la cantidad de grupos hidroxilo que se tienen en la cadena de EVAOH.

ESPECTRO 2.1. Comparación entre los espectros de absorción de EVA y EVAOH.



2.4.3 Grado de conversión de grupos acetatos en OH⁻ obtenido en el proceso por lotes

La conversión obtenida en la reacción de hidroxilación, en la cual el grupo OH⁻ se adiciona a la cadena de EVA en el proceso por lotes, se muestra en la tabla 2.5 y figura 2.3. El grado de conversión aumenta substancialmente en relación al tiempo de reacción.

TABLA 2.5.- Porcentaje de conversión en la reacción de hidroxilación en el proceso por lotes.

MUESTRA	ACETATOS PRESENTES(%)	ACETATOS SUSTITUIDOS(%)	CONVERSIÓN(%)
EVA puro	31.8	0	0
1	28.4	3.33	10.3
2	25.0	6.8	21.15
3	21.55	10.2	32.1
4	18.33	13.4	43.2
5	17.37	14.4	45.32

PROCESO POR LOTES

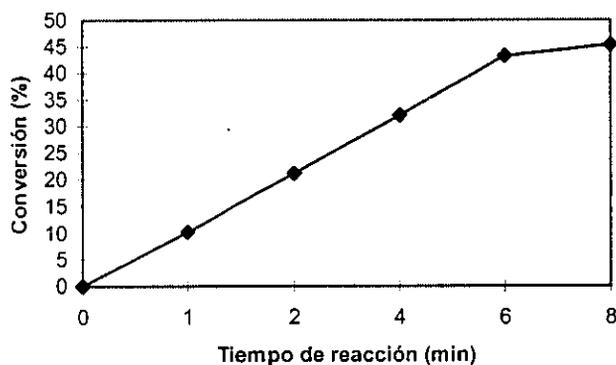


FIGURA 2.3. La conversión de EVA en EVAOH aumenta linealmente en función del tiempo de reacción hasta 6 minutos.

2.4.4 Efecto de la cantidad de catalizador en la conversión

En la tabla 2.6 se muestra la influencia del iniciador en la conversión del EVA en EVAOH. El peso de iniciador que se debe usar para que se obtenga la máxima conversión por el

método de extrusión reactiva está entre 2.5 y 1.85%. Cantidades inferiores de catalizador producen un menor grado de conversión final.

TABLA 2.6. Conversión de EVA en EVAOH en función de la cantidad de catalizador.

MUESTRA	NaOCH ₃ (% en peso)	CONVERSIÓN (%)
1	2.5	42.53
2	2.0	42.53
3	1.85	42.10
4	1.6	37.00

2.4.5 Efecto de una segunda extrusión en la conversión de EVA en EVAOH

En la tabla 2.7 se observa el efecto de una segunda extrusión en la conversión de EVA en EVAOH. La conversión aumenta en ambos casos, especialmente en la muestra con una conversión inicial de 14.8 donde se incrementa en un 67%.

TABLA 2.7. Efecto de una segunda extrusión en la conversión de EVA en EVAOH.

MUESTRA	PRIMERA EXTRUSIÓN	SEGUNDA EXTRUSIÓN	INCREMENTO EN CONVERSIÓN (%)
1	42.52	54.38	28
2	14.82	24.7	67

2.4.6 Toxicidad del octanol

EVA	ETANOL	NaOCH ₃	CONVERSIÓN(%)
100	8.8	2.5	42.5

Como se puede observar, la conversión no cambió al sustituir el 1-octanol por etanol, por lo que en el resto del trabajo se empleó este último alcohol en las reacciones de hidroxilación.

2.4.7 Evaluación de las propiedades mecánicas de EVAOH con EVA

Los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos efectuados sobre la mezcla del EVA puro con EVAOH, se muestran en la tabla 2.8 y en la figura 2.4. Los valores presentan un máximo en el intervalo de 15 y 50 % de EVAOH. La deformación hasta la ruptura de la figura 2.4 y el módulo elástico de la tabla 2.8 tienen una misma tendencia, ya que presentan un máximo con un contenido de EVAOH de 35%, en donde existe un aumento en ambas propiedades desde los valores obtenidos para EVA y EVAOH puros hasta el máximo mencionado. Este aumento en propiedades puede deberse a que a esa concentración existe una mejor interacción entre ambos polímeros que permite una mayor cohesión entre las moléculas y de esta forma se logran valores más altos en las propiedades mecánicas. Por su parte, el esfuerzo hasta la ruptura presenta una disminución aparente en este mismo porcentaje de 35 % de EVAOH. Esta disminución aparente se debe a que el

esfuerzo reportado es el ingenieril y por tanto no se considera en el cálculo la disminución transversal de área, la cual es menor a mayor deformación.

TABLA 2.8. Propiedades mecánicas a la tensión de las mezclas de EVA y EVAOH.

% de EVAOH	ESFUERZO HASTA LA RUPTURA (MPa)	DEFORMACION HASTA LA RUPTURA (%)	MÓDULO DE YOUNG (MPa)
0	21.3	938	2.22
5	19.7	945	2.35
35	17.7	1159	3.79
50	18.9	1092	3.50
70	19.2	1021	3.18
80	20.0	924	2.35
100	21.4	874	2.30

DEFORMACIÓN HASTA LA RUPTURA vs % DE EVAOH

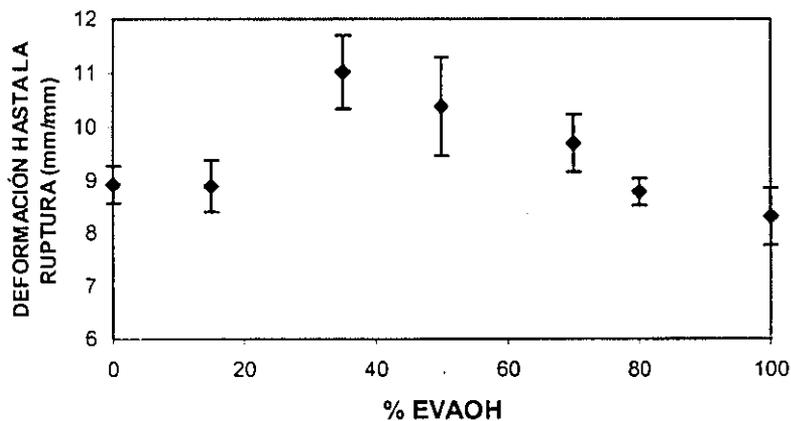


FIGURA 2.4. La deformación de la mezcla se incrementa al agregar EVAOH en cantidades intermedias.

2.5 MEZCLAS FÍSICAS DE PP CON EVA

2.5.1 Ensayos mecánicos de las mezclas físicas

Para calcular el esfuerzo a la cedencia, se consideró el primer máximo en la curva esfuerzo-deformación, como lo establece la norma ASTM D638. Es importante aclarar que cuando la curva presenta un comportamiento similar al del polipropileno puro, como sucede en las mezclas PP/EVA con alto contenido de PP, el esfuerzo a la cedencia y a la ruptura son dos valores diferentes. Cuando predomina la fase de EVA no se tiene un máximo en la curva y los cálculos de los valores hasta la cedencia se realizaron de acuerdo a la definición dada en la sección 1.7.6. En la figura 2.5 se observa el comportamiento a la tensión de los polímeros PP y EVA puros.

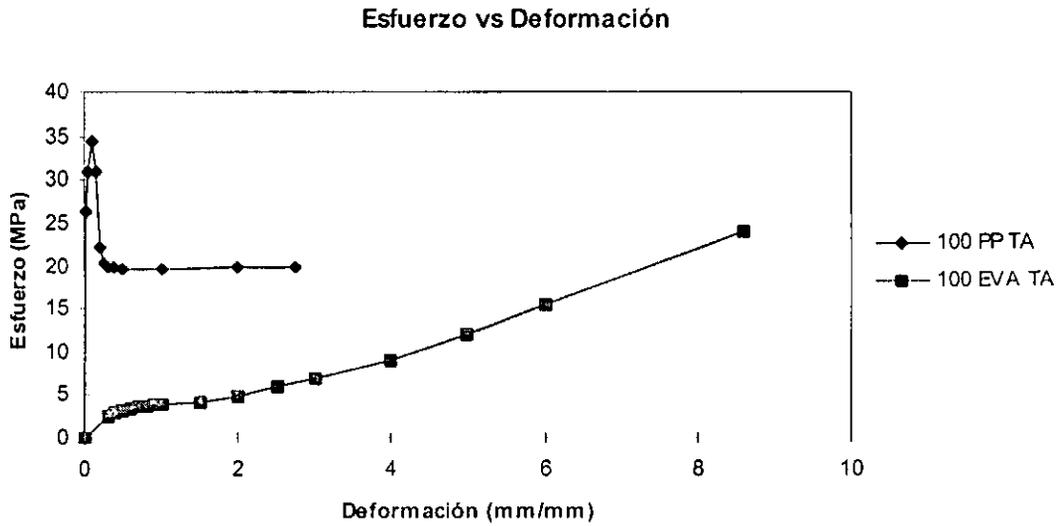


FIGURA 2.5. Comportamiento a la tensión del PP y EVA puros a temperatura ambiente.

La figura 2.6 Muestra las propiedades mecánicas a la tensión del polipropileno y EVA puros y sus mezclas a temperatura ambiente. La tendencia que presentan las curvas van desde PP puro hasta las de EVA puro.

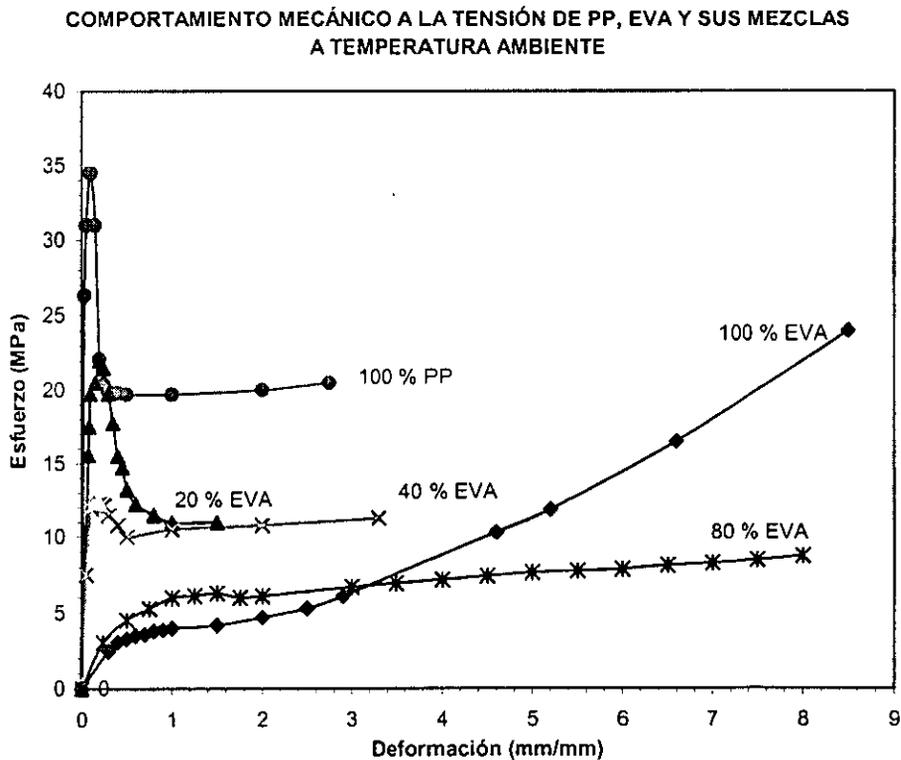


FIGURA 2.6. Comportamiento mecánico a la tensión de PP y EVA puros y sus mezclas, las cuales van desde las propiedades del polipropileno puro a las del EVA puro.

ESFUERZO A LA CEDENCIA VS % DE EVA

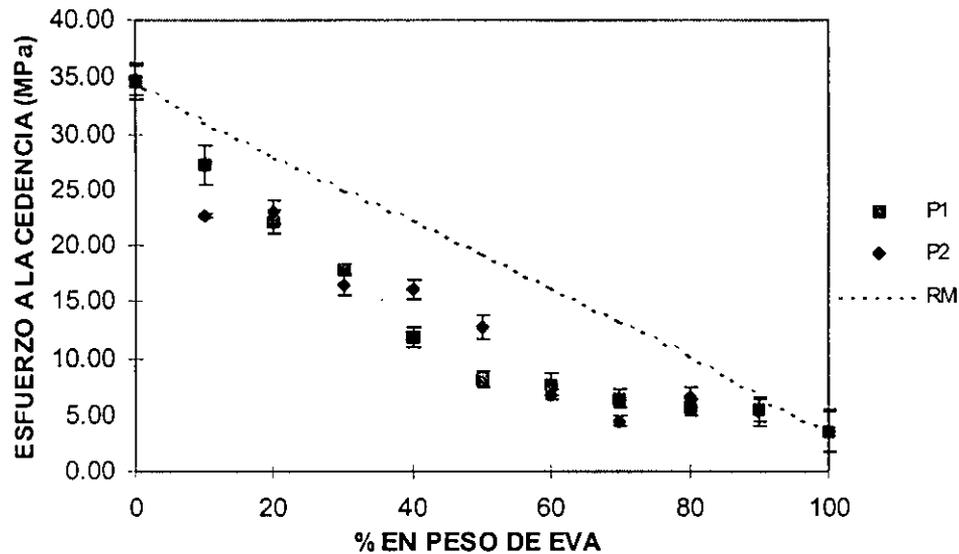


FIGURA 2.7. Esfuerzo a la cedencia contra contenido de EVA. La línea punteada corresponde a la regla de las mezclas.

En la figura 2.7 se observa el esfuerzo de cedencia contra el porcentaje en peso de EVA para las muestras obtenidas por doble extrusión (P1) y por mezclado con posterior extrusión (P2). Tanto para las muestras obtenidas por P1 como para las obtenidas por P2, se observa que el esfuerzo descende al aumentar el contenido de EVA. A contenido de EVA de 80% y mayores se calculó el esfuerzo en el punto en que se intersecan las dos tangentes de la parte inicial y final de la curva esfuerzo-deformación.

2.5.2 Deformación a la cedencia

En la figura 2.8 se observa la tendencia de la deformación a la cedencia contra porcentaje de EVA hasta un 60% solamente, dado que a contenido mayor del copolímero desaparece el máximo en el punto de cedencia. En esta figura se observa que las muestras P2 tienen una mayor deformación a la cedencia que las P1, lo cual puede estar relacionada con la morfología de las mezclas. En las mezclas obtenidas por P2, los microdominios están alargados y orientados en el sentido del esfuerzo y esto puede permitir una mayor deformación. Como se mostrará más adelante, este comportamiento también se presenta en la resistencia hasta la ruptura.

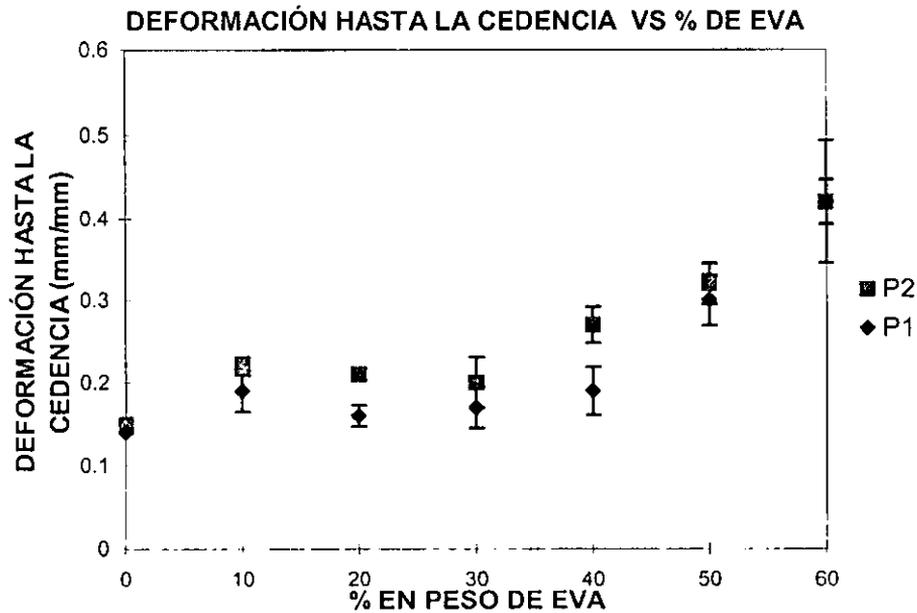


FIGURA 2.8. Deformación a la cedencia contra contenido de EVA. Se observa una mayor deformación en las mezclas obtenidas por P1.

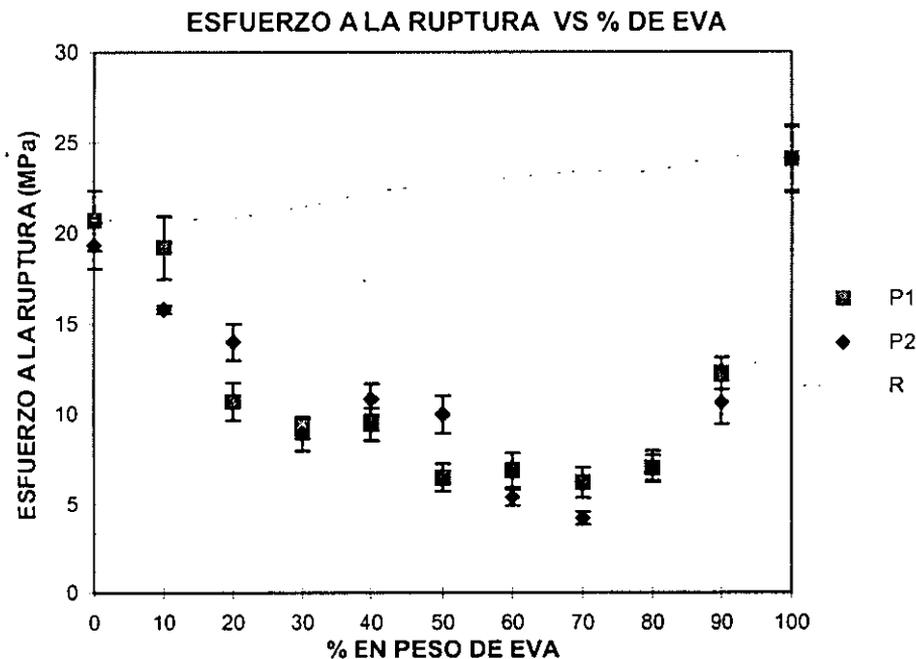


FIGURA 2.9. Esfuerzo a la ruptura contra contenido de EVA.. La línea punteada superior corresponde a la calculada mediante la regla de las mezclas.

En la figura 2.9 se presenta el esfuerzo a la ruptura contra el contenido de EVA. En donde tanto las muestras P2 como P1 presentan la misma tendencia. Ambas curvas presentan un mínimo alrededor de 70% de EVA. Cuando la fase continua es de PP, la adición de EVA disminuye la resistencia a la ruptura debido a que aunque sus partículas absorben

energía mecánica, también disminuyen el área transversal de la fase continua que soporta el esfuerzo. De la misma forma, cuando el contenido de EVA es del 70%, las partículas de PP son la fase dispersa y disminuyen el área transversal de la matriz de EVA que soporta el esfuerzo, ya que a esta deformación se presenta falla adhesiva en la interfase de los componentes (micrografías 2.25 y 2.26); al reducir la cantidad relativa de PP, el área transversal aumenta y resiste más que a 70%.

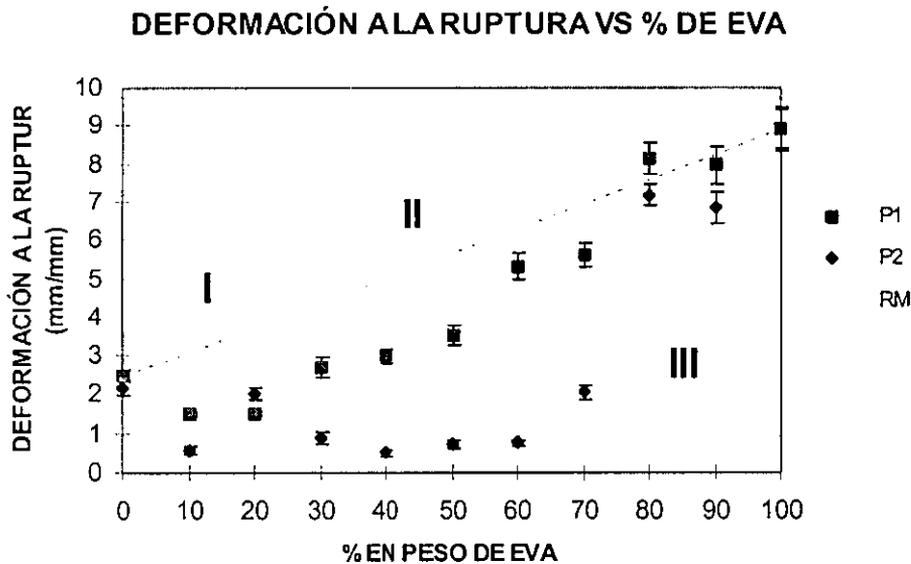


FIGURA 2.10. Deformación a la ruptura contra contenido de EVA. Las muestras P1 tienen mayor deformación a la ruptura.

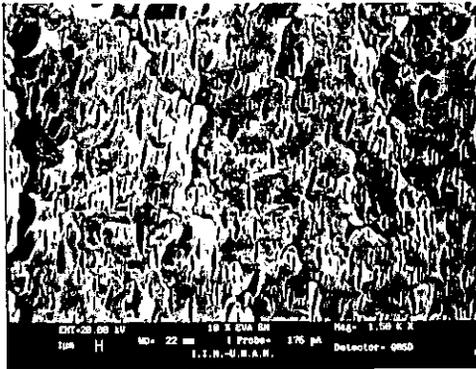
En la figura 2.10 se encuentra la deformación a la ruptura contra el contenido de EVA y se puede observar que con contenido de EVA del 20%, las muestras P2 tienen mayor deformación que las P1. Sin embargo, para concentraciones de EVA mayores, la deformación a la ruptura en las muestras P1 es claramente superior a las muestras P2. La morfología de las mezclas muestran las diferencias en tamaño y forma de los microdominios en las mezclas. A bajo contenido de EVA (zona I en la figura 2.10), la morfología en las micrografías 2.15 y 2.16, se observan microdominios de aproximadamente 2 micras para las mezclas obtenidas por P1 y de 1 micra para las obtenidas por P2. En cantidades intermedias de EVA (zona II en la figura 2.10), los microdominios para las mezclas P2 son más alargados en la dirección de extrusión que para las obtenidas por P1, debido a la intensidad de mezclado, lo cual se puede apreciar en la micrografía 2.17 para el procedimiento 1, y en la micrografía 2.18 para el procedimiento 2. A alto contenido de EVA (zona III en la figura 2.10), los microdominios presentes en las mezclas obtenidas por el P1, en la micrografía 2.19 son más grandes (3μ) que las obtenidas por el procedimiento 2 (2μ) en la micrografía 2.20. El menor tamaño de los microdominios y sus formas alargadas en P2 pueden contribuir a que las fracturas no se propaguen rápidamente y absorban los esfuerzos aplicados. Esta morfología es común en mezclas de dos fases, en las cuales se puede observar morfología esférica a bajos esfuerzos de corte y morfología elíptica a altos esfuerzos de corte.⁽³⁾

MORFOLOGIA DE LAS MEZCLAS DE PP/EVA

ZONA I

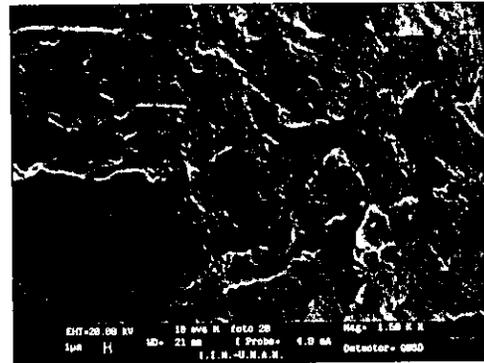
10% EVA

P1



Micrografia 2.15

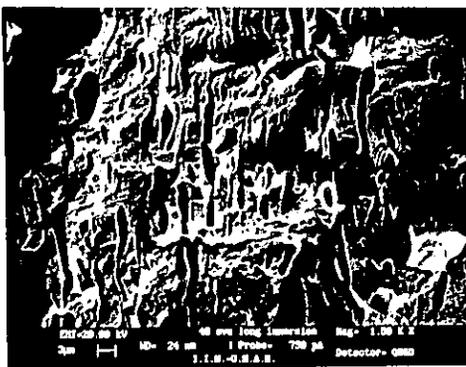
P2



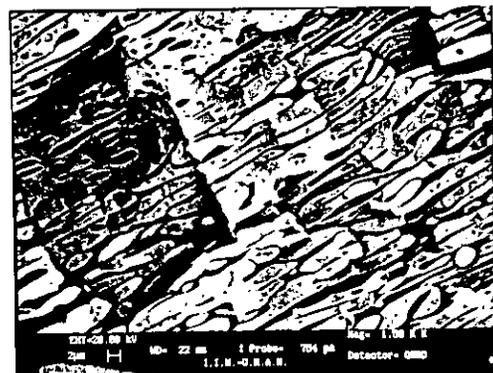
Micrografia 2.16

ZONA II

40% EVA

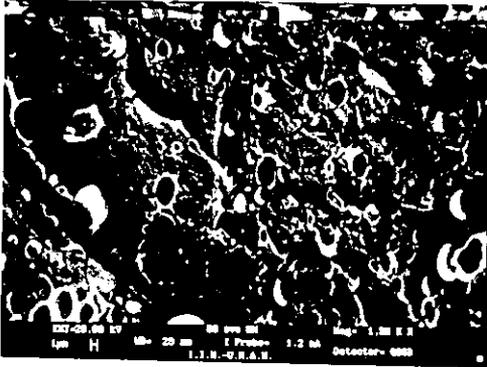


Micrografia 2.17

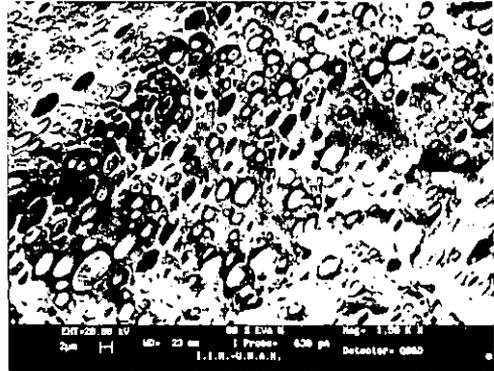


Micrografia 2.18

ZONA III
80% EVA



Micrografía 2.19



Micrografía 2.20

2.5.3 Inversión de fases

La deformación hasta la ruptura nos indica que la inversión de fases se da con contenido de EVA mayor a 60%. En la gráficas de esfuerzo hasta la ruptura podemos encontrar que a partir de 70% de EVA se presenta un mínimo en ambas curvas. Antes de este punto, en la curva-esfuerzo deformación en tensión para los especímenes probados, los valores de esfuerzo a la cedencia son mayores que a la ruptura, lo cual es característico del comportamiento a la tensión del PP puro, por lo que hasta la región de 60% de EVA, la fase que predomina en propiedades mecánicas es la de PP. La inversión de fases se presenta claramente a partir de 70% de EVA para ambos métodos de procesamiento. A contenidos de EVA mayores al 80% la regla de las mezclas es una buena aproximación para la deformación hasta la ruptura.

ESTA TESIS NO SALE
 DE LA BIBLIOTECA

MÓDULO ELÁSTICO VS % DE EVA

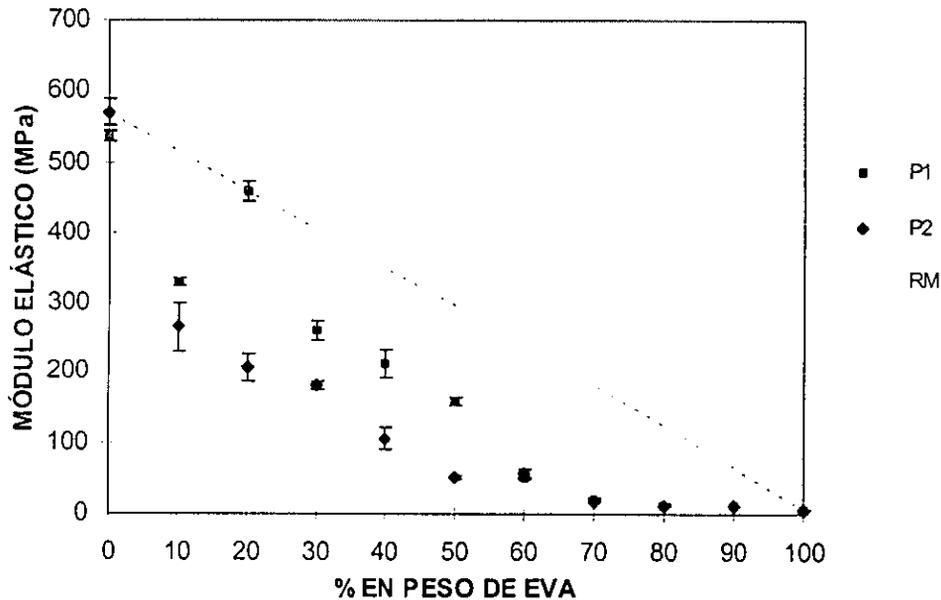


FIGURA 2.11. Módulo elástico contra concentración de EVA. Las muestras P1 presentan valores mayores de módulo elástico, las muestras P2 son menos rígidas.

El módulo elástico de la figura 2.11 presenta claras diferencias entre los dos métodos de procesamiento. En el método sin mezclado (P1) se obtienen valores más altos que en el método con mezclado previo (P2) en el intervalo con contenido de EVA del 10 al 50 %. La diferencia porcentual más grandes en los valores de módulo elástico entre ambas mezclas se presenta al 50% de EVA, en donde la mezcla P1 presenta un valor del módulo elástico 300% más alto que las obtenidas por el procedimiento P2. Con 40 y 20 % de EVA se incrementa el módulo elástico 100 y 124 % respectivamente. La diferencia numérica más alta en el módulo elástico la presenta la mezcla con 20% de EVA. En este caso, el módulo elástico de las mezclas obtenidas por el procedimiento P1 es mayor por 255 MPa que las obtenidas por el procedimiento P2 (figura 2.11). En este punto la morfología de la mezcla obtenida por la técnica de ultramicriotomía con posterior inmersión en OsO_4 presenta microdominios en forma de lenguas que aparentemente salen de la superficie. Esta morfología puede ser responsable del incremento en el módulo elástico (micrografía 2.1). El punto en mención coincide con el calculado por la regla de las mezclas, como se observa en la figura 2.11, aunque la morfología antes descrita muestra la presencia de microdominios y, por lo tanto, la mezcla no es homogénea. La regla de las mezclas no se cumple en la gran mayoría de los casos. Como se puede ver en las gráficas de las figuras 2.7 a 2.11.

2.5.4 Tamaño de microdominios en las mezclas obtenidas por extrusión

Los resultados de la determinación del tamaño típico de microdominios en la tabla 2.9 para las muestras extrudidas, con compatibilizante y sin compatibilizante, muestran que las mezclas obtenidas por extrusión tienen una gran influencia en el tamaño y forma de los microdominios. Las muestras con 10% de EVA obtenidas por el procedimiento P1 presentan un tamaño de microdominios mayor que las obtenidas por el procedimiento P2. Con contenido de EVA de 20% y mayores, pero menores al 50%, los microdominios son alargados para las muestras P2, por lo cual la tendencia en las propiedades mecánicas en tensión, como la resistencia hasta la cedencia y hasta la ruptura, así como la deformación hasta la ruptura son mayores que las obtenidas por P1. A contenidos de EVA mayores a 50% en peso de EVA, la diferencia en los microdominios se invierte; en este caso, los microdominios de las mezclas obtenidas por P2 son más pequeñas que las obtenidas por P1, debido probablemente a la mayor viscosidad de la fase dispersa de PP respecto a la fase continua de EVA. Esta diferencia en el tamaño de los microdominios tiene efectos en las propiedades mecánicas, ya que a contenido de EVA mayor a 50%, los microdominios son más pequeños en P2 y esto evita la propagación rápida de fracturas, razón por la cual las muestras P2 muestran una deformación hasta la ruptura mayor que las obtenidas por P1.

TABLA 2.9. Tamaño típico de los microdominios en las mezclas PP/EVA obtenidas por extrusión para los procedimientos P1 y P2.

% DE EVA	P1 (micras)	P2 (micras)
10	6	2.7
20	4	12
30	6	15
40	9.5	20
50	12	8.5
60	10	6
70	7	2.5
80	7.5	7
90	6	4

2.5.5 Dureza Shore D

Las muestras obtenidas por el procedimiento P1 presentan una dureza Shore D ligeramente mayor que las obtenidas por el procedimiento P2; el método de preparación influye poco en esta propiedad. Los resultados de la determinación de la dureza en las muestras coincide con los resultados del módulo elástico, ya que en ambos casos los resultados obtenidos en las muestras P1 son mayores que las obtenidas por P2.

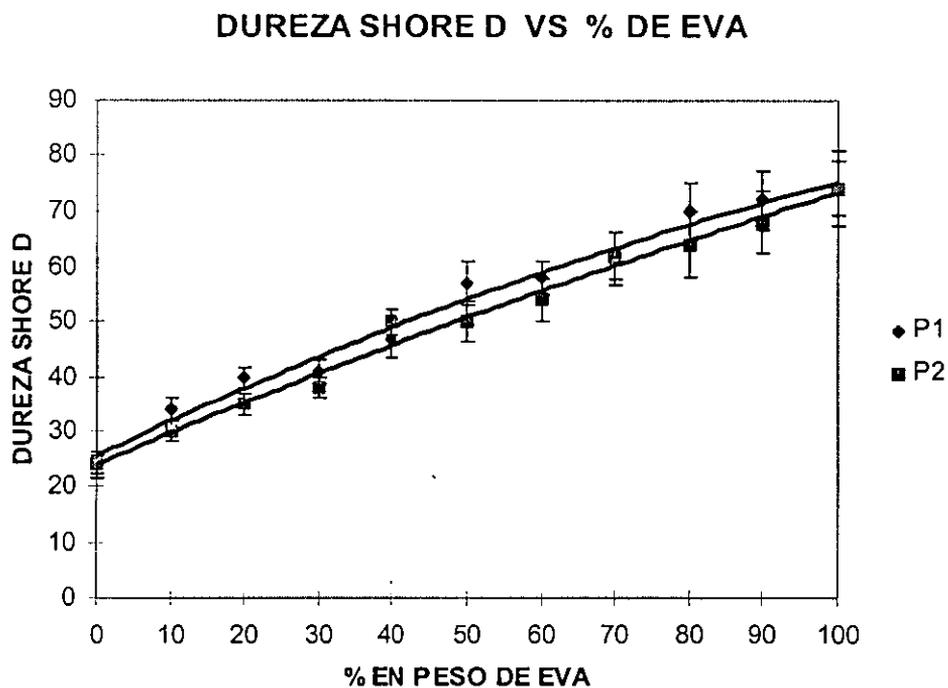


FIGURA 2.12. Dureza Shore D contra contenido de EVA. Las mezclas obtenidas por el P1 presentan una dureza ligeramente mayor que las obtenidas por el P2.

Las figuras 2.13 y 2.14 presentan la gráfica esfuerzo-deformación en tensión a bajas temperaturas, obtenidas en este trabajo, para las mezclas de PP y EVA con contenido de EVA de 60 y 80 %. Al descender la temperatura a 0 °C o menor, el comportamiento de la curva esfuerzo-deformación para las mezclas tiende a presentar un máximo en la parte inicial de la curva, similar al del PP puro mostrado en la figura 2.5. Posteriormente, al menos en la parte final de la curva, pueden presentar un comportamiento similar al del EVA puro, también mostrado en la figura 2.5. Para explicar este comportamiento se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los especímenes para el estudio por microscopía se deformaron en tensión a diferentes temperaturas hasta los puntos indicados en la figura 2.17. Posteriormente, se retiró el esfuerzo aplicado y se prepararon los especímenes para el estudio por microscopía como se describe en la figura 2.2. Además, se usó Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para estudiar cambios en las propiedades calorimétricas inducidas por la deformación aplicada.

Esfuerzo vs Deformación

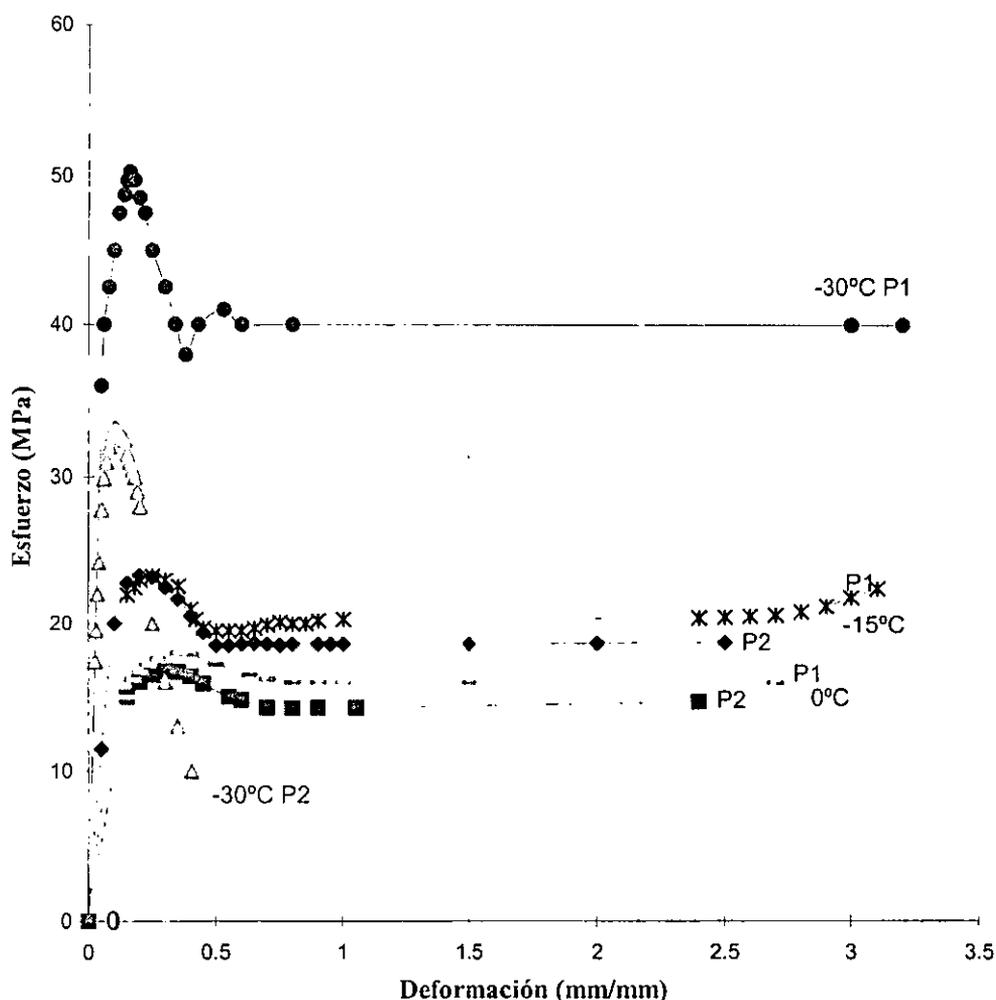


FIGURA 2.13. Curva esfuerzo-deformación para las mezclas de 40/60 PP/EVA deformadas a 0, -15 y -30 °C.

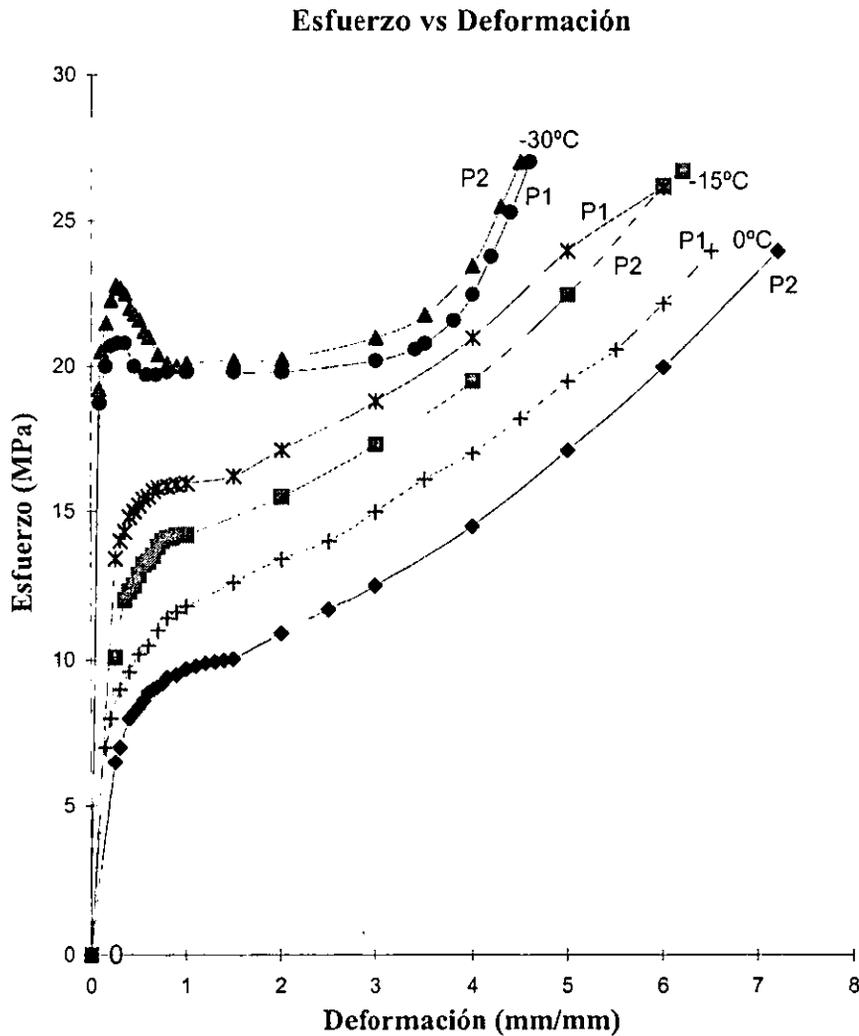


FIGURA 2.14. Curvas esfuerzo-deformación para las mezclas 20/80 PP/EVA deformadas a 0, -15 y -30 °C.

2.5.6 Propiedades mecánicas a la tensión a bajas temperaturas

La movilidad de las moléculas de los polímeros, al igual que las de otros materiales, disminuye a menor temperatura de trabajo. A -15 y -30 °C rebasa la T_g del polipropileno (-11 °C, Tabla 2.12), presente en la mezcla PP/EVA, el cual se ve más afectado y su rigidez aumenta, por lo que el módulo elástico y la resistencia a la tensión se incrementan significativamente en todas las mezclas al descender la temperatura a la cual se efectúan los ensayos, en particular a -30 °C. A esta temperatura de prueba, en la parte final, se presentó endurecimiento por deformación, ya que la pendiente de la gráfica aumenta considerablemente. A. K. Gupta⁽²⁰⁾ y colaboradores estudiaron la resistencia al impacto Izod en mezclas de PP con EVA con varios porcentajes de acetato de vinilo, a temperaturas

mayores y menores a la ambiente. En este caso se encontró una tendencia clara al descender la temperatura a la cual se realizaron los ensayos, ya que a temperaturas de 30 y 60 °C la resistencia al impacto aumenta considerablemente, en cambio, a bajas temperaturas sólo tienen pequeños incrementos.

En el presente trabajo, existen diferencias en los resultados entre los dos métodos empleados para la preparación de las mezclas, y además son influenciados por la temperatura de prueba. Los valores obtenidos en propiedades mecánicas, presentados en las gráficas 2.15 y 2.16, se agrupan en pares de líneas correspondientes a los dos métodos de preparación. Estos pares de líneas se separan de las obtenidas a las diferentes temperaturas de prueba y aumentan al disminuir la temperatura de prueba. Resultados similares se obtienen en el trabajo de Yizhan Zhu y colaboradores⁽³⁵⁾ en fibras de PP isotáctico puro. Los valores de deformación en tensión, en contra parte, disminuyeron al bajar la temperatura de prueba y al aumentar la concentración de PP en las mezclas. En estas condiciones además, no se da la formación de cuello, lo que limitó los estudios por microscopía y calorimetría al no proporcionar una zona amplia de material deformado.

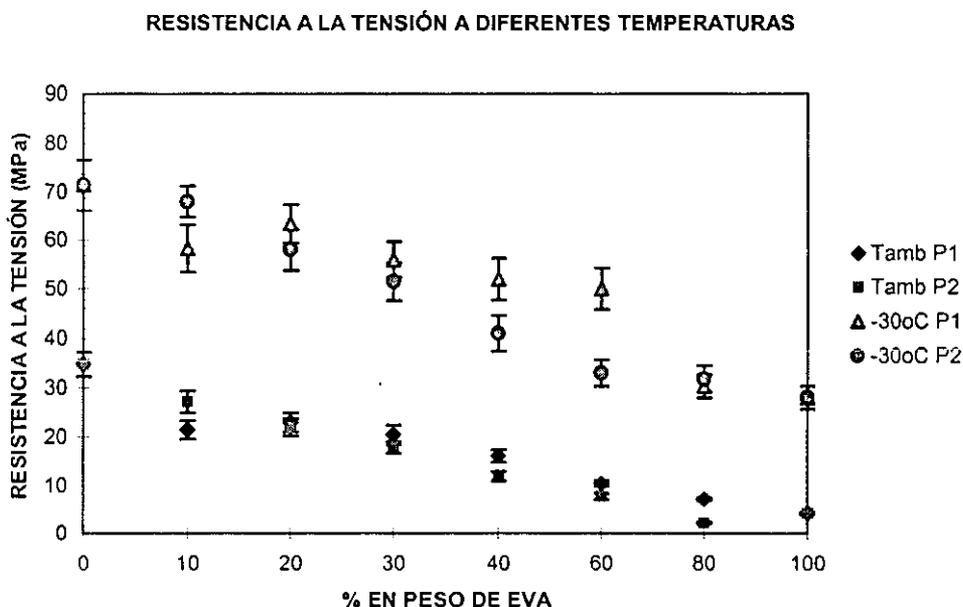


FIGURA 2.15. Resistencia a la tensión de la mezcla de PP/EVA contra contenido de EVA a temperatura ambiente y -30 °C.

La resistencia a la tensión para las muestras obtenidas por los procedimientos P1 y P2, a temperatura ambiente y a -30 °C, se muestran en la figura 2.15, la cual presenta valores más altos para la muestra obtenida por el P1, en concentraciones mayores a 20% de EVA. En las mezclas con 10 y 90% de EVA se invierte la diferencia. Los valores de resistencia se separan en pares de líneas debido a las diferentes temperaturas de prueba. La resistencia a la tensión conserva su tendencia a disminuir, al aumentar el contenido de EVA. Los

resultados a 0 y $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentan tendencias similares, intermedios a los mostrados en las gráficas.

El módulo elástico de las muestras P2 probadas a temperatura ambiente, 0, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, y $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta menos variaciones que las muestras P1, y tiende a ser menor para ambos procedimientos, a contenidos de EVA mayores. Esta propiedad aumenta al disminuir la temperatura de prueba, como se muestra en la figura 2.16 para las muestras a temperatura ambiente y a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las muestras a 0 y $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostraron las mismas tendencias.

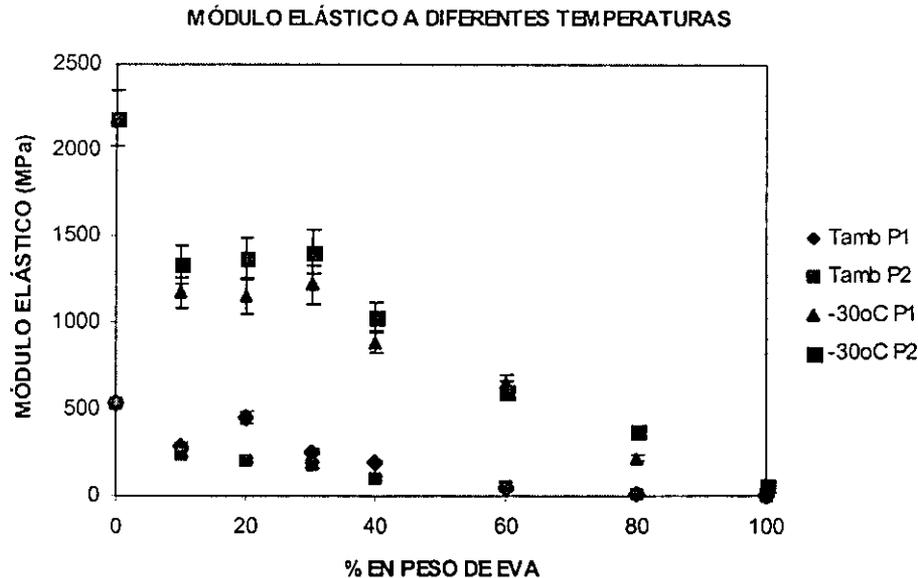


FIGURA 2.16 . Módulo elástico contra contenido de EVA. Al igual que la resistencia en tensión, el módulo elástico en tensión aumenta al descender la temperatura de prueba.

Con la adición de un 10% de EVA, disminuye el módulo elástico de las mezclas respecto a PP puro en un 21% a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta 54% a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que significa que el material es menos rígido, y por lo tanto, se espera que la adición del copolímero de EVA aumente, como primera aproximación, la resistencia al impacto.

2.5.7 Mecanismo de deformación en tensión de las mezclas PPP/EVA a temperatura ambiente y a bajas temperaturas

En la figura 2.17 se muestra esquemáticamente los puntos a los cuales se tomaron las muestras para el estudio del mecanismo de deformación. Los especímenes fueron deformados en tensión. Posteriormente la deformación se detuvo y se retiró el esfuerzo aplicado. Los especímenes para microscopía se tomaron en tres puntos diferentes. El primer punto corresponde al punto de cedencia en tensión, el segundo y tercer puntos corresponden respectivamente a un tercio y dos tercios de la deformación total a la ruptura

de la muestra. Los especímenes para el estudio por microscopía electrónica se fracturaron como se indica en la figura 2.2 y se observó la cara B de esta figura primordialmente.

A bajas temperaturas, la zona deformada en tensión de las mezclas, al igual que a temperatura ambiente, se torna blanca a deformación mayor a la de cedencia, debido a la formación de múltiples cavidades formadas por el esfuerzo aplicado.^(26, 33 52, 60, 61) La deformación de los microdominios de PP es similar al que presentan las esferulitas en un polímero semi-cristalino como se muestra en la figura 1.6⁽⁶⁰⁾ en la cual, en el punto de cedencia se presenta deformación elíptica de los microdominios. A mayor deformación las elipses son más alargadas y finalmente los microdominios toman forma de cintas, de la misma forma que se describe a continuación para los microdominios de PP en la matriz de EVA.

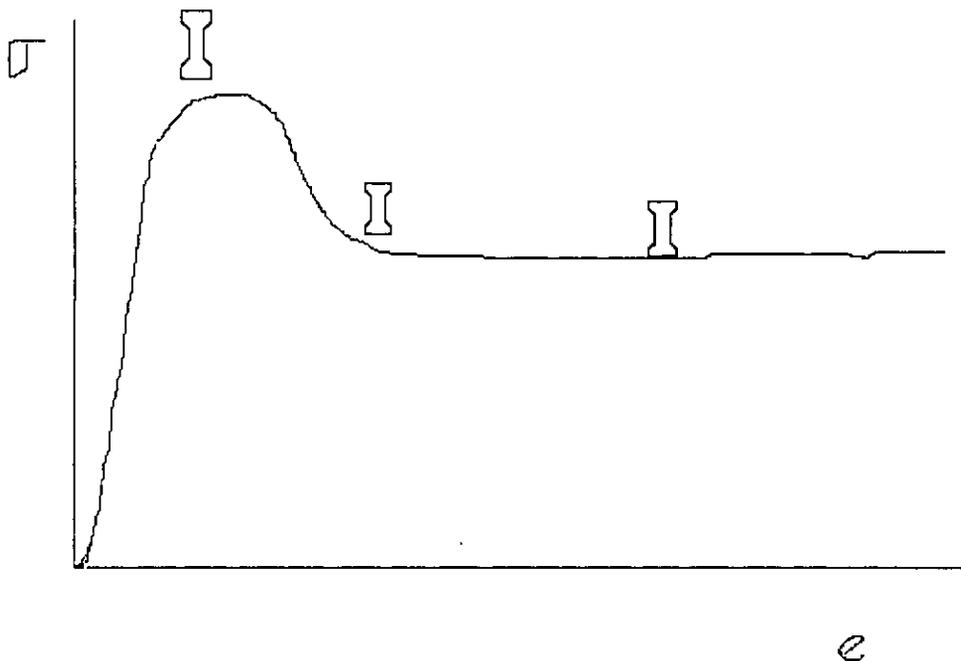


FIGURA 2.17. Esta figura muestra las zonas en que fueron tomadas las muestras para estudiar el mecanismo de deformación de los. La primera muestra fue tomada en el punto de cedencia, la segunda y la tercera, a 1/3 y 2/3, respectivamente, de la deformación total a la ruptura de la muestra.

La micrografía 2.21 muestra la microestructura de la orilla de un espécimen deformado en tensión de la mezcla 20/80 PP/EVA. La deformación aplicada en esta muestra es del 100% respecto a la longitud original, lo cual corresponde al punto de cedencia. La deformación de los microdominios es de forma elipsoidal y se presenta en la misma dirección del esfuerzo, con una relación del eje mayor al menor de la elipse de 1.74. La micrografía 2.22 muestra la microestructura de la mezcla anterior tomada en el centro del espécimen. Los microdominios en el centro muestran una mayor deformación que la sufrida por los microdominios en la orilla. La deformación es también elíptica y la relación del eje mayor

al menor en este caso es de aproximadamente 2.9. En todas las micrografías, las flechas muestran la dirección de la deformación aplicada. Las micrografías 2.23 y 2.24 muestran la microestructura en la orilla y en el centro respectivamente de un espécimen probado en tensión a -15°C deformadas 100% de su longitud original, punto en el que se alcanza el máximo de cedencia en la curva esfuerzo - deformación. En la orilla se observa una menor deformación de los microdominios en forma de elipse, con una relación del eje mayor al menor de 2.3 como se observa en la micrografía 2.23. La deformación en el centro, en la micrografía 2.24, es mayor que en la orilla. Las partículas con formas elipsoidales presentan una relación de ejes de 2.7, lo cual representa un 20% más alto que el de la orilla. El punto en que se presenta el máximo en la curva esfuerzo-deformación corresponde al inicio de la deformación de los microdominios esféricos los cuales toman una forma elíptica a partir de ese punto, debido a que a la temperatura de prueba, la contribución de los microdominios de PP a la gráfica esfuerzo-deformación es muy grande, de tal forma que define el comportamiento de la curva.

La micrografía 2.25 es de una muestra 20/80 PP/EVA tomada en la orilla del espécimen deformada 270% en tensión a temperatura ambiente, que corresponde a un tercio de la deformación a la ruptura del material en esas condiciones de prueba. Los microdominios de PP se observan solamente un poco más deformados que los microdominios de la micrografía 2.21, ya que su relación de ejes es de 1.8, lo que implica solo un 5% de aumento en la relación de ejes, los microdominios se observan desprendidos del continuo de EVA debido a falla adhesiva, en la interfase, lo cual también origina cavitación en la matriz. La micrografía 2.26 muestra el centro de esta muestra deformada 270%, los microdominios presentan una mucho mayor deformación en tensión que las anteriores. La relación de ejes es de 4.3. La deformación que presenta en los microdominios es del doble de la que se aprecia en la orilla. En este caso algunos microdominios deformados también se presentan desprendidos del continuo por falla adhesiva, lo que igualmente genera cavitación. Las micrografías 2.27 y 2.28 son de las muestras con 80% de EVA en la orilla y en el centro respectivamente, deformadas 200% en tensión a -15°C que corresponde a un tercio de su deformación total. Los microdominios en forma de elipse en la orilla tienen una relación de ejes de 2.9 y se observan desprendidos de la matriz de EVA debido a falla adhesiva, que a su vez genera cavitación. La micrografía del centro de la muestra presenta los microdominios de PP alargados completamente en forma de cintas, lo que contribuyen fuertemente al comportamiento esfuerzo-deformación en tensión en la zona de deformación plástica. Esta fuerte contribución de los microdominios se debe a que se da una buena adhesión entre las fases en el centro de las muestras a bajas temperaturas, ya que no se desprenden los microdominios.

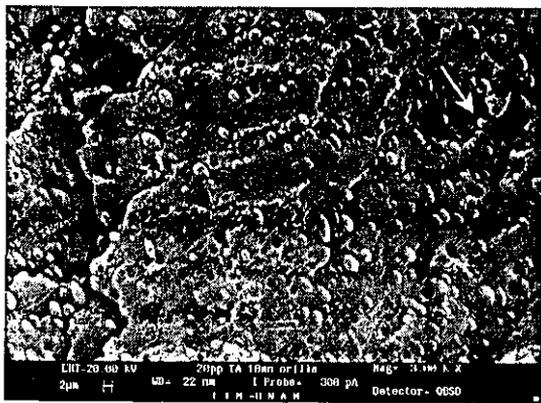
Cuando la prueba continúa y se alcanza una deformación del 500% a temperatura ambiente, los microdominios tanto en el centro como en la orilla no se deforman más debido a que se presenta falla adhesiva entre las fases de los microdominios y la matriz, como se observa en las micrografías 2.29 y 2.30, aunque la muestra puede continuar deformándose hasta aproximadamente 800%. La microestructura muestra también cavidades alargadas que indican las posiciones que ocuparon los microdominios inicialmente. Las zonas con deformación mayor a la cedencia se blanquean debido a la cavitación por el esfuerzo aplicado.

La micrografía 2.31 muestra una frontera de la microestructura de la mezcla 20/80 PP/EVA, entre la orilla y el centro de un espécimen deformado 400% a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el centro de la muestra los microdominios se observan alargados en forma de cintas y se confunden con el continuo. En la zona de la orilla se observan los microdominios deformados elípticamente. La dirección de la deformación de los microdominios coincide con la dirección del esfuerzo y originan cavitación. Esta formación de cavidades puede ser generadora de fallas y originar la propagación de grietas que ocasionen la fractura del material.

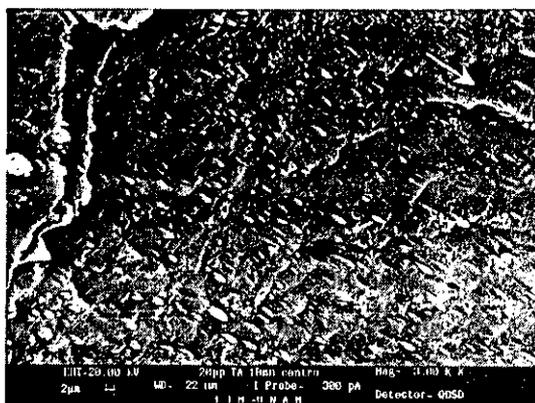
La frontera entre las dos regiones de deformación anteriores se muestra en la micrografía 2.32. En la zona del centro, el tono de gris es ligeramente más alto, y la superficie más homogénea que en las orillas, donde los microdominios están deformados elípticamente y muestran falla adhesiva al desprenderse de la matriz de EVA. En la micrografía 2.33 se observa la superficie de la frontera entre el centro y la orilla de una muestra 40/60 PP/EVA deformada en tensión 105% a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. La muestra presenta en el centro una fase continua aparentemente homogénea, en la que los microdominios no se distinguen del continuo debido a la cantidad de deformación efectuada en este espécimen. En esta muestra, la zona de la orilla presenta aún los microdominios alargados de PP. En otra micrografía no mostrada de la mezcla 40/60 PP/EVA probada a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, deformada sólo 70%, los microdominios de la fase dispersa se distinguen aún del continuo y se encuentran deformados en el sentido del esfuerzo aproximadamente en la misma proporción que los de la orilla de esta micrografía.

La morfología de la mezcla 20/80 PP/EVA P1 en la cara A de la figura 2.2 de la muestra deformada en tensión a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la ruptura (655%) se muestra en la micrografía 2.34, en la cual la superficie deformada presenta líneas de esfuerzo en el sentido de la deformación de aproximadamente 1.2 micras de ancho y fracturas que se propagan transversales al sentido del esfuerzo, tangentes a esferas aparentemente más duras de aproximadamente una micra de diámetro. La formación de este tipo de fibras ha sido observado en muestras deformadas por tensión en mezclas de polietileno de alta densidad con polietileno lineal de baja densidad por A.K. Gupta y colaboradores.⁽⁶²⁾ En la micrografía 2.35 se observa la cara C de la figura 2.2 que corresponde a la nueva superficie formada por fractura, de la mezcla 20/80 PP/EVA P1 a temperatura ambiente después de deformarse (814%). En este caso se observan esferas que sobresalen de la superficie y huecos que se formaron al desprenderse las esferas de la otra superficie formada.

Mezcla 20/80 PP/EVA deformada a la cedencia (100%) a temperatura ambiente

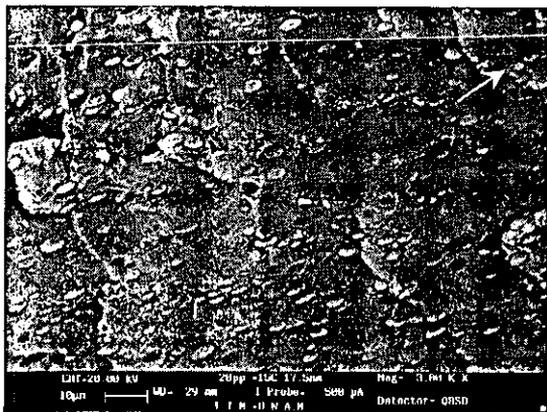


Micrografía 2.21.- Deformación de microdominios en la orilla del espécimen.

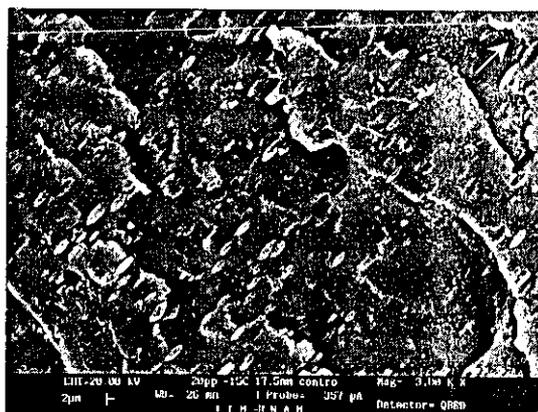


Micrografía 2.22.- Deformación de microdominios al centro del espécimen.

Mezcla 20/80 PP/EVA deformada a la cedencia a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$

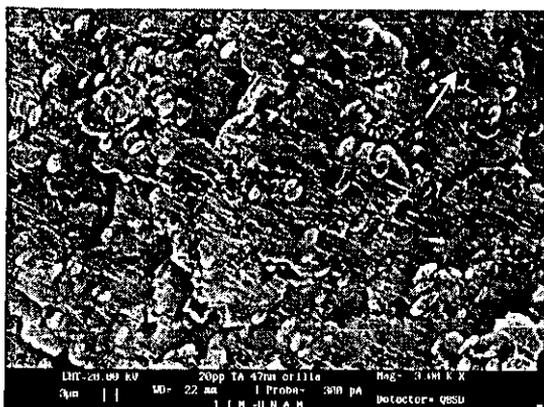


Micrografía 2.23.- La deformación de los microdominios en la orilla es pequeña.

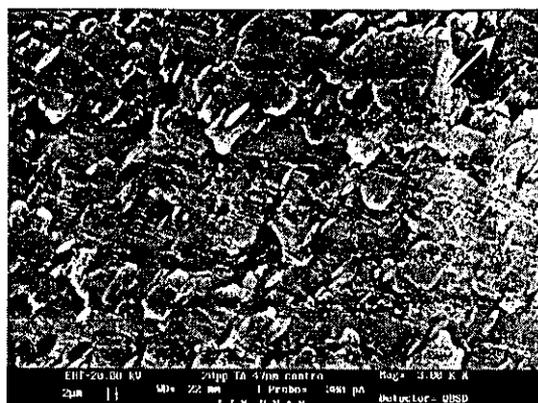


Micrografía 2.24.- La deformación de los microdominios en el centro es mayor.

Mezcla 20/80 PP/EVA deformada 270% (1/3) a temperatura ambiente

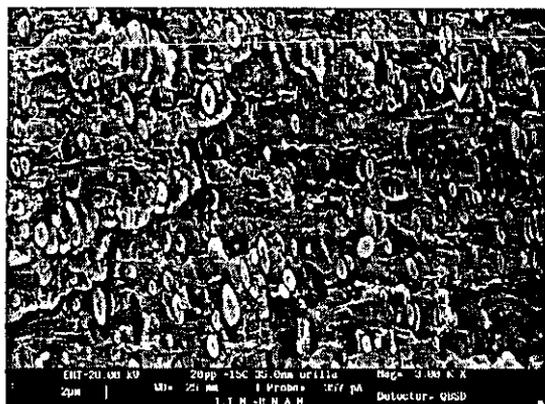


Micrografía 2.25.- Deformación de los microdominios en la orilla.

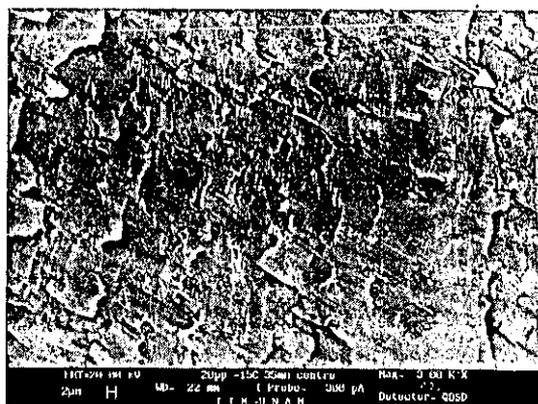


Micrografía 2.26.- Deformación de los microdominios al centro del espécimen.

Mezcla 20/80 PP/EVA deformada 200% (1/3) a -15°C

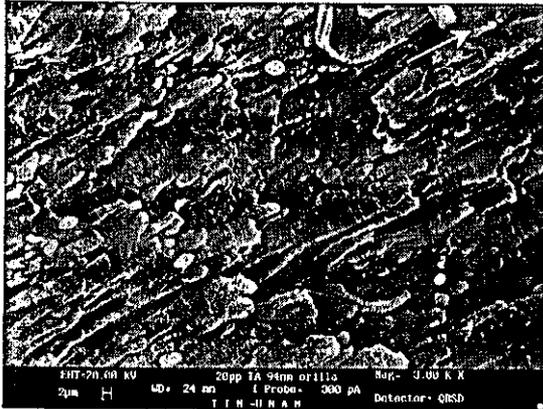


Micrografía 2.27.- La deformación de los microdominios en la orilla aumenta ligeramente.

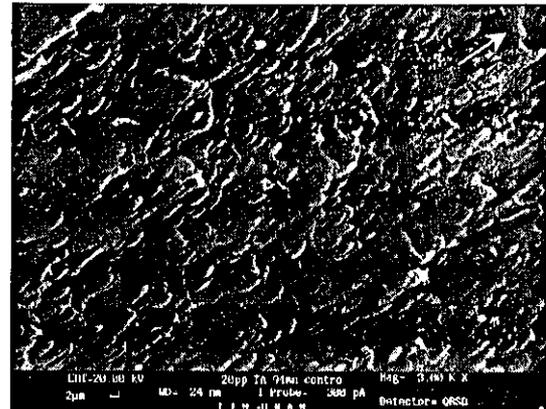


Micrografía 2.28.- Los microdominios en el centro han sido deformados en forma de cintas.

Mezcla 20/80 PP/EVA deformada 500% (2/3) a temperatura ambiente

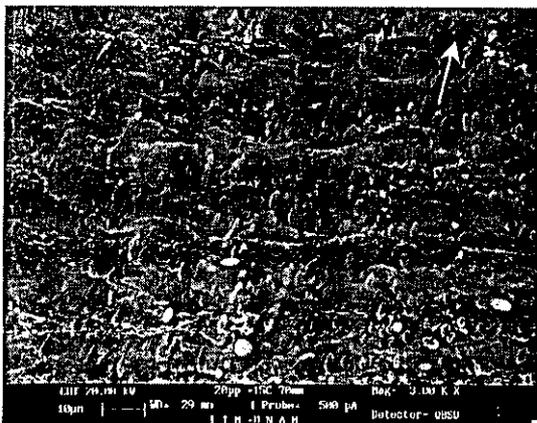


Micrografía 2.29.- Desprendimiento de los microdominios deformados en la orilla.

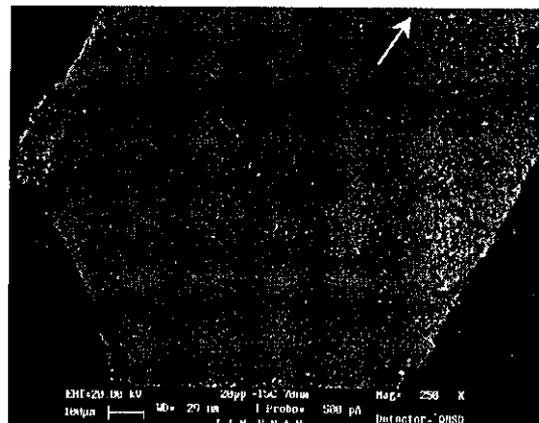


Micrografía 2.30.-Desprendimiento de los microdominios deformados en el centro.

Mezcla 20/80 PP/EVA deformada 400% (2/3) a -15°C . Frontera entre centro y orilla



Micrografía 2.31.- Contraste entre la deformación del centro y la orilla.



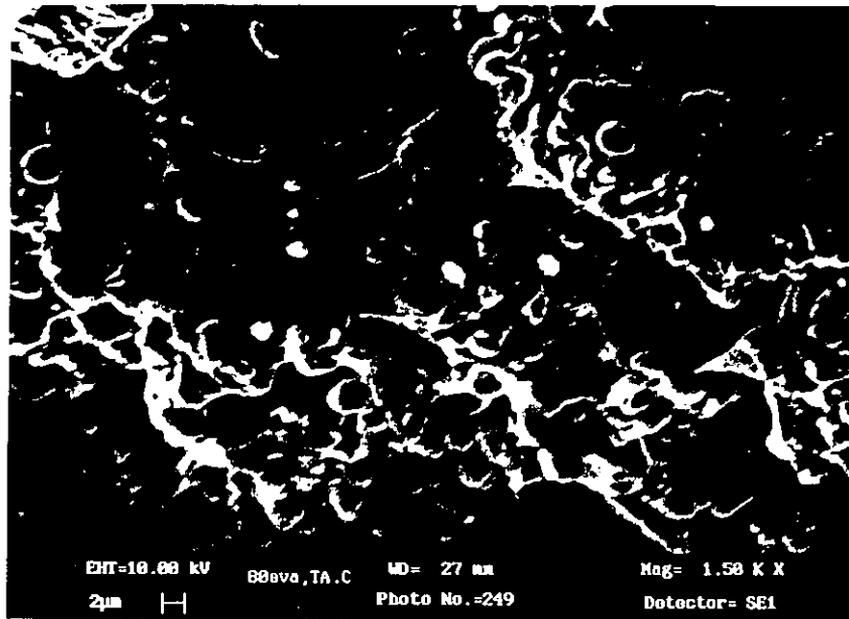
Micrografía 2.32.- Al centro se observa una zona gris de microdominios alargados.



Micrografía 2.33.- Muestra 60% EVA deformada al punto de cedencia a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la frontera entre el centro y la orilla. Al centro se homogeneizan las fases por la deformación aplicada.



Micrografía 2.34.- Muestra la superficie deformada de la cara A de la mezcla 80%EVA. Se observan fibras formadas por esfuerzo y fisuras transversales que se propagan alrededor de esferas aparentemente más duras.



Micrografía 2.35.- Morfología de la nueva superficie formada por fractura de la muestra probada a tensión, se observan microdominios huecos de PP que se formaron al desprenderse de la otra superficie de fractura.

2.6 CALORIMETRÍA

Las mezclas con 60% de EVA se deforman plásticamente con formación de cuello en los ensayos de tensión cuando las pruebas son efectuadas a 0 y $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero no sufren deformaciones grandes a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la pérdida de movilidad de las moléculas a esta temperatura y la alta velocidad de prueba (100mm/mm); por lo tanto, no se consiguió tener material de la zona deformada a esta temperatura para determinar sus propiedades calorimétricas.

CURVA TÍPICA DE DSC DE LAS MEZCLAS PP / EVA

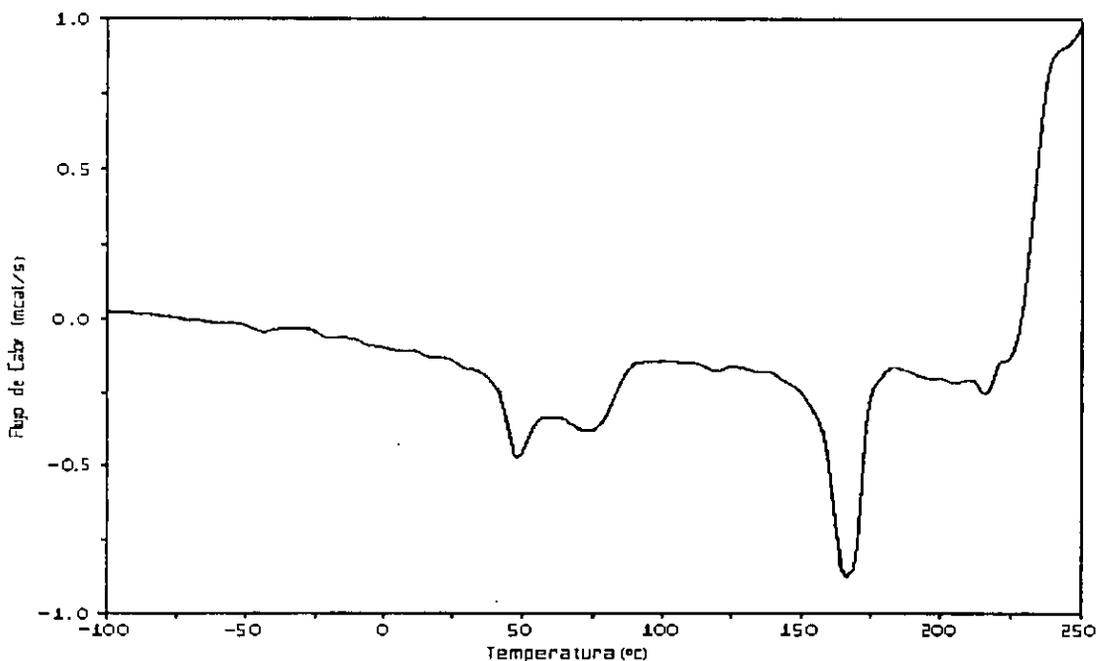


FIGURA 2.18. Termograma típico obtenido por DSC de las de las mezclas PP/EVA.

La figura 2.18 es una curva típica de los resultados del análisis térmico de las mezclas PP/EVA. En el termograma aparece una endoterma con un máximo a $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las muestras deformadas hasta la ruptura, que corresponde a la entalpía de fusión de un ordenamiento cristalino que aparece a baja temperatura, de la misma forma que aparece en el termograma por DSC para EVA puro de la figura 2.19. Este ordenamiento cristalino a baja temperatura corresponde a la parte de PE presente en el copolímero,⁽⁶³⁾ el cual será llamado primer ordenamiento cristalino en este trabajo. Por otra parte, en trabajos previos sobre cristalización de polipropileno puro, A. Ghijsels encuentra un pico pequeño de cristalización cercano a esta temperatura ($46\text{ }^{\circ}\text{C}$).⁽¹⁹⁾ Posteriormente a esa endoterma en el termograma de EVA, se observa una segunda endoterma, mas grande que la primera correspondiente a la entalpía de fusión de un segundo ordenamiento cristalino del EVA aproximadamente a $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, finalmente, el máximo correspondiente a la entalpía de fusión de la parte cristalina del PP a $173\text{ }^{\circ}\text{C}$. La primera endoterma presente en la curva de DSC se incrementó con la deformación, debido a que la orientación de las moléculas aumentó

la posibilidad de cristalización en este primer ordenamiento cristalino, como se muestra en la figura 2.21.

Con objeto de conocer las características de la primera cristalización presente en el EVA y las mezclas PP/EVA, se obtuvo un termograma por DSC del EVA puro tal como se recibe del proveedor. Después de calentarlo hasta 250 °C se introdujo en nitrógeno líquido para modificar la cristalinidad por el rápido enfriamiento y se repitió el análisis por DSC en las mismas condiciones de prueba. La línea superior en la figura 2.19 fue obtenida en la primera etapa corrida desde -100 °C hasta 250 °C con atmósfera de nitrógeno. En la línea inferior de esta figura se puede ver que no se presenta la primera endoterma a 48 °C que se presenta en la curva superior correspondiente a la primera corrida. La ausencia de esta endoterma se puede atribuir a que no se logró el ordenamiento cristalino a menor temperatura que se presenta en el EVA en el primer análisis, por el rápido enfriamiento empleado al introducirlo en nitrógeno líquido. La entalpía de fusión del primer ordenamiento cristalino en la fase de EVA se calculó de los termogramas por DSC de las mezclas y del EVA puro, y corresponde al área punteada marcada en la figura 2.19.

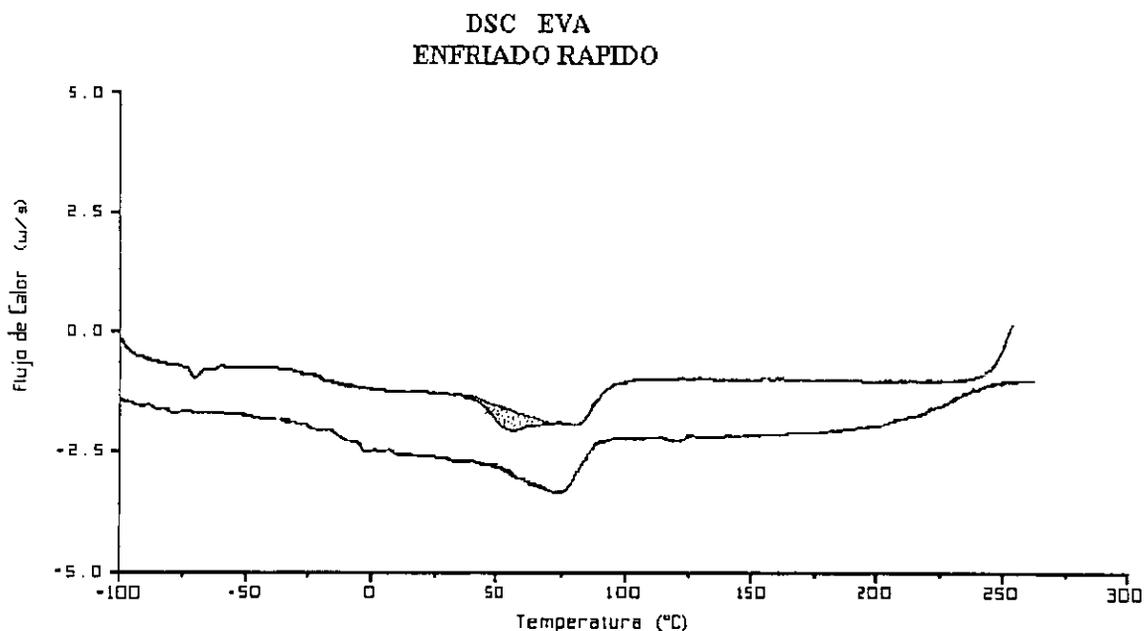


FIGURA 2.19. Termogramas por DSC para el EVA puro en la línea superior y para EVA puro enfriado en nitrógeno líquido desde 250 °C en la línea inferior.

Las temperaturas de fusión de las mezclas físicas de PP con EVA se presentan en la tabla 2.10. Las temperaturas de fusión del PP y del EVA en las mezclas no presentan grandes variaciones respecto a las de los polímeros puros. La temperatura de fusión del primer ordenamiento cristalino presenta cambios pequeños en función de la temperatura a la cual fueron deformadas las mezclas. La precisión del equipo empleado contribuye con el 1% de la variación.

La entalpía de fusión del primer ordenamiento cristalino en función de la temperatura de prueba se observa en la figura 2.20. En el caso de especímenes deformados, las temperaturas de prueba fueron -30 , -15 , 0 y 21 °C. A la derecha sobre el eje y, también a 21 grados, aparecen los valores de la entalpía para las mezclas no deformadas. La entalpía de fusión del primer ordenamiento cristalino es menor para las muestras P2, lo que indica que este proceso de mezclado propicia mayor desorden en las moléculas de las mezclas y esto ocasiona menor cristalización a altos contenidos de EVA. Al aumentar la temperatura de prueba, el calor de cristalización en el primer ordenamiento se incrementa probablemente debido a que cuando el material sufre un esfuerzo a temperaturas mayores, se deforma en mayor proporción que a bajas temperaturas y aumenta entonces la posibilidad de que las moléculas de polímeros se orienten en el sentido del esfuerzo y de esta forma ocupen posiciones espaciales simétricas, con lo cual se incrementa el orden cristalino. La entalpía de cristalización del primer ordenamiento cristalino de las mezclas con 80% de EVA es mayor que la que presenta las mezclas con 60% de EVA, debido a que este ordenamiento se da en la fase de EVA y aumenta al incrementar la cantidad de este copolímero en la mezcla.

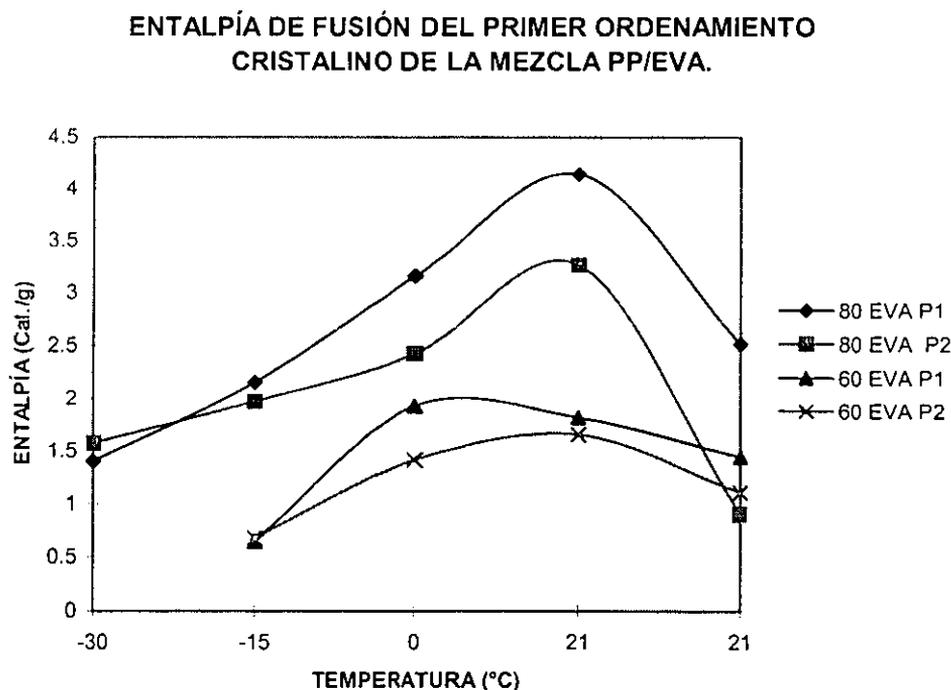


FIGURA 2.20. Entalpía de fusión en el primer ordenamiento cristalino en las mezclas PP/EVA en función de la temperatura de prueba. Los valores a la extrema derecha en el eje a 21 °C pertenecen a las muestras sin deformar.

En la figura 2.21 se presenta la entalpía de fusión en el primer ordenamiento cristalino de las mezclas PP/EVA obtenidas por ambos métodos de procesamiento deformadas a temperatura ambiente. Dos líneas corresponden a las muestras sin deformar y las otras dos,

a las muestras deformadas en tensión. En este caso, las mezclas obtenidas por P1 con un contenido de EVA hasta 50%, tanto las mezclas deformadas como las no deformadas presentan una baja entalpía de fusión. Posteriormente, con un contenido de EVA mayor al 50%, las mezclas deformadas por tensión, obtenidas por ambos métodos de procesamiento, presentan una mayor entalpía de fusión que las no deformadas.

ENTALPÍA DE FUSIÓN DE LA MEZCLA PP/EVA.

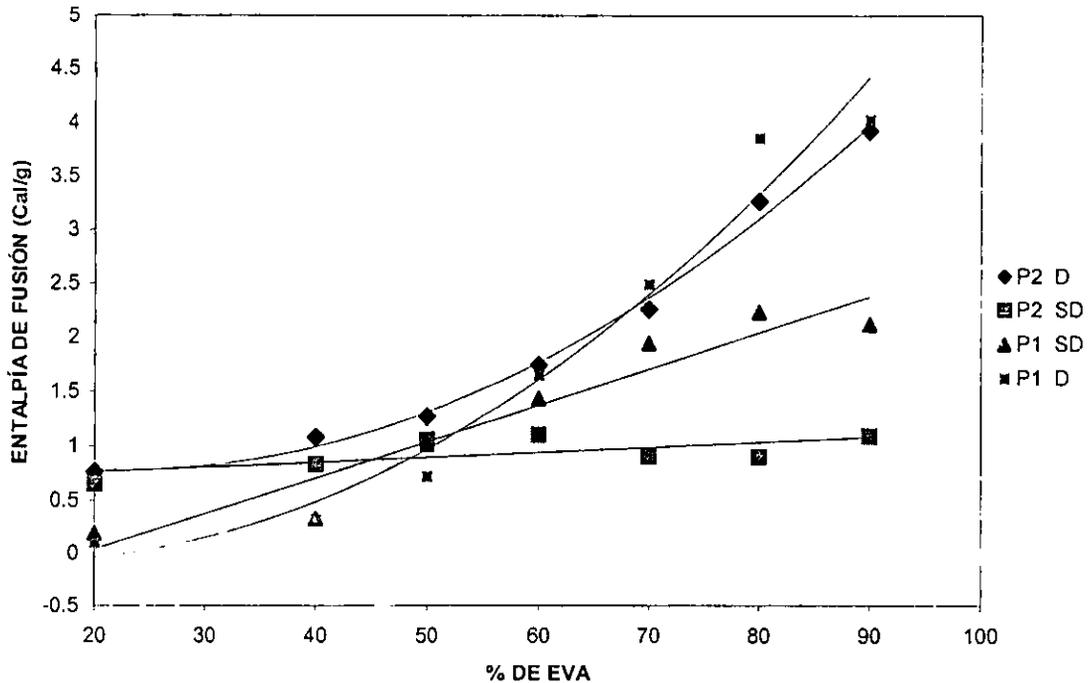


FIGURA 2.21. Entalpía de fusión del primer ordenamiento cristalino de las mezclas PP/EVA deformadas hasta la ruptura en tensión y sin deformar.

El análisis calorimétrico de la mezcla PP con copolímero de etileno-polipropileno (EPR) realizado por V. Choudhary, V. S. Varma e I. K. Varma,⁽⁶⁴⁾ presentan los cambios obtenidos en la entalpía de cristalización y la temperatura de fusión de PP en función del contenido del EPR en la mezcla. La temperatura de fusión de la mezcla se mantiene aproximadamente sin cambio respecto a la de PP puro en el intervalo de 0 hasta 30% de EPR, de manera similar en este trabajo la temperatura de fusión de PP disminuye solamente hasta 4% al mezclarlo con EVA.

2.6.1 Propiedades calorimétricas

Las propiedades calorimétricas obtenidas por DSC, para la mezcla de PP/EVA con compatibilizante, y sin compatibilizante y para el PP y EVA puros extrudidos por el procedimiento P1, se observa en la tabla 2.10. En esta se puede ver la temperatura de transición vítrea T_g correspondiente al EVA, la temperatura de fusión tanto del PP como del EVA. La fusión de EVA reportada se refiere al segundo ordenamiento cristalino que se

presenta arriba de 70 °C y la de fusión del PP se refiere a la temperatura del punto máximo en la endoterma a mayor temperatura. La tabla contiene además la temperatura a la cual la endoterma de fusión del polipropileno termina y regresa a la línea base, la cual aparece en la tabla con el nombre de fusión total.

TABLA 2.10. Propiedades calorimétricas de las mezclas PP/EVA con y sin compatibilizante obtenidas por DSC.

Mezclas PP/EVA sin Compatibilizante					Mezclas PP/EVA con Compatibilizante			
EVA (%)	T _g °C EVA	Fusión de EVA °C	Fusión de PP °C	Fusión total °C	T _g °C EVA	Fusión de EVA °C	Fusión de PP °C	Fusión total °C
0	-	-	173	186	-	-	170	190
20	-37	73	167	188	-36	72	169	187
40	-36	76	168	188	-37	74	166	186
50	-38	76	166	185	-35	76	166	190
60	-37	74	167	188	-35	74	165	187
80	-38	74	170	188	-35	76	174	188
100	-38	76	-	93	-37	76	-	96

En esta tabla se observa que la T_g del EVA en las mezclas con compatibilizante y sin compatibilizante aparece prácticamente sin cambio respecto a la del EVA puro procesado en la misma forma que las mezclas. No fue posible detectar la T_g de PP en las mezclas por ninguno de los métodos en estas condiciones, mientras que el punto de fusión tanto del EVA como del PP en las mezclas no presenta cambio respecto al de los polímeros puros procesados de la misma forma que las mezclas.

En la Tabla 2.11 se presentan la temperatura de transición vítrea de las mezclas PP/EVA obtenidas por inyección mediante análisis termomecánico TMA. La linealidad del equipo es del 0.5 % para la penetración y ± 2 °C en la temperatura.

TABLA 2.11.- Temperatura de transición vítrea determinada por TMA para las mezclas PP/EVA.

EVA (%)	Sin compatibilizantes (T _g)°C	Con compatibilizantes (T _g)°C
60	-24	-39
80	-26	-39
100	-28	-34

Mediante esta técnica sólo es posible observar las transiciones vítreas para las mezclas con alto contenido de EVA y para EVA puro. En las mezclas con contenido de EVA de 50% o menor no se observa la T_g debido a que la dilatación de los microdominios dispersos de EVA se transmite a la fase de PP y esto eleva la posición del penetrador del TMA, de tal

forma que no solo neutraliza la penetración esperada al presentarse la T_g sino que incluso el avance del penetrador es inverso al esperado. Las micrografías 2.38, 2.40, y 2.42 muestran la morfología para mezclas con estos contenidos de EVA sin compatibilizar, las micrografías 2.39, 2.41 y 2.43 muestran las mezclas con compatibilizantes. Las muestras con 50% de EVA en las micrografías 2.44 y 2.45 muestran fases co-continuas en donde la fase de PP es suficientemente grande para impedir la determinación de la T_g por este método. La tabla 2.12 contiene las propiedades calorimétricas de los polímeros vírgenes PP y EVA y de los compatibilizantes empleados EVAOH y PPAM obtenidos por DSC. Los puntos de fusión para EVA y PP no cambian en estos casos por el procesamiento de extrusión e inyección al cual fueron sometidos.

TABLA 2.12. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión de los polímeros puros determinadas por DSC.

Polímero	Temp. de Transición Vítrea (T_g) °C	Temperatura de fusión T_m °C
EVA	-37	76
PP	-11	173
PPAM	-13	167
EVAOH	-22	76

2.7 COMPATIBILIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PP CON EVA

2.7.1 Propiedades mecánicas a la tensión

Las mezclas físicas de PP con EVA presentan microdominios aún con el proceso de mezclado previo a la extrusión, por lo cual es posible modificar la interacción de ambos polímeros. Para lograr una mayor compatibilización, se adicionó el EVA hidroxilado por extrusión reactiva (EVAOH) obtenido por el método ya descrito, y PP injertado con anhídrido maleico (PPAM), cuyo grado de injercción es 0.864%. Se espera que el EVAOH interactúe físicamente con el EVA puro y que el PPAM lo haga con el PP puro, debido a las similitudes en la estructura química de estos pares de polímeros. Además es posible esperar una reacción química entre el grupo OH^- del EVAOH y el grupo $-\text{COOH}$ del anhídrido maleico injertado en el PP. Se adicionó 5, 10 y 15 % de los polímeros funcionalizados para escoger el que presentara el mejor equilibrio entre propiedades mecánicas y por razones de costo, la menor cantidad de compatibilizantes. Los procesos comparados son dos y se describen a continuación. El primero de ellos consiste en extrudir los componentes de la mezcla en un extrusor monohusillo una vez, llamado (1a.), el segundo procedimiento empleado es el llamado P1, el cual consiste en un proceso de doble extrusión en un extrusor monohusillo, ya descrito previamente. Los equipos empleados y las condiciones de proceso fueron usados tanto para las mezclas compatibilizadas como para las mezclas sin compatibilizar.

Los resultados de las pruebas mecánicas de tensión mostraron que la mayoría de las propiedades mecánicas son más altas cuando se usa un 10% de compatibilizante, como se puede ver en la figura 2.22. En ella se muestra la resistencia a la cedencia en tensión, en la cual se presenta un máximo al 10% de compatibilizante, por lo que dicho porcentaje de compatibilizante se usó en las mezclas PP/EVA.

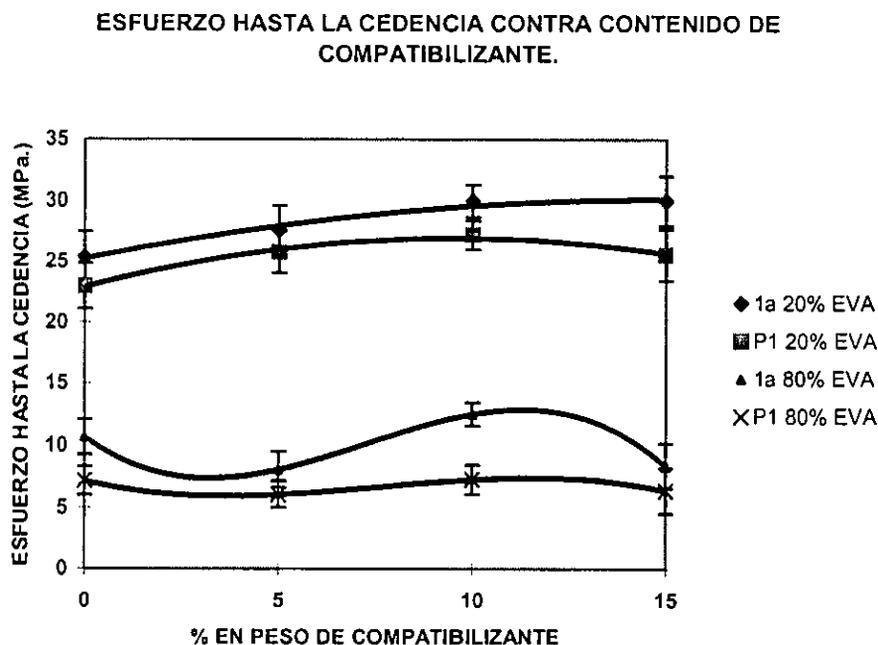


FIGURA 2.22. Esfuerzo hasta la cedencia contra contenido de compatibilizante.

2.7.2 Propiedades mecánicas a la tensión de las mezclas PP/EVA con adición de compatibilizante y sin compatibilizante

Los métodos de procesamiento empleados fueron los procedimientos P1 y P2 ya descritos. Las propiedades mecánicas en tensión obtenidas en las mezclas compatibilizadas se muestran en la figura 2.23, en la cual las propiedades mecánicas de las muestras compatibilizadas siguen la misma tendencia sin cambio en función del método de procesamiento empleado. También se puede ver en ella que las muestras P2 sin compatibilizante presentan la mayor deformación a la ruptura, resultado mostrado previamente en la figura 2.10.

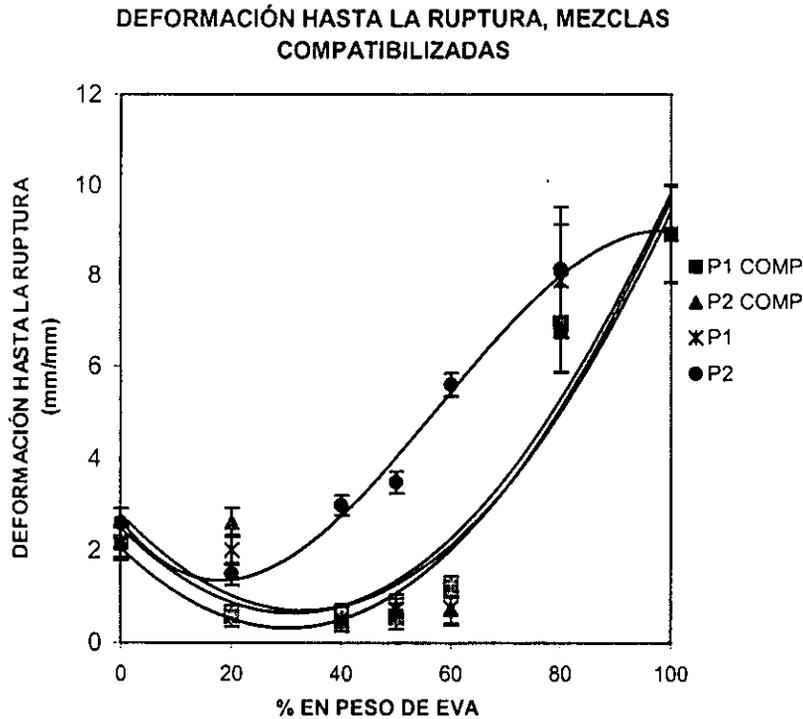


FIGURA 2.23. La deformación hasta la ruptura en tensión contra contenido de EVA. Se observa un mejor comportamiento en las mezclas sin compatibilizar con mezclado previo a la extrusión (P2).

2.8 PROPIEDADES DE IMPACTO

Las muestras para impacto se inyectaron a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$, por presentar las mejores propiedades en esas condiciones. Durante el proceso de inyección, se observó que las muestras con mezclado disminuyen la potencia necesaria del equipo en un 5%. Las muestras con compatibilizante la disminuyen un 15%. En este caso, la presión de inyección desciende de 7.2×10^5 a 6.2×10^5 Pa. Esto puede deberse a que se modifica la viscosidad de los polímeros, por un lado por el proceso de mezclado que provoca rompimiento de cadenas por el esfuerzo mecánico al que son sometidos y en las extrusiones reactivas a la cuales fueron sometidas los compatibilizantes y, en el caso del PPAM, por rompimiento químico.⁽³⁹⁾

2.8.1 Inspección ocular a los especímenes de impacto

Mediante el análisis ocular realizado a 24 muestras inyectadas, se pudieron observar algunos defectos en los especímenes para impacto; por ejemplo; contracción lateral y formación de burbujas en el interior de las muestras, como se observa en la tabla 2.13. Las muestras que no contienen compatibilizante presentan deformaciones por contracción lateral y burbujas en forma de esferas o alargadas en el centro, que pueden cubrir parcial o la mayor parte del largo de las muestras para impacto. La adición de compatibilizantes elimina totalmente la contracción en PP puro o al menos 42% en las demás muestras. También reduce la formación de burbujas.

Los defectos en las muestras varían conforme se modifican los porcentajes de EVA en las mezclas.

TABLA 2.13. Defectos de inyección para especímenes de impacto. (a) % de contracción lateral. (b) % de formación de burbujas.

(a)

% de EVA	P3			P1		
	10% CC	SC	1 :17 CC	10% CC	SC	1 :17 CC
0	0	100	0	58	100	13
20	100	92	53	100	100	25
40	77	100	40	100	100	54
50	100	100	71	100	100	40
60	100	100	86	100	100	100
80	100	100	53	100	100	65
100	100	100	---	0	100	---

(b)

% de EVA	P3			P1		
	10%CC	SC	1 :17 CC	10% CC	SC	1 :17 CC
0	100	100	87.5	100	100	100
20	11	42	7	8	87,5	10
40	0	3	0	0	0	1
50	0	4	0	0	0	0
60	0	0	4	24	0	2
80	0	0	1	0	0	0
100	33	23	---	0	23	---

En tabla anterior se presentan los resultados de inspección ocular a las muestras inyectadas, para las muestras sin compatibilizante (SC), con 10 % de compatibilizante y con compatibilizante 1:17. La adición 1:17 corresponde es 6.2 % de compatibilizante con 1.2% de PPAM y 5 % de EVAOH lo cual proporciona una relación de 17 grupos OH⁻ por 1 de AM. Se puede observar perfectamente que para las muestras sin compatibilizante (SC) el porcentaje de contracción lateral es mayor, aunque las muestras con compatibilizante también la presentan. Las muestras con compatibilizante (CC) presentan una menor cantidad de burbujas que las muestras SC, es decir, la adición de compatibilizantes y el proceso P3 ayuda a mejorar la apariencia de las muestras obtenidas por inyección. Estos beneficios en apariencia pueden deberse al cambio en la viscosidad de las mezclas mencionada en la sección anterior y a una mayor interacción entre las fases por mezclado o por la adición de compatibilizantes.

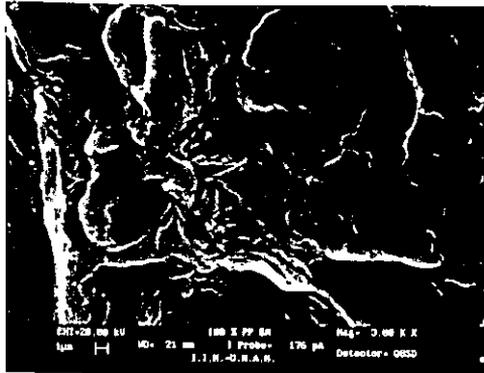
2.8.2 Propiedades de impacto en mezclas

La adición de compatibilizantes incrementa notablemente las propiedades de impacto, aún a bajas temperaturas. Las propiedades de impacto de las mezclas obtenidas por extrusión inicial en un extrusor doble husillo y posteriormente en un monohusillo, procedimiento P3 presentan mejores propiedades que las obtenidas por doble extrusión en un extrusor monohusillo, procedimiento P1, incluyendo el PP puro, ya que aumenta un 270% la resistencia al impacto a temperatura ambiente al adicionar los compatibilizantes (1:17), con contenido de EVA hasta 40%, como se puede ver en la figura 2.25. Las micrografías 2.36 y 2.37 muestran la morfología de la superficie de fractura del PP puro y con compatibilizantes respectivamente. La adición de compatibilizante ocasiona que la fractura sea menos frágil, lo cual se aprecia en la superficie suavizada con presencia de microdominios en la micrografía 2.37. Al adicionar 20% de EVA se observa nuevamente una superficie de fractura con una topografía suavizada, así como un menor tamaño de microdominios (0.98μ) en las mezclas compatibilizadas en la micrografía 2.39 respecto a las que no tienen compatibilizante (1.5μ), las cuales se muestran en la micrografía 2.38. Las micrografías 2.40 y 2.41 corresponden a la mezcla con 40% de EVA sin extracción de este copolímero. La mezcla sin compatibilizante muestra coalescencia y microdominios de mayor tamaño que los que sí lo contienen. La adición de compatibilizantes al 10% cuando se tiene una 40% de EVA permite obtener las mejores propiedades de impacto con este porcentaje de copolímero. La micrografía 2.42 corresponde a esta mezcla, en la que se observa la presencia de muy pequeños microdominios de EVA ($0.1\mu\text{m}$) en la matriz de polipropileno, la cual no se presenta cuando no se adiciona compatibilizante, como se observa en la micrografía 2.43. Ambas micrografías fueron tomadas después de extraer el EVA con tolueno. Estos pequeños microdominios tan homogéneamente distribuidos en la matriz de PP pueden ayudar a disipar la energía de impacto y evitar así la fractura del material. Cuando la concentración de EVA alcanza un 50%, (micrografías 2.44 y 2.45) las fases se presentan co-continuas y tienen una gran resistencia al impacto, como se observa en las figuras 2.25 a 2.28. En este caso los microdominios no están bien delimitados ya que no se distingue entre los microdominios y la matriz. En la mezcla con compatibilizante se observan grandes grietas de hasta 45μ de largo por 7μ de ancho que se interconectan con otros. Estas grietas se formaron durante la extracción de EVA con tolueno, pero en este caso la mayor interacción entre las fases y el porcentaje presente de cada uno de ellos permitió la formación de grandes cavidades. A mayor contenido de EVA (80%), cuando la fase dispersa es el PP, se presenta nuevamente un menor tamaño en los microdominios en las mezclas con compatibilizante, lo cual repercute en mayores propiedades de impacto, como se puede observar en la gráfica de la figura 2.28 a temperatura de prueba de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y las micrografías 2.46 y 2.47.

Especímenes de impacto obtenidos por inyección

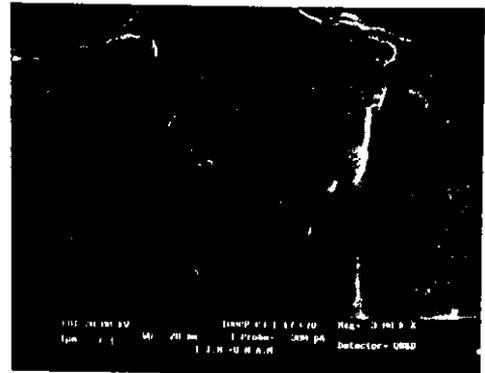
100% PP

P1
Sin Compatibilizante



Micrografía 2.36

P3
Con compatibilizante 1:17

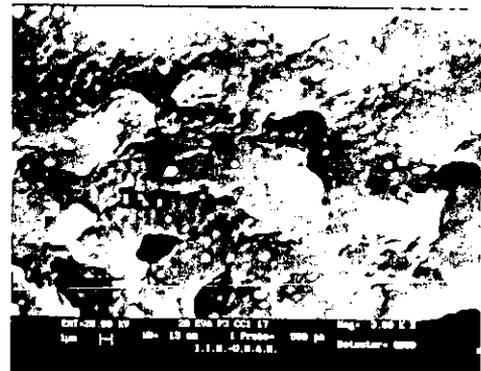


Micrografía 2.37

20% EVA

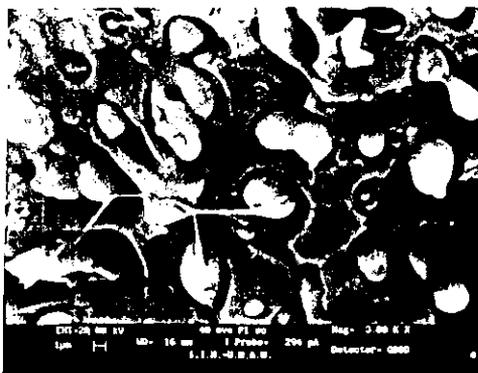


Micrografía 2.38

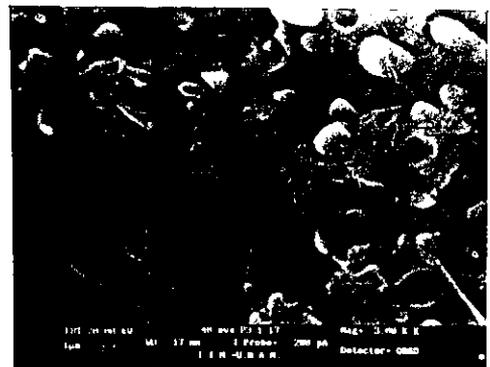


Micrografía 2.39

40% EVA

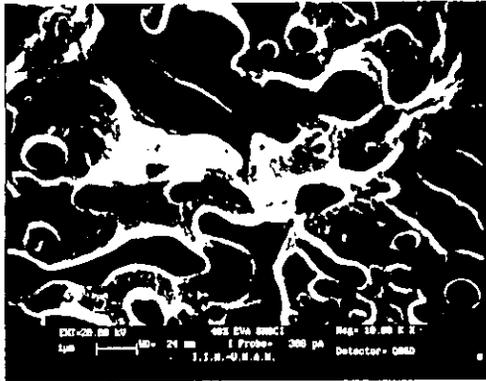


Micrografía 2.40



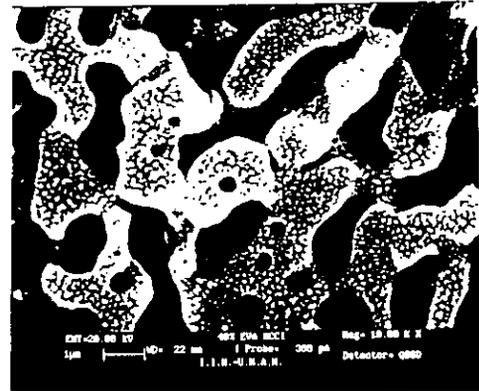
Micrografía 2.41

P1
Sin Compatibilizante



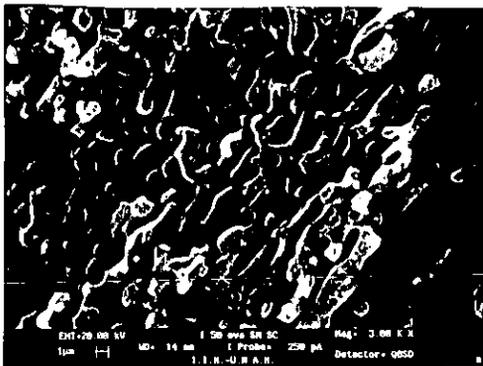
Micrografía 2.42
Con extracción de EVA.

P3
Con compatibilizante 1:17

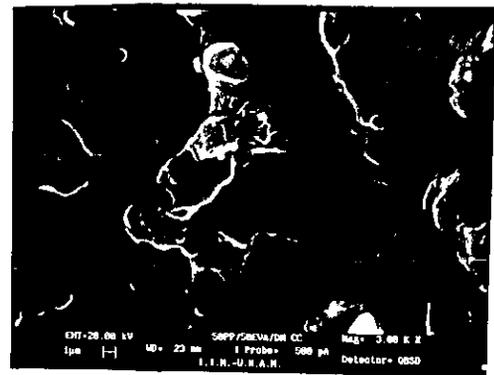


Micrografía 2.43
Con extracción de EVA.

50% EVA

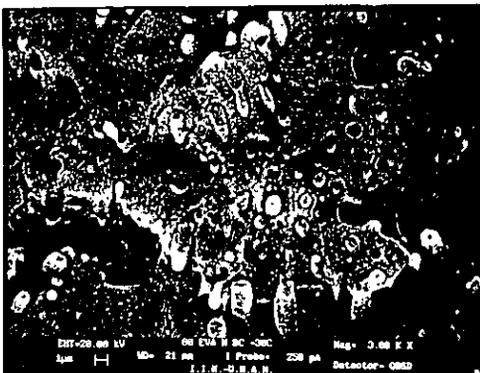


Micrografía 2.44

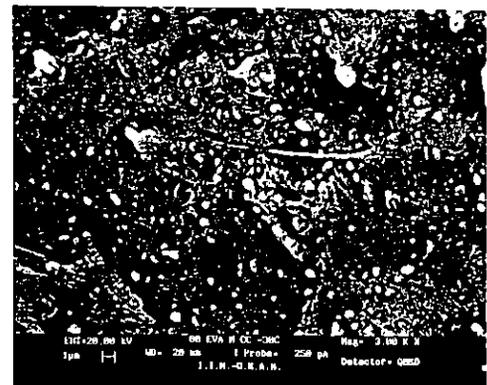


Micrografía 2.45

80% EVA



Micrografía 2.46



Micrografía 2.47

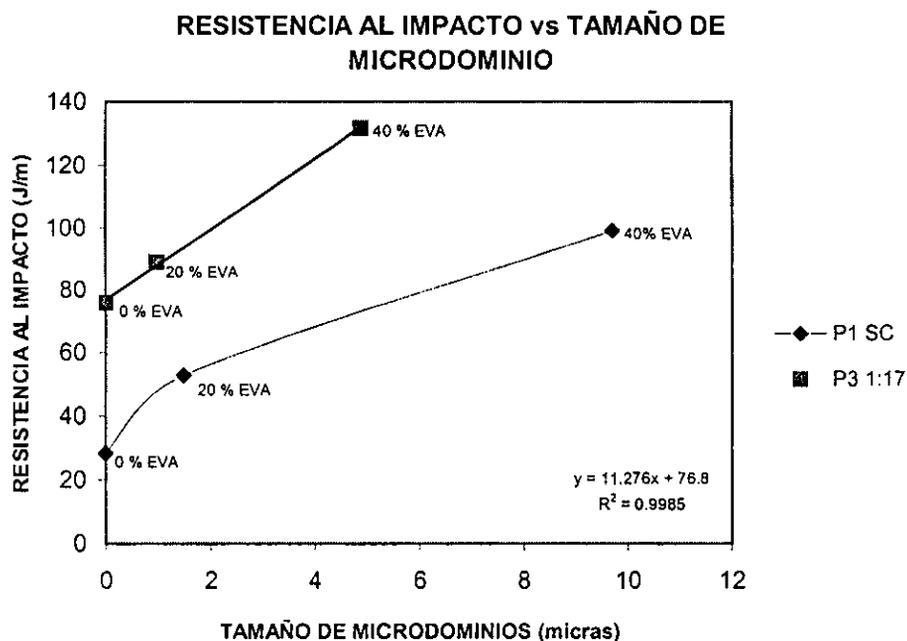


FIGURA 2.24. Resistencia al impacto a temperatura ambiente contra tamaño de microdominios.

La gráfica de la figura 2.24 muestra la tendencia de la resistencia al impacto a temperatura ambiente, contra el tamaño de los microdominios para las mezclas compatibilizadas 1:17 obtenidas por P3 en comparación con las obtenidas por el procedimiento P1 sin compatibilizante. En la gráfica se encuentra el PP sin EVA y las mezclas con 20 y 40% de EVA. La tendencia de esta gráfica para la mezcla compatibilizada se ajusta a una línea recta. Las mezclas sin compatibilizante presentan un comportamiento no lineal y la resistencia al impacto se incrementa en menor proporción al aumentar el contenido de EVA.

A la temperatura de prueba de 0 °C figura 2.26, las muestras con contenido de EVA del 20% sin compatibilizante y con 10 % de compatibilizante presentan ruptura frágil. En cambio, las muestras con compatibilizante 1:17, por ambos métodos de obtención, presentan la mayor energía de impacto, en este caso, las muestras con más de 40% de EVA no se rompen en estas condiciones. Las muestras compatibilizadas con 40% de EVA tienen una energía de impacto al menos 300% superior al PP puro.

A la temperatura de -15 °C (figura 2.27) las muestras que contienen 50% o más de EVA si se rompen por impacto. A esta concentración, las mezclas con 10% de compatibilizante superan las propiedades presentadas por las mezclas con compatibilizante 1:17. Las propiedades mecánicas de las muestras compatibilizadas son considerablemente mayores.

ENERGÍA DE IMPACTO A TEMPERATURA AMBIENTE

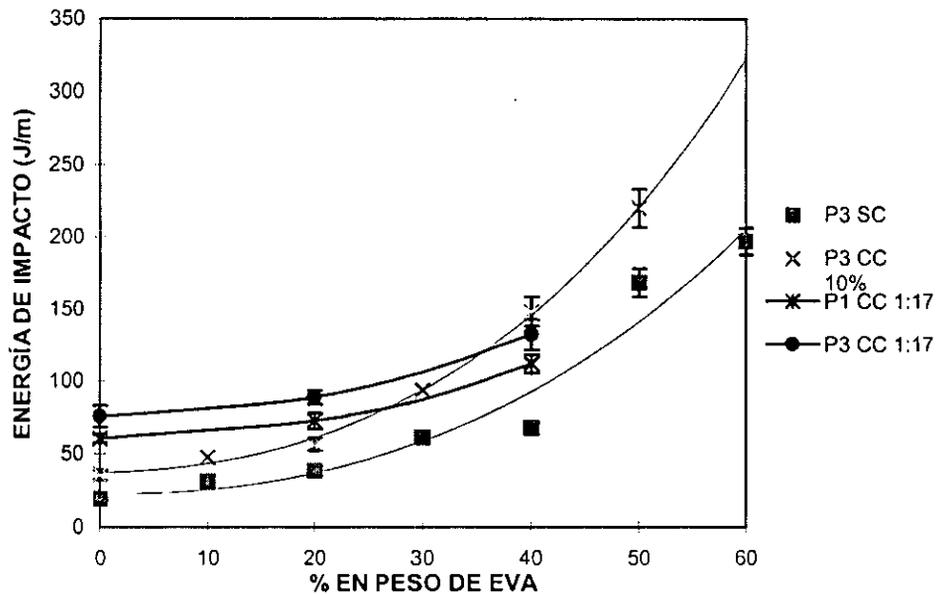


FIGURA 2.25. Energía de impacto en función del contenido de EVA a temperatura ambiente para la mezcla PP/EVA. La adición de compatibilizante mejora las propiedades mecánicas.

ENERGÍA DE IMPACTO 0°C

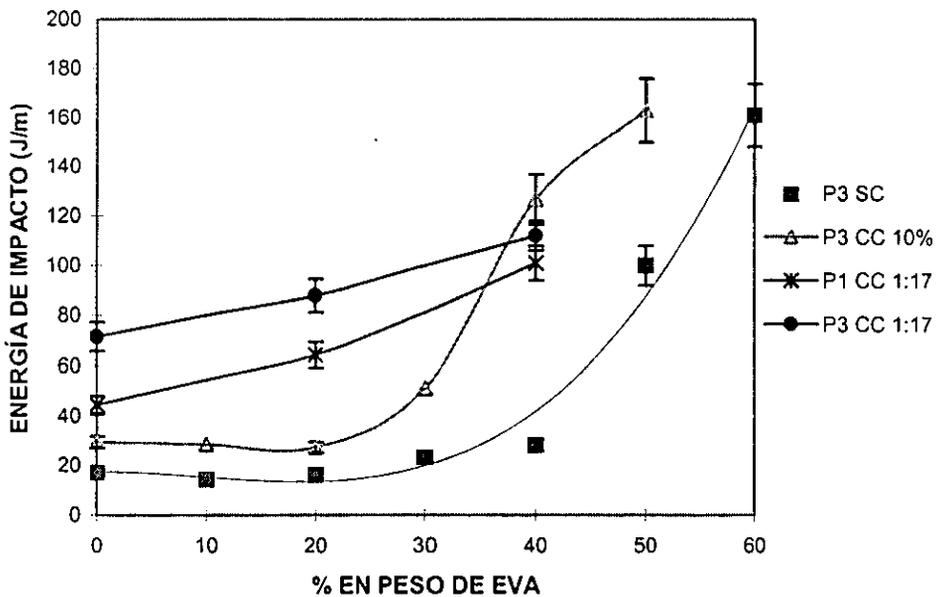


FIGURA 2.26. Energía de impacto en función del contenido de EVA a 0°C para la mezcla PP/EVA. La resistencia al impacto es mayor para las mezclas con compatibilizante 1:17.

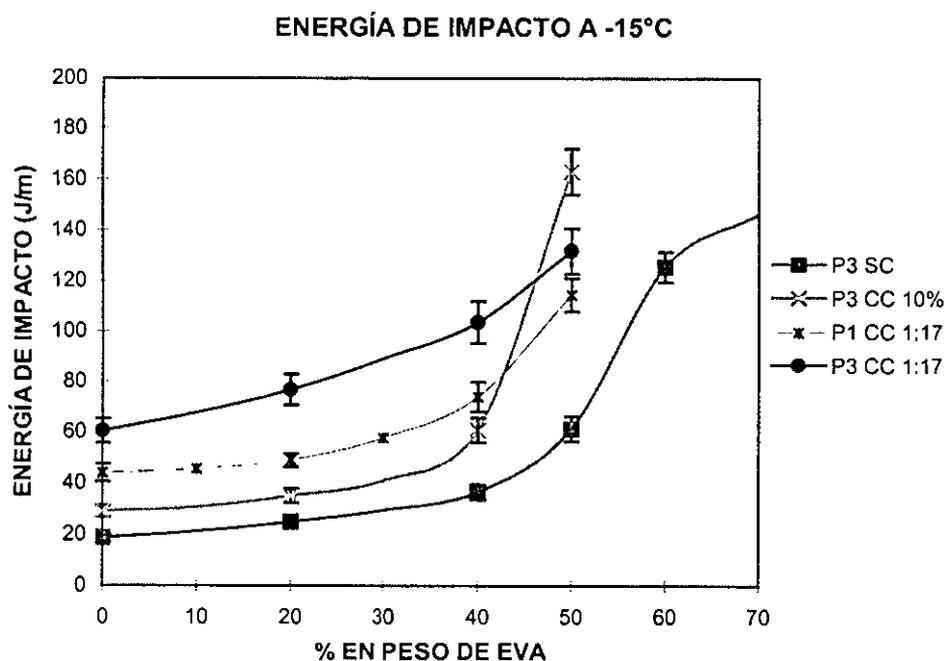


FIGURA 2.27. Energía de impacto en función del contenido de EVA a -15°C . La adición de compatibilizantes 1:17 mejora las propiedades de impacto.

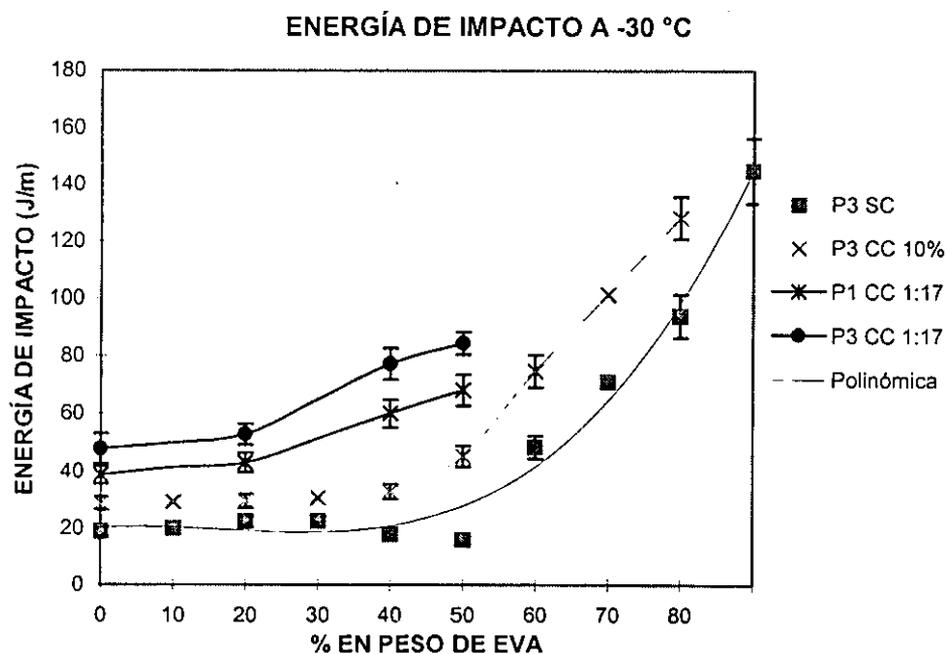


FIGURA 2.28. Energía de impacto contra contenido de EVA a -30°C . Las propiedades de impacto en las mezclas sin compatibilizantes y con 10% presentan tendencias similares.

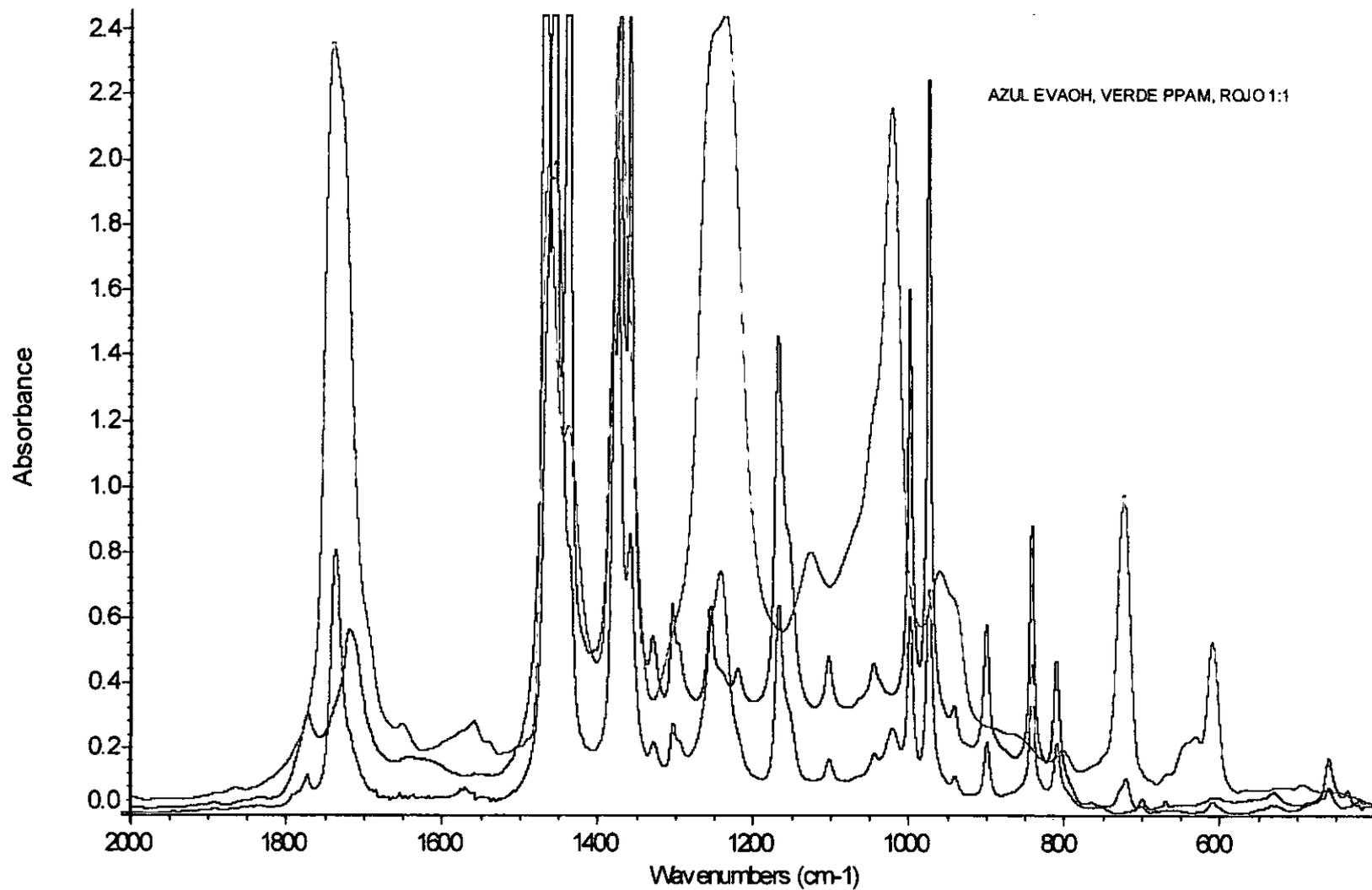
Cuando la temperatura de prueba desciende a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ figura 2.28, las muestras con contenido de EVA hasta 50% sin compatibilizante y con 10% de compatibilizante se rompen de manera frágil con una absorción de energía similar a las del PP puro. Las mezclas con contenido de compatibilizante 1:17, en general, duplican las propiedades de impacto de las demás mezclas. En esta temperatura de prueba, con más de 50% de EVA se presenta una inversión de fases en las propiedades mecánicas de impacto ya que tanto la mezclas sin compatibilizante como con 10 % de compatibilizante presentan un drástico incremento, en tanto que las muestras con contenido de compatibilizante 1 :17 no presentan fractura por impacto.

2.9 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

2.9.1 Reacción entre los compatibilizantes PPAM y EVAOH

El espectro 2.2 muestra la comparación de los espectros de infrarrojo de los compatibilizantes EVAOH y PPAM y de la reacción entre ellos con proporción molar 1:1. En el espectro de infrarrojo se muestran las dos bandas características de anhídridos cíclicos de 5 miembros entre 1720 y 1773 cm^{-1} con la banda inferior más intensa para PPAM, la cual no aparece en PP puro. Después de que se efectúa la reacción de PPAM con EVAOH, se rompe la unión del doble carbonilo y se forma el éster correspondiente, por lo que la banda a 1720 de la mezcla 1:1 PPAM y EVAOH se desplaza hacia 1740 cm^{-1} , hacia el carbonilo del éster y aumenta en intensidad, mientras que la banda a 1773 cm^{-1} disminuye. Por su parte, la banda característica de OH⁻ a 3457 debido al EVAOH, se ensancha e incrementa su intensidad. En las mezclas PP/EVA con compatibilizante no es posible observar cambios en los espectros de infrarrojo porque la concentración de compatibilizantes usada es baja para la técnica de análisis empleada.⁽⁶⁵⁾

Espectro 2.2. Comparación entre los espectros de absorción de PPAM, EVAOH, y la reacción entre ambos compatibilizantes con relación molar 1:1.



CONCLUSIONES

El empleo de diferentes métodos de procesamiento con distinta intensidad de mezclado influye en la forma y tamaño de los microdominios de la fase dispersa en las mezclas PP/EVA, así como en las propiedades mecánicas.

Las diferentes técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica proporciona diferente información sobre la morfología de las mezclas. La inmersión en tolueno permite observar la morfología sin deformar en mezclas con contenido de EVA de 50 % o menor, mientras que la inmersión en OsO_4 permite observar microestructura sin extraer la fase de EVA en mezclas extrudidas.

La deformación de los microdominios de PP a bajas temperaturas es responsable de la presencia de un máximo en la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación que es característica del PP puro. A temperatura ambiente estos microdominios sólo afectan ligeramente el comportamiento de las mezclas.

La inversión de fases estimada a partir de las propiedades mecánicas se presenta con porcentajes de EVA mayor al 60 %, ya que las curvas de propiedades mecánicas muestran un cambio de tendencia después de este punto.

La entalpía de fusión en el primer ordenamiento cristalino presente en las mezclas se incrementa al aumenta la temperatura de prueba, debido a que existe una mayor deformación y esto ocasiona orientación de las moléculas del polímero en el sentido del esfuerzo y de esta manera se propicia mayor ordenamiento cristalino, por el contrario, el mezclado lo disminuye.

La hidroxilación de EVA es dependiente de la cantidad de iniciador agregado, el tiempo de reacción y del proceso empleado. El grado de conversión puede incrementarse al repetir el proceso de extrusión reactiva.

La mayor intensidad de mezclado, así como la adición de compatibilizantes, incrementan las propiedades de impacto en las mezclas, ya que modifican su microestructura, mientras que en tensión, la adición de compatibilizantes no presenta un incremento en propiedades. La adición de compatibilizantes optimiza el proceso de inyección debido a que ahorra energía, mejora la apariencia y disminuye o elimina la contracción y las burbujas del material.

REFERENCIAS

1. Olabisi O. Robertson L. M. and Shaw M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, New York, (1979).
2. Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., Menges G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York. 3, (1989).
3. Utracki L.A. *Polymer Alloys and Blends*. Hanser Publishes., Munich., 1990
4. Blair R. H., *Modern Plastics*, October, 80 (1991).
5. Utracki L.A. *Polymer Engineering and Science*, 35, 2 (1995).
6. Reproducidos de *Modern Plastics Magazine*, McGrawHill por *Revista de Plásticos Modernos*, Num. 418, 251 (1991).
7. Rubin I. I., *Handbook of Plastics Materials and Technology*. John Wiley and Sons, New York, (1990).
8. Thomas S. Gupta B.R. and De S. K. *Polymer Degradation and Stability* 18, 189 (1987).
9. Thomas S. *Materials Letters*, 5, 360 (1987).
10. Ramírez-Vargas E., Navarro-Rodríguez D., Medellín-Rodríguez F.J., Huerta-Martínez B.M., Lin J. S., *Polymer Engineering and Science*, 40, 2241 (2000).
11. Gupta A. K. and Purwar S. N., *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 1799 (1985).
12. Gupta A. K. and Ratnam B. K., *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 297 (1991).
13. Dao K. C., *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 4799 (1982).
14. Nazareth da Silva A. N., Coutinho F. M. B., *Polymer Testing*, 15, 45 (1996).
15. Van der Wal A., Gaymans R. J., *Polymer*, 40, 6045 (1999).
16. Tam W. Y., Cheung T. and Li R.K.Y., *Polymer Testing*, 15, 363 (1996).
17. Stehling F.C., Huff T. and Stanley C., *Journal of Applied Polymer Science*, 26 2693 (1981).
18. Karger-Kocsis J., Kalló A. and Kuleznev V. N., *Polymer*, 25, 279 (1984).
19. Ghijssels A., Groesbeek N. and Yip C. W., *Polymer*, 23, 1913 (1982).
20. Gupta A. K., Ratnam B. K. and Srinivasan K. R., *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 1303 (1992).
21. Gallego Ferrer G., Salmerón Sánchez M., Verdú Sánchez E., Romero Colomer F. and Gómez Ribelles J.L., *Polymer International*, 49, 853 (2000).
22. Thomas S. and George A., *European Polymer Journal*, 28, 1451 (1992).
23. Kargez J. and Kuleznev U. N., *Polymer*, 23, 699 (1982).
24. Van der Wal A., Nojhof R. Gaymans R. J, *Polymer*, 40, 6031 (1999).
25. Van der Wal A., Gaymans R. J., *Polymer*, 40, 6067 (1999).
26. Kim J. Y., Chun B. C., *Journal of Materials Science*, 35, 4833 (2000).
27. Jang B. Z., Ulmann D. R. and Vander Sade J. B., *Polymer Engineering and Science*, 25, 1643 (1985).
28. Van der Wal A., Verheul A. J. J., Gaymans R. J., *Polymer*, 40, 6057 (1999).
29. Jiang W., Tjong S. C., Li R. K. Y., *Polymer*, 41, 3479 (2000).
30. Coppola F., Greco R. and Martuscelli E., *Polymer*, 28, 47 (1987).
31. Greco R., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G. and Jinghua Y., *Polymer*, 28, 1949 (1987).
32. D'Orazio L., Mancarella C., Martuscelli E., Sticotti G. and Massari P., *Polymer*, 34, 3697 (1993).

33. Gupta A. K. and Purwar S.N., *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 535 (1986).
34. Inoue T., *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 723 (1994).
35. Yizhan Zhu, Norimasa Okui, Toshiaki Tanaka, Susumu Umemoto and Tetuya Sakai, *Polymer*, 32, 2588 (1991).
36. Jang B. Z., *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 2485 (1985).
37. Khastgir Ray I. D., *Polymer*, 34, 2030 (1993).
38. Maciel A., Del Real A., García- Garduño M. V., Olivia E., Manero O., and Castaño V. M. *Polymer International*, 41, 227 (1996).
39. Ortiz Emilio. Tesis de Maestria. Estudio de la Copolimerización de Anhídrido Maléico y Alquil Maleatos con Metil Metacrilato en Emulsión y Solución, Facultad de Química, UNAM. México, (1991).
40. Duvall J., Sellitti C., Myers C., Hiltner A. and Baer E., *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 207 (1994).
41. Rôsch J. and Mulhaûpt R., *Journal of Applied Polymer Science*, 56, 1599-1605 (1995).
42. Hudec M, Sain M., and Sunová V., *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 425 (1993).
43. Zhang X. M and Yin J. H., *Polymer Engineering and Science*, 37, 197 (1997).
44. Liang, Z. and Williams H. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 699 (1992).
45. Li W., Shi L., Shen D., Wu Y. and Zheng J., *Polymer*, 30, 604 (1989).
46. González-Montiel A, Keskkula H. and Paul D. R., *Polymer*, 36, 4621 (1995).
47. Muratoglu O. K., Argon A. S. and Cohen R. E., *Polymer*, 36, 921 (1995).
48. Kim G. M. and Michler G. H., *Polymer*, 39, 5689 (1998).
49. Kim G. M. and Michler G. H., *Polymer*, 39, 5699 (1998).
50. Xiao K. and Ye L., *Polymer Engineering and Science*, 40, 70 (2000).
51. Bazhenov S., *Polymer Engineering and Science*, 35, 813 (1995).
52. Liu Z., Zhu X., Wu L., Li Y., Qi Z., Choy C., Wang F., *Polymer*, 42, 737 (2001).
53. Pijnenburg K. W., G., Steenbrink A. C., Van der Giessen E., *Polymer*, 40, 5761 (1999).
54. Maciel A., Sánchez E. and J. Guzmán. *Memories Polymex 93, International Symposium of Polymers*, 247 (1993).
55. Manson J.A., Sperling L. N., *Polymer Blends and Composites*. Plenum Press, New York, (1986).
56. Lambla M. Druz J., Bouilloux, A., *Polymer Engineering and Science*, 27, 1221 (1987).
57. Maddlant, W. *Chemical Analysis. 19. Thermal Methods of Analysis*, 2a Ed. Interscience Publications. USA, (1974).
58. Koopmans R. J. Van der Linden R. and Vansant E. F. *Polymer Engineering and Science*, 22, 645 (1982).
59. Morrison R.T., *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, México, (1976).
60. Young R. J., *Introduction to Polymers*. Chapman and Hall, London, (1981).
61. Manzur A., Olayo, R., Ramos E. *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 677 (1992).
62. Gupta A. K., Rana S. K., and Deopura B. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 477 (1993).

63. Jandali M. Z., Widman G. Collected Applications. Thermal analysis. Edited by Mettler – Toledo. Schwerzenbach, Switzerland, (1999).
64. Choudhary V., Varma H. S. and Varma I. K., Polymer, 32, 2535 (1991).
65. Pret E., Clerc T., Seilb J. S., Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos. Editorial Alambra, Madrid, (1985).

CONCLUSIONES

El empleo de diferentes métodos de procesamiento con distinta intensidad de mezclado influye en la forma y tamaño de los microdominios de la fase dispersa en las mezclas PP/EVA, así como en las propiedades mecánicas.

Las diferentes técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica proporciona diferente información sobre la morfología de las mezclas. La inmersión en tolueno permite observar la morfología sin deformar en mezclas con contenido de EVA de 50 % o menor, mientras que la inmersión en OsO_4 permite observar microestructura sin extraer la fase de EVA en mezclas extrudidas.

La deformación de los microdominios de PP a bajas temperaturas es responsable de la presencia de un máximo en la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación que es característica del PP puro. A temperatura ambiente estos microdominios sólo afectan ligeramente el comportamiento de las mezclas.

La inversión de fases estimada a partir de las propiedades mecánicas se presenta con porcentajes de EVA mayor al 60 %, ya que las curvas de propiedades mecánicas muestran un cambio de tendencia después de este punto.

La entalpía de fusión en el primer ordenamiento cristalino presente en las mezclas se incrementa al aumenta la temperatura de prueba, debido a que existe una mayor deformación y esto ocasiona orientación de las moléculas del polímero en el sentido del esfuerzo y de esta manera se propicia mayor ordenamiento cristalino, por el contrario, el mezclado lo disminuye.

La hidroxilación de EVA es dependiente de la cantidad de iniciador agregado, el tiempo de reacción y del proceso empleado. El grado de conversión puede incrementarse al repetir el proceso de extrusión reactiva.

La mayor intensidad de mezclado, así como la adición de compatibilizantes, incrementan las propiedades de impacto en las mezclas, ya que modifican su microestructura, mientras que en tensión, la adición de compatibilizantes no presenta un incremento en propiedades. La adición de compatibilizantes optimiza el proceso de inyección debido a que ahorra energía, mejora la apariencia y disminuye o elimina la contracción y las burbujas del material.

CAPITULO 3

3. DESLIZAMIENTO EN CAPILARES EN MEZCLAS DE PP/EVA

3.1 Antecedentes

La apariencia final de los productos poliméricos en buena medida depende de las características del flujo durante el proceso de producción. El fenómeno de deslizamiento puede influir en los procesos de extrusión e inyección de polímeros y puede ser responsable de defectos. Este comportamiento ha sido objeto de estudio desde Bernoulli, Poiseuille y Stokes.⁽¹⁾ En 1931 Mooney propuso un método de cálculo para estudios en reómetro de capilar. El consideró el deslizamiento como un gradiente de velocidad muy grande, anormal, en una capa muy delgada cercana a la pared, la cual es muy pequeña comparado con el diámetro del viscosímetro. Consideró además, que este efecto podía ser tratado matemáticamente como una discontinuidad en la viscosidad del fluido.⁽²⁾ Para aplicar este método de cálculo propuesto, se requieren al menos tres capilares de distinto diámetro con la misma relación longitud a diámetro, con ellos se obtienen las curvas de flujo para el polímero en estudio. En caso de presentar deslizamiento, el capilar de mayor diámetro presenta menor rapidez de corte que los de menor diámetro para extrudir el polímero a un mismo esfuerzo de corte, por lo cual las tres líneas de flujo de los distintos capilares se separan. Este efecto se emplea para construir una gráfica de rapidez de corte contra el inverso del radio a esfuerzo de corte constante. La pendiente será igual a cuatro veces la velocidad de deslizamiento.⁽³⁾

Hubo un período en el cual se creyó que una capa delgada de fluido permanecía pegada a la pared, y que las capas subsecuentes se deslizaban sobre la superficie inmóvil de dicha capa.⁽¹⁾ También se ha propuesto la formación de una capa delgada de fluido con una viscosidad menor que la del resto del fluido que actúa como lubricante.⁽⁴⁾ Recientemente Wang realizó una revisión del trabajo acerca de deslizamiento y los mecanismos que se han planteado, así como de las distorsiones del fundido.⁽⁵⁾ Diversos experimentos han abordado el mecanismo de formación de la película de deslizamiento. F. R. Whitlock y R. S. Porter investigaron la migración de moléculas de poliestireno en un reómetro de capilar. Determinaron pesos moleculares en varias regiones concéntricas a través del diámetro del extruido, aunque sólo encontraron una diferencia máxima de pesos moleculares entre las capas de 3-4%.⁽⁶⁾ Funatsu y Sato⁽⁷⁾ encontraron para PVC que los aditivos forman una capa delgada de menor viscosidad entre la pared del metal y la masa del polímero. P.P. Dra y S. Q. Wang encontraron que el flujo induce el desenmarañamiento masivo de las cadenas. Las velocidades de deslizamiento encontradas son entre 1.8 y 13.8 cm/seg.⁽⁸⁾ Recientemente se ha considerado que el desenmarañamiento se presenta en las superficies con alta energía adhesiva y la desadhesión en superficies con baja energía adhesiva. Además de que el esfuerzo crítico depende de la temperatura.⁽⁹⁾

El material y la superficie en contacto con el fluido así como su rugosidad afectan la velocidad de deslizamiento. J. P. Person y M. M. Denn encontraron un mayor deslizamiento

en dados de acero que en dados de latón o en dados recubiertos de fluorocarbonos.⁽¹⁰⁾ El uso de grietas en los dados en PVC elimina el deslizamiento, las velocidades de deslizamiento encontradas varían entre 0 y 16 cm/seg, este intervalo de velocidades comprende las velocidades de deslizamiento encontradas para la mezcla PP/EVA.^(7, 11 y 12) El PVC de bajo peso molecular se adhiere a la pared. J. Q. Jiang eliminó el deslizamiento en geles entrecruzados con superficies rugosas, no así con geles no entrecruzados. De Vargas y Manero estudiaron la velocidad de deslizamiento en soluciones de goma de xantana y poliamidas y encontraron que depende de la fuerza iónica presente.⁽¹³⁾

Piau y El Kissi recubrieron la superficie de los dados con polifluorocarbonos para reducir la energía de superficie y produjeron deslizamiento en polietilenos lineales de baja densidad.⁽¹⁴⁾ En un trabajo similar se obtiene deslizamiento a un esfuerzo muy bajo hasta de 0.05 MPa en polietileno con dados cubiertos de fluorocarbonos, aunque se evita al usar superficies rugosas.^(15 y 16) En estudios previos de reometría de capilar realizados por X. Yang y colaboradores, donde emplearon dados de aluminio de $L/D=15$, ninguno de los seis polímeros estudiados, los cuales incluyen los empleados en esta investigación, presentó flujo adherente-deslizante (stick-slip), pero encuentran deslizamiento al recubrir el dado con un fluoropolímero.⁽¹⁷⁾ Mashelkar R. A. y colaboradores⁽¹⁸⁾ no encuentran distorsión de la superficie de fundido conocida como piel de tiburón en PP, la cual se presenta como una rugosidad de baja amplitud y se refleja como pérdida de brillo en la superficie. Este fenómeno lo asocian con ausencia de deslizamiento. En estudios con polietileno de alta densidad se encontró que el deslizamiento puede aumentar o reducirse usando diferentes fluorocarbonos.⁽¹⁹⁾ El modelado de flujos con deslizamiento ha tenido especial atención.^(20, 21, 22, 23.)

Las distorsiones del flujo han sido ampliamente estudiadas en polímeros fundidos. Pérez-González y colaboradores encontraron tres tipos de distorsiones que son acompañadas por oscilaciones en la presión en polietilenos ramificados.⁽²⁴⁾ En polietileno lineal de baja densidad N. El Kissi y J. M. Piau estudiaron la formación de fractura superficial del fundido conocido como piel de tiburón,⁽²⁵⁾ así como la forma de evitar la fractura de fundido con polifluoroetilenos.⁽²⁶⁾ La rugosidad en polietileno lineal fue estudiada por G. Somberger y colaboradores y obtuvieron patrones de esfuerzo a la entrada del capilar.⁽²⁷⁾ Se ha medido la amplitud y el periodo de los defectos de distorsión en polietileno por diferentes autores^(28,29) y en poliestirenos.⁽³⁰⁾ S. Q. Wang y colaboradores consideran que el cambio en la pendiente del flujo generalmente relacionado con deslizamientos es ocasionado por deslizamiento interfacial y falla cohesiva debido al desenmarañamiento de cadenas en la región de salida del dado.⁽³¹⁾ Estudios previos del deslizamiento en polipropileno isotáctico y sindiotáctico muestran que no se forman superficies con piel de tiburón en polipropileno isotáctico, pero ambos polipropilenos muestran distorsión del fundido en forma de espiral a esfuerzos mayores a 0.2 MPa.⁽¹⁸⁾ En silicones se han encontrado fracturas de fundido en forma helicoidal.⁽³²⁾ El modelado de fracturas del fundido también ha sido realizado en diferentes trabajos.^(33,34)

El estudio de las propiedades reológicas de la mezcla PP/EVA así como la morfología de los extrudidos fueron estudiados por Gupta A. K.⁽³⁵⁾ y colaboradores. Las pruebas

reológicas demostraron que el PP, el EVA y sus mezclas son pseudoplásticos y obedecen la ley de la potencia con un exponente n entre 0.3 y 0.6. Este comportamiento también se presenta en el presente trabajo. Se aplicaron las correcciones propuestas por Bagley y Rabinowitsch.⁽³⁶⁾ La morfología muestra dos fases en donde el PP forma la fase continua y EVA la fase dispersa. La microscopía óptica y electrónica con polarizadores cruzados han contribuido al análisis de fases en los polímeros. El estudio previo con polarizadores cruzados en mezclas se ha realizado por Joshi M. y colaboradores⁽³⁷⁾ en poli(tereftalato de butileno) PBT en mezcla con polietileno de alta densidad (HDPE) por microscopía electrónica de barrido con polarizadores cruzados. Zoran, S. y colaboradores⁽³⁸⁾ estudiaron el contraste de fases entre polarizadores de la mezcla PP con poliuretano (PU), y observaron un cambio en la cristalinidad del PP en la frontera de los microdominios. Chen, Hsin-Lung y Porter Roger S. estudiaron por microscopía óptica en la mezcla poli(éter-éter cetona) PEEK y poli(éter imida) PEI la rapidez de crecimiento esferulítico de PEEK la cual disminuye al mezclarlo con PEI, debido al incremento de la T_g de la mezcla.⁽³⁹⁾

La predicción de propiedades mecánicas a través de curvas maestras ha sido empleada con frecuencia mediante el uso del principio de superposición tiempo-temperatura de Williams, Landel y Ferry. El primer trabajo al respecto sobre polipropileno fue efectuado en 1959 por J.A. Faucher. Obtuvo curvas maestras a 20 °C de relajación en tensión. Encontró similitud entre el polipropileno y polietileno lineal así como con el poliisobutileno en un intervalo grande de tiempos de relajación.⁽⁴⁰⁾ La relajación de esfuerzos en tensión simple fue estudiada en polipropileno en función de la temperatura por T. Ariyama y colaboradores. La viscosidad en función de la temperatura se ajusta razonablemente a una ecuación de Arrhenius.⁽⁴¹⁾

En otros polímeros se han obtenido curvas maestras mediante superposición. Para el módulo de almacenamiento G . Spathis y colaboradores obtuvieron curvas maestras en resinas epóxicas a frecuencias entre 0.1 y 140 °C. Emplearon análisis térmico para obtener el volumen libre.⁽⁴²⁾ Las propiedades reducidas para poli(metacrilato de metilo) fueron obtenidas a 130 °C. El factor de corrimiento a_T es de tipo Arrhenius, también obtienen el factor de corrimiento por concentración.⁽⁴³⁾ El Kissi y colaboradores obtuvieron curvas maestras por reometría rotacional y capilar para polisiloxanos. Los valores obtenidos de C_1 son cercanos a los obtenidos en el presente trabajo.⁽⁴⁴⁾ En mezclas de polímeros S. Wu obtuvo el volumen libre y el coeficiente de expansión para poli(metacrilato de metilo) PMMA y poli(fluoruro de vinilo) PVF, para PMMA y copolímero de acrilonitrilo y estireno SAN con poli(óxido de fenileno) PPO por medio de WLF.⁽⁴⁵⁾ Knappe y Krumböck obtuvieron curvas maestras para el volumen de salida en función de la rapidez de corte para PVC.⁽⁸⁾ En poliestireno, P. Lomellini determinó las constantes de Williams, Landel y Ferry (WLF) así como el volumen libre y el coeficiente de expansión térmica, con un viscosímetro dinámico en deformación.⁽⁴⁶⁾ También para poliestireno H. Knoglinger y colaboradores determinaron distintas constantes C_1 y C_2 a las propuestas en la ecuación de WLF, así como el volumen libre con un viscosímetro dinámico en torsión.⁽⁴⁷⁾ Honerkamp y Weese usaron un método no lineal para calcular el espectro de relajación en poliestireno fundido y obtuvieron las curvas maestras del módulo en función de la frecuencia.⁽⁴⁸⁾ En otros trabajos para este mismo polímero, se han obtenido curvas maestras.^(49, 50, 51) También

se han reportado otras equivalencias diferentes a las de tiempo-temperatura, tales como tiempo-elongación y tiempo- concentración en la relajación de esfuerzos de elastómeros, con los cuales se obtienen curvas maestras.⁽⁵²⁾

El estudio de la relación entre polidispersidad y la respuesta viscoelástica permitió obtener curvas maestras de módulo dinámico en copolímeros de etileno y propileno, homopolímeros de isobutileno y de poliestireno.⁽⁵³⁾ Se obtuvieron curvas maestras de módulos de almacenamiento y de pérdida para polietileno de baja densidad y sus monómeros por Horrión y A. K. Agarwal.⁽⁵⁴⁾ Las curvas maestras de complianza en poli(tereftalato de etileno) fueron obtenidas en estado fundido en un reómetro capilar.⁽⁵⁵⁾ P. Mariani y colaboradores obtuvieron curvas maestras y los factores de corrimiento para el módulo elástico en tensión en poli(metacrilato de metilo).⁽⁵⁶⁾ La dilatometría en polímeros se ha usado en la construcción de curvas maestras. El volumen libre y coeficiente de expansión térmica son congruentes con los obtenidos a T_g .^(57 y 58)

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiales y procedimiento de mezclado

Los materiales empleados fueron polipropileno isotáctico y el poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] descritos en el capítulo anterior.

Para obtener las mezclas se usó un extrusor monohusillo Haake Rheocord 254 con $L/D=25:1$. Los polímeros en gránulos fueron extrudidos en forma de lámina, posteriormente se molió y se extrudió nuevamente y finalmente se sometió a molienda de nuevo para alimentar al reómetro de capilar. Las temperaturas empleadas en la extrusión fueron 210, 220, 220 y 225 °C.

3.2.2 Reometría capilar

Se empleó un reómetro de capilar Instron modelo 3210 acoplado a una máquina universal de pruebas mecánicas Instron modelo 1125. Se usaron tres capilares de aluminio con $L/D=15$ y ángulo de entrada de 180°. Los diámetros de los capilares son: 1.59, 1.19 y 0.79 mm (1/16, 3/64 y 1/32 de pulgada). Las curvas de flujo se obtuvieron para el PP puro y las mezclas 95/5, 90/10, 85/15 y 50/50 PP/EVA a 190, 200 y 225 °C para la mezcla 15/85 PP/EVA a 180 °C para evitar la degradación de la fase continua de EVA. Las rapidezces de corte empleadas son 40, 60, 80, 100, 120, 140, 180, 200, 220, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000s⁻¹. Los experimentos fueron realizados en un intervalo de columna de 100 mm para evitar error por la altura de la columna de polímero. Debido a la rápida degradación del EVA, es importante realizar la limpieza del barril para evitar errores por fricción entre el émbolo y el barril, es necesario además evitar burbujas al empacar el polímero y cuidar la alineación del barril y el émbolo.

3.2.3 Cálculo de la velocidad de deslizamiento

De las curvas de flujo obtenidas se leyeron rapidez de corte a esfuerzo de corte constante para cada uno de los capilares empleados. Con los tres pares de datos de rapidez de corte y diámetro de capilar se construyó una gráfica de rapidez de corte contra el inverso del radio ($1/R$), la pendiente obtenida es igual a cuatro veces la velocidad de deslizamiento ($4Vs$), como lo establece el método de Mooney.⁽⁵⁹⁾

$$\dot{\gamma}_A = \dot{\gamma}_{Ad} + \frac{4Vs}{R} \quad (1.9)$$

donde $\dot{\gamma}_A$ = rapidez de corte aparente, $\dot{\gamma}_{Ad}$ = rapidez de corte con deslizamiento.

3.2.4 Efectos de extremos por reometría rotacional

Para evaluar los errores experimentales debido a efectos de extremos se determinó la viscosidad de PP puro y de las mezclas con un reómetro rotacional Rheometrics RDSII con geometría cono-plato (0.1 rad., y 2.5 cm, a 190 °C).

3.2.5 Obtención de curvas maestras a partir de los datos de reometría capilar

Las curvas de superposición se construyeron considerando los datos obtenidos por reometría capilar, para 100%, 95, 90 y 85% PP, a las temperaturas de 190, 200 y 225 °C. Los corrimientos se efectuaron multiplicando los datos obtenidos experimentalmente por un factor a_T cuando se corre por temperatura hacia 190 °C y por un factor a_C cuando se corren los datos por concentración hacia 100% PP.

3.2.6 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los extrudidos fue analizada en un microscopio electrónico de barrido Leica Stereoscan modelo 440. Los extrudidos fueron observados en el área transversal y en la superficie externa. Se usaron solamente los extrudidos obtenidos del capilar de mayor diámetro. Para observar el área transversal de los extrudidos, se fracturaron los filamentos después de inmersión en nitrógeno líquido durante un minuto. La superficie exterior fue observada directamente como sale del capilar. Posteriormente, las muestras fueron inmersas en tolueno por 48 horas para extraer la fase de EVA, después se recubrieron con oro para observarlas al microscopio. El área transversal fue observada en tres puntos para cada filamento. Se observó el centro, la orilla y en un punto intermedio entre ambos, al cual llamaremos en adelante "punto intermedio".

3.2.7 Microscopía óptica a los extrudidos de las mezclas PP/EVA 90/10

Las micrografías por microscopía óptica se obtuvieron haciendo uso de polarizadores cruzados con el objeto de distinguir entre la reflexión que corresponde al bulto y a la película de deslizamiento, a una ampliación de 500x. Las muestras observadas fueron obtenidas por reometría capilar de los extrudidos de la mezclas 90/10 PP/EVA. Estas muestras fueron pulidas en un ultramicrotomo criogénico fabricado por Research and Manufacturing Co. modelo MTX.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Reometría Capilar

La figura 3.1 muestra las curvas de esfuerzo de corte contra rapidez de corte de los tres capilares a 225 °C para la mezcla 90/10 PP/EVA. El resto de las gráficas no aparecen por simplicidad. En las curvas de flujo de la figura 3.1 se puede notar, que para el capilar de mayor diámetro a un mismo esfuerzo, se requiere de menor rapidez de corte para hacer pasar el polímero fundido a través del capilar, con respecto a los capilares de menor diámetro. La separación que presentan estas curvas es característica de fluidos que muestran deslizamiento y es mayor a esfuerzos de corte altos. A bajos esfuerzos de corte las curvas de flujo presentan tendencia a unirse.

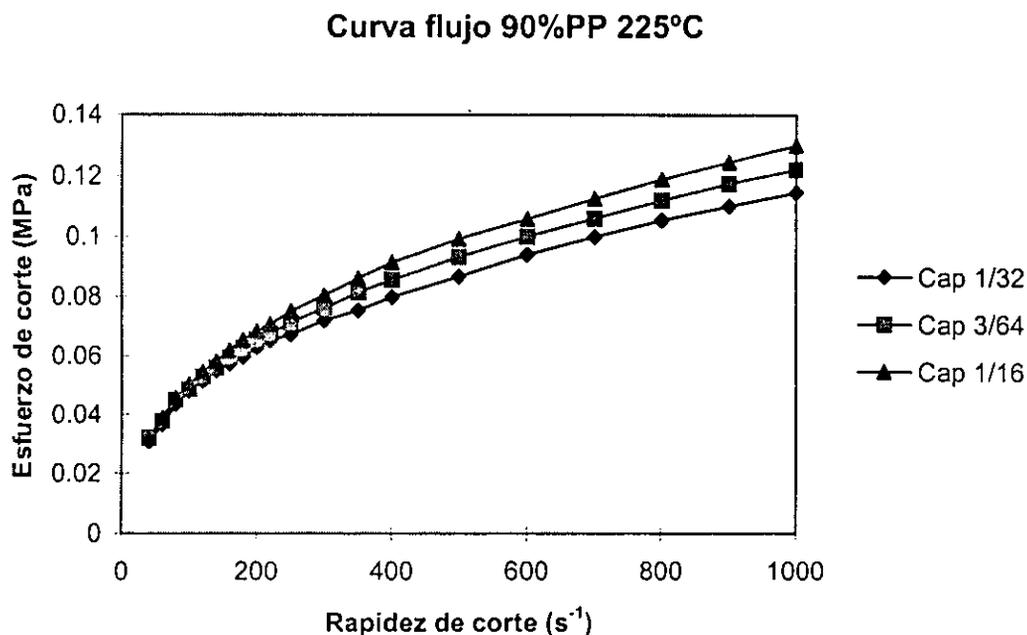


FIGURA 3.1. Curvas de flujo de la mezcla 90/10 PP/EVA a 225 °C. La separación entre las curvas de flujo para los tres capilares confirman la existencia de deslizamiento.

Al aumentar la temperatura a la cual se realizan los ensayos, desciende la fuerza necesaria para empujar el émbolo, lo que significa que el polímero tienen menor viscosidad. Para PP puro, los cambios en viscosidad con la temperatura son bajos, mientras que en las mezclas con mayor contenido de EVA son mayores. A una misma temperatura, el esfuerzo de corte disminuye a medida que aumenta el porcentaje de EVA.

3.3.2 Manejo de datos experimentales

La rapidez de corte experimental se corrigió por deslizamiento empleando las curvas de flujo para los tres capilares a una sola temperatura y concentración. Se construyeron gráficas de rapidez de corte contra $1/R$ a esfuerzo constante, donde la ordenada al origen γ_∞ representa la velocidad de corte corregida por deslizamiento. Se obtuvieron ocho γ_∞ para cada concentración a las tres temperaturas propuestas, como se puede ver en la figura 3.2, en la cual es posible observar que a esfuerzos de corte más grandes, la pendiente es mayor y esto implica una mayor corrección por deslizamiento.

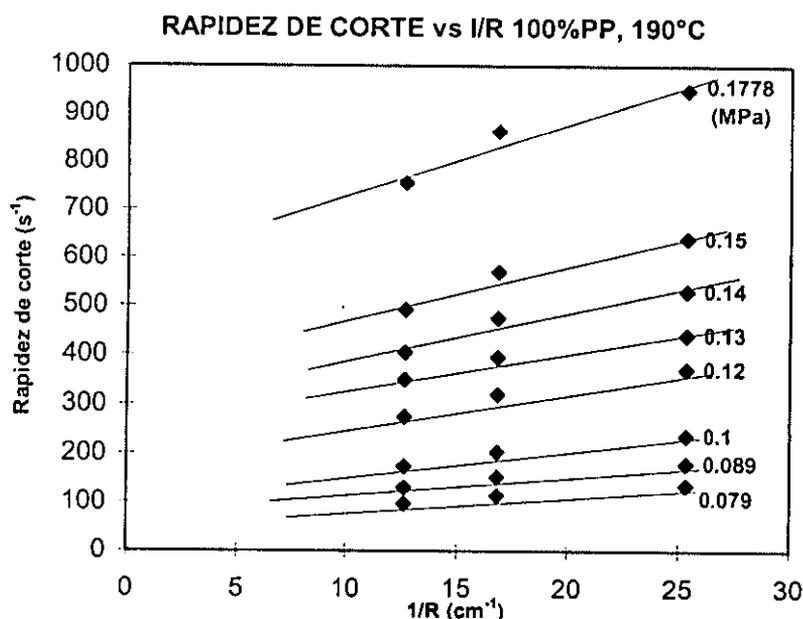


FIGURA 3.2. Rapidez de corte experimental contra $1/R$, para encontrar la ordenada al origen que corresponde a la rapidez de corte a radio infinito.

Con estos valores de rapidez de corte corregidos por deslizamiento y los esfuerzos correspondientes, se construyeron nuevas gráficas de flujo como en la figura 3.3. El valor de la pendiente de la curva corresponde al exponente de la ley de potencia ($\tau = k\gamma^n$), donde k , en este caso, es la viscosidad de la mezcla de polímeros fundidos. La rapidez de corte

corregida por deslizamiento fue corregida también de acuerdo al método propuesto por Rabinowitsch,⁽³⁾

$$\gamma_{corr} = \gamma_{\infty} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad . \quad (3.1)$$

en el caso de la figura 3.3 $n = 0.357$. Con estos datos de rapidez de corte corregida (γ_{corr}) y los esfuerzos aplicados experimentalmente, se calculó la viscosidad corregida.

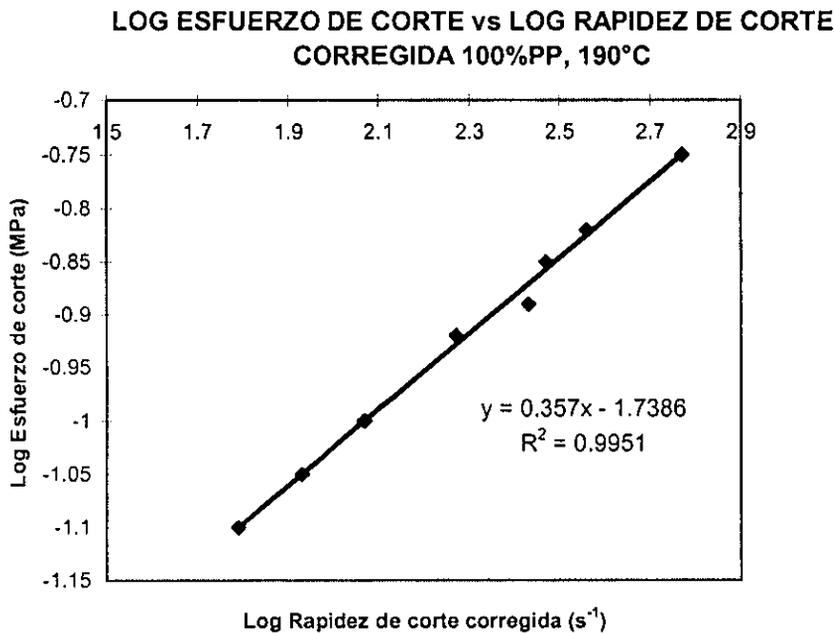


FIGURA 3.3. En esta gráfica se observa la curva de esfuerzo de corte aplicado contra la rapidez de corte corregida para efectuar la corrección de Rabinowitsch.

La figura 3.4 muestra los valores de velocidad de deslizamiento contra el esfuerzo de corte a 190 °C para PP puro y las mezclas 95/5, 90/10, 85/15 y 50/50 PP/EVA. En ella se observa que la velocidad de deslizamiento es mayor al incrementarse el porcentaje de EVA en la mezcla. Esta tendencia también se presenta a 200 °C. En la figura 3.5 se observa que la mezcla 90/10 PP/EVA presenta mayor velocidad de deslizamiento que el PP puro y el resto de las mezclas a 225 °C. La velocidad de deslizamiento de la mezcla 15/85 PP/EVA se comporta aproximadamente lineal y va de 1.5 a 3.4 cm/s en el intervalo de las rapidezces de corte empleadas en el experimento.

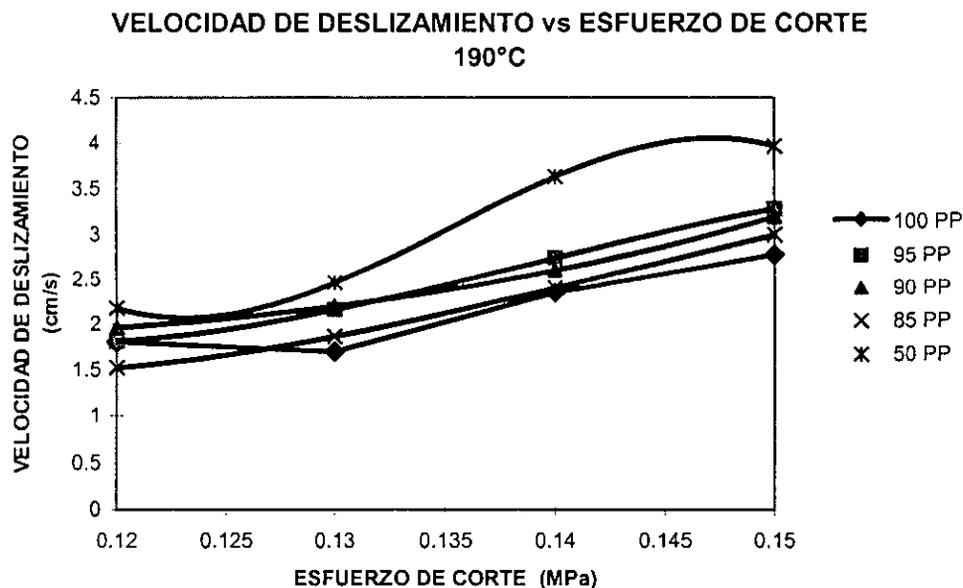


FIGURA 3.4. La velocidad de deslizamiento a 190 °C se incrementa al aumentar el esfuerzo de corte y la cantidad de EVA en la mezcla.

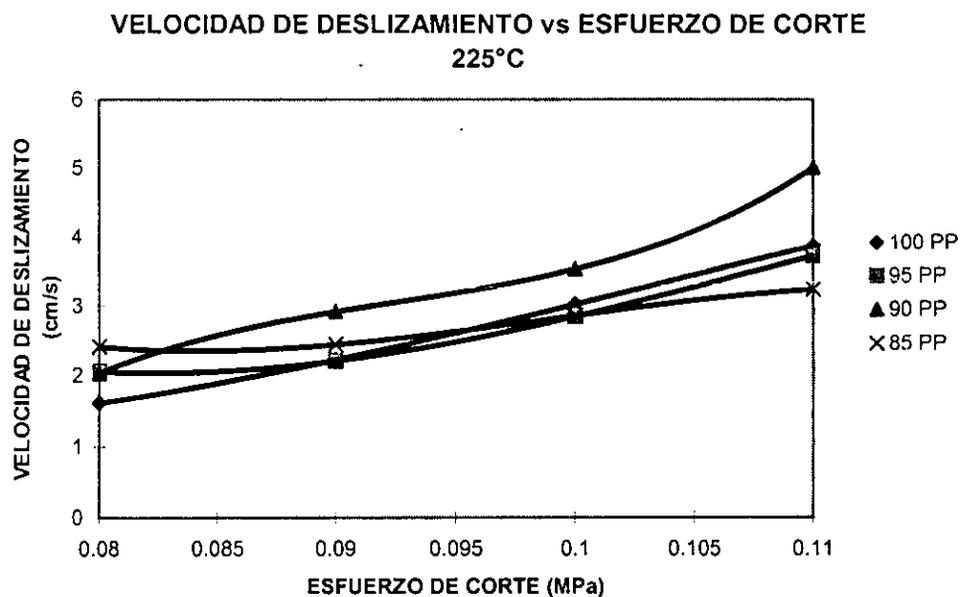


FIGURA 3.5. La velocidad de deslizamiento es mayor en la mezcla 90/10 que en el resto de las mezclas.

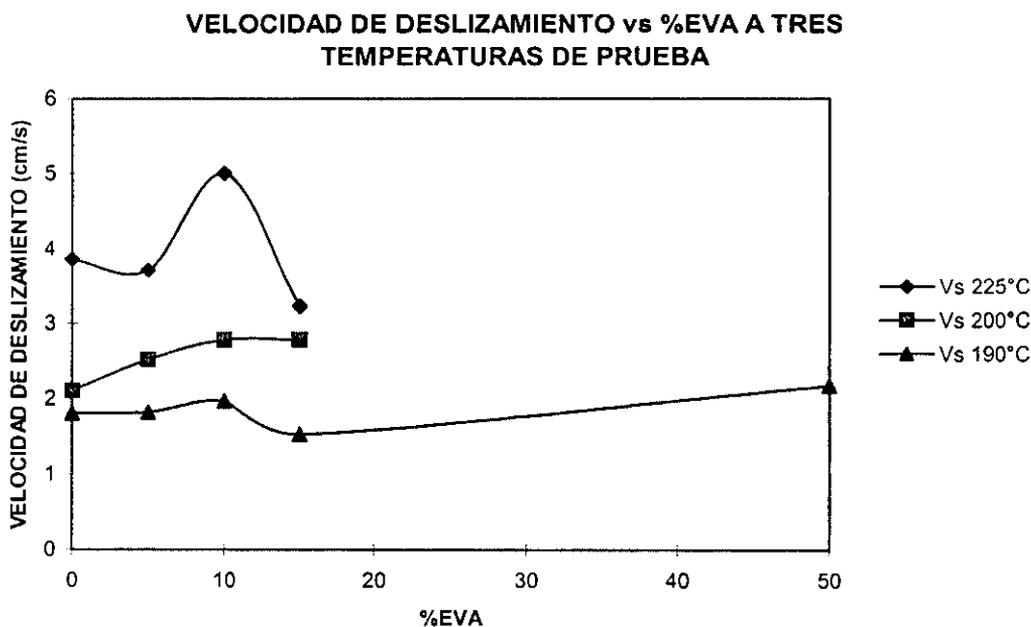


FIGURA 3.6. La velocidad de deslizamiento es mayor al aumentar la temperatura de prueba. También presenta variaciones con la concentración de la mezcla.

En la gráficas anteriores se puede observar que la velocidad de deslizamiento depende de la temperatura de experimentación y de la concentración como lo menciona Valdés, Yeomans y Ayala para soluciones de goma de xantana;⁽⁶⁰⁾ de la misma manera, la velocidad de deslizamiento a las cuatro temperaturas probadas aumenta al incrementar el esfuerzo de corte. En ese trabajo, así como en el desarrollado por Jiang, Young y Metzner,⁽⁶¹⁾ se encontraron valores similares en la velocidad de deslizamiento a los obtenidos en el presente trabajo.

La figura 3.6 muestra la velocidad de deslizamiento de las mezclas contra el porcentaje de EVA a varias temperaturas de prueba. La velocidad de deslizamiento fue obtenida a un esfuerzo de corte de 0.12 para la temperatura de 225 y 200 °C y de 0.11 MPa para la temperatura de 190 °C. Esta gráfica nos muestra que a mayor temperatura de prueba es mayor la velocidad de deslizamiento. También se puede ver que a 10% de EVA se presenta un máximo en las tres temperaturas el cual es más claro a 225 °C. Se analizó la morfología de los extrudidos obtenidos en este máximo a 225 °C y se encontró que el espesor de la película es de 300 nm, lo cual de acuerdo a la micrografía 3.18 y tabla 3.1, es el menor espesor de película de deslizamiento obtenido en nuestros experimentos. A 190 °C la velocidad de deslizamiento más alta se presenta a un contenido de EVA de 50%.

Las gráficas de logaritmo del esfuerzo de corte contra logaritmo de la rapidez de corte para todas las mezclas son líneas rectas aproximadamente paralelas, separadas entre sí, como se muestra en la figura 3.7 para PP puro a 225 °C. Este comportamiento es típico de deslizamiento aparente. La pendiente de las gráficas para todas las mezclas y PP puro es menor de 1 por lo que se considera que las mezclas estudiadas son fluidos pseudoplásticos.

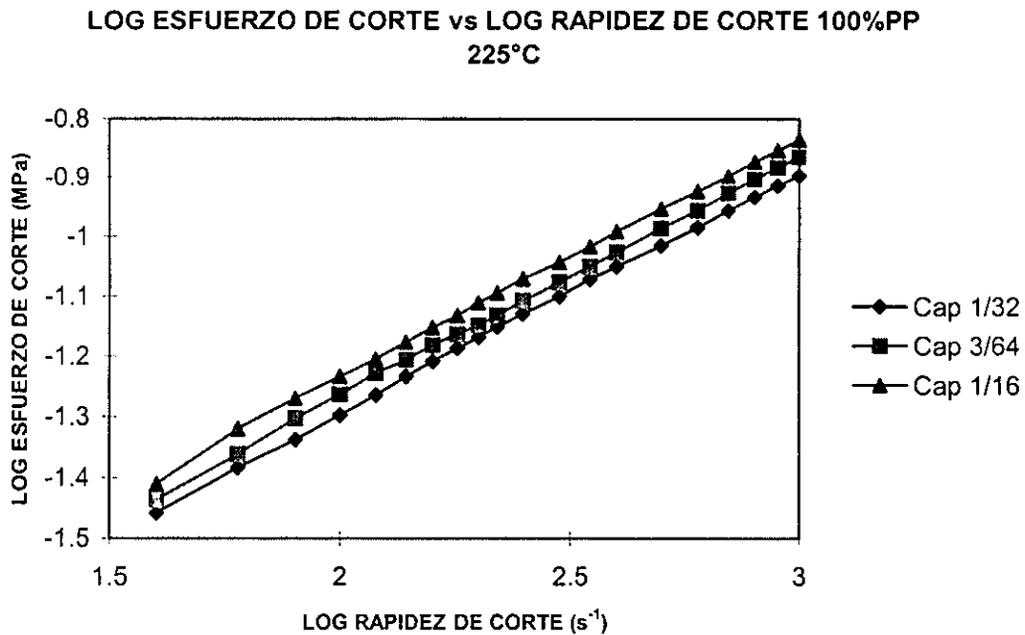


FIGURA 3.7. La gráfica de esfuerzo de corte contra la rapidez de corte producen líneas paralelas. La línea de mayor esfuerzo corresponde al capilar de mayor diámetro.

3.3.3 Reometría Rotacional

Los resultados de las pruebas realizadas por reometría rotacional al PP puro y las mezclas 95/5, 90/10, 85/15 fueron comparados con los resultados obtenidos también a 190 °C por reometría capilar corregidos por deslizamiento y por rapidez de corte por el método de Rabinowitsch. Las figuras 3.8, 3.10, 3.11 y 3.12 muestran la viscosidad contra la rapidez de corte del PP puro, las mezclas 95/5, 90/10, 85/15, PP/EVA, a 190 °C. La viscosidad por reometría rotacional se obtuvo a rapidez de corte de hasta 100 s⁻¹, las cuales en la mayoría de los casos se superponen a los datos obtenidos por reometría capilar, que se encuentran en la gráfica a partir de rapidez de corte mayores a 100s⁻¹ y consta de ocho puntos. La superposición entre los resultados obtenidos de viscosidad por ambos métodos de procesamiento indica que los valores de viscosidad obtenidos por reometría capilar, después de ser corregidos por rapidez de corte y por deslizamiento, tienen poca o ninguna desviación por efectos de extremos. La gráfica de la figura 3.8 presenta una desviación entre los resultados obtenidos por los dos diferentes procedimientos reométricos. La desviación que resulta de la comparación entre estos dos métodos reométricos se presenta debido a que los datos obtenidos por reometría rotacional no presentan desviaciones por efectos de extremos, porque este método experimental consiste en un sistema cono-plato en el que el plato rota movido por un mecanismo mecánico y el cono está montado en una

barra de torsión, es un sistema continuo libre de efectos de extremos, como ocurre en el reómetro capilar, en el que a la entrada y salida del capilar se presentan turbulencias que producen un efecto equivalente a cambiar la longitud del capilar. La desviación que se presenta no es despreciable debido a su magnitud. Aunque esta desviación se debe a una mezcla de varios efectos, entre los cuales los más importantes son, los de extremos, los de rapidez de corte y los de velocidad de deslizamiento, es posible evitarla mediante la corrección por efectos de extremos. Con el objeto de compensar por dichos efectos, los datos obtenidos por reometría capilar de la gráfica 3.8, se modificaron de la siguiente manera: se supusieron varios esfuerzos de corte y se recalculó la corrección por deslizamiento y de Rabinowitsch. Se consideró que el esfuerzo es el correcto cuando permite ajustar los valores obtenidos por reometría capilar a los obtenidos por reometría rotacional. En este caso, se les adicionó 20, 000 MPa. a los valores originales de esfuerzo de corte obtenidos por reometría capilar. Los resultados de esta corrección se presentan en la gráfica de la figura 3.9, que muestra una mayor coincidencia entre los datos obtenidos por ambos métodos reométricos, lo que significa que la aproximación propuesta reduce de 13 % a 3 % el error en los datos de viscosidad y compensa de manera aceptable los efectos de extremos.

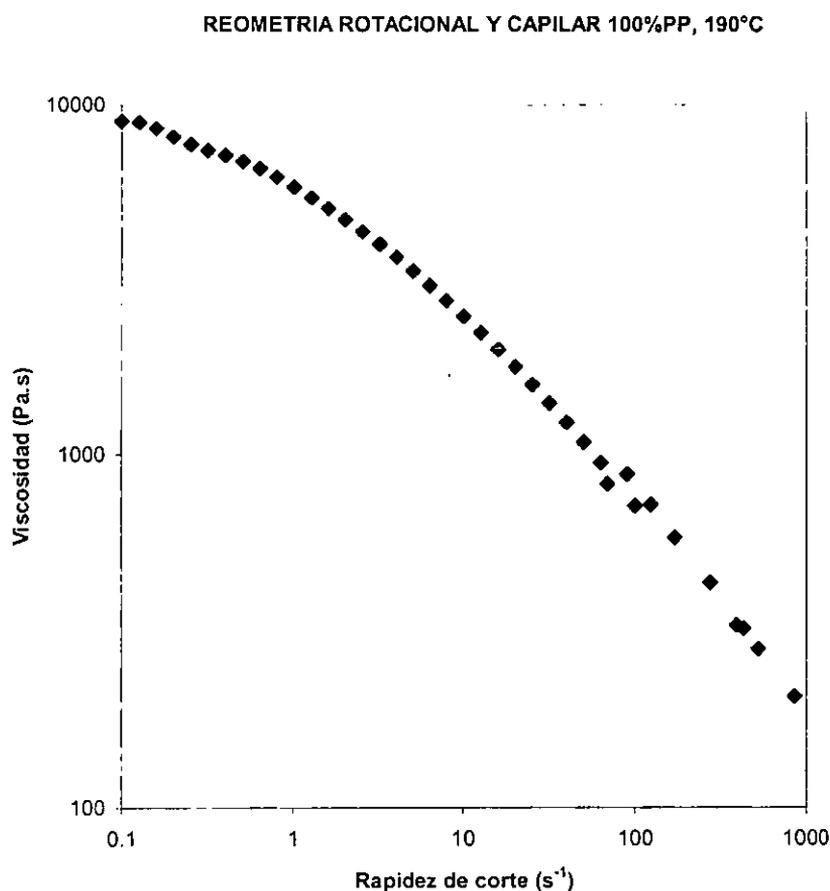


FIGURA 3.8. Reometría rotacional y capilar para PP puro a 190 °C. Los resultados de reometría capilar muestran desviación.

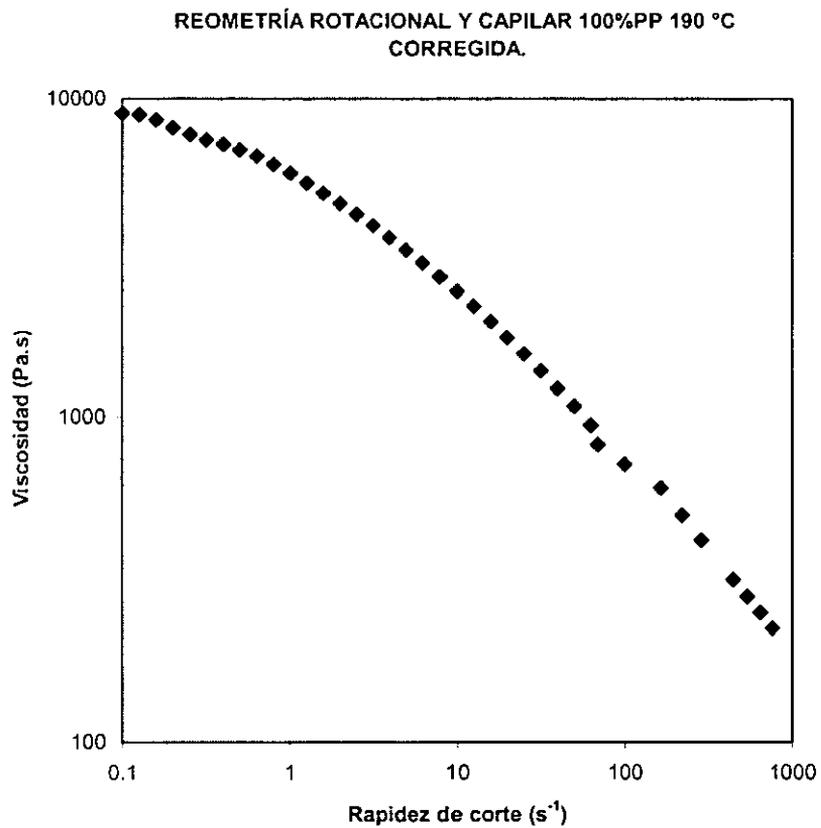


FIGURA 3.9. Reometría rotacional y capilar para PP puro. Los datos experimentales de reometría capilar fueron corregidos por efectos de extremos.

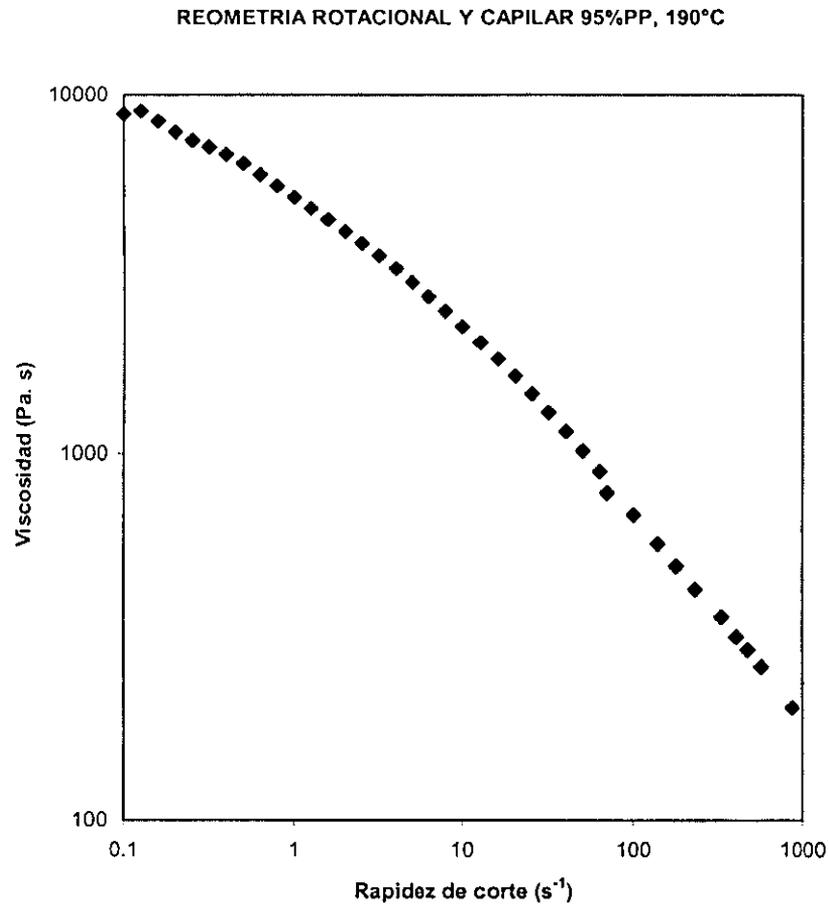


FIGURA 3.10. Reometría rotacional y capilar para la mezcla 95%PP a 190 °C. Ambos grupos de datos coinciden con un pequeño margen de error.

REOMETRIA ROTACIONAL Y CAPILAR 90%PP, 190°C

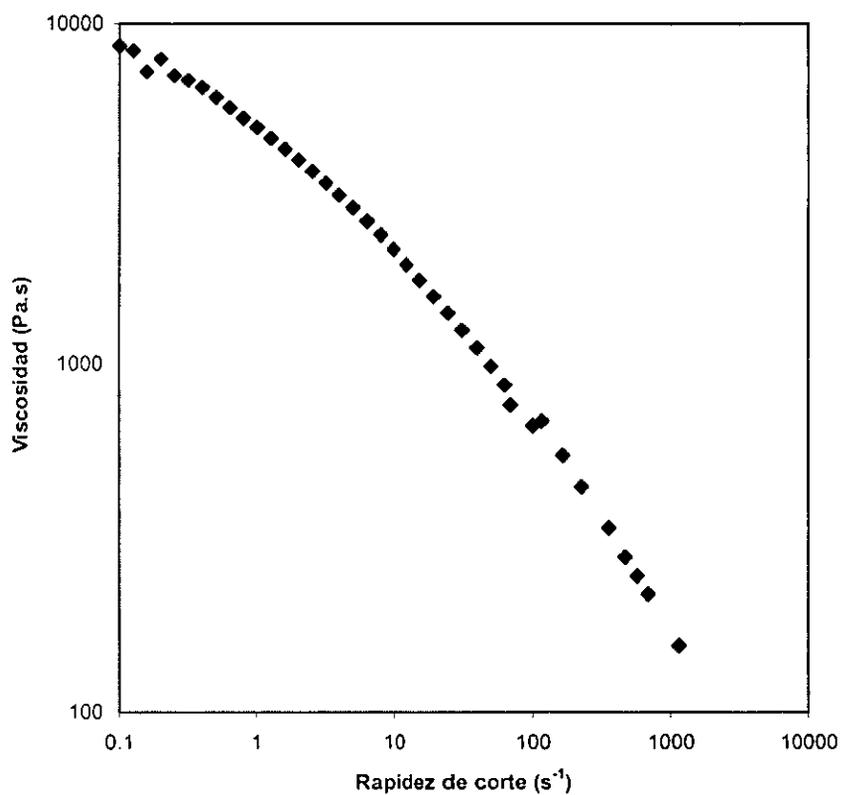


FIGURA 3.11. Reometría rotacional y capilar para la mezcla 90%PP a 190 °C. Los datos coinciden de manera aceptable.

REOMETRIA ROTACIONAL Y CAPILAR 85%PP, 190°C

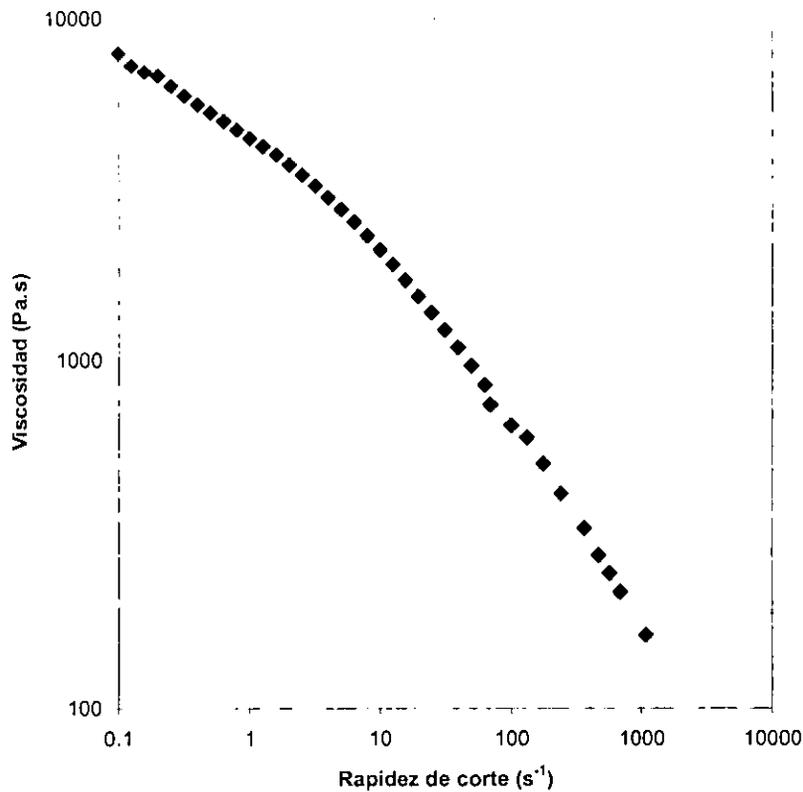


FIGURA 3.12. Reometría rotacional y capilar para la mezcla 85% PP a 190 °C. Los datos experimentales muestran la misma tendencia.

3.3.4 Superposición tiempo-temperatura

Con los datos de viscosidad corregida y rapidez de corte corregida se construyeron curvas maestras de las propiedades reológicas de las mezclas, inicialmente se construyeron las gráficas para efectuar los corrimientos preestablecidos; primero hacia la temperatura $T_{r,0000}$ de 190 °C y posteriormente a la concentración de C_r 100 %PP, y viceversa. El corrimiento es $\log(1/a_T)$. Para el corrimiento por temperatura se usó una gráfica que contiene los datos de una sola concentración a tres temperaturas, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.13, en la que se ejemplifica la construcción de las gráficas para efectuar el corrimiento en el eje x . Para esto, los datos a la temperatura de 225 °C se multiplicaron por un valor de a_T llamado factor de corrimiento por temperatura, para sobreponerlos a los obtenidos a la temperatura de 190 °C, la cual se mantuvo fija. El mismo procedimiento se realizó con los datos obtenidos a 200 °C para los que se requirió de un valor de a_T menor al anterior. Este procedimiento se efectuó en las cuatro concentraciones en estudio. Posteriormente se construyó una gráfica de viscosidad corregida contra la rapidez de corte

corregida con las cuatro líneas resultantes del corrimiento por temperatura anteriores, como se muestra gráficamente en la figura 3.14. En este caso, se aplican diferentes factores de corrimiento por concentración en el eje x a_c , a las mezclas 95/5, 90/10, 85/15, PP/EVA para sobreponerlas a las del PP puro, C_r .

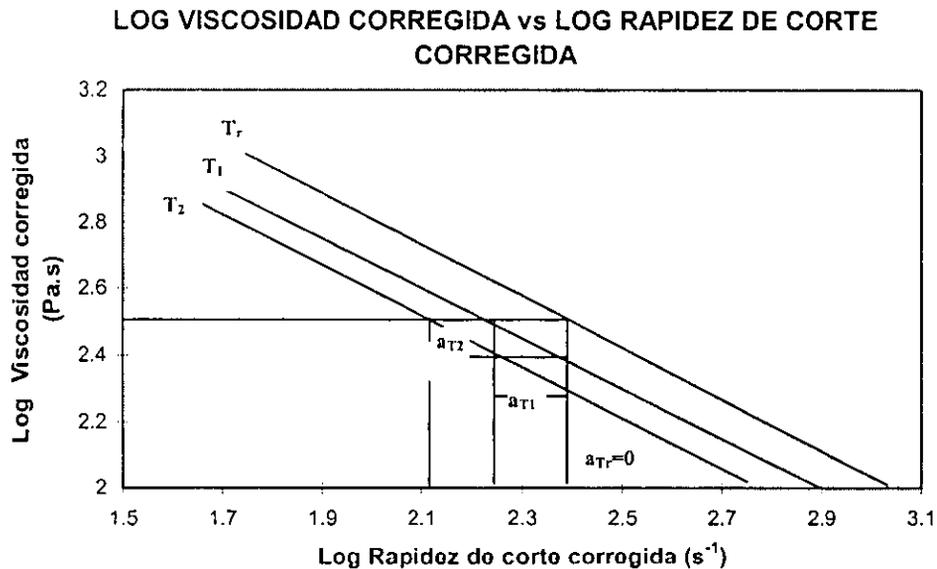


FIGURA 3.13. Representación esquemática de los factores de corrimiento por temperatura, a_{T_2} , a_{T_1} , a_{T_r} .

Para las curvas de superposición por concentración se emplearon los datos obtenidos por reometría capilar a una temperatura para las cuatro concentraciones. Los valores de los datos obtenidos a las concentraciones de 95, 90 y 85% PP, se multiplicaron por una constante a_c para sobreponerlas a los valores de 100% PP. En cada uno de estos casos se obtiene una curva maestra, corridas por temperatura o por concentración. Una vez obtenidas las curvas maestras a una concentración corridas por temperatura, se sobreponen las curvas maestras de las demás concentraciones también corridas por temperatura, lo cual da una sola curva de superposición. Fue posible, mediante este método, efectuar los corrimientos inicialmente por concentración y posteriormente por temperatura, y obtener gráficas similares.

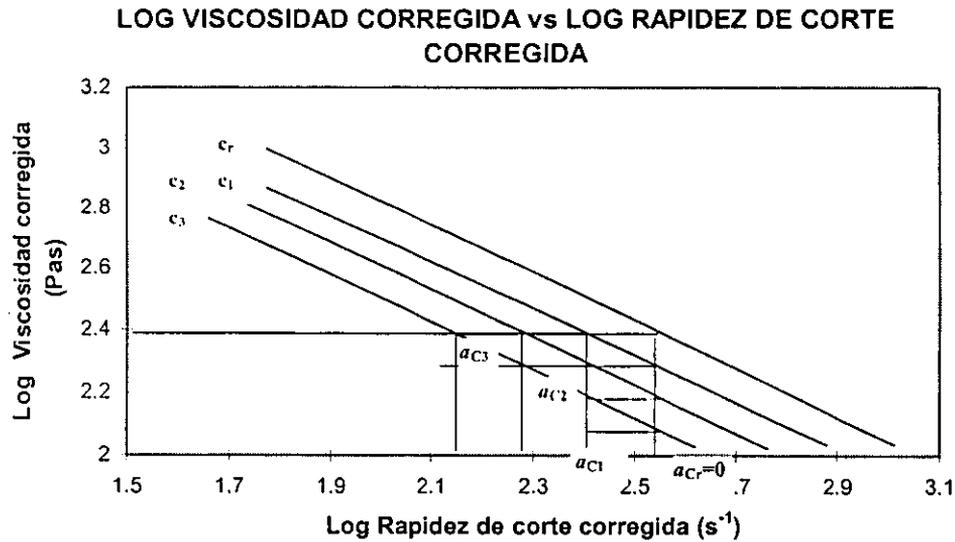


FIGURA 3.14. Representación esquemática del cálculo de los factores de corrimiento por concentración, a_{C1} , a_{C2} , a_{C3} .

En la figura 3.15 se observan los datos de la viscosidad corregida contra rapidez de corte superpuesta inicialmente por temperatura y posteriormente por concentración. En ella se puede observar que los datos se ajustan a una línea recta. En la figura 3.16 se observan los factores de corrimiento por temperatura a_T , y en la figura 3.17 por concentración a_C ; este último obtenido después de efectuar el corrimiento de los datos primero por temperatura y posteriormente por concentración.

Si se intenta sobreponer las curvas obtenidas por corrimiento inicial por temperatura con la obtenida por corrimiento inicial por concentración, se puede ver que su tendencia se mantiene aproximadamente igual en ambos procedimientos; es decir, ambas tienen con buena aproximación la misma tendencia de la figura 3.15. En la figura 3.18, se observa la curva maestra de velocidad de deslizamiento contra esfuerzo de corte, corridos inicialmente por temperatura. Los datos experimentales superpuestos presentan un ajuste razonable a una línea recta, la figura 3.19 muestra la gráfica de los factores de corrimiento empleados en esta curva. En la figura 3.20 se encuentra el factor de corrimiento por concentración a_C . En el caso de corrimiento efectuado inicialmente por temperatura y posteriormente por concentración, se encontró que esta curva se ajusta aproximadamente a una línea recta y presenta la misma tendencia que la que se presenta en la figura 3.18.

La figura 3.21 presenta la curva maestra de la velocidad de deslizamiento contra la rapidez de corte corregida con corrimiento efectuado inicialmente para sobreponer por temperatura y posteriormente por concentración. Cuando el corrimiento inicial se efectúa por concentración y posteriormente por temperatura, se obtiene una tendencia similar a la curva maestra anterior. En las gráficas obtenidas por ambas formas de corrimiento, se observa una mayor dispersión de datos que en las gráficas de las curvas maestras anteriores,

aunque es posible sobreponer las dos gráficas, lo que indica que estos dos procedimientos de superposición no afectan grandemente la tendencia de las curvas maestras obtenidas.

La figura 3.22 contiene la gráfica de los factores de corrimiento por temperatura a_T para la figura 3.21. La gráfica de la figura 3.23 corresponde a los factores de corrimiento por concentración a_C .

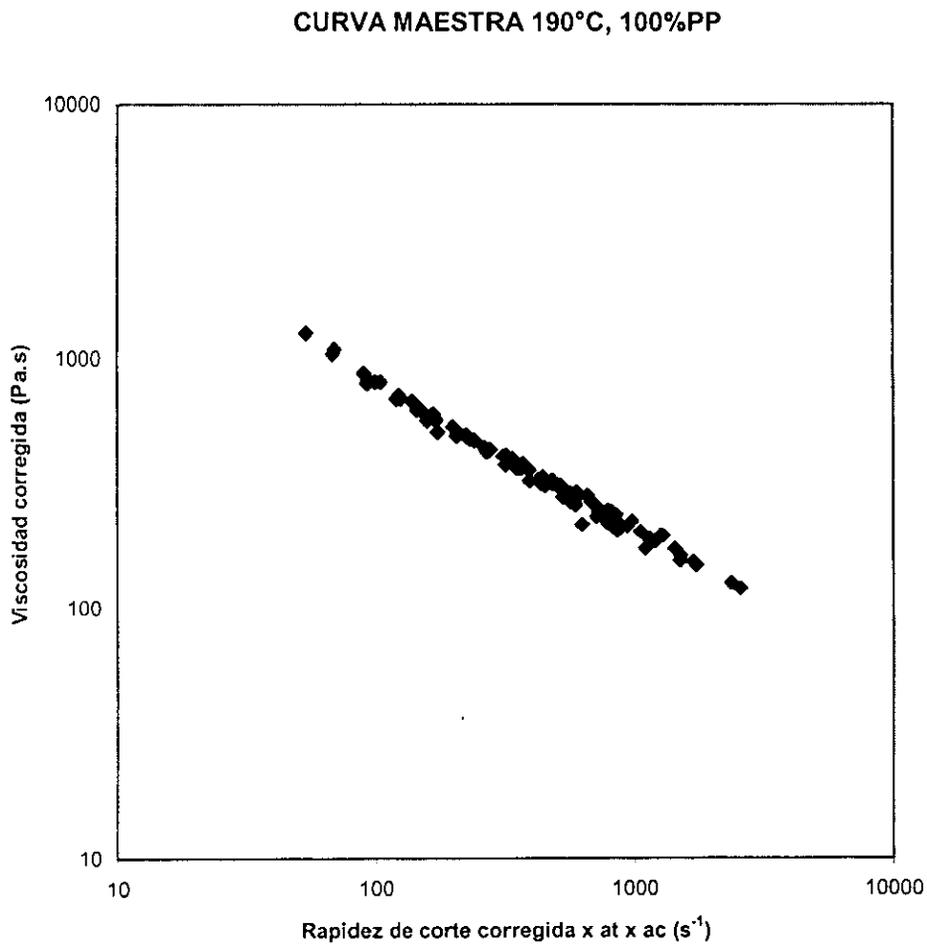


FIGURA 3.15. Curva maestra de viscosidad corregida contra rapidez de corte corrida inicialmente por temperatura hacia 190 °C y posteriormente por concentración hacia 100% polipropileno.

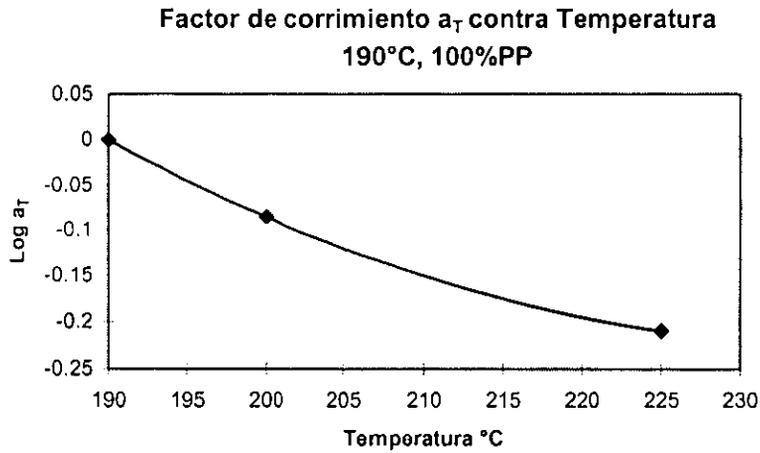


FIGURA 3.16. Factor de corrimiento por concentración a_T para la curva maestra de la viscosidad corregida contra rapidez de corte corregida, corrida inicialmente por concentración y posteriormente por temperatura 190 °C, 100% PP.

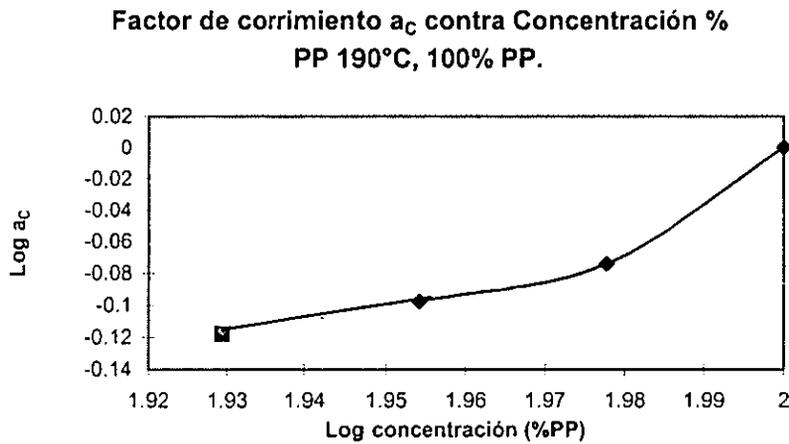


FIGURA 3.17. Factor de corrimiento por concentración a_C para la curva maestra de la viscosidad corregida contra rapidez de corte corregida, corrida inicialmente por temperatura. y posteriormente por concentración 190 °C, 100% PP.

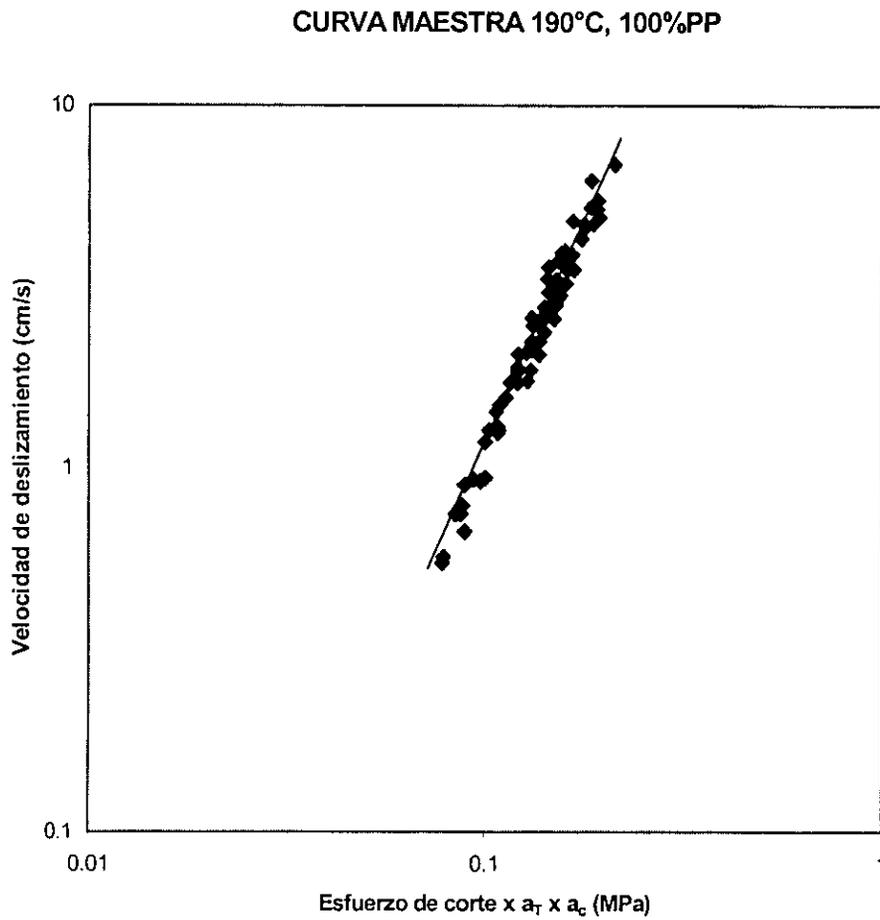


FIGURA 3.18. Curva maestra de velocidad de deslizamiento contra esfuerzo de corte, con corrimiento inicial por temperatura y posteriormente por concentración (190 °C, 100% PP).

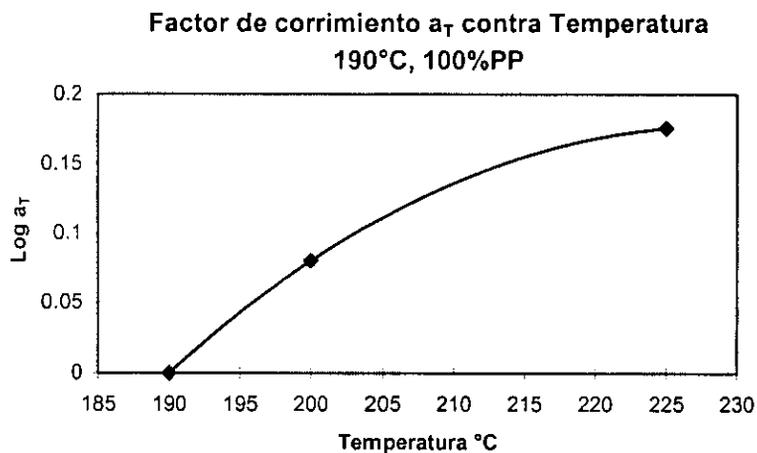


FIGURA 3.19. Factor de corrimiento por temperatura a_T para la curva maestra de velocidad de deslizamiento contra esfuerzo de corte, corrida inicialmente por temperatura posteriormente por concentración. 190 °C, 100% PP.

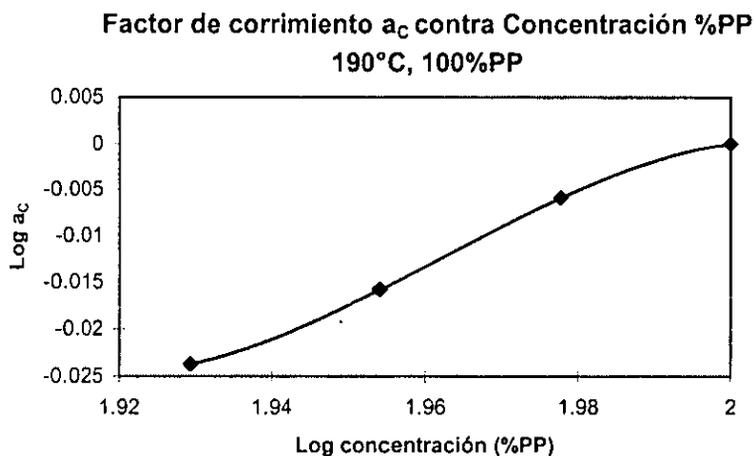


FIGURA 3.20. Factor de corrimiento por concentración a_C para la curva maestra de velocidad de deslizamiento contra esfuerzo de corte, corrida inicialmente por temperatura y posteriormente por concentración. 190 °C, 100% PP.

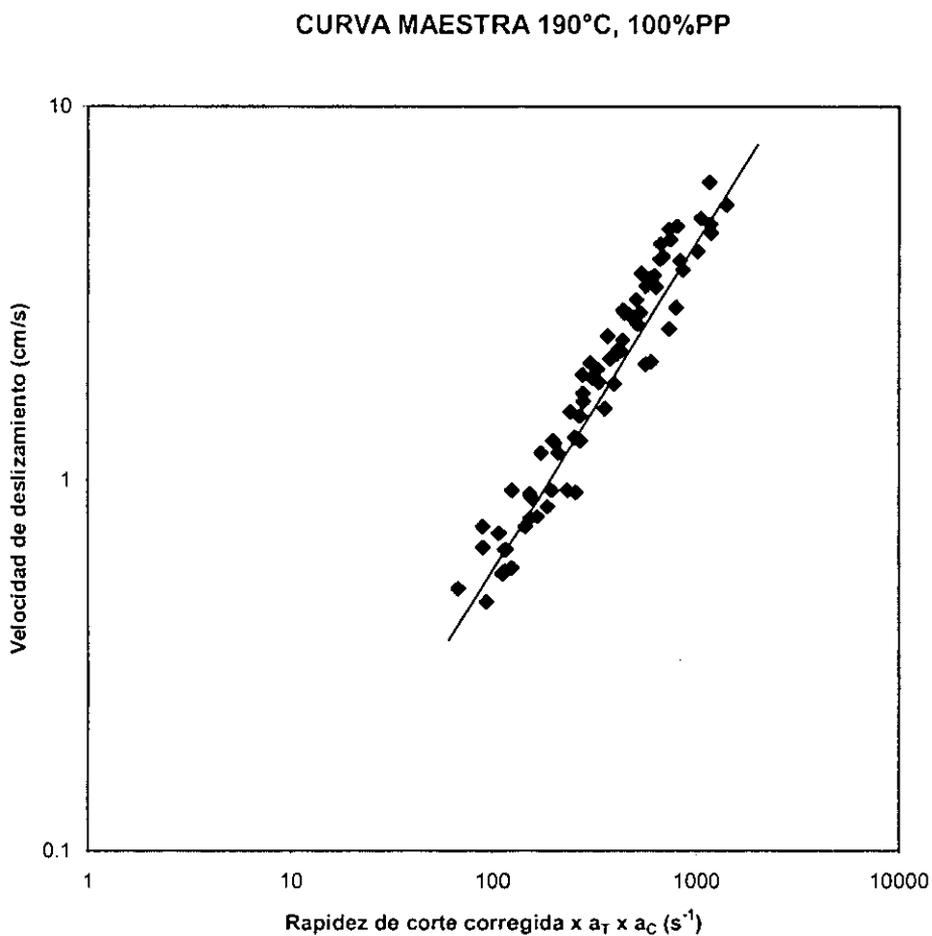


FIGURA 3.21. Curva maestra de logaritmo de la velocidad de deslizamiento contra logaritmo de la rapidez de corte corregida corrida inicialmente por temperatura y posteriormente por concentración (190 °C, 100% PP).

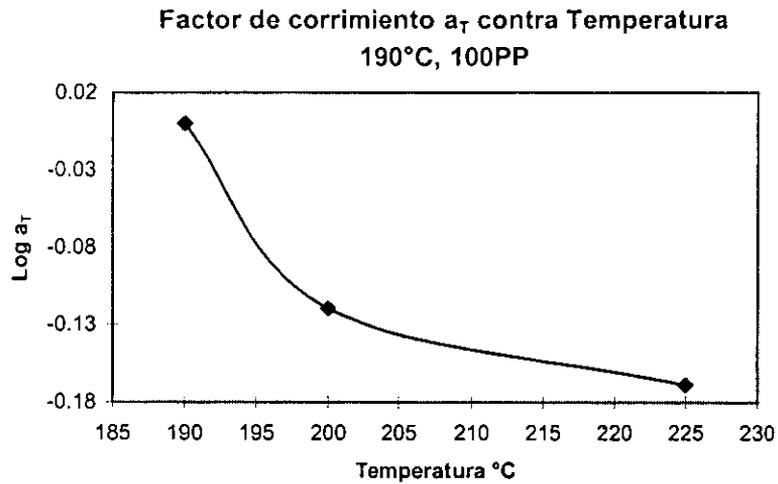


FIGURA 3.22. Factor de corrimiento por temperatura a_T para la curva de velocidad de deslizamiento contra rapidez de corte corregida, corrida inicialmente por concentración y posteriormente por temperatura. 190 °C, 100% PP.

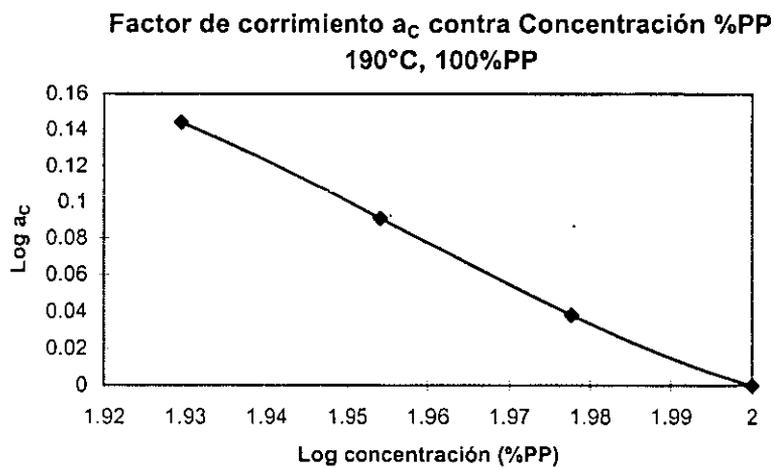


FIGURA 3.23. Factor de corrimiento por concentración a_C para la curva maestra de velocidad de deslizamiento contra rapidez de corte, corrida inicialmente por temperatura y posteriormente por concentración. 190 °C, 100% PP.

3.3.5 Cálculo de las constantes C_1 y C_2 .

Los valores de las constantes C_1 y C_2 se determinaron a través de la ecuación de Williams Landel y Ferry:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (1.17)$$

Tomando el inverso:

$$\frac{1}{\log a_T} = \frac{C_2}{-C_1(T - T_r)} - \frac{1}{C_1} \quad (3.2)$$

Se tiene la ecuación de una recta con $1/\log a_T$ en las ordenadas. Si se hace una gráfica del inverso de $\log a_T$ contra el inverso de la diferencia en la temperatura ($T - T_r$) se tiene una recta con pendiente $-C_2/C_1$ en donde la ordenada al origen $-1/C_1$, con lo cual se puede obtener los valores de las constantes C_1 y C_2 . La figura 3.24 contiene los datos de la gráfica para 95% PP y la ecuación de la recta para el cálculo de las constantes C_1 y C_2 .

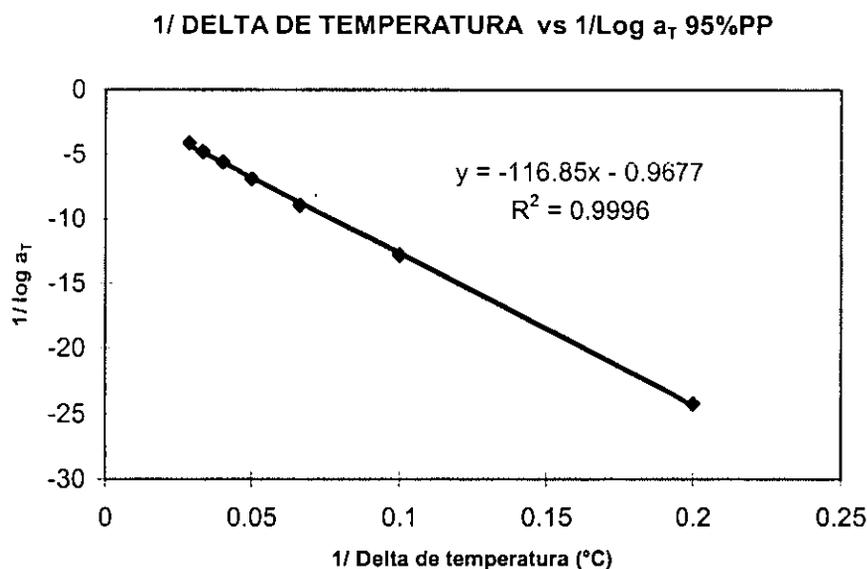


FIGURA 3.24. Gráfica para el cálculo de las constantes C_1 y C_2 de la ecuación de Williams Landel y Ferry para la mezcla 95% PP con temperatura de referencia de 190 °C.

Los valores obtenidos considerando la temperatura de referencia $T_r = 190\text{ }^\circ\text{C}$ son :

Material	C_1	C_2
100% PP	0.15	53.07
95% PP	1.03	120.75
90% PP	0.48	92.06
85% PP	0.22	66.22

Los valores de C_2 obtenidos son cercanos a los obtenidos para otros polímeros. Se puede notar claramente que esta constante es mayor al agregar EVA. Como se mencionó anteriormente El Kissi y colaboradores obtuvieron valores similares de C_1 a los obtenidos en este trabajo. Los valores de volumen libre y coeficiente de expansión son obtenidos usando los valores de C_1 y C_2 obtenidos anteriormente, pero considerando la ecuación :

$$\log a_r = -\frac{1}{2303f_r} \left[\frac{(T - T_r)}{f_r / \alpha_f + (T - T_r)} \right] \quad (1.35)$$

De aquí $C_1 = 1 / 2.303f_r$ y $C_2 = f_r / \alpha_f$, en donde la temperatura de referencia T_r en realidad se tomó como $190\text{ }^\circ\text{C}$.

Material	f	α
100% PP	2.73	5.14e-2
95% PP	0.42	3.48e-2
90% PP	0.89	9.57e-2
85% PP	2.17	3.85e-2

En la figura 3.25 se presenta la viscosidad obtenida por reometría rotacional y la viscosidad de la curva maestra obtenida por corrimiento de los datos reométricos por concentración y posteriormente por temperatura. Los valores de viscosidad para rapidezces de corte menores a 100 s^{-1} en los datos obtenidos por reometría capilar presentan desviaciones pequeñas respecto a los obtenidos por reometría rotacional, posteriormente, a valores de rapidezces de corte mayores a 100 s^{-1} , los valores de viscosidad obtenidos por ambos métodos siguen aproximadamente la misma tendencia.

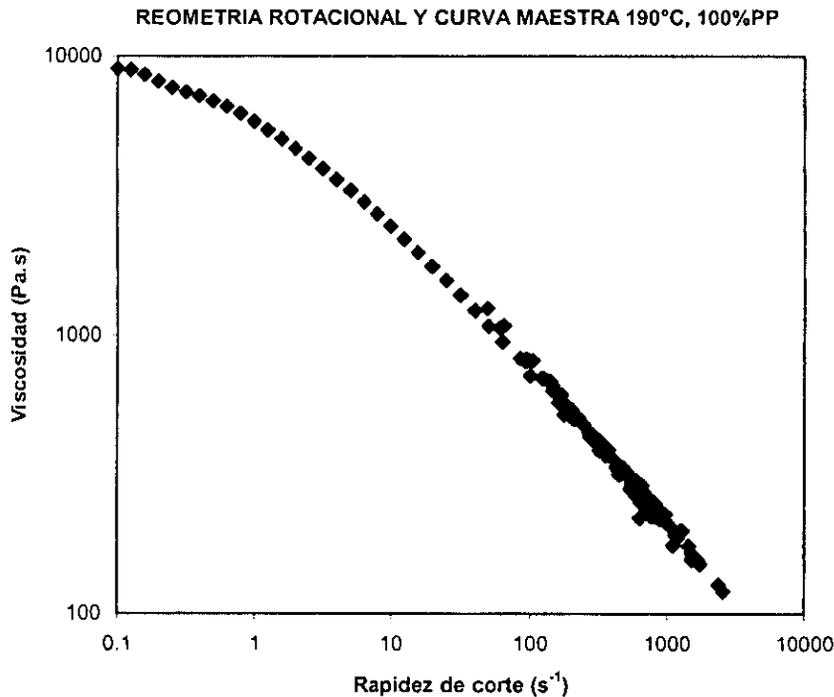


FIGURA 3.25. Los datos obtenidos por reometría rotacional presentan razonable coincidencia con la curva maestra a 190 °C y 100% PP.

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido a filamentos extrudidos

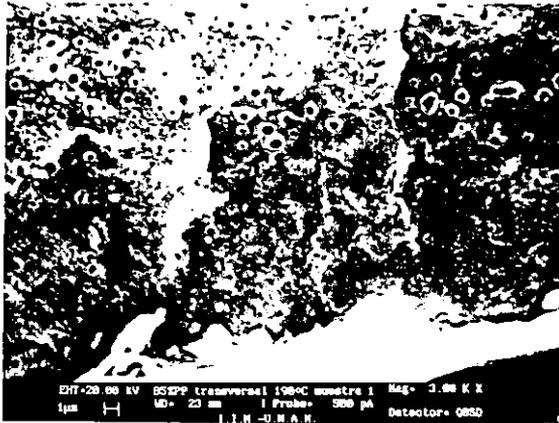
Todos los extrudidos presentan una capa externa superficial que envuelve al filamento. La distorsión gruesa del fundido se presenta en forma de espiral a partir de 900s^{-1} . En los cortes transversales se observan microdominios, aunque la orilla, el centro y el punto intermedio entre ambos presentan diferente morfología.

Para la muestra 85/15 PP/EVA a 190 °C se observaron extrudidos obtenidos a 40, 400 y 1000 s^{-1} . La micrografía 3.1 muestra la superficie transversal de un filamento a 40 s^{-1} . La capa que envuelve al extrudido tiene aproximadamente una micra de espesor que se dobla hacia el interior del extrudido, esta capa presentó deformación durante la fractura criogénica; comportamiento diferente a la del resto del extrudido. De la capa hacia el centro se observa una región sin microdominios de aproximadamente 12 micras debido a los altos esfuerzos de corte en la pared del capilar. La micrografía 3.2 fue obtenida en un punto intermedio entre el centro y la orilla, la cual presenta microdominios de aproximadamente 0.5 micras. De acuerdo a la ecuación⁽¹⁾:

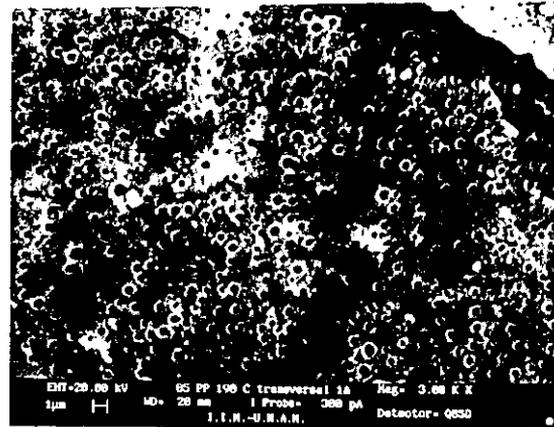
$$\tau = \frac{R\Delta p}{2L} \quad (3.3)$$

El esfuerzo de corte τ desciende al disminuir el radio de capilar R . En esta ecuación L es el largo del capilar y p la presión dentro del capilar. En esta zona del punto intermedio, más

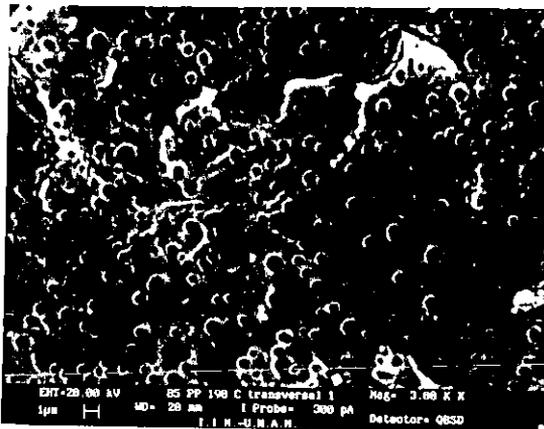
85%PP 15%EVA, Temperatura 190 °C
Corte transversal



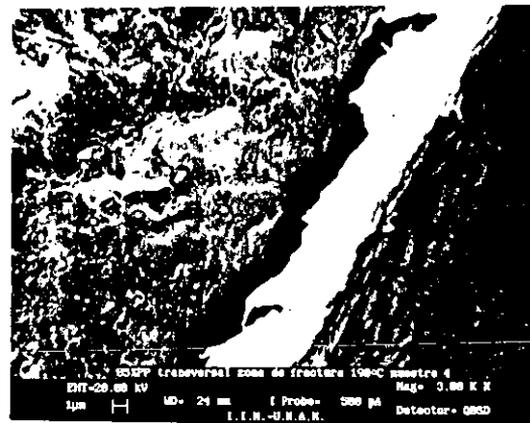
Micrografia 3.1.- 40s⁻¹



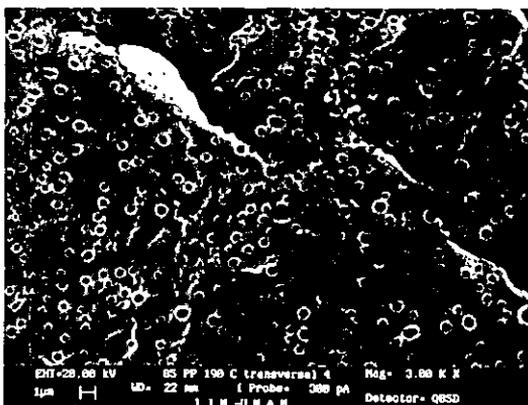
Micrografia 3.2.- Intermedio



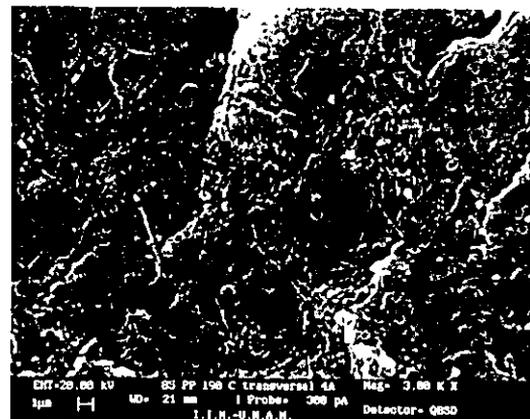
Micrografia 3.3.- Centro



Micrografia 3.4- 1000s⁻¹
Extrudido fracturado



Micrografia 3.5.- Centro.
Extrudido fracturado.



Micrografia 3.6.- Intermedio
Extrudido fracturado.

alejada de la pared, el esfuerzo cortante disminuye respecto al de la orilla y permite la presencia de microdominios, aunque son más pequeños que en el centro. La micrografía 3.3 permite ver los microdominios de EVA en el centro de la muestra de un diámetro aproximado de $1\ \mu$, este diámetro de microdominios es el más alto debido a que en el centro el esfuerzo cortante es mínimo. A $400\ \text{s}^{-1}$ y $1000\ \text{s}^{-1}$ se presenta el mismo comportamiento, aunque los microdominios en el centro de estas dos muestras, son del mismo tamaño entre sí de $0.75\ \mu$ pero de menor tamaño a las obtenidas a $40\ \text{s}^{-1}$ debido a que a menor rapidez de corte el esfuerzo es menor. Gupta y colaboradores en cambio encontraron un comportamiento diferente en el tamaño de los microdominios en función del esfuerzo de corte en mezclas de PP/EVA, ya que el tamaño de los microdominios se incrementa desde 0.32 hasta $4.5\ \mu$, cuando el esfuerzo de corte aumenta de 3.3×10^4 a 4.5×10^4 Pa. Posteriormente cuando se incrementa el esfuerzo de corte hasta 1.5×10^5 Pa, el tamaño de los microdominios disminuye hasta 0.26 micras. También encontraron un aumento en el tamaño de los microdominios al aumentar el contenido de EVA, aunque no especifican la región transversal del extrudido estudiada.⁽³⁵⁾

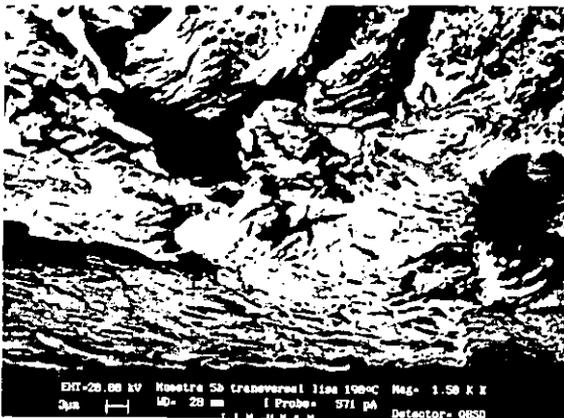
A $1000\ \text{s}^{-1}$ se obtuvieron filamentos con fractura y una sección sin fractura en el fundido. El extrudido con fractura presenta una película de deslizamiento exterior sin microdominios. En la parte transversal al centro, los microdominios son de $0.75\ \mu$, más grandes que en el punto intermedio entre ambos, los cuales son de $0.5\ \mu$ de diámetro, micrografías 3.4, 3.5 y 3.6. Debido a que el segmento de filamento sin fractura se obtiene al iniciar la prueba, el flujo no está totalmente desarrollado y presenta una morfología diferente a las anteriores. La capa exterior se observa en la micrografía 3.7, la cual presenta un espesor de $3\ \mu$ con microdominios de EVA en la capa de deslizamiento. Además, los microdominios se encuentran deformados por esfuerzos en el sentido anular de la capa externa, lo que da la impresión de que el resto del extrudido gira en torno a la capa de deslizamiento. Al igual que los extrudidos con fractura, en este caso, en el centro los microdominios son de $0.75\ \mu$, más grandes que en el punto intermedio en donde son de $0.5\ \mu$, micrografías 3.8 y 3.9. De la misma forma que en la micrografía 3.7, la micrografía 3.19, así como otras no mostradas, también presentan líneas de esfuerzo anular en la capa de deslizamiento, lo que da la apariencia de que el extrudido gira dentro del dado, pero no se observan microdominios en ellas debido a que el flujo, en estos casos, está completamente desarrollado.

La micrografía 3.10 muestra la superficie externa de la capa que envuelve al extrudido. Después de la inmersión en tolueno, la capa externa en todos los casos anteriores no se disolvió. Dado que en la capa externa del filamento no se presentan microdominios y que la fractura en la película de deslizamiento fue con deformación (micrografía 3.1), se puede considerar que está formada solamente de PP, probablemente de menor peso molecular que el que conforma el resto del extrudido.

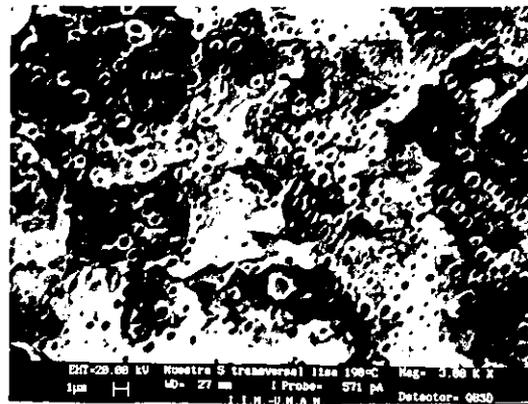
En la muestra 50/50 PP/EVA a rapidez de corte de $900\ \text{s}^{-1}$ se observa una capa externa formada por microdominios de EVA y PP. Esta capa presenta un espesor de $26\ \mu$, el más grande que se observó en todas las mezclas, en este caso no es posible ver claramente una fase continua en la película como sucede para las demás mezclas y el PP puro, micrografía

3.11. En las micrografías 3.12 y 3.13 se observa la microestructura al centro y en el punto intermedio. Esta mezcla presentó la mayor velocidad de deslizamiento a 190 °C. Las micrografías 3.14 y 3.15 muestran la morfología de la mezcla 15/85 PP/EVA, en la cual el EVA es la fase continua. En la micrografía 3.14 se observa la capa de deslizamiento de aproximadamente 3 μ , formada por EVA en este caso, además se observan microdominios de PP dispersos en el continuo. La micrografía 3.15 fue tomada al centro del extrudido. La microestructura de todos los filamentos obtenidos con flujo completamente desarrollado presentan microdominios de mayor diámetro al centro que en el punto intermedio. En casos de flujo no desarrollado completamente, como en la micrografía 3.7, sí se presentan microdominios en la capa de deslizamiento.

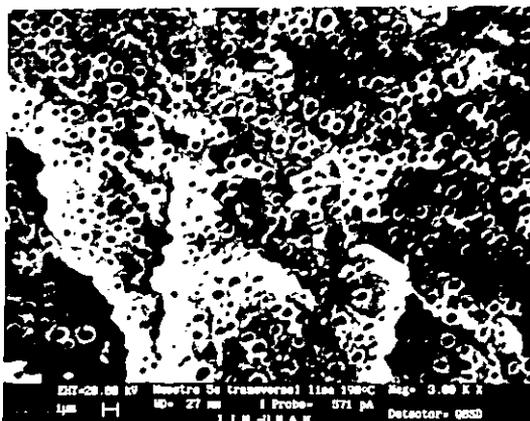
85%PP 15%EVA, Temperatura 190 °C



Micrografía 3.7
Extrudido sin fractura



Micrografía 3.8
Extrudido sin fractura



Micrografía 3.9
Extrudido sin fractura

A 225 °C la morfología de las muestras de 100 PP, 95/5, 90/10, 85/15, PP/EVA, se puede observar en las micrografías 3.16, 3.17, 3.18 y 3.19 respectivamente. Las micrografías muestran la capa de deslizamiento a distintas concentraciones de PP. Para la muestra 100 PP se encuentra un espesor de la capa de deslizamiento de 1 μ , al igual que la muestra 95/5 PP/EVA. En la mezcla 90/10 PP/EVA se observa un espesor de 300 nm, el más pequeño obtenido en todas las muestras y todas las temperaturas. Como se ha dicho anteriormente, esta mezcla presenta la mayor velocidad de deslizamiento. La micrografía 3.19 muestra el espesor de la capa de deslizamiento de 3 μ para la mezcla 85/15. Estas micrografías indican que el espesor de la película no depende de la cantidad de EVA presente en las mezclas. En el trabajo de Jiang, Young y Metzner para geles, el cual se presenta posteriormente, se considera que los espesores pequeños se deben a que la capa de deslizamiento es de menor viscosidad que las anteriores.⁽⁶¹⁾ Las micrografías 3.20, 3.21 y 3.18 fueron tomadas de los extrudidos obtenidos, respectivamente, a rapidez de corte de 40, 400 y 1000 s^{-1} de la mezcla 90/10 PP/EVA a 225 °C, para encontrar la dependencia del espesor de la capa de deslizamiento con la rapidez de corte. De aquí se puede apreciar que a mayor rapidez de corte, la capa de deslizamiento disminuye para esta mezcla. A 40 s^{-1} , el espesor es de 1.5 μ , a 400 s^{-1} el espesor es de 1 μ y, como se mencionó anteriormente, a 1000 s^{-1} el espesor es de 0.3 μ . Jiang, Young y Metzner⁽⁶¹⁾ supusieron que la capa de deslizamiento que se forma al presentarse deslizamiento tiene un espesor constante y pequeño comparado con el diámetro del capilar, si el esfuerzo de corte en la pared permanece constante en toda la capa de deslizamiento. Bajo estas condiciones, el perfil de velocidad dentro de la capa de deslizamiento es lineal y el espesor de la capa δ_d se obtiene de la fórmula siguiente:

$$\delta_d = \frac{V_d \eta_d}{\tau_w} \quad (3.4)$$

donde:

η_d es la viscosidad de la capa

V_d es la velocidad de deslizamiento

δ_d es el espesor de la capa

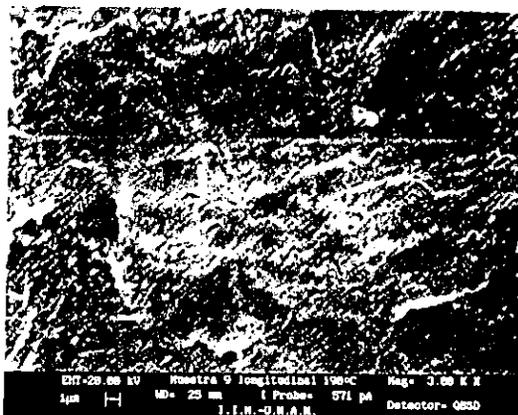
τ_w es el esfuerzo de corte en la pared

Ellos supusieron que, para sistemas de geles, la capa de deslizamiento tiene una viscosidad mucho menor que la del resto del material. Para este sistema se encontró que la capa de deslizamiento es de 0.1 micras, pero la magnitud de la capa depende de cada sistema.

3.3.7 Microscopía óptica

El contraste de fases obtenido por microscopía óptica de los extrudidos que fueron obtenidos por reometría capilar de las mezclas 90/10 PP/EVA se observan en la micrografía 3.22. En este caso se puede apreciar que existen diferencias entre la forma de reflejar la luz de la parte del centro con la de la orilla. En la orilla se puede ver la película de deslizamiento, y al centro se observa, en otro tono de gris, la imagen correspondiente al interior del extrudido.

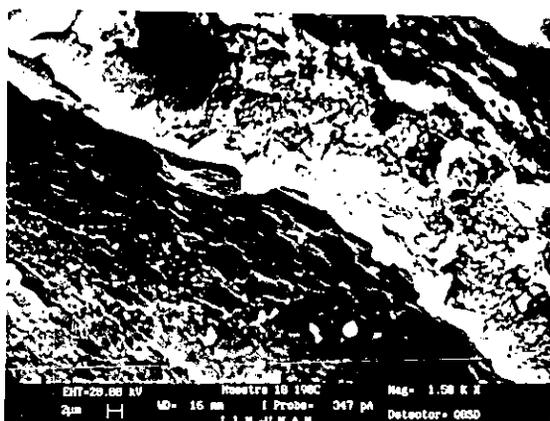
85%PP 15%EVA, Temperatura 190 °C



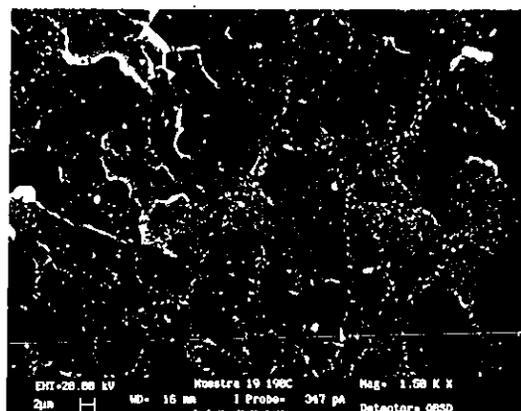
Exterior

Micrografía 3.10

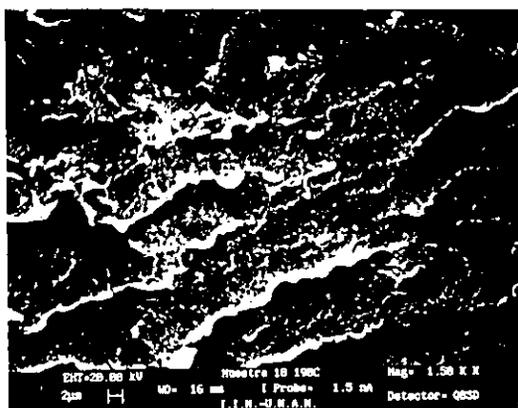
50%PP 50%EVA, Temperatura 190 °C
Corte transversal



Micrografía 3.11

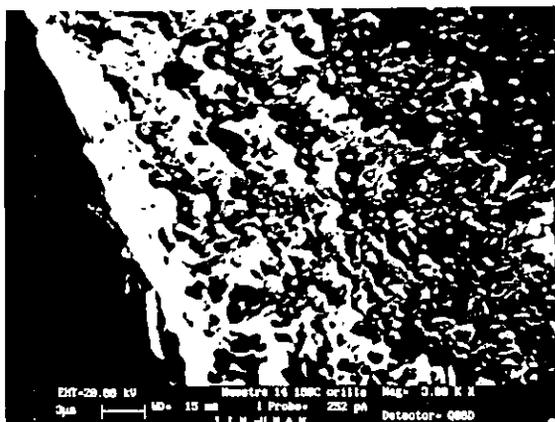


Micrografía 3.12

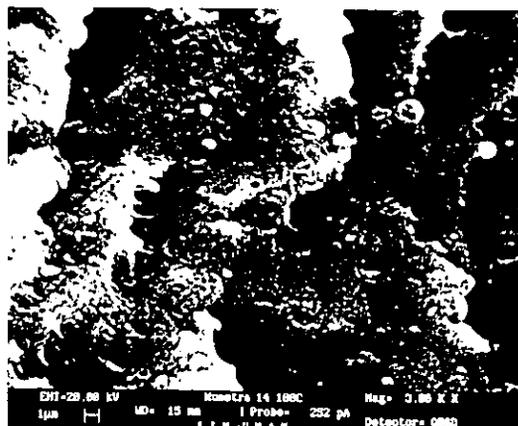


Micrografía 3.13

15%PP 85%EVA, Temperatura 180 °C



Micrografía 3.14



Micrografía 3.15

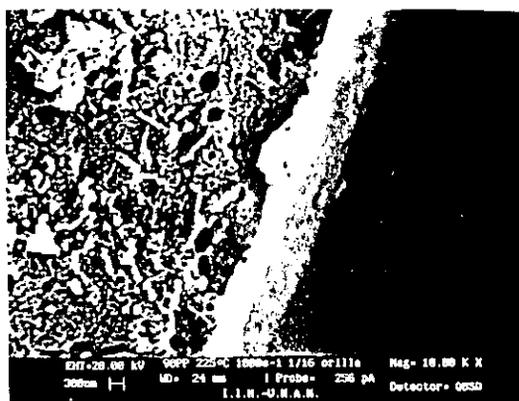
Espesor de la Película en Función de la Concentración a 225 °C y 1000 s⁻¹.



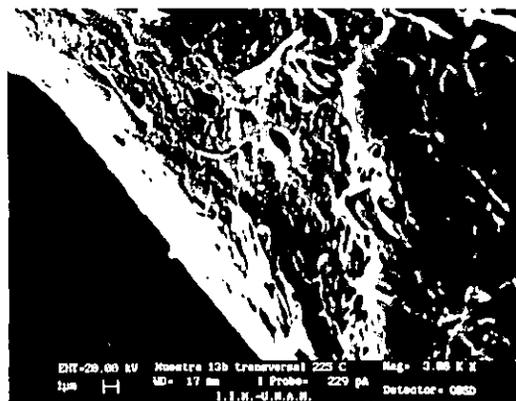
Micrografía 3.16.- 100%PP



Micrografía 3.17- 95%PP

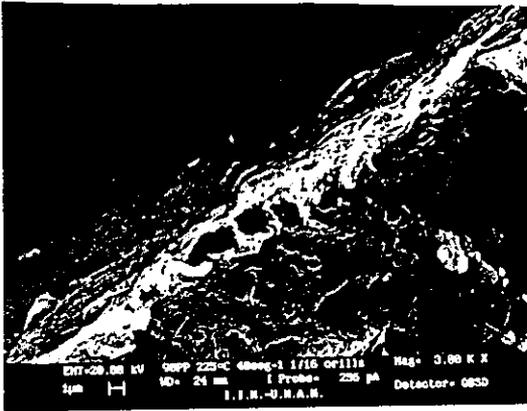


Micrografía 3.18.- 90%PP

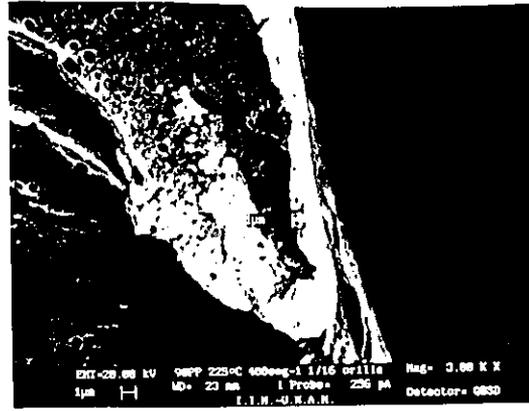


Micrografía 3.19.- 85%PP

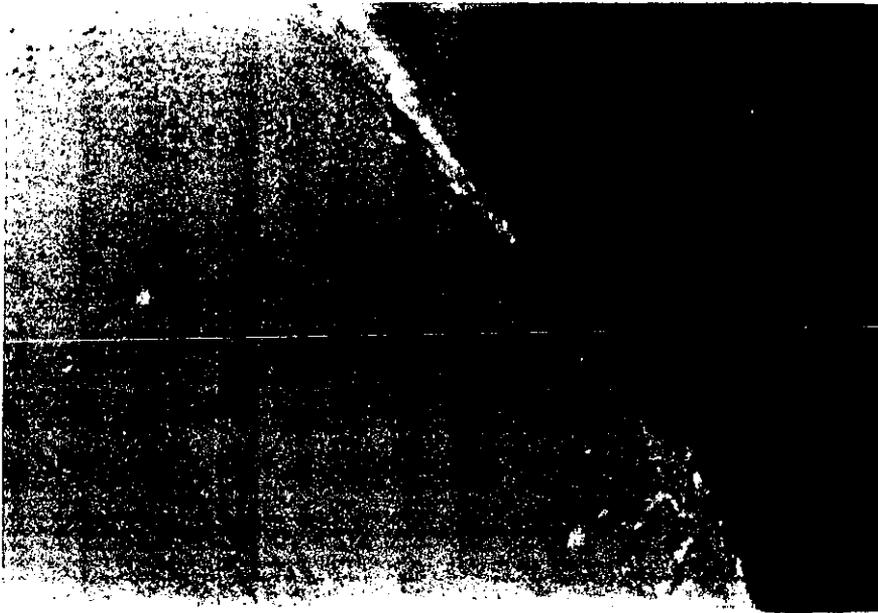
90%PP 10%EVA, Temperatura 225 °C.
Espesor en función de la rapidez de corte



Micrografía 3.20.- 40 s⁻¹.



Micrografía 3.21.- 400 s⁻¹.



Micrografía 3.22.- Obtenida por Microscopía óptica entre polarizadores cruzados.

TABLA 3.1. Datos de los espesores de película δ_0 en micras obtenidas por observación directa al microscopio electrónico.

τ (MPa)	$\dot{\gamma}_{\text{experimental}} (\text{s}^{-1})$	$\dot{\gamma}_{\text{corregida}}$	Esesor de la película δ_0 (μ)	Vd/δ_0 (s^{-1})
190°C				
85%PP				
0.0512	40	42	1	976
0.1275	400	437.52	1	19500
0.1754	1000	1094.54	1.3	44600
90%PP				
0.1741	1000	1035.14	2	15050
100%PP				
0.1947	1000	401.6	2	35185
50%PP				
0.1825	900	787.04	26	4079
225°C				
85%PP				
0.1265	1000	1445.43	3	17467
90%PP				
0.0316	40	35	1.5	839.5
0.0913	400	575.43	1	31600
0.1287	1000	1412.53	0.3	227000
95%PP				
0.1342	1000	812.83	1	54800
100%PP				
0.1461	1000	495.45	1	89800
180°C				
15%PP				
0.1465	400	401.6	3	7400

La tabla 3.1 contiene los valores del espesor de la película de los extrudidos a diferentes rapidezces de corte. Estos espesores fueron determinados por observación directa de un corte transversal de los extrudidos por microscopía electrónica. La gráfica de la figura 3.26 presenta el comportamiento de la viscosidad en la película contra la rapidez de corte en la película a diferentes temperaturas. En esta gráfica se observa que los datos se comportan de manera lineal con pendiente negativa aproximadamente de -1. La viscosidad desciende drásticamente al aumentar la rapidez de corte, como ocurre en los fluidos adelgazantes, siguiendo aproximadamente una ley de potencia, de acuerdo a la relación

$$\eta = k\dot{\gamma}^n \quad (3.5)$$

que puede expresarse como

$$\text{Log } \eta = \text{log } k + n \text{log } \dot{\gamma} \quad (3.6)$$

De donde se puede observar que la viscosidad, de manera aproximada, es inversamente proporcional a la rapidez de corte en la película. Whitlock R. L. y Porter R. S., obtienen por reometría capilar en poliestireno con amplia distribución de pesos moleculares, una dependencia similar de la viscosidad con la rapidez de corte.⁽⁶⁾

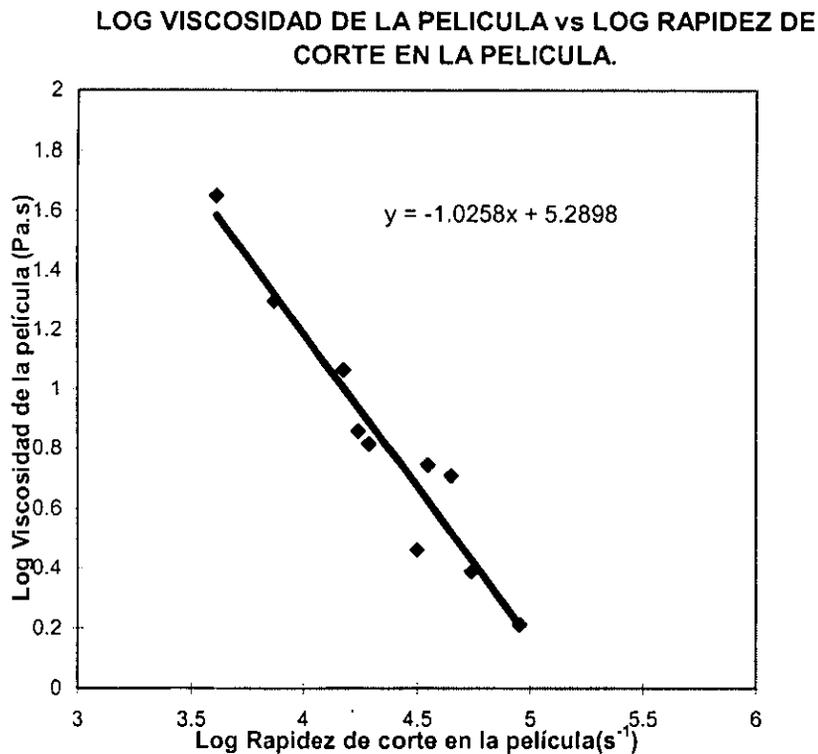


FIGURA 3.26. Logaritmo de la viscosidad de la película contra el logaritmo de la rapidez de corte en la película

En la figura 3.27 se observa la gráfica del esfuerzo de corte contra la rapidez de corte en la película. La tendencia observada indica que la viscosidad de la película es aproximadamente constante con una ligera tendencia a descender al aumentar la rapidez de corte.

En la figura 3.28 se comparan los datos del esfuerzo de corte contra la rapidez de corte en la película y en el bulto. Los datos de la película mencionados se mostraron previamente en la figura 3.27; los datos del bulto fueron obtenidos de la curva maestra de la figura 3.9. En la gráfica 3.28 se puede ver que los datos de viscosidad de bulto presentan una pendiente positiva, lo que indica que la viscosidad aumenta al incrementarse la rapidez de corte. Como se mencionó anteriormente, los datos de la viscosidad de la película presentan poca influencia por la rapidez de corte aplicada experimentalmente, como ocurre en el flujo

newtoniano. Esto significa que el comportamiento en el bulto es completamente diferente al de la película, debido probablemente a diferencias en tamaño en las macromoléculas que forman la película y las que forman el bulto. Mooney⁽³⁾ planteó las ecuaciones para el cálculo del deslizamiento considerando una discontinuidad en la viscosidad del fundido como aparece en la gráfica de la figura 3.28. Otros tipos de deslizamiento también presentan incrementos y disminuciones en la viscosidad aparente, o, de manera equivalente, disminuciones en el esfuerzo de corte aparente o incremento en la rapidez de corte aparente. Se ha estudiado este efecto en diferentes sistemas poliméricos por Piau y colaboradores^(14,25) y otros autores.^(14, 24)

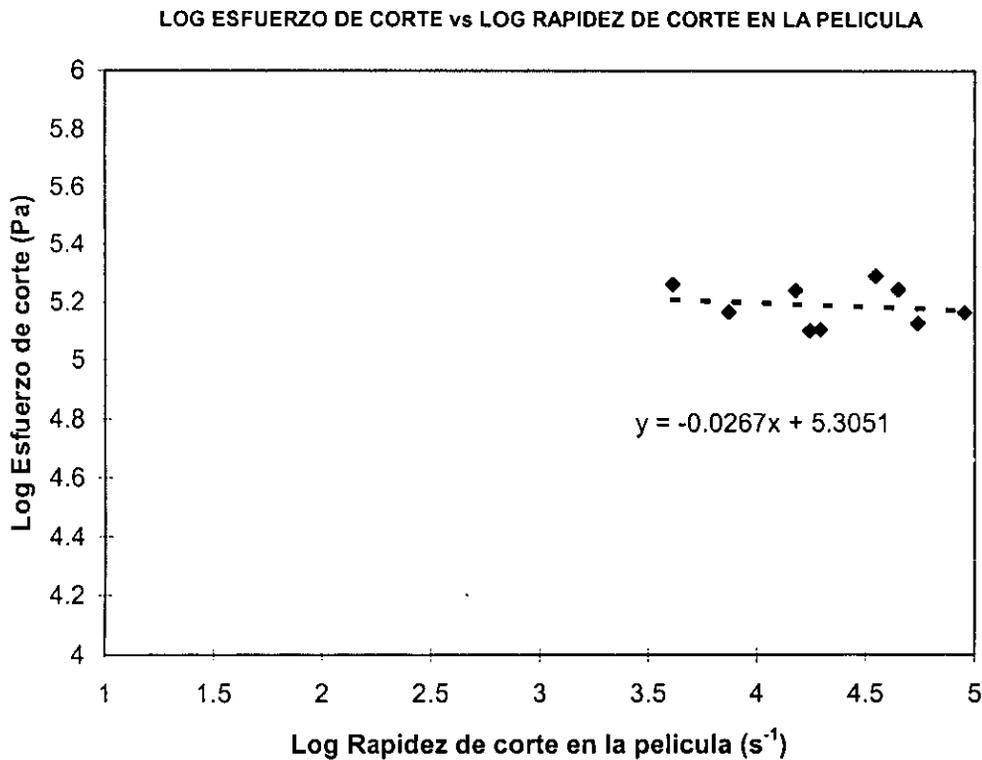


FIGURA 3.27. Esfuerzo de corte contra la rapidez de corte en la película. El esfuerzo de corte presenta una ligera tendencia a descender al aumentar la rapidez de corte en la película.

ESFUERZO DE CORTE vs RAPIDEZ DE CORTE 190°C, 100%PP

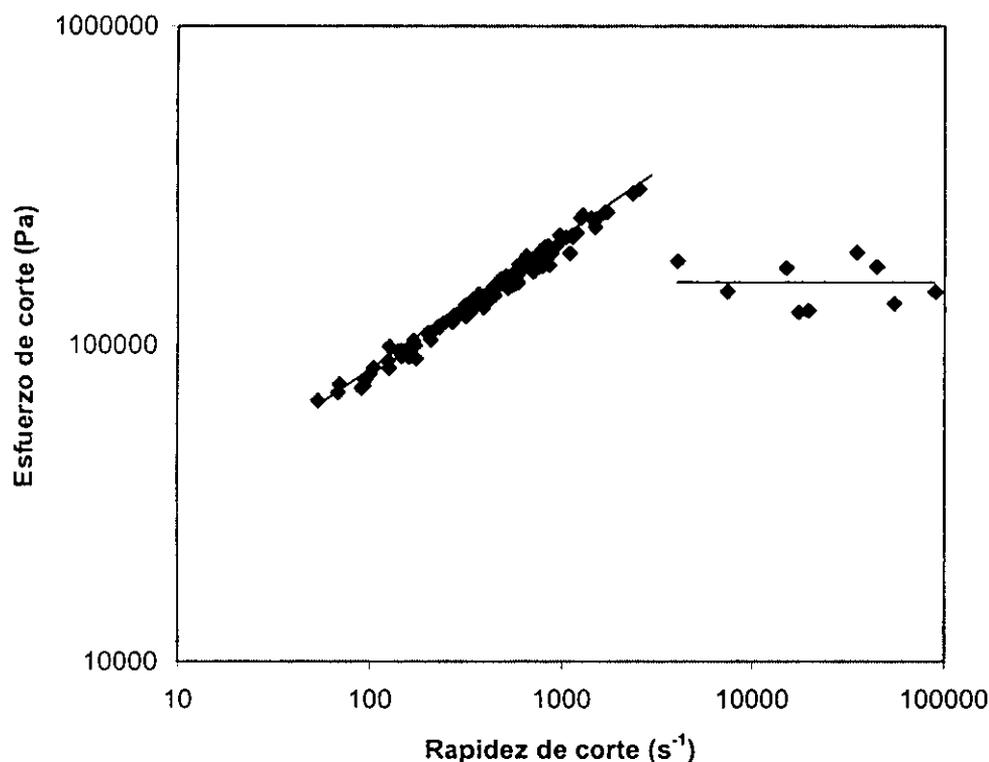


FIGURA 3.28. Gráfica del logaritmo del esfuerzo de corte contra el logaritmo de la rapidez de corte en el bulto de los datos obtenidos de la curva maestra de la figura 3.9 en comparación con los de la película de la figura 3.27.

3.3.8 Longitud de deslizamiento

El comportamiento de la longitud de extrapolación con el esfuerzo se ilustra en la figura 3.29. De acuerdo al comportamiento de otros polímeros, la longitud de extrapolación se incrementa al aumentar el esfuerzo de corte debido a que se pierde adsorción de las cadenas poliméricas en contacto con la pared o se presenta el desenmarañamiento gradualmente, con lo cual el deslizamiento también aumenta. Este comportamiento fue predicho por de Gennes^(62, 63) y corresponde al régimen “marginal”, entre el régimen donde existe enmarañamiento y el de Rouse, en el cual no existe enmarañamiento.

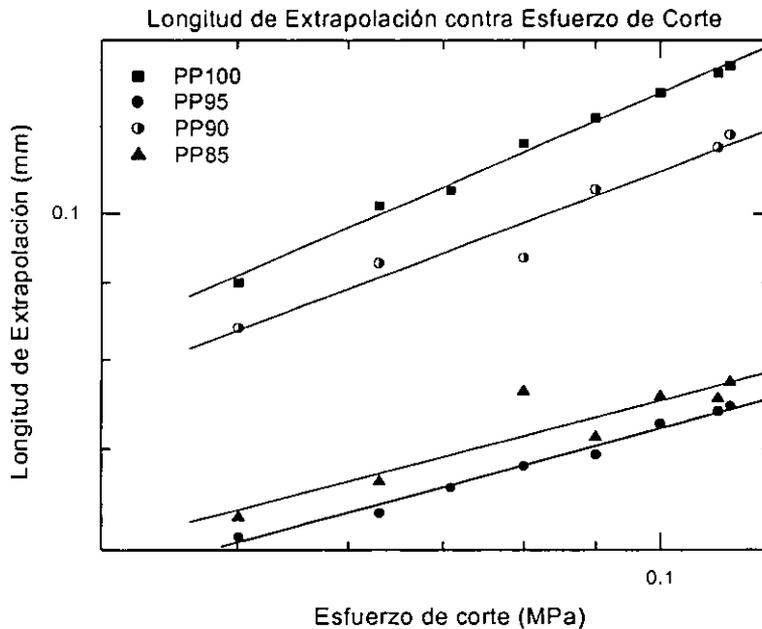


FIGURA 3.29. La longitud de deslizamiento aumenta al incrementarse el esfuerzo de corte, por la desunión paulatina de las moléculas de polímero a la pared del capilar.

De acuerdo a la ecuación 1.14, la longitud de extrapolación se puede expresar como

$$b = V_d/\gamma = \eta/\beta \quad (1.14)$$

Las magnitudes de las longitudes de extrapolación de la gráfica 3.29 confirman las magnitudes esperadas en los estudios de microscopía para el espesor de la capa de deslizamiento. La relación de la viscosidad en el bulto y la de viscosidad de la película puede ser del orden de 100-1000 veces. Para el ancho de la capa de deslizamiento de una micra, la longitud de extrapolación va de 0.04 a 0.08, el cual es pequeño comparado con el diámetro del capilar.

En el estudio en polipropileno y EVA con datos de aluminio, Wang⁽¹⁷⁾ y colaboradores midieron longitudes de extrapolación de datos tomados con datos de aluminio recubiertos de teflón y sin recubrimiento. En los datos no recubiertos no se encontró deslizamiento usando el método de Mooney. Aunque la diferencias encontradas aquí puede deberse a las características moleculares de los polímeros empleados como la tacticidad, ya que en este trabajo se empleó polipropileno isotáctico, el peso molecular (228, 000) y la polidispersidad (7.9 en este caso). También el índice de fluidez puede ser diferente, dado que el coeficiente de la ley de potencia en la curva de flujo en el trabajo de Wang es diferente al del presente trabajo. De cualquier forma, el deslizamiento encontrado en este trabajo en el polipropileno es pequeño y es menor que el encontrado en las mezclas con EVA a través del intervalo de composición a 200 °C.

En la figura 3.28, los datos en el bulto no presentan ninguna evidencia de transición adherente-deslizante que se observa en polímeros fundidos como en polietileno, el cual se debe a la ruptura de la adhesión entre el fluido y la pared del capilar. El máximo esfuerzo alcanzado fue de 0.3 MPa que es tan pequeño que no ocurre una transición de enrollado a alargado de las moléculas, el desarrollo de la capa de deslizamiento y la dependencia del diámetro de las curvas de flujo en esta mezcla de polímeros se deben a las propiedades de bulto de los polímeros. Tomando en cuenta el método de Mooney para evaluar el deslizamiento y la longitud de extrapolación calculada, el sistema PP/EVA y el PP puro sí muestran deslizamiento, en las condiciones estudiadas en este trabajo.

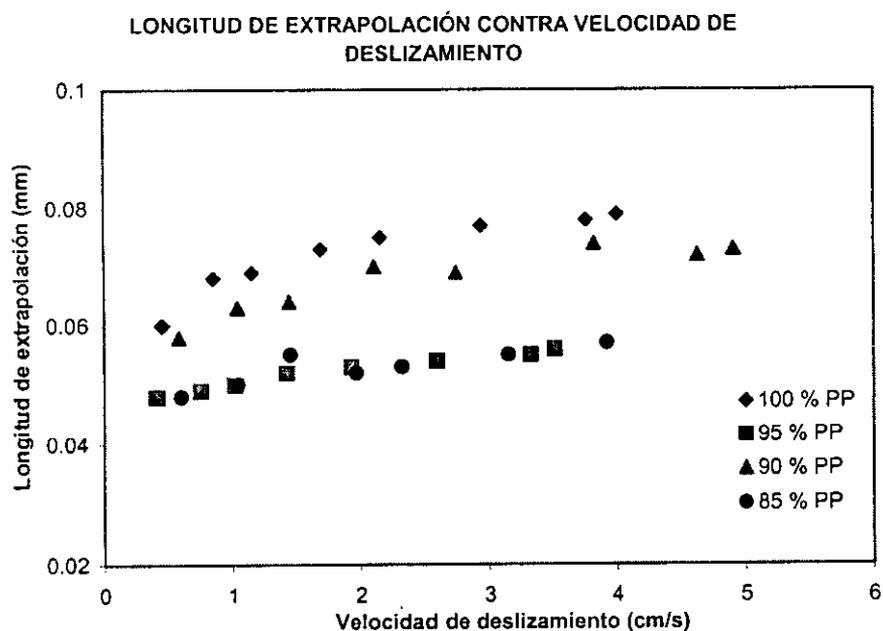


FIGURA 3.30. Longitud de extrapolación contra velocidad de deslizamiento para el PP y sus mezclas. La tendencia que se presenta es aproximadamente lineal.

En la figura 3.30 se encuentra la longitud de extrapolación contra la velocidad de deslizamiento. Para el PP y sus mezclas con EVA a 225 °C. Se observa una tendencia aproximadamente lineal y similar a la mostrada en la gráfica anterior lo cual confirma la existencia de deslizamiento en el régimen “marginal” descrito anteriormente.

CONCLUSIONES

La separación entre las líneas de flujo de los diferentes capilares, así como la aparición de la capa externa que envuelve al extrudido, confirman la existencia de deslizamiento en las mezclas PP/EVA y el PP puro.

La velocidad de deslizamiento aumenta con el incremento del esfuerzo de corte y con la temperatura de prueba. También depende de la concentración de EVA en las mezclas.

La presencia de una capa externa que envuelve al extrudido confirma la migración de moléculas poliméricas hacia las paredes del capilar.

La distribución de microdominios en las mezclas, indican que los esfuerzos presentes en el flujo influyen en el tamaño de los microdominios presentes en el extrudido.

Los efectos de extremos son muy pequeños en las mezclas estudiadas, pero no para el PP puro. Las curvas maestras obtenidas por superposición de temperatura y concentración permite predecir propiedades reológicas de las mezclas estudiadas.

REFERENCIAS

1. Pérez-González J., Estudio de las Inestabilidades de Flujo en Capilares y su Relación con las Distorsiones en Polietilenos Extruidos. Tesis Doctoral, I.P.N., México, (1997).
2. Mooney M., *Journal of Rheology*, 2, 210 (1931).
3. Dealy J. M., Wissburn K.F., *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing*. New York, (1990).
4. Vega A. M. L. A., Méndez S. A. F., Rojas T. B.J., Pérez T. L., Pérez G. J., Tejero A. J. M., Un método de evaluación del espesor de la capa de deslizamiento en el flujo de Poiseuille. VIII Congreso Nacional de Polímeros, 123-128 México, (1995).
5. Wang S. Q., *Advances in Polymer Science*, 138, 227 (1999).
6. Whitlock R. L., Porter R. S., *Journal of Polymer Science*, 10, 877 (1972).
7. Funatsu K. and Sato M., *Proc. IX Intl. Congress on Rheology*, 3, 539 (1984).
8. Drda P. A. and Wang Shi-Qing, *Physical Review Letters*, 75, 2698 (1995).
9. Joshi Y. M., Tapadia P. S., Lee A. K., Mashelkar R.A., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 94, 151 (2000).
10. Person T. J. and Denn M. M., *Journal of Rheology*, 41, 249 (1997).
11. Knappe W., and Krumböck. *Proc IX Intl. Congress on Rheology*, 3, 417 (1984).
12. Knappe W. and Krumböck. *Rheologica Acta*, 25, 296-307, (1986).
13. De Vargas L., Manero O., *Polymer Engineering and Science*, 29, 1232 (1989).
14. Piau J. M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A., *Rheologica Acta*, 34, 40 (1995).
15. Wang S. Q., and Drda P. A., *Macromolecules*, 29, 2627 (1996).
16. Wang S. Q., and Drda P. A., *Rheologica Acta*, Parte 3, 36, 128 (1997).
17. Yang X., Ishida H. and Wang S., *Journal of Rheology*, 24, 63 (1998).
18. Tapadia P. S., Joshi Y. M., Lee A. K. and Mashelkar R.A., *Macromolecules*, 33, 250 (2000).
19. Hatzikiriakos S.G. and Dealy J.M., *Journal of Rheology*, 35, 497 (1991).
20. Kiljanski T. *Rheologica Acta*, 28, 61 (1989).
21. Mourniac Ph., Agassant J.F. and Vergnes B., *Rheologica Acta*, 31, 565 (1992).
22. Hatzikiriakos S.G. and Kalogerakis N. *Rheologica Acta*, 33, 38 (1994).
23. Black W. B. and Graham M. D., *Physical Review Letters*, 77, 956 (1996).
24. Pérez-González J., Pérez-Trejo L., de Vargas L., Manero O., *Rheologica Acta*, 36, 677 (1997).
25. El Kissi N. and Piau J. M., *Journal of Rheology*, 38, 1447 (1994).
26. El Kissi N. and Piau J. M., Toussaint F., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 68, 271 (1997).
27. Somberger G., and Quantin J. C., *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics*, 23, 123 (1987).
28. Venet C. and Vergnes B., *Journal of Rheology*, 41, 873 (1997).
29. Weill A., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 7, 303 (1980).
30. Chen L., Larson R.G. and Patel S.S., *Rheologica Acta*, 33, 243 (1994).
31. Wang S. Q., and Drda P. A. and Inn Y. W., *Journal of Rheology*, 40, 875 (1996).
32. Piau J. M., El Kissi N. and Tremblay B., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 34, 145 (1990).
33. Shore J. D., Ronis D., Piché Luc and Grant M., *Physical Review E*, 55, 2976 (1997).

34. Shore J. D., Ronis D., Piché L. and Grant M., *Physical Review Letters*, 77, 655 (1996).
35. Gupta A. K., Ratnam B. K. and Srinivasan R., *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 281 (1992).
36. Cogswell F. N., *Polymer Melt Technology*. John Wiley And Sons, New York, 1981.
37. Joshi M., Misra A. and Maiti S. N., *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 311 (1991).
38. Petrovic Z. S., Budinski-Simendic J., Divjakovic V., *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 779 (1991).
39. Chen H. L. and Porter R. S., *Polymer Engineering and Science*, 32, 1870 (1992).
40. Faucher J. A., *Transactions of the Society of Rheology*, 3, 81 (1959).
41. Ariyama T., Mori Y. and Kaneko K., *Polymer Engineering and Science*, 37, 81 (1997).
42. Spathis G., Kontou E. and Theocaris P. S., *Rheologica Acta*, 24, 63 (1985).
43. Sumita M., Shizuma T., Miyasaka K. and Ishisawa K., *Rheologica Acta*, 23, 396 (1984).
44. El Kissi N., Piau J. M., Attané P. and Turrel G., *Rheologica Acta*, 32, 293 (1993).
45. Wu S., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 25, 2511 (1987).
46. Lomellini P., *Polymer*, 33, 4983 (1992).
47. Knoglinger H., Schausberger A. and Janeschitz-Kriegl H., *Rheologica Acta*, 26, 460 (1987).
48. Honerkamp J. and Weese J., *Rheologica Acta*, 32, 65 (1993).
49. Cambell G. A. and Adams Mary Elizabeth, *Polymer Engineering and Science*, 30, 587 (1990).
50. Ferri Dino, and Lomellini P., *Journal of Rheology*, 43, 1355 (1999).
51. Sedath R.H. and Caruthers J.M., *Journal of Rheology*, 33, 579 (1989).
52. Manzur A., *Revista Mexicana de Física*, 37, Suplemento 1, S 85 (1991).
53. Wasserman S.H. and Graessley W.W., *Journal of Rheology*, 36, 543 (1992).
54. Horrión J. and Agarwal P.K., *Polymer Engineering and Science*, 36, 1869 (1996).
55. Sánchez-Sancha M. and Alemán J.V., *Rheologica Acta*, 27, 634 (1998).
56. Mariani P., Frassine R., Rink M., and Pavan A., *Polymer Engineering and Science*, 36, 2750 (1996).
57. Greiner R., Schwarz F.R., *Rheologica Acta*, 23, 378 (1984).
58. Schwarz F. R., Zahradnik F., *Rheologica Acta*, 19, 137 (1980).
59. Dealy J. M., *Rheometers for Molten Plastics, A Practical Guide to Testing and Property Measurement*. New York, (1982).
60. Valdez M.A., Yeomans L., Montes F., Acuña Ayala H., A., *Rheologica Acta*, 34, 474 (1995).
61. Jiang T. Q., Young A.C. and Metzner A.B., *Rheologica Acta*, 25, 397 (1986).
62. de Gennes P. G. C. R., *Acad. Sc. Paris*, 288, 219 (1979).
63. Brochard F. and de Gennes P. G., *Langmuir*, 8, 3033 (1992).

CAPITULO 4

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

4.1 Antecedentes

Los diferentes procesos de elaboración de membranas incluyen aspectos que hacen difícil su obtención.⁽¹⁾ Las membranas poliméricas se han elaborado por diferentes procesos. Perez S. y colaboradores obtuvieron por diferentes métodos, membranas asimétricas a partir de poliimididas,⁽²⁾ y por inversión de fases por otros autores.⁽³⁾ Por precipitación de solución de n-metil pirrolidona en agua es posible obtener membranas asimétricas para diferentes procesos de separación.⁽⁴⁾ Por otra parte, los métodos tradicionales para transformación de polímeros ofrecen la posibilidad de emplear las características de flujo para la elaboración de membranas, en particular el flujo extensional que se presenta en los procesos de extrusión y de inyección de polímeros, aunque no son usados con frecuencia. Uno de los trabajos encontrados en la literatura es el de Compañ V. y colaboradores, quienes emplearon la coextrusión de poliolefinas para producir membranas.⁽⁵⁾ Las mezclas de polímeros han sido empleadas previamente para elaborar membranas y, de esta manera, incluir grupos funcionales que ayuden al intercambio entre las fases.⁽⁶⁾ En este caso, las mezclas de polímeros y la separación de fases que se presenta en el sistema PP/EVA/ELVANOL ayudan a la formación de membranas.

Durante el proceso de obtención de membranas por extrusión se aplicó una deformación extensional mediante calandreo, a la mezcla de polímeros en estado fundido para provocar la migración de las partículas dispersas hacia las orillas del flujo y se formen poros en la superficie de las membranas. El estiramiento de la película para producir hoyos o modificar los existentes, ha sido empleado con anterioridad para producir membranas poliméricas para microfiltración y otras aplicaciones. Nago S. y colaboradores obtuvieron membranas de PP en láminas con cargas de CaCO_3 con varios tamaños de partículas, el estiramiento se efectuó de forma biaxial para provocar agrietamiento alrededor de las partículas de CaCO_3 , dando como resultado una lámina micro porosa de PP.⁽⁷⁾ El decremento en el tamaño de partícula de la carga hace la porosidad de la membrana ligeramente mayor. Posteriormente, Nago S. y Mizutani Y. estudiaron este mismo sistema de PP con CaCO_3 en el cual variaron la relación de estirado y posteriormente eliminaron el CaCO_3 con HCl. Entre mayor fue la relación de estirado, mayor el tamaño de poro, antes y después de la extracción del CaCO_3 .⁽⁸⁾ Yang M.-C y Chou M.-T. estudiaron el efecto de un estiramiento posterior a la solidificación en membranas de fibras huecas de poliacrilonitrilo a 100 °C. Encontraron que el tamaño de poro se incrementa al aumentar la relación de estirado.⁽⁹⁾ Nakamae K.⁽¹⁰⁾ y colaboradores estudiaron membranas asimétricas formadas por una capa densa y un sustrato poroso con el cual logran alta selectividad y rápida permeabilidad en copolímeros de etileno-alcohol vinílico. La investigación de propiedades de mezclas de polímeros en membranas se realizaron por Islam, M. A. y colaboradores.⁽¹¹⁾ Obtuvieron membranas para microfiltración de poli(cloruro de vinilo) y copoli(butadieno/acrilonitrilo). El efecto de la

composición, compatibilización y procedimientos de mezclado en la permeación de polipropileno y poliamida 6 fueron estudiados por Holti-Miettinen⁽¹²⁾ y colaboradores. La fase de poliamida se dispersa en la de polipropileno y forma placas elongadas que aumentan significativamente la permeación.

En el presente proyecto se estudiaron mezclas de polímeros en la elaboración de membranas con diferente composición y se establecieron correlaciones con su morfología. Se empleó el método de extrusión obtener películas a partir de polímeros fundidos. Las formulaciones se prepararon usando PP como polímero hidrófobo y EVA para modificar la flexibilidad y mejorar, así, la resistencia mecánica del PP, lo que constituyó el soporte de la membrana. El copolímero de EVA además de proporcionar flexibilidad a la membrana durante la extrusión, puede formar huecos al ser extraído con solventes para facilitar la permeación. El poli(alcohol vinílico) PAIV comercialmente llamado ELVANOL ha sido empleado como base para elaboración de membranas^(13,14) en algunos casos para aplicaciones biomédicas, debido a la hidrofobicidad del etileno y la hidrofiliidad del alcohol vinílico. En este proyecto su carácter hidrofílico le permitirá ser otra fase dispersa que dará forma a los poros de la membrana. La caracterización de las membranas implica conocer el radio, la densidad de poros y el volumen libre o porosidad, así como su morfología. Un método indirecto para determinar el radio de poro es el de presión de burbuja, donde se mide la presión necesaria para formar burbujas de aire a través de una membrana que contiene agua. También es posible usar el método de permeabilidad de solvente usando la ecuación de Hagen-Poiseuille.⁽¹⁵⁾ El radio y la densidad de poros se determinó por observación directa al microscopio electrónico de barrido y por punto de burbuja. Este último método se emplea en la caracterización de membranas, incluso para medir el tamaño de poro en el orden de nanómetros.⁽¹⁶⁾ La microscopía de barrido se empleó también para caracterizar la morfología de la membrana que produzca la mayor cantidad de poros que pasen de una a otra cara de la membrana, es decir con mayor interconexión.

4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.2.1 Elaboración de membranas

Las características de los polímeros para las mezclas empleadas en la elaboración de membranas se muestran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1 Polímeros empleados en la elaboración de membranas.

Polímero	Nombre Comercial Productor	Composición	Temperatura de fusión	densidad g/cm ³	Índice de fluidez
Polipropileno isotáctico (PP)	Pro-fax 6523 Himont	—	173 °C	0.90	4 2.16kg, 230 °C
Poli[etileno-co- (acetato de vinilo)] (EVA)	EVATANE-28-5 AtoChem	28% de acetato de vinilo	76 °C	0.95	7 2.16 kg, 190 °C
Poli(alcohol vinílico)ELVANOL	ELVANOL 51-05 Du Pont	87-89 % de hidrólisis	197 °C	1.30	6
Poli(alcohol vinílico)EVAL	EVAL G 156 EVAL Co.	52 % de hidrólisis	158 °C	1.12	6.4

Se emplearon diferentes porcentajes de PP/EVA/ELVANOL. A la mezcla de estos polímeros se le adicionó EVAL, con el objeto de reducir el tamaño de los microdominios del ELVANOL.

En un primer método para obtener membranas, se empleó un extrusor monohusillo Haake modelo 257 con L/D de 25 :1. Inicialmente los componentes ya mezclados, se extrudieron en forma de fibras de 2 mm de diámetro aproximadamente a 210 °C y 20 rpm. Posteriormente se extrudieron en forma de lámina en ese mismo extrusor, para obtener las membranas. Las temperaturas empleadas a la salida del extrusor fueron de 205, 215 y 225°C. Durante el proceso de extrusión se observó que se forma una película superficial en la membrana compuesta de PP (figura 4.1 y micrografías 4.9 a 4.11) con un espesor entre 2 y 5 μ con lo cual se impide la interconexión entre las caras de la membrana.

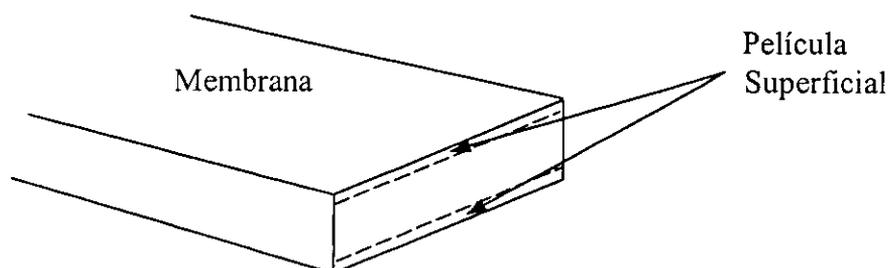


FIGURA 4.1. Película superficial de PP en las membranas obtenidas por extrusión sin flujo extensional.

4.2.2 Eliminación de la película superficial de polipropileno

Con objeto de eliminar la película superficial de PP en las membranas, se empleó desbastado por abrasión y flujo extensional a la salida del extrusor. El proceso de desbastado mediante baño de material abrasivo (sand blast) se efectuó en la membrana por un tiempo aproximado de 2 minutos, durante los cuales un chorro de material abrasivo se impacta sobre la membrana causando el desbaste de la película superficial. El equipo opera con una presión de aire de 245.25 Kpa, el material abrasivo empleado fue Al_2O_3 con densidad de 2.084 g/cm³ y un tamaño de partícula entre 0.1 y 0.3 mm. El flujo de material abrasivo fue de 290 cm³/min y se aplicó a una distancia de 35 cm de la membrana, en un área de 10x4 cm. El diámetro de salida del flujo de material abrasivo en la boquilla fue de 4.8 mm.

En el segundo procedimiento para eliminar la película superficial, flujo extensional se produjo en la salida del extrusor mediante un equipo de calandreo, para obtener microdominios de los polímeros solubles de EVA y ELVANOL en la película superficial de PP que impide la interconexión entre las caras de la membrana. Con la aplicación del flujo extensional, además se reduce el espesor de la membrana obtenida. La velocidad del extrudido a la salida del extrusor fue de 10.8 cm/min. Se emplearon diferentes velocidades en el equipo de calandreo para lograr el estiramiento de las películas. Otra técnica empleada para la eliminación de la película superficial fue mediante flujo extensional que se genera en el proceso de inyección de polímeros, por lo cual se elaboró una membrana por este procedimiento con la mezcla PP/EVA/ELVANOL. En este tipo de flujos obtenidos por calandreo y por inyección, se produce el conocido flujo fuente,⁽¹⁷⁾ en el cual las partículas en el frente de flujo viajan hacia la pared del molde de inyección, y hacia la pared de la película en el proceso de extrusión con calandreo, donde se forma flujo extensional como se muestra en la figura 4.2.⁽¹⁸⁾ Para producir el flujo fuente, en el calandreo se emplean velocidades que superan a las del fundido a la salida del extrusor. La distancia de separación entre los rodillos y la cabeza de extrusión fue de 21.5 cm.

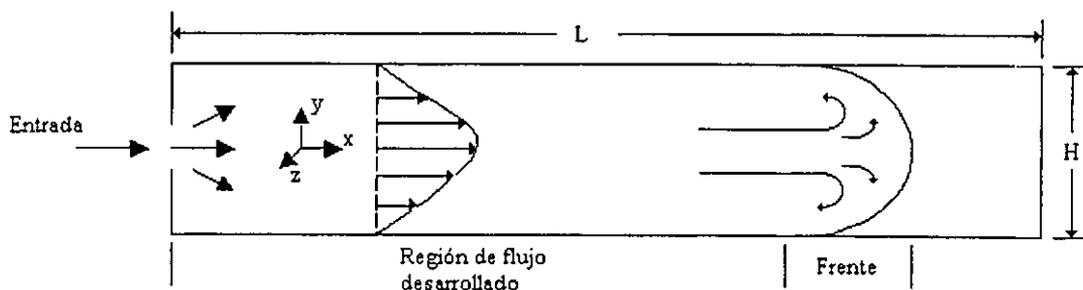


FIGURA 4.2. Representación esquemática del flujo extensional que se presenta en calandreo e inyección. El flujo fuente se presenta en el frente.

Las velocidades tangenciales empleadas en los rodillos de calandreo fueron 30, 40, 50, 91, 154, 214 y 272 cm/min, las cuales fueron determinadas a partir de la velocidad angular como sigue

$$v_a = (\text{rpm}) \times 2\pi \quad . \quad (4.1)$$

En esta ecuación, rpm son las revoluciones por minuto del rodillo y v_a es la velocidad angular. A partir de la ecuación anterior se calculó la velocidad tangencial v_t

$$v_t = v_a \times \text{radio del rodillo} \quad . \quad (4.2)$$

En el flujo extensional o elongacional, dos partículas alineadas sujetas a este tipo de esfuerzo en la misma dirección del flujo se separan, como se muestra en la figura 4.3. La característica más obvia de flujo extensional es que existe elongación a lo largo de las líneas de flujo.



FIGURA 4.3. Separación de dos partículas localizadas en la misma línea de flujo durante extensión simple.

En la figura se observa la deformación e en flujo extensional simple, el cual se calcula de acuerdo a:

$$e = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (4.3)$$

esta ecuación permite cuantificar la deformación extensional por tensión simple tomando como referencia dos partículas separadas inicialmente por una distancia L_0 . Después de la deformación, estas partículas se separan por una distancia mayor L .⁽¹⁹⁾

Para el cálculo particular de este trabajo, la distancia L_0 se consideró la de separación entre los rodillos de calandreo y la boquilla de extrusión que fue de 21.5 cm. La cantidad $\Delta L = L - L_0$ se determinó usando dos marcas a la salida del extrusor y midiendo la separación entre ellas después de pasar los rodillos del sistema de calandreo y, por tanto, de haber recorrido la totalidad de la distancia entre la boquilla y el extrusor ya mencionada. Los cálculos se realizaron usando la ecuación 4.3. Las velocidades tangenciales a los rodillos de calandreo mencionadas anteriormente, equivalen a una deformación extensional, medida por el método previamente descrito de 0.9, 1.2, 1.8, 4.1, 7.5, 11.8 y 14.6 mm/mm, respectivamente.

4.2.3 Influencia de la temperatura en la morfología de la superficie de las membranas

Se obtuvieron membranas de diferentes concentraciones de polímeros a las temperaturas de extrusión de 205, 210 y 225 °C. Este intervalo de temperatura se empleó debido a las características de las materias primas; pues a temperaturas mayores a 225 °C, el ELVANOL se descompone, y a temperatura inferior a 205 °C, la potencia que se requiere en el equipo de extrusión se eleva considerablemente, debido a que a esa temperatura los polímeros PP y ELVANOL están muy cercanos a su temperatura de fusión y la viscosidad de la mezcla es alta; además, en estas condiciones, el extrudido al enfriar se torna muy quebradizo. Las concentraciones empleadas para evaluar la influencia de la temperatura y la deformación extensional se presentan en la tabla 4.2.

TABLA 4.2. Temperaturas y deformaciones extensionales empleadas en la etapa inicial de la elaboración de membranas.

Contenido de PP	Contenido de EVA	Contenido de ELVANOL	Temperatura de extrusión	Deformación Ext. (mm/mm)
50	30	20	205	0.9, 7.5
50	30	20	215	0.9, 7.5
40	30	30	215	0.9
50	10	40	215	0.9
50	30	20	225	0.9, 4.1, 7.5, 11.8, 14.6
40	30	30	225	0.9
50	40	10	225	0.9

Se determinó la morfología, mediante microscopía electrónica, a las partes interna y externa de las membranas 60PP/40EVA y 60PP/40ELVANOL preparadas por extrusión.

4.2.4 Extracción de los polímeros solubles EVA y ELVANOL

Las membranas obtenidas fueron sometidas a dos métodos de extracción para eliminar las fases solubles de EVA y ELVANOL, y producir así los poros que pueden permitir el paso de diferentes sustancias a través de ellas. Los solventes elegidos para las extracciones fueron el agua para extraer el ELVANOL y tolueno para extraer el EVA. En el primer método de extracción de polímeros solubles, se emplearon diferentes emulsiones agua-tolueno, y se varió el tiempo y la temperatura de extracción. En el segundo procedimiento de extracción de polímeros solubles, se realizaron dos extracciones sucesivas agua-tolueno, como se describe a continuación. En la primera extracción, las membranas fueron sumergidas en agua durante 4 h a 90 °C, posteriormente se sumergieron en tolueno a temperatura ambiente por 24 h. Este procedimiento se repitió una vez más, para un total de cuatro extracciones, dos con cada solvente. Antes y después de cada inmersión en agua y tolueno, las muestras fueron secadas y pesadas para evaluar la extracción de los polímeros solubles en cada etapa. La extracción se evaluó en función de la deformación extensional a

la salida de la boquilla del extrusor y en función de la temperatura de extrusión de las membranas. Se determinó la cantidad de polímeros solubles extraídos después del desbastado de la película superficial de PP mediante baño de arena.

4.2.5 Elaboración de membranas con las mejores condiciones de procesamiento

Una vez conocido el efecto de la temperatura, la concentración y la deformación extensional, se elaboraron nuevas membranas porosas con mezclas de PP/EVA/ELVANOL. Las condiciones de procesamiento empleadas fueron las que proporcionaron las mejores características en la membrana de las condiciones ya estudiadas en este trabajo. La temperatura de procesamiento empleada fue 215 °C, las velocidades de estiramiento a la salida del extrusor fueron 30, 40 y 50 cm/min. Las concentraciones de los polímeros incluyeron porcentajes de los polímeros solubles cercanos a 50% del total en peso. Las mezclas PP/EVA/ELVANOL empleadas fueron 50/30/20, 40/30/30, 40/25/35, 40/35/25, 40/20/40 y 40/40/20. El procedimiento de extracción empleado fue con agua a 90 °C y tolueno a temperatura ambiente por 48 horas. Este proceso de extracción con agua y tolueno se repitió una vez más para hacer un total de cuatro extracciones, dos con cada solvente.

4.3 ESTADÍSTICA DE POROS

Las técnicas empleadas para analizar el tamaño de poros en las membranas fueron por microscopía electrónica de barrido y punto de burbuja.

4.3.1 Diámetro de poros por el método de punto de burbuja

La determinación del tamaño de poro en las membranas por el método de punto de burbuja se realizó de acuerdo a la ecuación de Cantor.

$$r = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad (1.52)$$

4.3.2 Determinación del tamaño y densidad superficial de poros por microscopía electrónica de barrido

El número de poros por unidad de área y el diámetro promedio de poros se determinaron por observación directa en las micrografías en un rectángulo de 53.79 μm de largo por 36.21 μm de ancho, con área de 1947.74 μm². A partir de estos datos se construyeron histogramas de frecuencias. Los datos se procesaron con un analizador de imágenes Image Pro Plus 3.0. Las muestras para la determinación del tamaño y el número de poros por unidad de área por microscopía electrónica de barrido en las membranas fueron cortadas de las membranas obtenidas por extrusión. Posteriormente se extrajeron el EVA y ELVANOL con tolueno y agua. Se observó la superficie externa para conocer la densidad superficial de

poros, y se efectuó un corte transversal por fractura criogénica para analizar la porosidad interna de las membranas. Los especímenes cortados se colocan en un portamuestras y se recubrieron con oro en un metalizador; se observaron en un microscopio marca Leica StereoScan 440.

4.3.3 Porosidad superficial

Una vez obtenida la densidad de poros, se determinó la porosidad de la superficie de la membrana a partir por la ecuación (1.53)⁽¹⁵⁾

$$\varepsilon = \rho \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad (1.53)$$

4.3.4 Porosidad total

El volumen desocupado o porosidad total, se determinó a partir del peso de polímero extraído reportado en la figura 4.4 y la densidad de los polímeros de EVA (0.95g/cm³) y ELVANOL (1.3 g/cm³). También se consideró que el volumen inicial de la membrana está formado por PP con densidad de 0.9 g/cm³, además de los polímeros solubles EVA y ELVANOL. Se emplearon las ecuaciones (1.54) y (1.55).

$$V_i = V_{PP} + V_{EVA} + V_{ELVANOL} \quad (1.54)$$

$$V = \frac{V_{EVA} + V_{ELVANOL}}{V_i} \quad (1.55)$$

Los resultados aparecen en la tabla 4.10 como porosidad total, ya que comprende la porosidad de la superficie y la porosidad interna de las membranas. En los cálculos se consideró que el polímero extraído con agua fue exclusivamente ELVANOL y el extraído con tolueno fue exclusivamente EVA.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Elaboración de membranas

Se elaboraron membranas de PP/EVA/ELVANOL a las cuales se les agregó 0, 2 y 8% de EVAL para reducir el tamaño de microdominios, dado que en base al punto de fusión del EVAL de 158 °C y su alto índice de fluidez de 6.4 a 190 °C respecto al del ELVANOL

que funde a 197 °C, se espera que disminuya la viscosidad del ELVANOL y se logren microdominios de menor tamaño al incrementar la cantidad de EVAL en la mezcla.

TABLA 4.2. Resultados de la determinación del tamaño de poro por el método de punto de burbuja.

PP/EVA/ELVANOL	EVAL %	Tamaño de Poro (micras)
48/12/40	-	2.0
48/12/40	2	2.3
48/12/40	8	2.5

La porosidad determinada por el punto de burbuja, en la tabla 4.2, muestra un aumento de tamaño al adicionar EVAL, probablemente por un aumento en la incompatibilidad de los polímeros EVAL y ELVANOL con los polímeros de EVA y PP. Dado que se buscaba el efecto contrario, el EVAL ya no se utilizó en adelante.

TABLA 4.3 Influencia del tiempo, la temperatura y los solventes en la cantidad de polímeros solubles EVA y ELVANOL extraídos para la membrana 50PP/40EVA/10ELVANOL.

Método de extracción	Temperatura °C	TIEMPO h	% en peso eliminado	Espesor (mm)
Emulsión tolueno/agua (50/50)	80	4	25.6	0.3
Emulsión tolueno/agua(50/50)	60	10	30.4	0.3
Agua/Tolueno	90/50	4/12	32.1	0.3
Emulsión tolueno/agua(33/66)	80	24	33.2	0.3

Posteriormente se usaron diferentes disolventes para la extracción de EVA y ELVANOL. La capa superficial fue eliminada mediante el baño de arena y observada al microscopio para determinar su morfología. El porcentaje de polímero eliminado por extracción se encuentra en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5. En las tablas 4.3 y 4.4 se puede notar que el tiempo de extracción es más importante que la temperatura y las concentraciones de las emulsiones. El espesor reportado es el que tenían las membranas antes de las extracciones.

TABLA 4.4. Influencia de la temperatura, el tiempo y el tipo de solvente en la extracción para la membrana 50PP/20EVA/30ELVANOL.

Método de extracción	Temperatura °C	TIEMPO h	% en peso eliminado	Espesor (mm)
Tolueno/Agua	90/80	4	24	0.35
Emulsión Tolueno/Agua (50/50)	80	12	15	0.35
Agua/Tolueno	90/50	4/12	15	0.35
Emulsión tolueno/agua (33/66)	80	24	26	0.35

TABLA 4.5 (a). Influencia de la concentración inicial de la membrana en la cantidad de polímeros solubles extraídos mediante dos procesos de extracción (a) Emulsión 30/70 tolueno/agua, por 24 h, a 80 °C. y (b) Dos procesos sucesivos de agua por 4 h a 90 °C y tolueno 48 h a temperatura ambiente.

(a)

Composición de membrana PP/EVA/ELVANOL	% eliminado
50/30/20	30.00
60/30/10	26.11
60/20/20	18.39

(b)

MEMBRANA	% DE EXTRACCIÓN OBTENIDA				TOTAL
	1ª. 4h agua	1a. 48 h tol.	2a. 4 h agua	2a. 48 h tol.	
50/30/20	5	27	13	1.5	46.5
50/20/30	10	15.5	8	2	35.5
60/30/10	1.5	28	6.5	0.5	36.5
60/20/20	4	18	1	1.5	24.5

Las membranas analizadas en la tabla 4.5 (a) y (b) muestran que la extracción de los polímeros solubles es más eficiente con mayor contenido de EVA, en estas condiciones de obtención, con al menos 50% de PP en la concentración inicial.

TABLA 4.6. Densidad de poro de las membranas de PP/EVA en función de (a) La velocidad extensional y la temperatura de extrusión para la membrana 50/30/20 PP/EVA/ELVANOL. (b) La concentración y la temperatura de extrusión a la deformación extensional de 0.9 mm/min.

(a)

PP/EVA/ELVANOL	Tem. Extrusión °C	Deformación Ext. mm/mm (cm/min)	Densidad de Poros/cm ²
50/30/20	225	0.9 (30)	6.67E+06
"	"	4.1 (91)	4.00E+06
"	"	7.5 (154)	3.44E+06
"	"	11.8 (214)	2.00E+06
"	"	14.6 (272)	1.33E+06
50/30/20	215	0.9 (30)	1.16E+07
50/30/20	"	7.5 (154)	1.28E+06
50/30/20	205	0.9 (30)	8.73E+06
50/30/20	"	7.5 (154)	3.34E+06

(b)

MEMBRANA	Temp. Extrusión °C	Deformación Ext. (e) mm/mm	DENSIDAD DE POROS Poros/cm ²
PP/EVA/ELVANOL			
40/30/30	225	0.9	7.70E+06
50/20/30	225	"	8.27E+06
50/10/40	225	"	5.70E+06
50/30/20	225	0.9	6.67E+06
40/30/30	215	"	1.54E+07
50/20/30	215	"	9.24E+06
50/10/40	215	"	1.16E+07
50/30/20	215	0.9	1.16E+07
50/30/20	205	0.9	8.73E+06

En la tabla 4.6 (a) la mayor cantidad de poros se presenta a 0.9 en la deformación extensional. En la tabla 4.6 (b) la mayor densidad de poros se da a 215 °C independientemente de la concentración inicial de polímeros.

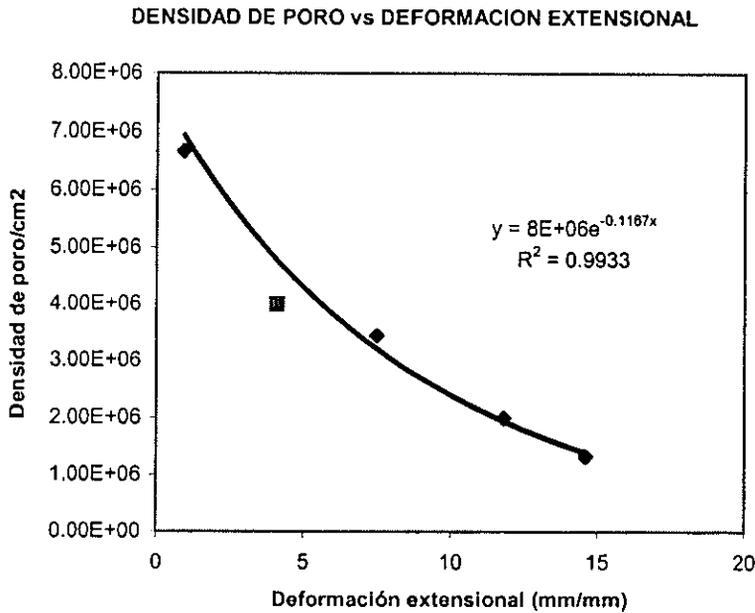


FIGURA 4. 4. Número de poros en función de la deformación extensiva para la membrana 50/30/20, a 225 °C. La tendencia de la gráfica es exponencial.

La gráfica de la figura 4.4 contiene los datos de la tabla 4.6 (a) sobre el número de poros por centímetro cuadrado para la membrana 50/30/20 PP/EVA/ELVANOL obtenida a 225 °C. La disminución de poros en función de la deformación extensiva, con buena aproximación, tiene una tendencia exponencial. La extracción de los polímeros solubles de EVA y ELVANOL depende de la deformación extensiva aplicada, ya que se extrae mayor porcentaje de los polímeros a mayor deformación extensiva. Esta tendencia se puede ver en la tabla 4.7 (a). La extracción del EVA se lleva a cabo de manera más eficiente que la extracción del ELVANOL, esto puede atribuirse a que la tensión interfacial en estos solventes es de 60.75 dinas/cm para el agua a 90 °C y de 28.4 dinas/cm para el tolueno a 20 °C⁽²⁰⁾. A esta diferencia en tensión interfacial entre los dos solventes empleados se le puede atribuir que la extracción con agua sea menos eficiente, ya que su relativamente alta tensión interfacial respecto al tolueno puede dificultar la penetración entre los espacios libres en la membrana. Otro factor muy importante en la mayor facilidad de extracción del EVA, es la similitud en los valores de los parámetros de solubilidad de este copolímero (18.6 MPa^{1/2})⁽²¹⁾ y el del tolueno (18.2 MPa^{1/2})⁽²¹⁾, mientras que los parámetros de solubilidad entre el agua (47.9 MPa^{1/2})⁽²¹⁾ y el ELVANOL (25.9 MPa^{1/2})⁽²¹⁾ es considerablemente mayor.

TABLA 4.7. Extracción de polímeros solubles en función de la deformación extensional para la membrana 50PP/30 EVA/20 ELVANOL. (a) Con emulsión 70/30 tolueno/agua a 80 °C por 24 horas. (b) Dos procesos sucesivos de agua por 4 horas a 90 °C y tolueno a 48 h a temperatura ambiente.

(a)

V_t (cm/min)	e (mm/mm)	% eliminado	Espesor (mm)
30	0.90	22	0.56
91	4.1	24	0.37
154	7.5	32	0.31
214	11.8	33	0.23
272	14.6	31	0.14

(b)

V_t (cm/min)	e (mm/mm)	% DE EXTRACCIÓN OBTENIDA				TOTAL	Espesor (mm)
		1a. 4h agua	1a. 48 h tol.	2a. 4 h agua	2a. 48 h tol.		
30	0.90	3	7	7	13	30	0.56
91	4.1	4.5	11.5	0.5	21.5	38	0.37
154	7.5	5	14.5	3	14.5	37	0.31
214	11.8	3.5	10	3.5	18.5	35.5	0.23
272	14.6	3	16	3.5	16.5	38.5	0.14

En la tabla 4.7, e es la deformación extensional y V_t es la velocidad tangencial en los rodillos en el equipo de calandreo. La tabla 4.7 (a) contiene la extracción con emulsión tolueno/agua 70/30 a la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL. La cantidad total de polímeros extraídos es baja a deformaciones extensionales pequeñas (0.90, 4.1) y alcanza un valor mayor a deformación extensional de 7.5. Esta cantidad de polímeros extraídos se mantiene aproximadamente sin cambio a deformaciones extensionales mayores. También se puede ver el descenso en el espesor de la membrana al aumentar la deformación extensional. En la tabla 4.7 (b) se puede ver la cantidad de polímeros solubles que se obtiene después de cada una de las cuatro etapas de extracción a las que fue sometido la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL y la cantidad total de polímeros extraídos. En la segunda y cuarta extracción, realizadas con tolueno, se obtiene la mayor cantidad de polímeros solubles. De manera general, en la extracción en cuatro etapas se obtiene una mayor cantidad de polímeros solubles que en la extracción en una etapa con emulsión, en especial a bajas deformaciones extensionales (0.90 y 4.1).

La gráfica de la figura 4.5 muestra el porcentaje de polímeros solubles extraídos con agua en la primera etapa de extracción, en la cual la mezcla 40PP/20EVA/40ELVANOL presenta

el más alto porcentaje de polímero extraído en agua. Esta mezcla contiene también la mayor cantidad de ELVANOL de las muestras elaboradas, lo que facilita la extracción de polímero soluble en agua. En algunos casos, la extracción depende de la deformación extensional aplicado a la salida del extrusor, como en la 40PP/20EVA/40ELVANOL, 40PP/30EVA/30ELVANOL y 40PP/35EVA/25ELVANOL. En las dos primeras, el aumento en la deformación extensional incrementa la cantidad de polímero soluble en agua extraído, mientras que en la última disminuye. Esto indica que para una concentración de PP de 40% se debe tener al menos el contenido de ELVANOL de 30% para que la deformación extensional incremente la cantidad de polímero extraído en esta primera fase. Esta primera fase de extracción es muy importante para las membranas porque está relacionada con la cantidad de ELVANOL presente en la superficie, que permite la generación de porosidad en la película superficial de PP formada durante el proceso de extrusión.

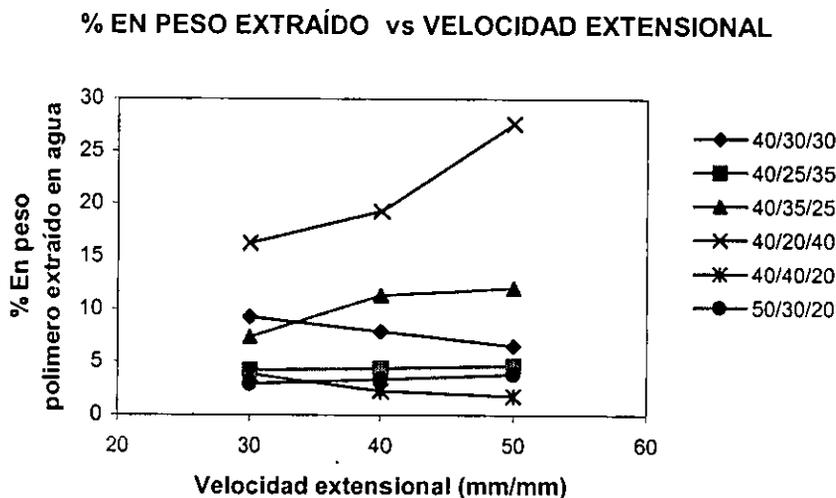


FIGURA 4.5. Porcentaje de polímeros solubles extraídos con agua a 90 °C, 4h. El contenido de polímeros en la gráfica es de PP /EVA/ELVANOL.

En la gráfica de la figura 4.6 se observa la extracción total después de las cuatro fases de extracción con tolueno y agua de los polímeros solubles, en función de la velocidad extensional en la salida del extrusor. En la gráfica se observa que la mezcla 40PP/20EVA/40ELVANOL presenta la mayor cantidad de polímeros solubles, tal como se presentó en la figura 4.5. En esta membrana no sólo se extrajeron los polímeros solubles EVA y ELVANOL, sino además debieron extraerse partículas de PP que no estaban unidas a la fase de este polímero, ya que la extracción total en esta membrana es mayor al contenido de polímeros solubles. La mezcla 40PP/35EVA/25ELVANOL presenta una alta cantidad de polímero extraído, al igual que en la figura anterior. La mezcla 40PP/40EVA/20ELVANOL contiene una baja cantidad de polímero extraído en la primera etapa de extracción con agua en la figura 4.5, pero en la extracción total de polímero de la figura 4.6, sólo las mezclas 40PP/20EVA/40ELVANOL y la 40PP/35EVA/25ELVANOL

presentan mayor extracción de polímeros que esta. La muestra 50PP/30EVA/20ELVANOL contiene menor cantidad de polímeros solubles, por lo cual también presenta la menor cantidad de polímeros extraídos.

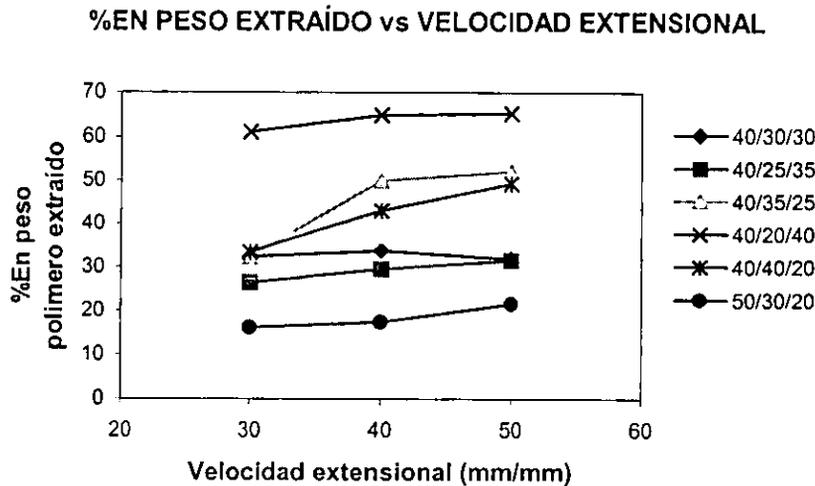
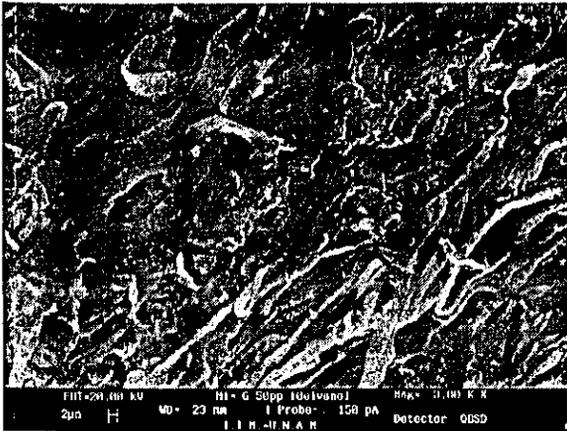


FIGURA 4.6. Extracción total de EVA y ELVANOL después 4 fases de extracción. El contenido de polímeros en la gráfica es de PP/EVA/ELVANOL.

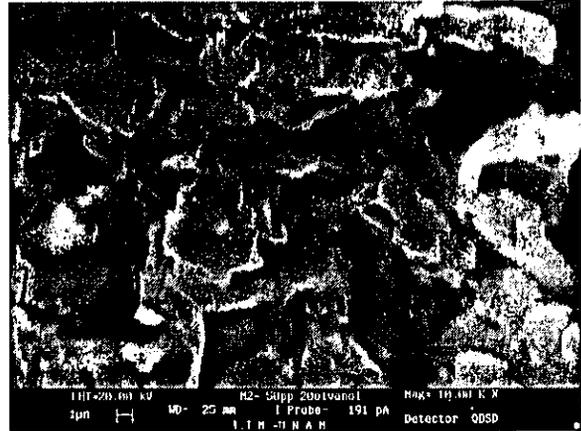
4.4.2 MORFOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS

4.4.3 Membranas con baño de arena

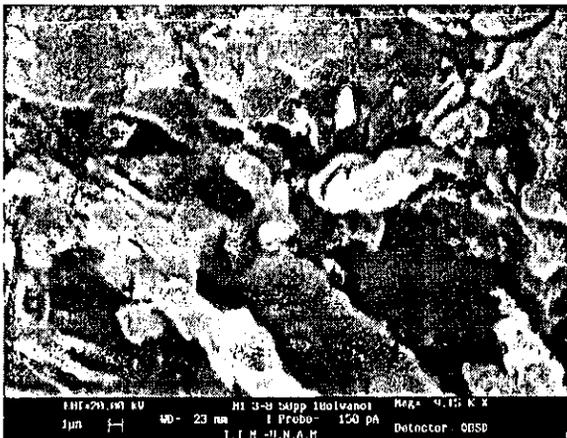
La morfología de la superficie de las membranas sometidas a baño de arena y extraídas con emulsión tolueno/agua se muestran en las micrografías 4.1-4.3. La micrografía 4.1 muestra la superficie de la membrana 50PP/40EVA/10 ELVANOL en forma de fibras orientadas en el sentido de la extrusión, también presenta una pequeña cantidad de huecos alargados aproximadamente entre 2 y 3 micras. En la micrografía 4.2 se observa la superficie de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL. En este caso se presenta la superficie con huecos de entre una y tres micras. La micrografía 4.3 muestra la superficie de la membrana compuesta por 50PP/20EVA/30ELVANOL, en la cual se observan microdominios de entre una y tres micras. La morfología presente en las membranas anteriores indican que podrían ser útiles para microfiltración, en caso de que presenten interconexión entre la caras ya que el intervalo en los tamaños de los microdominios es de una a varias micras.



Micrografía 4.1. 50PP/40EVA/10ELVANOL
Con baño de arena.



Micrografía 4.2. 50PP/30EVA/20ELVANOL
Con baño de arena.

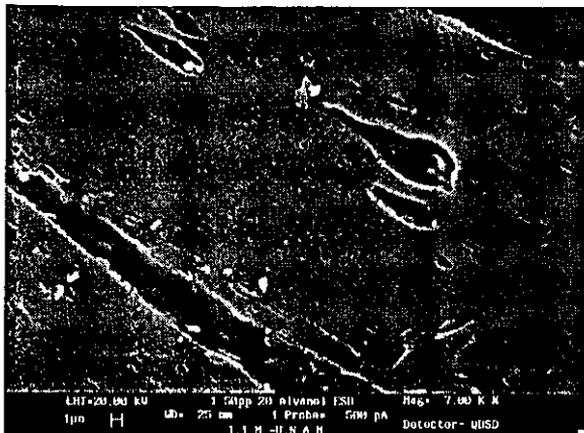


Micrografía 4.6. Máximo alargamiento en los
microdominios. Deformación extensional de
14.6 mm/mm 225 °C.

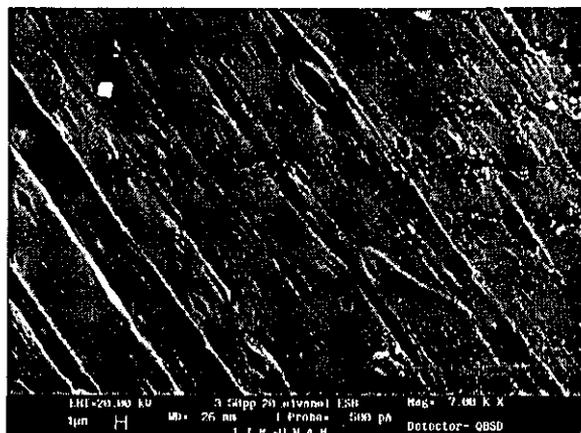
4.4.4 Membranas producidas por flujo extensional

En las micrografías 4.4, 4.5 y 4.6, se observa la morfología de las superficies de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a tres diferentes deformaciones extensionales por calandreo, para el estirado de las membranas a la salida del extrusor. Se puede apreciar que la morfología de la superficie de las membranas depende de la velocidad de los rodillos. A la deformación extensional de 0.9 mm/mm, se obtienen microdominios aproximadamente circulares, como se ven en la micrografía 4.4. En las micrografías 4.5 y 4.6 se observa la morfología de las membranas obtenidas con deformación extensional de 7.5 y 14.6 (mm/mm) respectivamente. Los microdominios en la superficie de las membranas son alargados en la dirección del flujo, aunque también presentan microdominios aproximadamente circulares. Los microdominios son más alargados al incrementarse la velocidad tangencial de los rodillos, como se puede ver en la micrografía 4.6 en donde la deformación extensional fue de 14.6 mm/mm. El tamaño de los

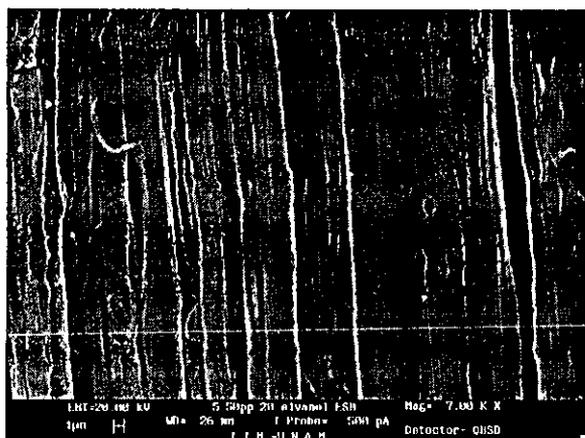
microdominios que se obtuvieron en la superficie de las diferentes membranas con estirado fue entre 1 micra y 300 nanómetros.



Micrografía 4.4. Deformación extensional de 0.9 mm/mm 225 °C.



Micrografía 4.5. Deformación extensional de 7.5 mm/mm 225 °C.

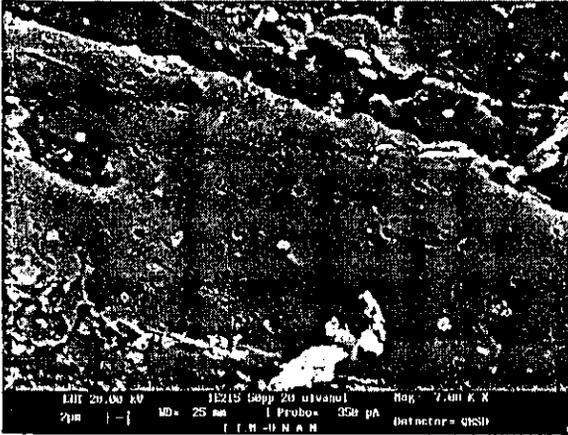


Micrografía 4.6. Máximo alargamiento en los microdominios. Deformación extensional de 14.6 mm/mm 225 °C.

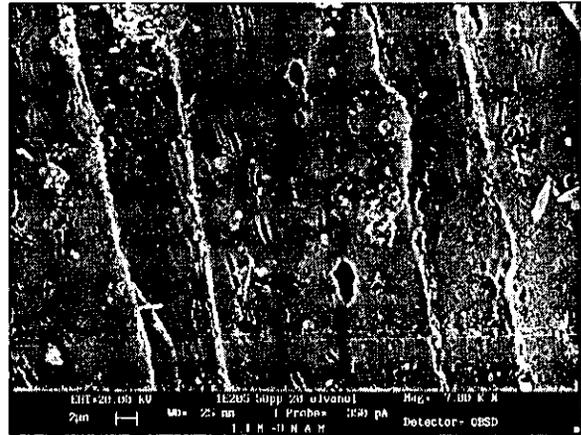
4.4.5 Influencia de la temperatura de extrusión en la morfología

La morfología de las membranas a la misma deformación extensional de estirado, depende ligeramente de la temperatura de extrusión. Como se ve en las micrografías 4.4, 4.7 y 4.8, para las membranas 50PP/30EVA/20ELVANOL a 225, 215 y 205 °C estiradas en estado fundido a la salida del extrusor a una deformación extensional de 0.90 mm/mm. Los microdominios presentes tiene una forma aproximadamente redonda con diámetro entre una micra y 300 nanómetros. Las membranas obtenidas a 215 °C presentan la mayor cantidad de poros superficiales por unidad de área, independientemente de la concentración de polímeros empleada en su elaboración como se ve en la tabla 4.6. Esto implica que es la mejor de las tres temperaturas probadas para obtener membrana del sistema PP/EVA/ELVANOL. El tamaño de los microdominios no se modifica por la temperatura de

extrusión. Este tipo de membranas presenta un tamaño de poro superficial y otro tamaño de poro en el interior, por lo que se puede considerar que son membranas asimétricas. El tamaño de poro interior entre una y 9 micras se puede ver en las micrografías 4.9 a 4.11.



Micrografía 4.7. Morfología de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a 215 °C. Deformación extensional 0.90 mm/mm.



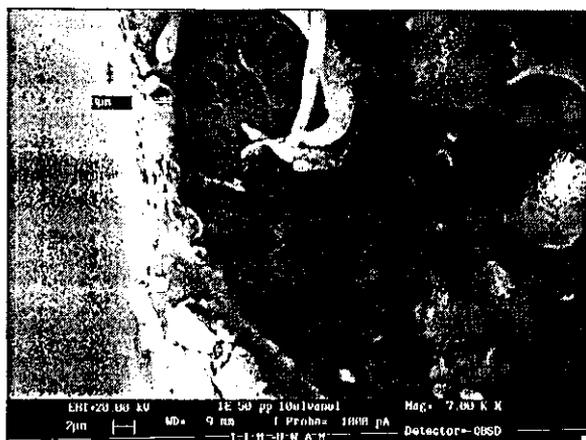
Micrografía 4.8. Morfología de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a 205 °C. Deformación extensional 0.90 mm/mm.

4.4.6 Corte transversal de la película superficial de PP

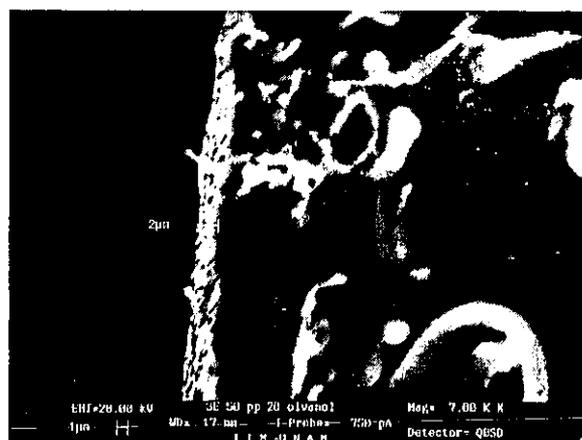
La micrografía 4.9 correspondiente a la membrana 50PP/40EVA/10ELVANOL y las micrografías 4.10 y 4.11 muestran un corte transversal de las membranas correspondientes a la concentración 50PP/30EVA/20ELVANOL obtenidas a 225 °C, con flujo elongacional a la salida del extrusor, antes de ser sometidas a baño de arena y después de inmersión en tolueno para extraer la fase de EVA. Los espesores de la película superficial varían entre 2 micras y 5 micras como se muestra en la tabla 4.7. En la orilla de la membrana de la micrografía 4.10 se observan microdominios que aparentemente atraviesan la película superficial de PP, lo cual aumentaría la permeabilidad de las membranas. Además es posible ver los microdominios en la parte interna de la membrana, la forma que presentan puede permitir la interconexión entre ellos dada la distribución, tamaño y frecuencia con que se observan y se pueda presentar la permeabilidad a través de la membrana. La micrografía 4.11 corresponde a la superficie transversal de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL obtenida a 225 °C con extracción del EVA por inmersión en tolueno. Se puede apreciar en ella la porosidad que se obtiene. Además aparecen fibras que salen de la superficie transversal de la membrana. Posteriormente, en la micrografía 4.12 se presenta la morfología que se obtiene después de someter esta muestra a extracción en tolueno y posteriormente en agua a 90 °C. En este caso, desaparecen las fibras, con lo cual se puede afirmar que dichas fibras estaban formadas por ELVANOL, el cual es soluble en agua y no en tolueno. Esto pone en evidencia que el flujo elongacional aplicado mejora la calidad de las membranas, dado que permite la formación de microdominios superficiales en una sola etapa, es decir, evita el baño de arena y adelgaza la membrana, este adelgazamiento en la membrana significa aumentar el flujo permeado.

TABLA 4.8. Espesor de la película superficial en las membranas obtenidas por deformación extensional.

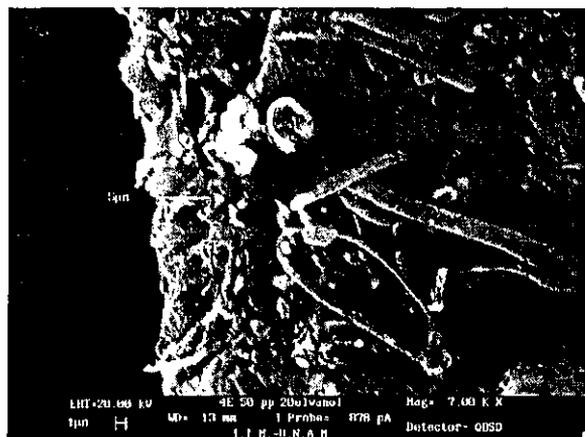
Deformación extensional (mm/mm)	Velocidad tangencial (cm/min)	Espesor superficial de la película (micras)
0.9	30	3
4.1	91	2
7.5	154	2
11.8	214	5
14.6	272	5



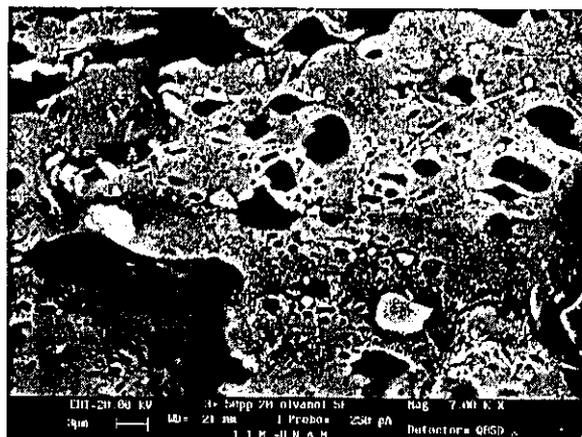
Micrografía 4.9. Deformación extensional de 0.9 mm/mm.



Micrografía 4.10. Deformación extensional de 7.6 mm/mm.

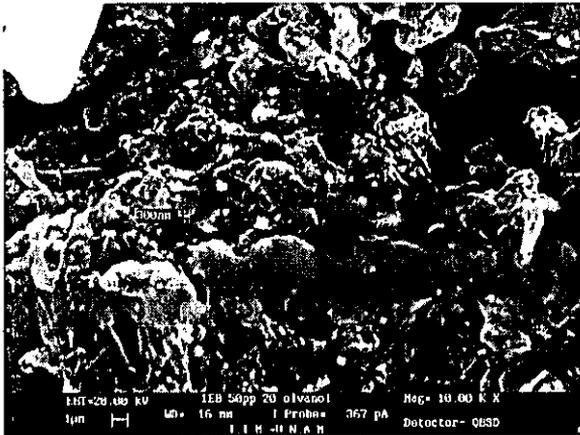


Micrografía 4.11. Corte transversal de la membrana 50PP/30EVA/20 ELVANOL después de inmersión en tolueno. Presenta fibras en la superficie.

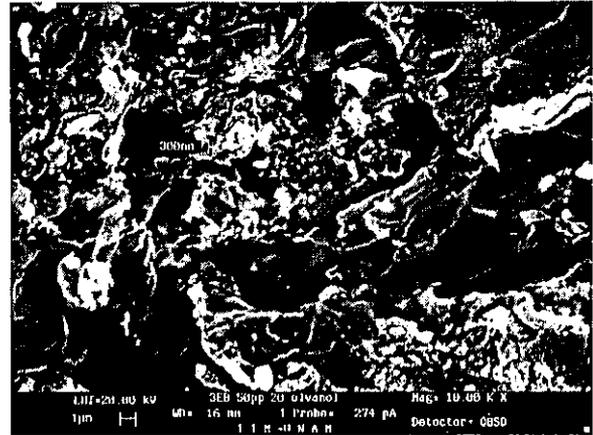


Micrografía 4.12. 50PP/30EVA/20ELVANOL después de inmersión en tolueno y en agua. Desaparecen las fibras de ELVANOL.

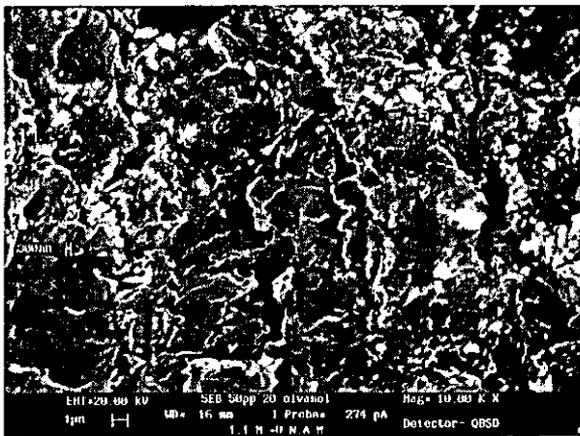
Las membranas analizadas en el sentido transversal anteriormente con concentración 50PP/30EVA/20ELVANOL, se pueden ver ahora superficialmente, después de haber sido desbastadas con baño de arena, en las micrografías 4.13 a 4.15. En las membranas que corresponden a las deformaciones extensionales de 0.9, 7.5 y 14.6 mm/mm, se observa una cantidad considerable de microdominios en la superficie. El diámetro de los microdominios es entre 300 nanómetros y 10 μm , por lo que esta técnica de eliminación de la película superficial es también efectiva, aunque el tamaño de poro superficial es considerablemente mayor.



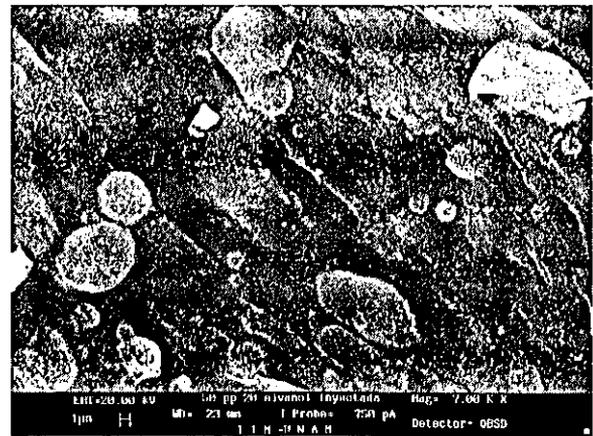
Micrografía 4.13. Deformación extensional de 0.9 mm/mm con baño de arena.



Micrografía 4.14. Deformación extensional de 7.5 mm/mm con baño de arena.

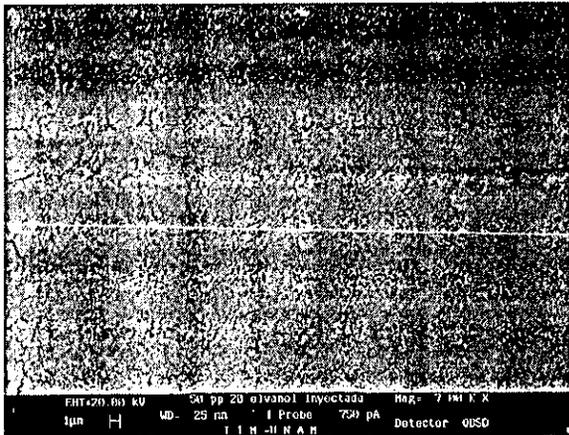


Micrografía 4.15. Deformación extensional de 14.6 mm/mm con baño de arena.

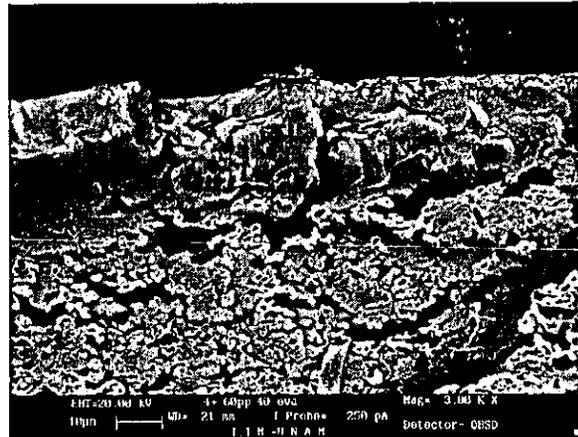


Micrografía 4.16. 50PP/30EVA/20ELVANOL Obtenida por inyección.

La micrografía 4.16 corresponde a una muestra 50PP/30EVA/20ELVANOL obtenida mediante el proceso de inyección. El espesor de la placa obtenida es de 2.8 mm. En este caso se observan los microdominios de EVA y ELVANOL debajo de una película superficial de PP, la cual no permite la extracción de polímeros solubles, por lo que se puede decir que el flujo extensional producido por inyección en esas condiciones no es suficiente para la migración de polímeros solubles a la superficie de la membrana. La micrografía 4.17 muestra la superficie de una membrana obtenida por flujo elongacional a la deformación extensional de 7.5 mm/mm. La concentración de la mezcla es de 60PP/40EVA sin adición de ELVANOL. Como se puede ver, la superficie no contiene porosidad alguna, ya que presenta sólo ligero agrietamiento. En la micrografía 4.18 se presenta un corte transversal de la membrana anterior, en la cual se observa una película externa de aproximadamente 10 micras de espesor, que no presenta porosidad. El interior de la membrana presenta porosidad que se extiende de manera regular en toda la superficie transversal en forma de orificios y rendijas de entre 1 y 10 micras de ancho. Las características del interior de la membrana son aplicables a procesos de microfiltración, si se elimina la capa externa que impediría el paso de las sustancias filtradas. Esto se debe a que la fase continua de PP forma esa capa superficial y dada su mayor viscosidad no permite la distribución de microdominios de EVA en esta. Esta membrana puede también ser usada como una membrana dura.



Micrografía 4.17. Morfología de la superficie de la membrana 60PP/40EVA sin ELVANOL. La superficie no presenta porosidad.

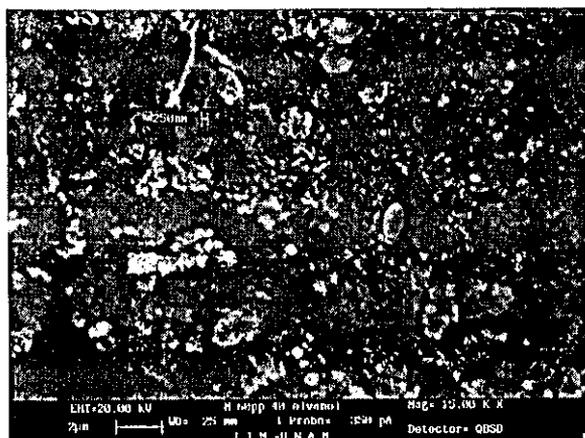


Micrografía 4.18. Morfología de un corte transversal de la membrana 60PP/40EVA se observa la piel de la membrana sin microdominios.

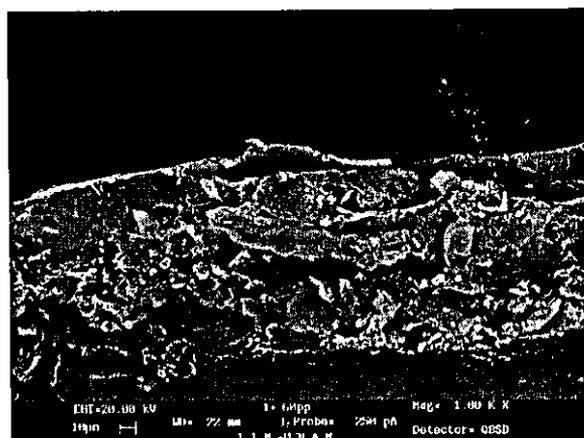
La micrografía 4.19 corresponde a la superficie de la membrana 60PP/40ELVANOL sin EVA. En ella se observa que existe porosidad de aproximadamente 250 nanómetros distribuidos en toda el área de la membrana de manera regular. Los microdominios se forman debido a que el ELVANOL sí logra incluirse en la piel de la membrana, mostrada en la micrografía 4.18. Es decir, cuando no se emplea ELVANOL no se logra interconexión entre las caras de las membranas por la formación de la piel compacta de PP. En la micrografía 4.20 se observa un corte transversal de la membrana anterior, que contiene una

porosidad gruesa que puede permitir la interconexión entre las caras de la membrana. En este caso, el tamaño de las partículas filtradas va a depender del diámetro de los microdominios de ELVANOL en la superficie, que forman los poros en las membranas.

Las membranas de las micrografías 4.17 a 4.20, mostradas anteriormente, son de tipo asimétricas, en particular la que contiene 60PP/40ELVANOL en las micrografías 4.19 y 4.20 preparada sin EVA, puede lograr filtración selectiva en partículas del diámetro de los poros obtenidos. Las membranas asimétricas están formadas por una piel densa y una capa de substrato muy poroso. Las membranas asimétricas proporcionan alta selectividad y rápida permeabilidad.⁽⁶⁾



Micrografía 4.19. Se observa la superficie de la membrana 60PP/40ELVANOL sin EVA.



Micrografía 4.20. Corte transversal de la membrana 60PP/40ELVANOL sin EVA.

4.5 ESTADÍSTICA DE POROS

4.5.1 Diámetro y densidad superficial de poros

El diámetro y la densidad superficial de poros de las membranas elaboradas en condiciones de procesamiento y de concentración en el intervalo óptimo se encuentra en la tabla 4.9. La membrana con 40% de ELVANOL tiene 50% mayor cantidad de poros superficiales que las membranas con 25% y 20% de ELVANOL, lo que evidencia la importancia del ELVANOL en la concentración inicial de los polímeros en la membrana. La deformación extensional no tiene un efecto con tendencia clara en la densidad superficial de poros aunque a 1.2 mm/mm se obtiene la mayor cantidad en las membranas con concentraciones 40PP/20EVA/40ELVANOL y 40PP/40EVA/20ELVANOL.

TABLA 4.9. Diámetro y densidad superficial de poros para membranas con baja deformación extensional.

Mezcla PP/EVA/ ELVANOL	Deformación extensional (mm/mm)	Diam. de Poros. Punto de Burbuja (μm)	Diam. de poros. Observación directa (μm)	Densidad de poros poros/ cm^2
40/35/25	30(0.90)	130	0.78	1.21E+07
40/35/25	40(1.2)	12	0.7	6.90E+06
40/35/25	50(1.8)	25	0.65	6.10E+06
40/20/40	30(0.9)	30	0.65	5.40E+06
40/20/40	40(1.2)	25	0.54	1.95E+07
40/20/40	50(1.8)	10	0.43	1.36E+07
40/40/20	30(0.9)	25	0.6	5.24E+06
40/40/20	40(1.2)	5	0.85	1.16E+07
40/40/20	50(1.8)	7	0.7	7.44E+06

4.5.2 Diámetro de Poros

El tamaño de poros promedio en la determinación por medición directa en las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, proporciona resultados similares entre todas las membranas. El diámetro de poros se encuentra en el intervalo de 0.4 a 0.8 micras. Estos resultados contrastan notablemente con los obtenidos mediante el método de punto de burbuja, los cuales se encuentran entre 5 y 30 micras, excepto la membrana 40PP/35EVA/25ELVANOL. Las membranas con menor tamaño de poro por punto de burbuja son las obtenidas con 20% de ELVANOL. La diferencia observada en la medición en el tamaño de poro radica en los métodos empleados. En el método de punto de burbuja, se determina el tamaño de los poros cuando aparece una burbuja en el líquido. Como es de esperarse, esta se observa en el poro con el diámetro más grande. En la determinación directa de las micrografías, no se consideran en el conteo los defectos de las membranas y se descartan los poros más grandes y los más pequeños. La densidad de poros se determina por conteo directamente de las micrografías, aunque se buscan superficies con cierta regularidad. Sin embargo, el tamaño de poro obtenido por el método de punto de burbuja es del orden de magnitud del observado directamente en las micrografías 4.23 a 4.28 y reportado en las figuras 4.12 a 4.14, así como en la tabla 4.10, que corresponden a la porosidad interna de las membranas.

4.5.3 Distribución superficial de tamaño de poro en función de la temperatura de extrusión

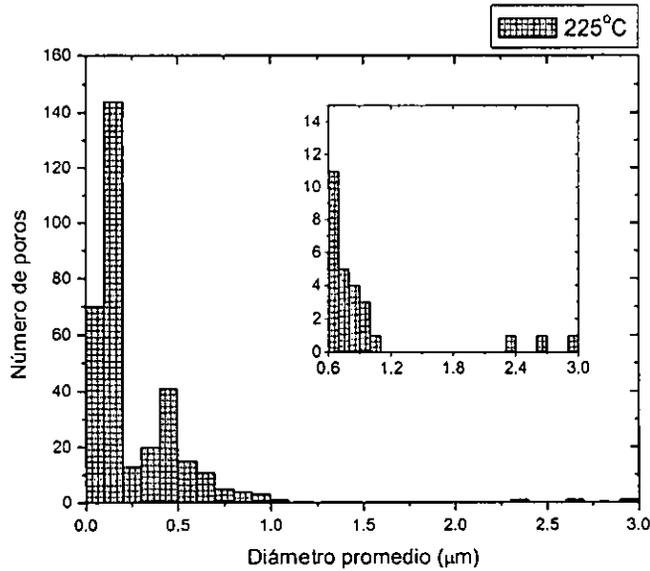


FIGURA 4.7. Distribución del tamaño de poro superficial de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a 225 °C, deformación extensiva = 0.9 mm/mm.

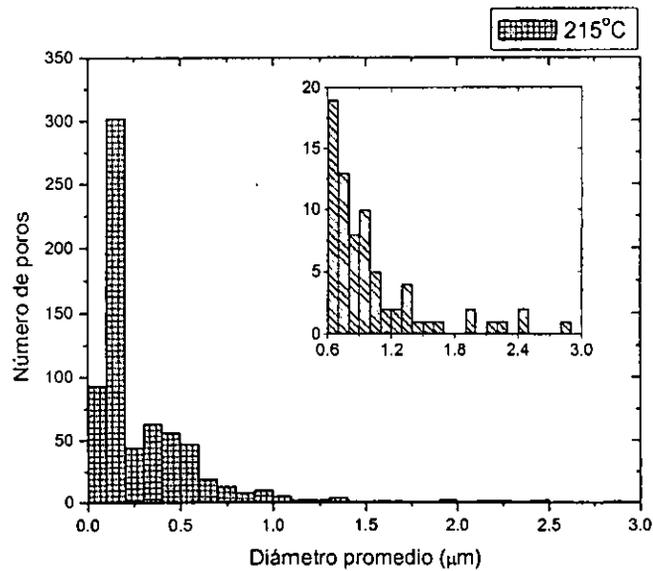


FIGURA 4.8. Distribución del tamaño de poro superficial de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a 215 °C, deformación extensiva = 0.9 mm/mm.

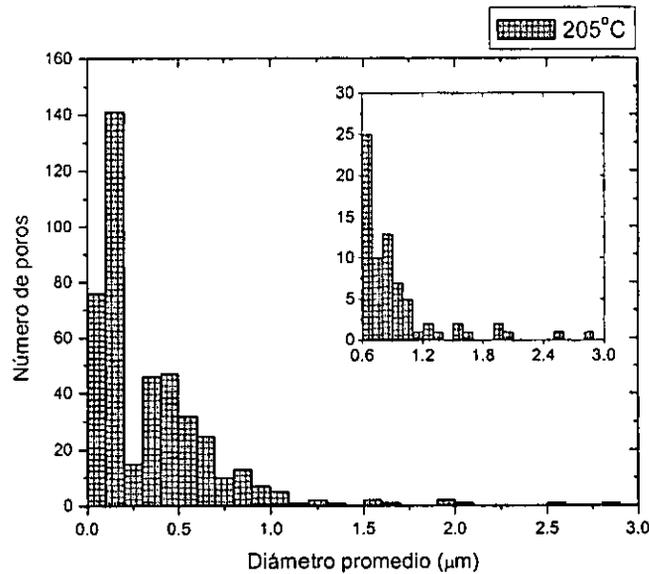


FIGURA 4.9. Distribución del tamaño de poro superficial de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a 205 °C, deformación extensiva = 0.9 mm/mm.

TABLA 4.10. Medidas típicas de poros superficiales de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL en función de la temperatura de obtención.

Temperatura °C	205	215	225
Diámetro promedio (μm)	0.35	0.31	0.27
Desviación estándar (μm)	0.37	0.37	0.30
Mínimo (μm)	0.05	0.05	0.05
Máximo (μm)	2.9	5.37	2.94
Número de poros	430	687	332

En las figuras 4.7 a 4.9 se encuentra la distribución del tamaño de poro de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a las temperaturas de extrusión de 225, 215 y 205 °C. En los tres casos la mayor frecuencia en la densidad de poros se encuentra en 0.2 μm, aunque en esta frecuencia la membrana extrudida a 215 °C tiene más del doble de poros que el de las membranas extrudidas a 205 y 225 °C. El número de poros totales es también considerablemente mayor en la membrana extrudida a 215 °C. Esto puede deberse a que a esa temperatura, la viscosidad de las gotas de ELVANOL en la mezcla fundida de polímeros tiene las características de flujo apropiadas para emigrar hacia la pared de la membrana, penetrando en la capa de PP que forma la película superficial continua de la membrana, la cual se desea eliminar. El diámetro promedio de poro es similar entre las tres membranas, aunque se nota una ligera tendencia a disminuir cuando aumenta la temperatura a la cual fueron extrudidos, debido probablemente a que el diámetro de las partículas dispersas de ELVANOL disminuye al aumentar la temperatura.

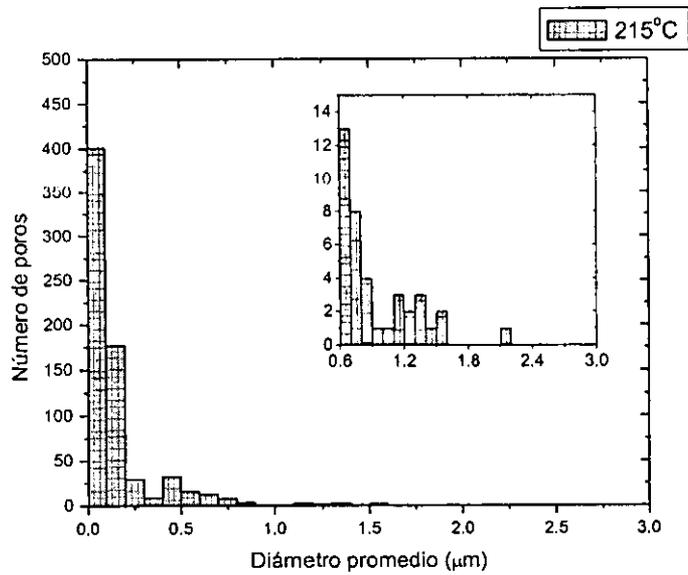


FIGURA 4.10. Distribución del tamaño de poro superficial de la membrana 50PP/20EVA/30ELVANOL a 215 °C, deformación extensiva = 0.9 mm/mm.

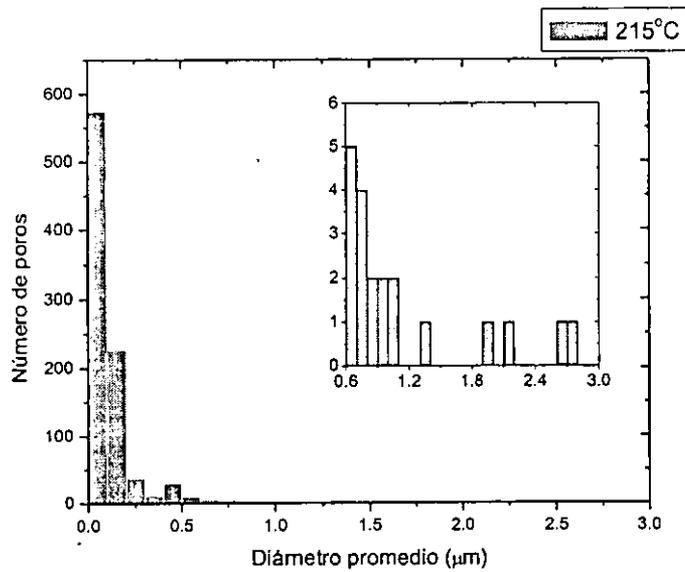


FIGURA 4.11. Distribución del tamaño de poro superficial de la membrana 50PP/10EVA/40ELVANOL a 215 °C, deformación extensiva = 0.9 mm/mm.

TABLA 4.11. Medidas típicas de poros superficiales de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL en función del contenido de ELVANOL.

Contenido de ELVANOL	20 %	30 %	40 %
Diámetro promedio (μm)	0.31	0.18	0.12
Desviación estándar (μm)	0.37	0.47	0.21
Mínimo (μm)	0.03	0.03	0.03
Máximo (μm)	5.37	7.2	2.73
Número de poros	687	710	913

En las figuras 4.8., 4.10. y 4.11 se encuentra la distribución del tamaño de poro superficial de las membranas con contenido de ELVANOL de 20, 30 y 40 % extrudidas a 215 °C a una deformación extensional de 0.9 mm/mm. El número de poros corresponde a un área igual de membrana en cada caso. Aunque el número de poros se incrementa al aumentar la cantidad de ELVANOL, el diámetro promedio de poro considerablemente. Además, la distribución del tamaño de poros de la figura 4.8 presenta una cantidad de poros entre 0 y 0.1 μm mucho menor que la de las figuras 4.10 y 4.11, probablemente debido a que se tiene cada vez menor cantidad de EVA presente lo que implica que la viscosidad de la mezcla de extrusión aumenta, y esto a su vez, incrementa los esfuerzos sobre las gotas de los polímeros dispersos y hace disminuir el tamaño de los microdominios, de la misma forma que en las zonas de mayor esfuerzo en los filamentos analizados obtenidos por reometría capilar de las micrografías 3.1 a 3.6.

4.5.4 Distribución de tamaño de poro interno en función del contenido de ELVANOL

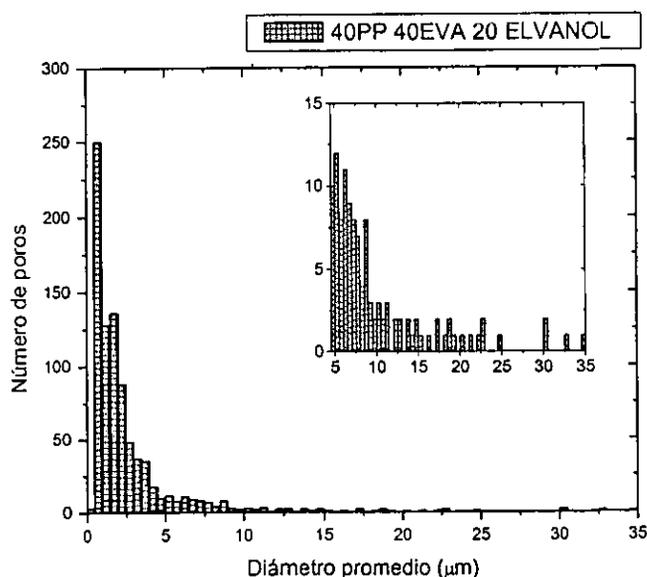


FIGURA 4.12. Distribución del tamaño interno de poro para la membrana 40PP/40EVA/20ELVANOL a 215 °C, deformación extensional = 1.2 mm/mm.

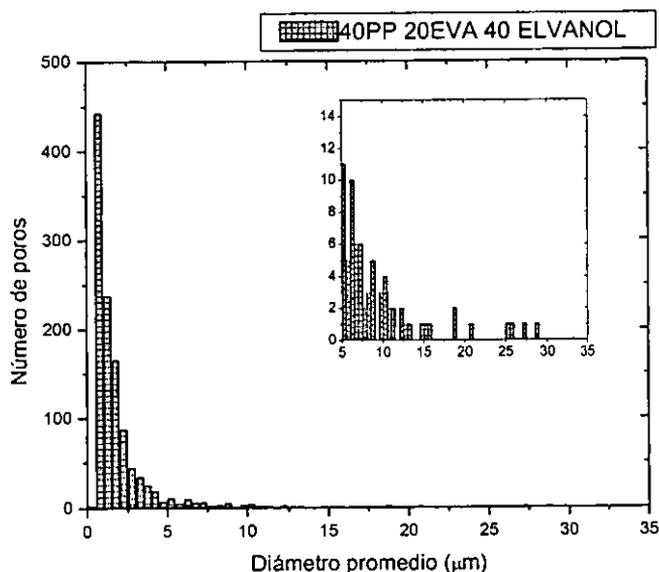


FIGURA 4.13. Distribución del tamaño interno de poro para la membrana 40PP/20EVA/40ELVANOL a 215 °C, deformación extensional = 1.8 mm/mm.

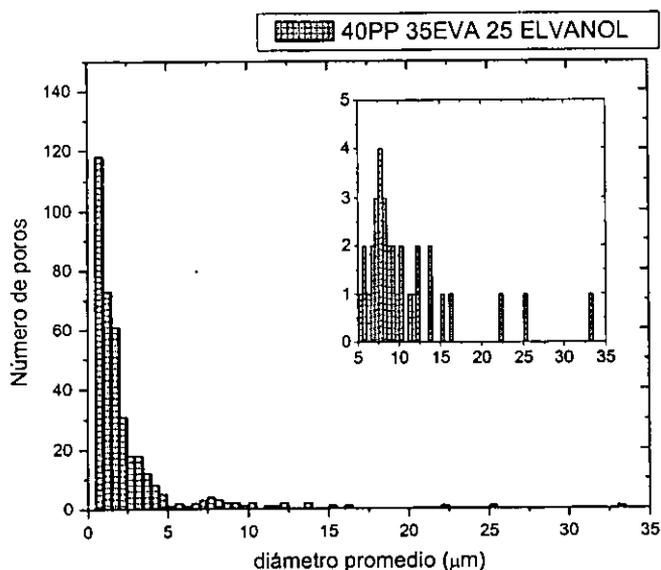


FIGURA 4.14. Distribución del tamaño interno de poro para la membrana 40PP/35EVA/25ELVANOL a 215 °C, deformación extensional = 1.8 mm/mm.

En las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se encuentra la distribución de tamaño de poro de la parte interna de las membranas que contienen PP/EVA/ELVANOL, con diferentes cantidades de EVA y ELVANOL, con contenido de PP del 40 %, extrudidas a 215 °C. El número de poros entre 0 y 0.5 µm es muy pequeño en las gráficas 4.12 y 4.13 y en la 4.14 no existe porosidad en ese intervalo. Posteriormente entre 0.5 y 1 µm se encuentra la mayor

TABLA 4.12. Medidas típicas de poros internos de membranas de PP/EVA/ELVANOL con diferente contenido de EVA y ELVANOL.

Concentración PP/EVA/ELVANOL	40/40/20	40/20/40	40/35/25
Diámetro promedio(μm)	2.78	2.12	2.59
Desviación estándar (μm)	3.75	3.58	3.88
Mínimo (μm)	0.02	0.02	0.02
Máximo(μm)	35	28	33
Número de poros	860	1141	379

frecuencia en el tamaño de poro para las tres membranas. La frecuencia del diámetro de poros entre 5 y 35 μm es pequeña para las tres membranas. En la tabla se puede ver que el diámetro promedio de poros tiene valores entre 2 y 3 μm y es menor a mayor contenido de ELVANOL, al igual que el tamaño máximo de poro. Esta tendencia también se observa en la morfología de las membranas con contenido de EVA de 40 %, en la micrografía 4.23, la cual muestra microdominios más grandes y con mayor regularidad que las membranas con menor contenido de este copolímero, en la micrografía 4.25.

De manera general, el diámetro promedio de poro y el tamaño máximo de poro de las membranas en la superficie que se encuentra en las tablas 4.8 y 4.9 son de al menos un orden de magnitud más pequeños que las de la parte interna de las membranas que se encuentran en la tabla 4.10 en función de la temperatura y en la 4.11 como función de la concentración de ELVANOL. Esto nuevamente se debe al mayor esfuerzo en la superficie de la membrana en la boquilla del extrusor, que subdivide las partículas de polímero fundido en la pared de la membrana.

4.5.5 Porosidad

La porosidad de las membranas se determinó en la superficie y en la parte interna de las membranas. La suma de ambas porosidades se reportó como la porosidad total, y se encuentra en la tabla 4.13.

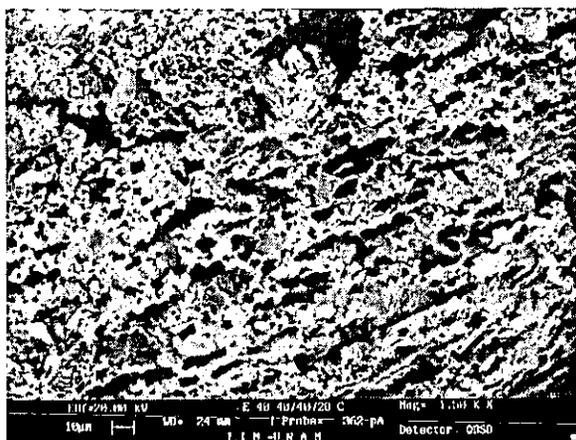
TABLA 4.13. Porosidad de las membranas con baja deformación extensional.

Mezcla PP/EVA/ ELVANOL	Deformación extensional (mm/mm)	Porosidad superficial cm^2/cm^2	Porosidad Total cm^3/cm^3
40/35/25	30(0.90)	5.78E-02	0.2882
40/35/25	40(1.2)	2.66 E-02	0.4335
40/35/25	50(1.8)	2.02 E-02	0.451
40/20/40	30(0.9)	1.80 E-02	0.5520
40/20/40	40(1.2)	4.46 E-02	0.5898
40/20/40	50(1.8)	1.97 E-02	0.5945
40/40/20	30(0.9)	1.48 E-02	0.3152
40/40/20	40(1.2)	6.58 E-02	0.4053
40/40/20	50(1.8)	2.86 E-02	0.4719

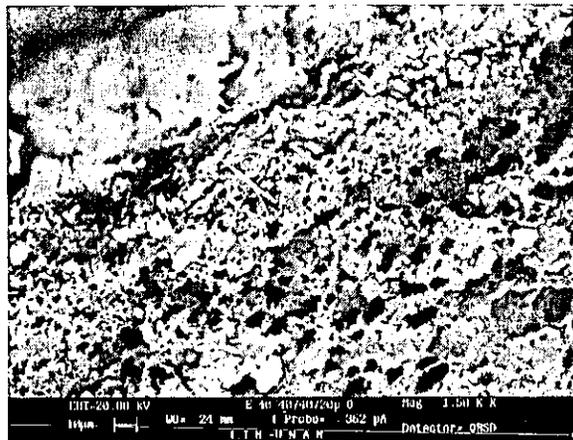
La porosidad superficial en la membrana 40PP/35EVA/25ELVANOL es la mayor reportada. La menor porosidad superficial la presenta la membrana con 40% de ELVANOL, en contraste, esta membrana presenta la mayor porosidad interna y también la mayor porosidad total en las tres deformaciones extensionales reportadas.

4.5.6 Morfología interna de las membranas

La morfología del interior de las membranas después de extraer los polímeros solubles se ve afectada por la concentración inicial de la mezcla. En las membranas con concentración 40PP/40EVA/20ELVANOL con deformación extensional 1.2 mm/mm en la micrografía 4.21 presenta tamaños de microdominios entre 1 μm y 8 μm . La micrografía 4.22 pertenece a la orilla de este muestra y en éste caso la porosidad presenta regularidad ya que en la orilla no se observa la película superficial que impide la interconexión en las membranas ya mostrada anteriormente. En ambas micrografías es notable el predominio de la morfología del EVA mostrada en la micrografía 4.18 que se caracteriza por su regularidad en la forma

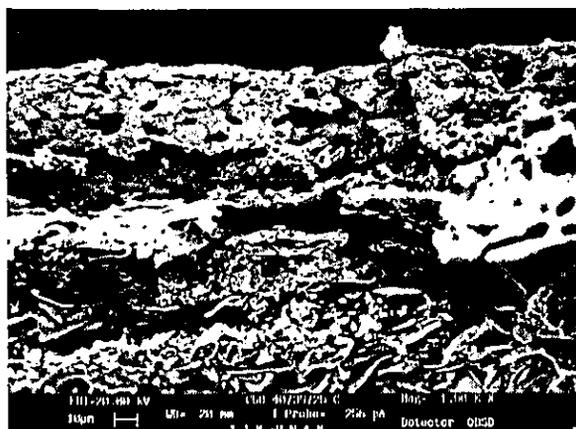


Micrografía 4.21. Centro de la membrana 40PP/40EVA /20ELVANOL, con deformación extensional de 1.2 mm/mm.

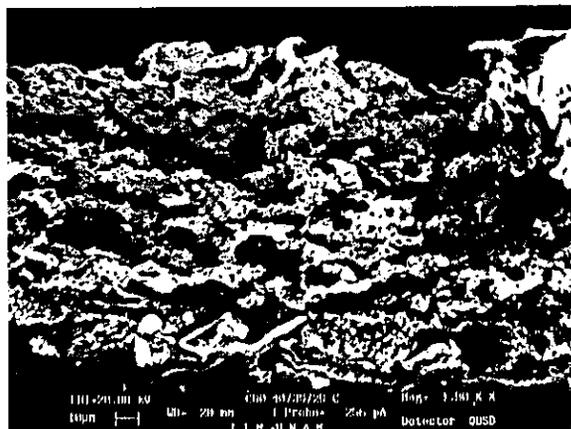


Micrografía 4.22. Orilla de la membrana 40PP/40EVA/20ELVANOL con deformación extensional de 1.2 mm/mm.

y distribución de la porosidad interna. Las micrografías 4.23 y 4.24 de la membrana con concentración 40PP/35EVA/25ELVANOL la cual contiene solamente 5% menos EVA que la anterior, muestran una mayor irregularidad en los poros, aunque en la orilla de esta membrana muestra porosidad aun en la zona donde aparece la película superficial. El centro

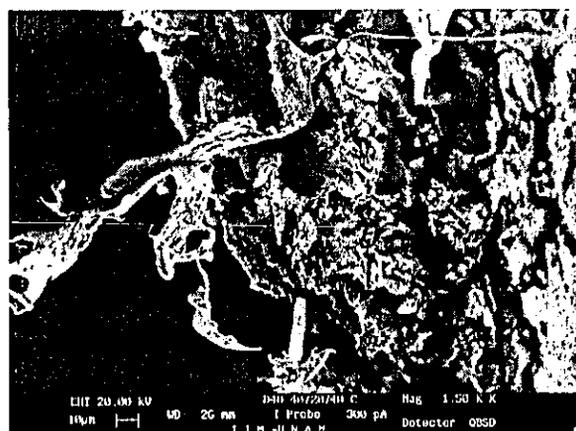


Micrografía 4.23. Centro de la membrana 40PP/35EVA/25ELVANOL, con deformación extensional de 1.8 mm/mm.



Micrografía 4.24. Orilla de la membrana 40PP/35EVA/25ELVANOL, con deformación extensional de 1.8 mm/mm.

de la membrana con concentración inicial de 40PP/20EVA/40ELVANOL que contiene una menor cantidad de EVA, mostrada en la micrografía 4.25 carece de regularidad en la porosidad interior. Lo mismo ocurre en la orilla de ésta membrana mostrada en la micrografía 4.26. La regularidad de la porosidad interna de la membrana es dependiente de la cantidad de EVA



Micrografía 4.25. Centro de la membrana 40PP/20EVA/40ELVANOL, con deformación extensional de 1.2 mm/mm.



Micrografía 4.26. Orilla de la membrana 40PP/20EVA/40ELVANOL, con deformación extensional de 1.2 mm/mm.

agregada. En cambio, la cantidad de poros presentes en la superficie depende de la cantidad de ELVANOL presente en la concentración inicial de la membrana, como se observa en la tabla 4.9 que contiene la densidad superficial de poros para estas membranas. Además las membranas con alto contenido de ELVANOL presentan la mayor cantidad de polímero extraído como se muestra en las gráficas de las figuras 4.2 y 4.3, en las condiciones y concentraciones obtenidas con contenido en peso de PP del 40%, lo cual contrasta con lo obtenido en la tabla 4.5 (a) y (b) en donde las membranas extrudidas contienen 50% y 60% en peso de PP.

CONCLUSIONES

La porosidad superficial por unidad de área se incrementa más de 30% al aumentar el contenido de ELVANOL del 20 al 40%. La temperatura de extrusión de 215 °C incrementa la porosidad superficial más de 70% respecto a la obtenida a temperaturas de 205 y 225 °C. La deformación extensional hace descender la porosidad superficial de manera exponencial.

El tamaño de los poros superficiales aumenta hasta en un orden de magnitud al desbastar la superficie de la membrana con baño de arena.

Los procesos estudiados permiten obtener membranas porosas tanto simétricas como asimétricas. La regularidad en la morfología interna de la membrana es mayor al incrementar el contenido de EVA en la mezcla inicial de polímeros.

Con contenido de PP de 50% o mayor, la extracción de los polímeros solubles es mas eficiente para la fase de EVA dada la menor tensión interfacial del tolueno y la similitud entre los parámetros de solubilidad del EVA y el tolueno.

El método de extracciones sucesivas de los polímeros solubles EVA y ELVANOL con agua y tolueno, permite extraer entre un 15 y 50% más polímeros que con emulsión de agua con tolueno, aunque esta extracción se efectúa en una sola etapa.

REFERENCIAS

1. Kesting R.E. y Fritzsche A. K. *Polymeric Gas Separation Membranes*. John Wiley and Sons. New York. (1993).
2. Pérez S., Merlen E., Robert E., Cohen Addad J. P., and Viallat A., *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 1621-1631 (1993).
3. Byun S H., Burford R. P. *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 813-824 (1994).
4. Staude E. and Breitbach L., *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 559-566 (1991).
5. Compañ V., Andrio A. and López M. L., *Polymer*, 37, 5831 (1996).
6. Salamone J. C., *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press Inc. New York. 7 (1996).
7. Nago S., Nakamura S., Mizutani Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 1527 (1992).
8. Nago S., Mizutani Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 1543 (1998).
9. Yang M.-C. and Chou M.-T. *J. of Membrane Sci.* 116, 279 (1996).
10. Nakamae K., Miyata T., and Matsumoto T., *Journal of Membrane Science*, 25, 163, (1992).
11. Islam M.A., Stoicheva R.N. and Dimov A. *Journal of Membrane Science*. 118, 9 (1996).
12. Holsti-Miettinen R.M., Perttilä K.P., Seppälä J. V. and Heino M. T., *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 1551 (1995)
13. Miyata T., Jikihara A., and Nakamae K., *Journal of Applied Polymer Science*, 63 1579 (1997).
14. Hickey A. S. and Peppas N. A., *Polymer*, 38, 5931 (1997).
15. Kesting R. E., *Synthetic Polymeric Membranes*, Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, (1971).
16. Law S. J. and Mukhopadhyay S. K., *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 33 (1996).
17. Kamal M. R. y Tan V., *Polymer Engineering and Science*, 19, 558 (1979).
18. Tanner, Roger I., *Engineering Rheology*. Clarendon Press, New York, (1988).
19. Dealy John M. and Wissbrun Kurt F., *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing*. Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
20. Perry John H. *Manual del Ingeniero Químico*. Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americano, México, (1980).
21. Brandrup J., Immergut E. H. and Grulke E. A., *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons, Cap. VII, New York, (1999).

CONCLUSIONES GENERALES

La adición de compatibilizantes, así como los diferentes métodos de procesamiento empleados modificaron el tamaño y distribución de fase dispersa, lo que afecta la morfología y las propiedades mecánicas de la mezcla PP/EVA.

La forma de las curvas esfuerzo-deformación en tensión para las mezclas PP/EVA con alto contenido de EVA, y la aparición del punto de cedencia en ellas al descender la temperatura de prueba están relacionadas con el incremento en la rigidez de la de la fase continua de EVA y con el mecanismo de deformación de los microdominios de la fase dispersa de PP.

La velocidad de deslizamiento presente en las mezclas PP/EVA depende de la rapidez de corte, la temperatura de prueba y la concentración de EVA en la mezcla.

Las curvas maestras obtenidas por superposición de temperatura y concentración permiten conocer propiedades reológicas no obtenidas experimentalmente.

Los procesos estudiados permiten obtener membranas porosas tanto simétricas como asimétricas. La regularidad en la morfología interna de la membrana es mayor al incrementar el contenido de EVA en la mezcla inicial de polímeros.

Los esfuerzos presentes, la temperatura de extrusión y la concentración de los polímeros en la mezcla empleada en los procesos de obtención de membranas influyen en el tamaño y distribución del tamaño de poro.

APÉNDICE

PUBLICACIONES Y TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS RELACIONADOS CON EL PRESENTE PROYECTO

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente proyecto, han permitido la publicación de 3 artículos en revistas internacionales y 1 enviado a publicación. Se presentaron 6 trabajos en congresos internacionales y 5 trabajos en congresos nacionales.

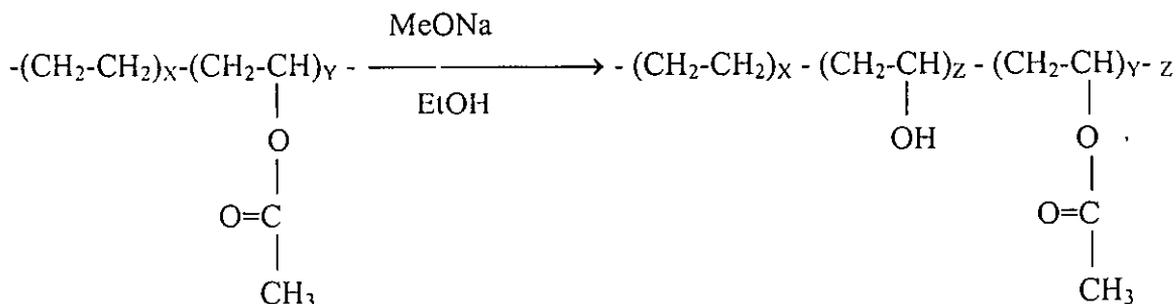
En el trabajo presentado en el Congreso Internacional de Polímeros POLYMEX 93 se analizaron las propiedades mecánicas de las mezclas PP/EVA obtenidas por dos métodos de procesamiento distintos.⁽¹⁾

En VIII y IX Congresos Nacionales de Polímeros en 1995⁽²⁾ y 1996⁽³⁾ se presentaron los resultados de las propiedades mecánicas de tensión y la morfología de las mezclas físicas de PP/EVA a bajas temperaturas (-30, -15 y 0 °C) y a temperatura ambiente. En estos trabajos se muestran los valores del módulo, deformación y resistencia a la tensión, así como la morfología y las propiedades calorimétricas. La morfología de las muestras deformadas explica la forma en que los microdominios presentes afectan las curvas de esfuerzo-deformación en tensión.

Se presentaron dos trabajos en la Third International Conference on Polymer Characterization 1995^(4 y 5) en los cuales se analizan diferentes técnicas de corte de muestras y con diversos tratamientos previos al recubrimiento de las muestras para observación en microscopio electrónico de transmisión y barrido. La morfología de las mezclas también se presentó para el sistema PP/EVA en el VIII Congreso Nacional de Polímeros en 1995.⁽⁶⁾ Los resultados obtenidos en estos estudios se publicaron en dos revistas internacionales. En el primero de ellos se publicó el estudio de las propiedades morfológicas y elásticas de las mezclas PP/EVA en la revista Polymer International vol. 41, 227-236 (1996).⁽⁷⁾ Se destaca la diferencia de morfología y de propiedades elásticas de la mezcla física en función de los dos métodos de procesamiento empleados. En la proporción 80/20 PP/EVA, el módulo elástico presenta un máximo y la morfología de las mezclas es diferente a las de otras concentraciones a altos contenidos de PP ya que la fase dispersa de EVA se presenta en forma de lenguas. Esto no había sido encontrado en otros trabajos, ya que no se habían analizado estas mezclas en las condiciones descritas.

En el segundo se destaca la influencia en la morfología de diferentes técnicas de preparación de muestras para observar al microscopio electrónico.⁽⁸⁾ Los conocimientos obtenidos en el estudio de la morfología de las mezclas de PP/EVA en este trabajo fueron muy importantes en el desarrollo de las partes del proyecto correspondientes a propiedades de impacto a bajas temperaturas y, mas aún, durante el desarrollo del estudio de deslizamiento por reometría capilar y el correspondiente a membranas porosas. Estas dos últimas secciones han sido enriquecidas por los conocimientos morfológicos sobre la mezcla PP/EVA adquiridos en la primera parte de este trabajo.

En el IV Congreso de Ciencia de Materiales en Cancún Q. Roo,^(9 y 10) se presentó la obtención de EVOH por transesterificación de EVA y las propiedades mecánicas de las mezclas PP/EVA compatibilizadas. Se usó metóxido de sodio como catalizador en la reacción de hidroxilación, los alcoholes empleados para llevar a cabo esta reacción fueron etanol y octanol. El metóxido de sodio empleado había probado ser efectivo en un trabajo anterior.⁽¹¹⁾ El alcohol etílico no se había probado y se propuso debido a que sus vapores son menos tóxicos que los alcoholes empleados previamente. Se determinó el grado de conversión⁽¹²⁾ por Análisis Termogravimétrico (TGA). Este método no se usó en el trabajo previo. La hidroxilación se efectuó de acuerdo a la siguiente reacción:⁽¹³⁾



Los resultados de este trabajo fueron publicados en: Journal of Applied Polymer Science⁽¹⁴⁾ en 1998. Las mezclas se obtuvieron en un proceso por lotes con una cámara de mezclado y un extrusor doble husillo contrarrotatorio. Se evaluó la influencia de la conversión en las propiedades mecánicas del EVA parcialmente hidroxilado.

La mezcla PP/EVA con compatibilizantes se obtuvo por dos métodos de procesamiento que se detallaron anteriormente para las mezclas físicas. Los compatibilizantes empleados fueron EVA hidroxilado parcialmente (EVA-OH) y el PP injertado con grupos Anhídrido Maleíco. La concentración empleada fue calculada para PP-AM del 10% del contenido de PP en la mezcla y para EVA-OH del 10% del contenido de EVA en la mezcla.

Se hicieron pruebas con 5, 10 y 15% de compatibilizante para las mezclas 80/20 y 20/80 PP/EVA y se encontró que al 10% se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas, por lo que se utilizó este porcentaje en la determinación de propiedades mecánicas de tensión e impacto.

Las propiedades de impacto y morfología de las mezclas PP/EVA compatibilizadas fueron presentadas en el International Symposium on Polymers, 10th National Congress of the Mexican Polymer Society. Polymex 97.⁽¹⁵⁾

En el estudio de la velocidad de deslizamiento en función de la concentración de los polímeros en la mezcla, la temperatura y la rapidez de corte, se presentó en el XI Congreso Nacional de Polímeros en 1998.⁽¹⁶⁾ Posteriormente en el VII Simposio Latinoamericano de

Polímeros en el 2000 se presentaron las curvas maestras de las propiedades reológicas de acuerdo a la teoría de superposición tiempo – temperatura de Williams, Landel y Ferry.⁽¹⁷⁾

La caracterización de las membranas de las mezclas PP/EVA por microscopia electrónica en función de las condiciones de obtención, se presentó en el VII Simposio Latinoamericano de Polímeros en el 2000.⁽¹⁸⁾ Se presentó también el efecto de las condiciones de procesamiento en la porosidad superficial y el porcentaje de polímeros solubles extraídos.

De los dos trabajos en congreso sobre deslizamiento se envió un artículo a la revista Journal of Polymer Science: Part B., en abril del 2001.⁽¹⁹⁾

REFERENCIAS

1. A. Maciel, E. Sánchez and J. Guzmán, Effects of Processing Conditions on the Morphology and Properties of Polypropylene-Ethylene Vinyl Acetate Blends, POLYMEX 93, 247-248, Cancún Quintana Roo, (1993).
2. A. Maciel, O. Manero, E. Sánchez y A. Sánchez, Efecto de las Condiciones de Prueba las Propiedades Mecánicas de las Mezclas de Polipropileno-Etilen Vinil Acetato, VII Congreso Nacional de Polímeros, 323-327, Guanajuato, Guanajuato, (1995)
3. A. Maciel, O. Manero, J. Guzmán, M. A. Canseco, Morfología y Propiedades Térmicas de la Superficie de Fractura de PP con Elastómero Termoplástico, IX Congreso Nacional de Polímeros, 456- 460, Saltillo, Coahuila, (1996).
4. Alicia del Real, Elena Oliva, Margarita V. García-Garduño, Alfredo Maciel, Octavio Manero, Víctor M. Castaño, Preparation Techniques for Electron Microscopy of PP/EVA Polymer Blend, Third International Conference on Polymer Characterization, pag. 34, Denton, Texas, (1995).
5. Margarita V. García-Garduño, Alicia del Real, Elena Oliva, Alfredo Maciel, Octavio Manero, Víctor M. Castaño, Morphology-Properties Relationships of PP/EVA Polymer Blends, Third International Conference on Polymer Characterization, pag. 36, Denton, Texas, (1995).
6. Margarita V. García-Garduño, Alicia del Real, Alfredo Maciel, Elena Oliva, Jesús Arenas, Víctor M. Castaño, Estudio Estructural del PP/EVA utilizando Diferentes Técnicas de Preparación para Microscopia Electrónica de Barrido, VII Congreso Nacional de Polímeros, 222-227, Guanajuato, Guanajuato, (1995).
7. A. Maciel, A. Del Real, M.V. García-Garduño, E. Oliva, O. Manero, & V.M. Castaño, Morphology and Elastic Properties of PP/EVA Polymer Blends, Polymer International, 41, 227-236, (1996).
8. Margarita V. García-Garduño, Alicia del Real, Alfredo Maciel, Jacqueline Cañetas and Víctor Castaño, Influence of the Preparation Technique on the Morphological Characterization of Polymeric Blends, International Journal Polymeric Materials, Vol 42, 333-348, (1998).
9. A. Maciel, O. Manero, A. Palma, C. Vázquez, Hidroxilación de Etilen Vinil Acetato en Estado Fundido, IV Congreso Nacional en Ciencia de Materiales, S-18, Cancún Quintana Roo, (1994).
10. A. Maciel, O. Manero, E. Sánchez, A. Sánchez, Efecto de la Adición de Compatibilizantes en las Propiedades Mecánicas de la Mezcla EVA/PP, IV Congreso Nacional en Ciencia de Materiales , C-13, Cancún Quintana Roo, (1994).
11. Lamba M. Druz J. Bouilloux A., Pol. Eng. Sci., 27., 1221 (1987).
12. Maddlant, W. Chemical Analysis. Vol 19. Thermal Methods of Analysis, 2a Ed. Interscience Publications. USA, 1974.
13. Koopmans, R. J. Van der Linden, R. and Vansant, E. F. Pol. Eng. Sci., 22, 645 (1982).
14. M. Flores, G. Hernández, A. Escobar, J. Cardoso, A. Palma, A. Maciel, E. Sánchez, O. Manero, Synthesis and Processing of the (Ethylene-Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol) Terpolymer and its Blends with a Polyamide and Styrene Copolymers, Journal of

- Applied Polymer Science, 67, 1071-1083, (1998).
15. Alfredo Maciel, Ernesto Sánchez and Octavio Manero, Impact Properties of Compatibilized Polypropylene/Ethylene Vinyl Acetate Polymer Blends, 10th National Congress of the Mexican Polymer Society, 195-196, Ixtapa, Zihuatanejo, (1997).
 16. Verónica Salas Pérez, Alfredo Maciel Cerda, Octavio Manero Brito y José Pérez González, Estudio de Deslizamiento en Mezclas de Polipropileno (PP) con Copolímero de Etileno Acetato de Vinilo (EVA), XI Congreso Nacional de Polímeros, 112-114, Cd. Madero, Tamaulipas, (1998).
 17. A. Maciel, V. Salas, Reología de Mezclas de Polipropileno con Copoli-(Etileno/Acetato de Vinilo), VII Latin American Symposium on Polymers (SLAP 2000), La Habana, Cuba (2000).
 18. A. Maciel, A. Luis, O. Manero, M. Aguilar, Influencia de las Condiciones de Obtención en la Morfología de Membranas de PP/EVA/ELVANOL, VII Latin American Symposium on Polymers (SLAP 2000), La Habana, Cuba, (2000).
 19. A. Maciel, V. Salas, J. F. A. Soltero, J. Guzmán and O. Manero. On the Slip Flow in Polymer Blends. Journal of Polymer Science: Part B., Enviado.

Morphology and Elastic Properties of PP/EVA Polymer Blends

A. Maciel,^a A. Del-Real,^b M. V. Garcia-Garduño,^{b,c} E. Oliva,^b O. Manero,^a
& V. M. Castaño^{b,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apartado postal 70-360, México, DF 04510

^b Instituto de Física, UNAM, Apartado postal 20-364, México, DF 01000

^c Division de Posgrado e Investigacion, Facultad de Odontología, UNAM, México, DF 04510

(Received 4 December 1995; revised version received 21 February 1996; accepted 27 March 1996)

Abstract: Several polypropylene-ethylene vinyl acetate (PP/EVA) copolymers with compositions ranging from 90/10 to 10/90 PP/EVA were prepared and characterized in terms of their morphology by transmission and scanning electron microscopy, and their mechanical properties were also studied. The results show a wide range of spatial structures which correlate well to the corresponding measurements of elastic modulus of the blends.

Key words: blends, morphology, mechanical properties, electron microscopy, polypropylene, ethylene vinyl acetate, TEM, SEM

INTRODUCTION

The mechanical behaviour of binary polymer blends depends critically on the morphology and connectivity of the distinct phases. Almost all two-component polymeric combinations form immiscible phases. Polymer miscibility is not only important in the case of simple polymer mixtures, but also determines the physical nature of block and graft copolymers, interpenetrating networks, and thermosetting networks of polymer mixtures. The degree of compatibility has often been used to describe good adhesion between the constituents, and to predict average mechanical properties, the behaviour of two-phase block or graft copolymers, and capabilities for blending.

The term miscibility, in most polymer blends, does not necessarily imply ideal molecular mixing but it rather suggests that the level of molecular mixing is adequate to yield macroscopic properties expected in a single-phase material.¹ Therefore, any effort towards the understanding of the very basic scientific aspects of polymer blending is more than welcome in the community interested in developing novel materials with improved properties. In this regard, there exist several

reports on the blending of polymers, copolymers, elastomers, interpenetrating polymer networks, etc.²⁻⁷ In particular, there has been some interest in the binary blending of polypropylene (PP) and ethylene vinyl acetate (EVA), due to the wide engineering use of PP and the ability of EVA to act as an impact modifier.⁵ Accordingly, in this article, we present our findings on the morphology-property relationships of a number of PP/EVA blends, prepared by different methods and with different compositions.

In processing operations of polymer blends the sample morphology may be substantially modified depending on the type of process (extrusion, mixing, moulding, etc.) to which the sample is subjected. In this regard, the resulting morphology of the polymer blend depends strongly on the method of preparation of the samples and previous processing conditions. Attention in this present work is given to the morphology of samples that were processed under different conditions and prepared for microscopy studies following different methods. Examination of the resulting micrographs provides evidence of the influence of these factors on the resulting morphological features.

Previous studies performed on PP/EVA (vinyl acetate content 45%) blends,¹ show a maximum in impact strength at 70/30 PP/EVA apparently due to the

* To whom all correspondence should be addressed.

uniform distribution of 1.75 μm size elastic type particles. The decrease of impact strength for larger EVA contents is caused by larger rubber particle sizes. On the other hand, when the EVA content is larger, a peak in the elongation at break is observed at 30/70 PP/EVA. This has been attributed to the presence of interpenetrating co-continuous rubber and plastic phases formed at this content.

In another study using smaller vinyl acetate contents (9, 12 and 19%), PP/EVA blends form a system with increased pseudoplasticity due to the dispersed EVA domains.² These domains are smaller (particle diameter is approximately 0.45 μm) in the blend with 80/20 PP/EVA composition (12% vinyl acetate content). In this particular study, melt viscosity and elasticity decrease and the morphology shows a uniqueness at this composition. The average particle diameter is close to the limits stated for optimum impact toughening of PP by an elastomer.³ A shear-induced droplet break-up is observed as the stress is increased, and coalescence is observed at lower stresses. At 10–20% EVA, droplet size is higher and they can deform more easily, whereas with 20–30% EVA, droplet size decreases with a consequent increase in viscosity. Interestingly, the smaller droplet size is found at 5 and 30% EVA composition.

Different procedures have been used for processing the blend before morphological studies, and also different routes have been used for sample preparation. In one case¹ preparation of samples for impact and mechanical tests was made after they were mixed in a mixing chamber and press-moulded in an hydraulic press. In a previous study,² samples were prepared in a single-screw extruder and the extrudate was freeze-fractured and etched with toluene to dissolve out the EVA particles. Hence, it is difficult to attribute the difference in size of EVA particles only to the difference in vinyl acetate content (45% in Ref. 1 and 12% in Ref. 2, since the processing of the blends was also different.

EXPERIMENTAL

Blend preparation

Polypropylene (Himont) with molecular weight of 150 000 and melting temperature of 173°C, was blended with ethylene-vinyl acetate (28%; Atochem), with molecular weight and melting temperature of 117 000 and 46°C respectively. The blends were prepared by two methods.

Method A: double extrusion. The components were extruded in a Haake R-4000 mixer with a screw L/D of 25:1 and length 71 cm at 225°C. They were pelletized and then extruded once more at the same conditions.

Method B: blending before extrusion. The components were processed in a blender (Rheomix 254) at

180°C for 10 min, then the blend was pelletized and extruded at 225°C.

Mechanical testing

Tensile strength tests were performed in a Instron machine, model 1125, at a deformation rate of 100 mm min⁻¹ according to ASTM procedure 1708.

Morphology characterization

Two preparation techniques were employed.

Technique 1: ultramicrotomy. The extruded specimens were immersed in a 2% aqueous solution of OsO₄ for 48 h to stabilize the sample, washed with distilled water, dried and cut by ultramicrotomy in a microtome model MT 6000-XL (RMC). The cuts were vacuum-coated with carbon for examination by transmission electron microscopy (TEM). The pyramids were vacuum-coated with gold in order to observe the surface by scanning electron microscopy (SEM).

Technique 2: cryofracture. Two sections were cut from the extruded specimen: one parallel and the other perpendicular to the extrusion direction. The samples were frozen in liquid N₂ for 1 to 2 min to make them brittle enough for fracture. The fractured polymers were vacuum-coated with gold for observation by SEM, to analyse the anisotropy in the resulting morphology of the PP/EVA blends and to evaluate the deformation of particles.

Another method of preparation used follows a procedure described by Thomas.² The extrudate was freeze-fractured and etched with toluene. In this case, samples with 20 and 40% EVA content were used.

The morphology observations were carried out in a transmission electron microscope (JEOL-100CX) at 100 keV and a scanning electron microscope (JEOL JSM-T20) in secondary electron mode.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 contains the plot corresponding to the elastic modulus of the blends prepared by the two methods described above. It can be observed that the samples subjected to the double extrusion process (method A) present, in general, a higher modulus than the samples prepared by method B.

The morphology of the blends with higher PP content and prepared by method A is less homogeneous than that of the blends prepared by method B. This indicates that, in general, samples prepared according to the first method show poor phase dispersion, as can be seen in Figs 2 and 3, which show the micrographs of PP/EVA samples with concentrations of 90/10. As observed there, the specimens prepared by method A (Fig. 2), present a more irregular microstructure, with

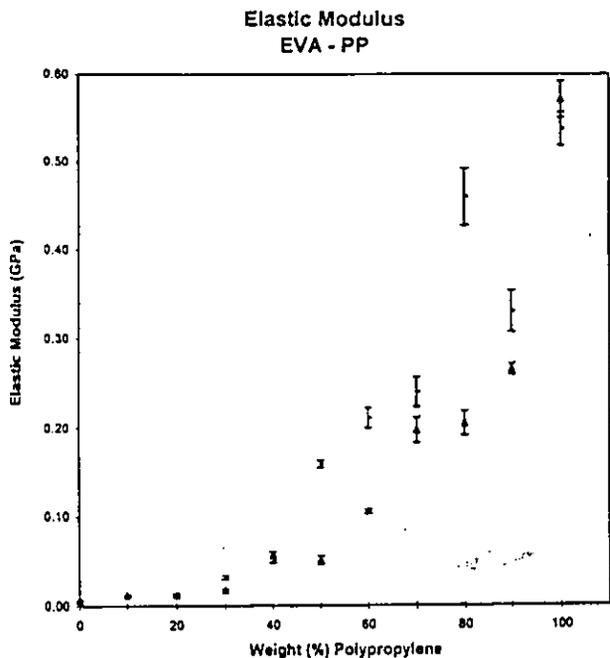


Fig. 1. Elastic modulus versus weight (%) PP. Blends prepared by (—) method A, (▲) method B.

some voids, whereas those prepared by method B have a smoother morphology with some elongated features, of the order of a few micrometres, which correspond to the other phase (Fig. 3). The roughness of the former is

probably due, according to the contrast in the micrographs, to the presence of EVA regions segregated on top of the PP matrix.

In 80/20 PP/EVA blends prepared by method A (double extrusion), the elastic modulus reaches a very high value, that is, a maximum in the mechanical properties was found. The morphology (Fig. 4) shows a continuous PP phase with 'tongues' of EVA, as compared to Fig. 5, which corresponds to the same composition but prepared by method B, showing the same continuous phase with the EVA. Perhaps these 'tongues' provide the blend with higher modulus, acting as a sort of *in-situ* reinforcing agent. It is possible that at this particular concentration, the method of mixing is not severe enough to adequately disperse the EVA in the PP, and this produces the EVA segregation. The modulus of this blend is closer to that of pure PP.

For those samples with low PP content the corresponding moduli and morphology are very similar, regardless of the mixing method, as shown in Figs 6 and 7.

Figures 8 and 9 show micrographs of 80/20 PP/EVA blends prepared by method A (double extrusion) using technique 2 (freeze-fracture). The samples were fractured parallel to the extrusion direction (Fig. 8), where superimposed plates with a few holes and some patches, corresponding to EVA, are observed. The particle size is similar to that found in Ref. 1 when the vinyl acetate content is 45% and the EVA content is 30% (1.75 μm).

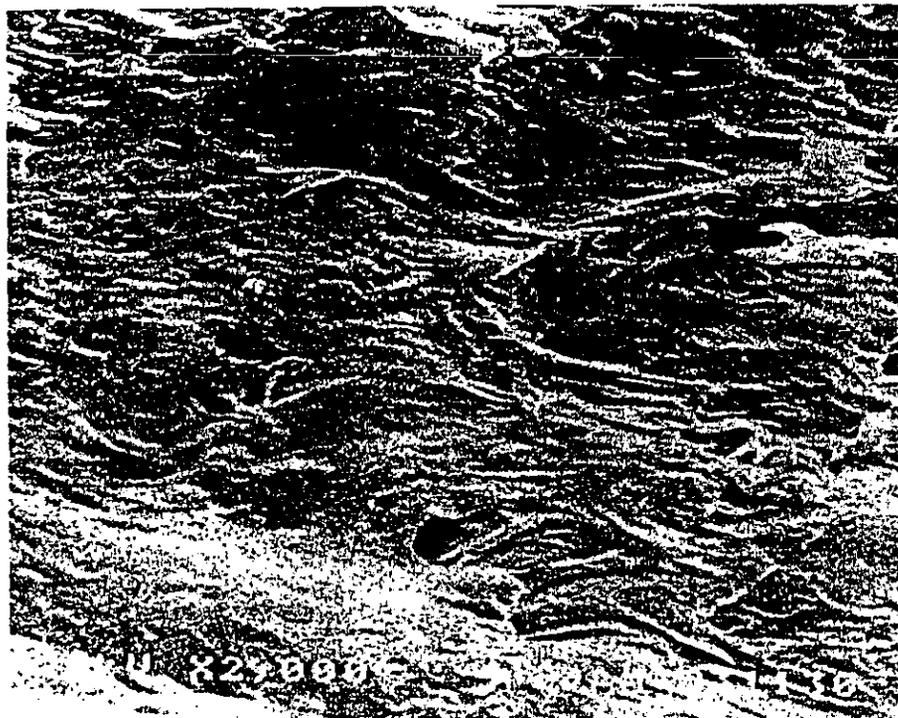


Fig. 2. Method A (double extrusion) 90/10 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

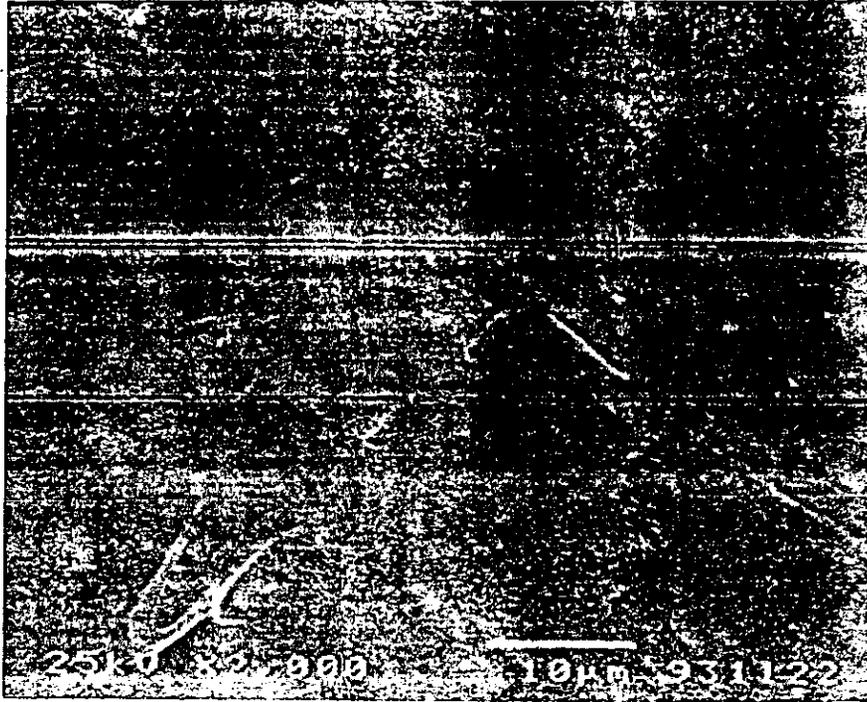


Fig. 3. Method B (blending before extrusion) 90/10 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

The system with 80/20 PP/EVA composition, with low vinyl acetate content (12%), was shown to present high processability and lower viscosity and elasticity.² On the other hand, the vinyl acetate content of the EVA

copolymer considered in this work is relatively high (28%), and consequently the particle size is also larger, similar to those observed in Ref. 1 (where the vinyl acetate content is 45%). Peaks in the impact strength

and e
EVA
elastic
tion (l

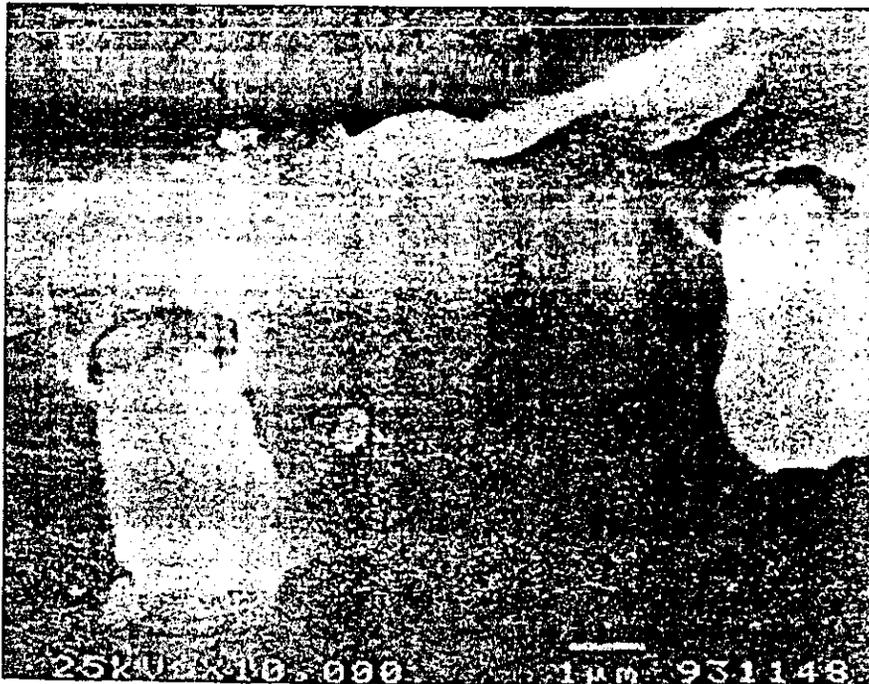


Fig. 4. Method A (double extrusion) 80/20 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).



Fig. 5. Method B (blending before extrusion) 80/20 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

high
larger,
vinyl
length

and elongation at break in Ref. 1 are observed at an EVA concentration of 30%, whereas here a peak in the elastic modulus is observed at 80/20 PP/EVA composition (Fig. 1).

Figure 9 shows the same sample, having been immersed in toluene for 48 h, dried and prepared for SEM observation. The EVA phase is shown as voids and is distributed as nearly spherical domains in the

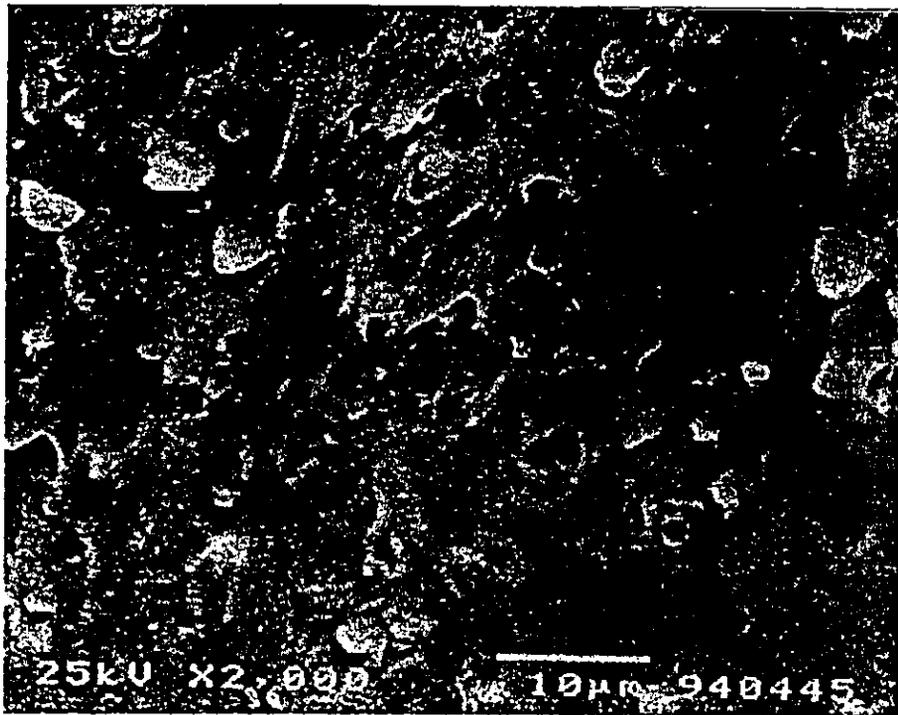


Fig. 6. Method A (double extrusion) 20/80 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

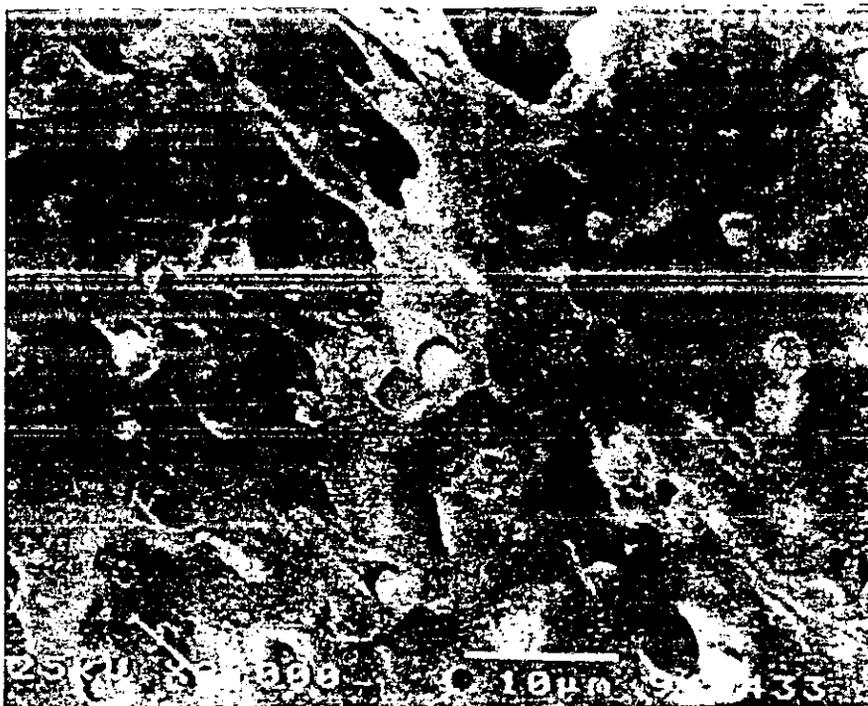


Fig. 7. Method B (blending before extrusion) 20/80 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

continuous PP matrix. According to our experience, this dissolution technique affects the original morphology and can lead to mistaken conclusions. A comparative study on the influence of the preparation technique is being prepared and will be discussed separately.

As the proportion of the EVA phase increases to 40%, the size of the EVA particles increases (Fig. 10), in agreement with the results of Ref. 1. The size of the elongated structures in samples fractured parallel to the direction of extrusion is quite large. The elongation and



Fig. 8. Method A (double extrusion) 80/20 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 2 (freeze-fracture along the extrusion direction).

Fig. 9.

Fig. 10

POLY



Fig. 9. Method A (double extrusion) 80/20 PP/EVA blend; SEM micrograph of the same sample as in Fig. 8, but with toluene dissolution.

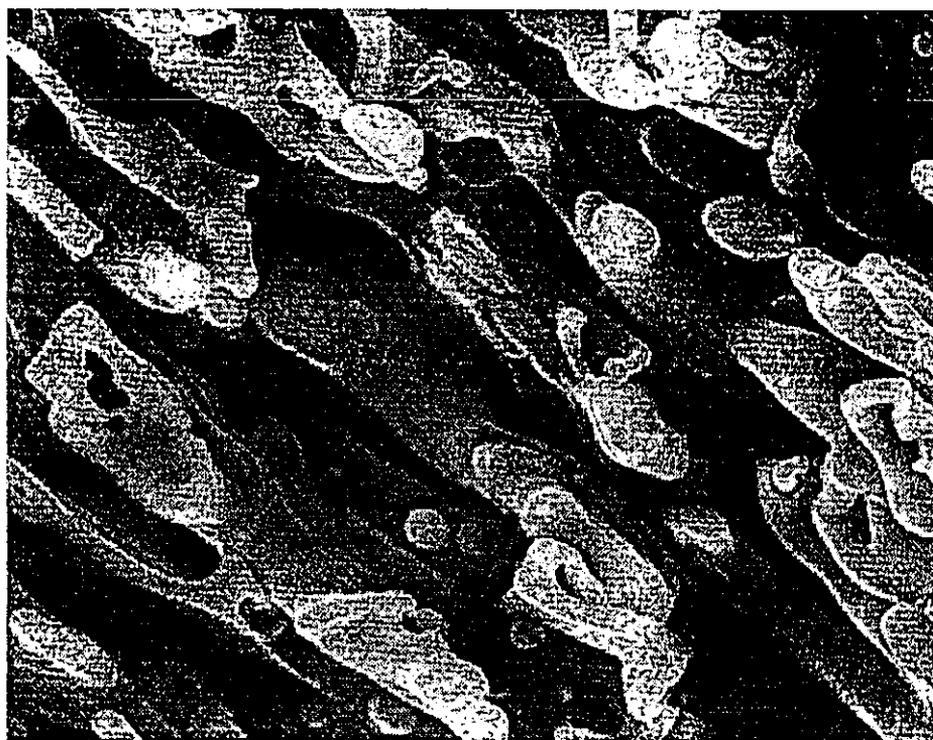


Fig. 10. Method A (double extrusion) 60/40 PP/EVA blend; SEM micrography technique 2 (freeze-fracture along the extrusion direction).

ases to
g. 10), in
e of the
el to the
tion and

extrusion

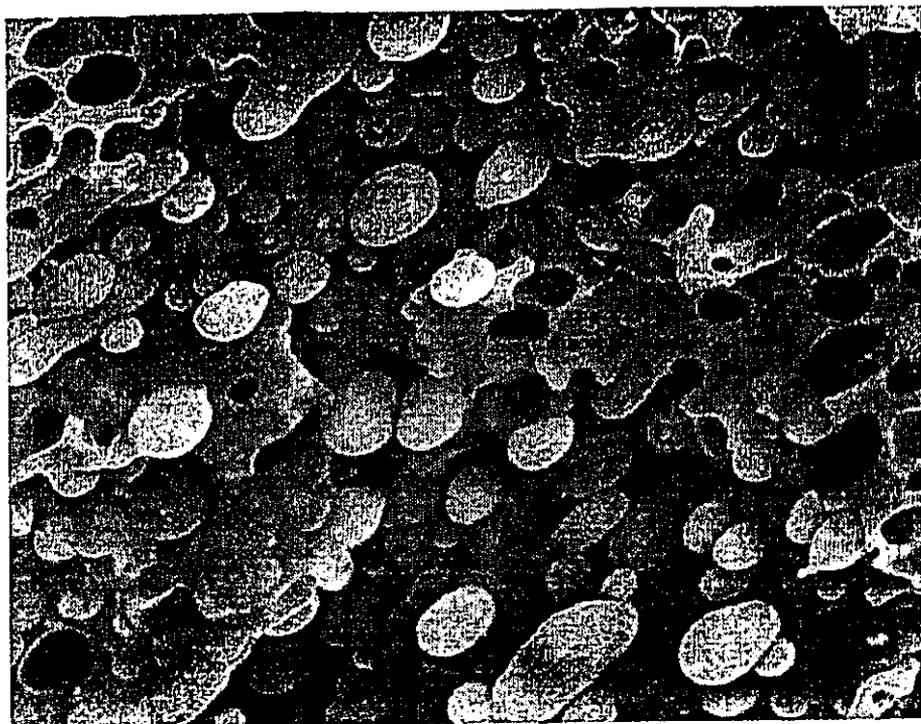


Fig. 11. Method A (double extrusion) 30/70 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 2 (freeze-fracture along the extrusion direction).

coalescence of EVA particles is clearly observed parallel to the direction of extrusion, where the presence of the elongated domains contrasts with those reported in previous studies,¹ where such elongation is not observed.

In Ref. 1, at this composition, impact properties decrease due to larger particles size.

As the EVA composition increases more, to 70%, a phase inversion is observed where the PP particles are

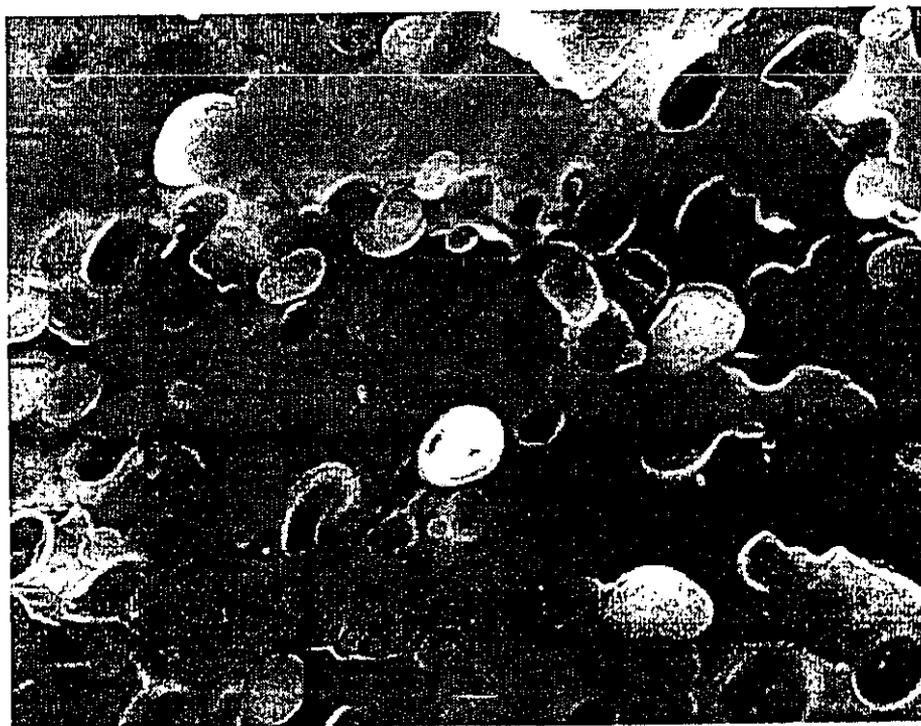


Fig. 12. Method A (double extrusion) 30/70 PP/EVA blend; SEM micrograph technique 2 (freeze-fracture perpendicular to the extrusion direction).



Fig. 13. Method A (double extrusion) 70/30 PP/EVA blend; TEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

embedded in a continuous EVA phase. Figures 11 and 12 show the resulting morphology parallel (Fig. 11) and perpendicular (Fig. 12) to the extrusion direction. Figure 11 shows high polydispersity of particle sizes, where the larger particles are substantially deformed.

Sizes vary from 1 to about 7 μm . Deformation of particles in the plane normal to the extrusion direction is small with a mean particle diameter of 2 μm (Fig. 12).

TEM micrographs taken at 30% EVA composition following methods A (double extrusion) (Fig. 13) and

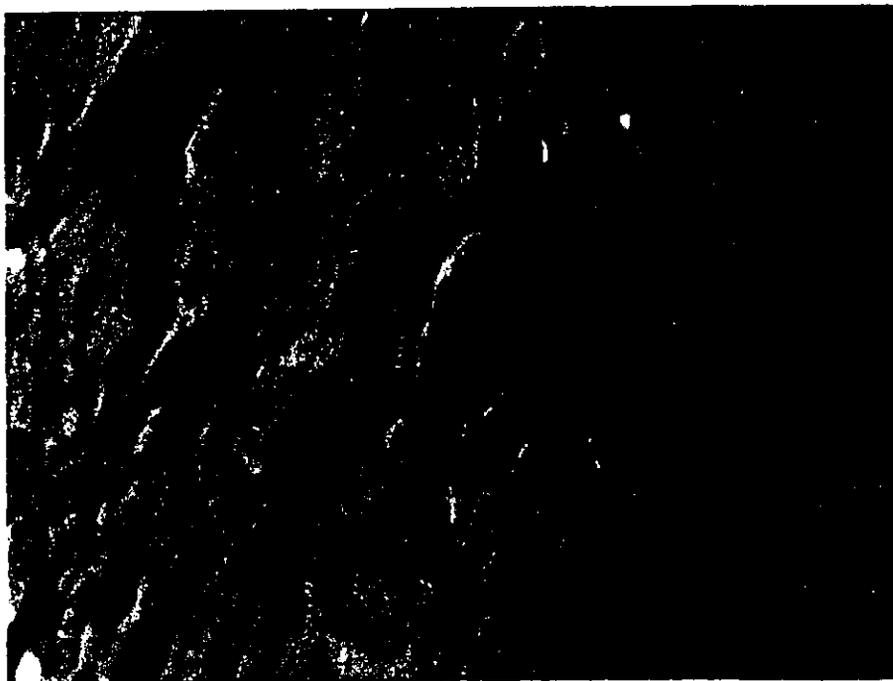


Fig. 14. Method B (blending before extrusion) 70/30 PP/EVA blend; TEM micrograph technique 1 (ultramicrotomy).

extrusion

properties

> 70%, a
ticles are

lar to the

method B (blending before extrusion) (Fig. 14) also show interesting features: a much lower degree of particle coalescence is observed in Fig. 13, where particle dispersion is better. These observations are in agreement with those reported in Ref. 1 in the 70/30 PP/EVA composition. When the blends were produced by double extrusion, a major coalescence was generated (Fig. 13). These observations are quite similar to those shown in Ref. 2. It is apparent that the processing operations prior to sample preparation influence drastically the resulting morphology in these systems.

CONCLUSIONS

The results show that for a system of two immiscible polymers, as in the case of the PP/EVA blends studied here, the specific preparation method used has a clear influence on the morphology. The detailed thermodynamic reasons for this effect are rather complicated and beyond the scope of this article. However, some specific conclusions can be drawn. For example, at low concentrations of the EVA phase, the blend morphology is largely controlled by the continuous PP phase. As the concentration increases, this phase gradually forms itself into a network that eventually dominates the elastic modulus of the blends.

For 90/10 PP/EVA blends, a clear microstructural difference is observed between samples prepared by the two preparation methods reported here, and this differ-

ence is also reflected in the mechanical properties. The modulus for samples prepared by method B increases monotonically, whereas that for samples prepared by method A shows discontinuities, giving a clue to the homogeneity achieved in each case. Modelling of the above microstructure-morphology relationships, by using a percolation approach, is currently underway and will be reported separately.

ACKNOWLEDGEMENTS

The technical support of M. en C. Jacqueline Cañetas, Mr Juan Caire, Mr Pedro Mexia, Mr José Guzmán, Ms Trinidad Reynosor, Mr Gustavo Arango and Mr Ernesto Sánchez is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- 1 Olabisi, Robeson, L. M. & Shaw, M. T., *Polymer-polymer Miscibility*. Academic Press, New York, 1979, Ch. 1.
- 2 Thomas, S. *Mater. Lett.*, **5** (1987) 360.
- 3 Koshy, A. T. Kuriakose, B., Thomas, S. & Varghese, S., *Polymer*, **34** (1993) 3429.
- 4 Sundararaj, U., Macosko, C. W., Rolando, R. J. & Chan, H. T., *Polym. Eng. Sci.*, **32** (1992) 1814.
- 5 Gupta, A. K., Ratnam, B. K. & Srinivasan, K. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46** (1992) 281.
- 6 Lee, Y. K., Jeong, Y. T., Kim, K. C., Jeong, H. M. & Kim, B. K., *Polym. Eng. Sci.*, **31** (1991) 944.
- 7 Thomas, S., Gupta, B. R. & De, S. K., *Polym. Degrad. Stab.*, **18** (1987) 189.

INT

Con;
the ;
mech
of he
poly
inter
chen
stud
deriv
elect
an c
The
havi
certa
mers
cessa
mad
blen
nica

* To
addr
Ank

Poly

Influence of the Preparation Technique on the Morphological Characterization of Polymeric Blends

MARGARITA V. GARCÍA-GARDUÑO^{a, b}, ALICIA DEL REAL^b,
ALFREDO MACIEL^c, JAQUELINE CAÑETAS^b and VICTOR CASTAÑO^{b, *}

^a *División de Posgrado e Investigación, Facultad de Odontología, UNAM, México, D.F., 04510 México;*

^b *Instituto de Física, UNAM, Apartado Postal 1-1010, Querétaro, Querétaro, 76001, México;*

^c *Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México, D.F., 04510, México*

(Received 28 January 1998)

Morphology-property relationships are among the parameters which determine the practical use of polymer blends. However, very few reports in the literature realize that the preparation technique of the samples for being examined by a particular methodology, is crucial for the final results. Indeed, in the case of Electron Microscopy, for instance, for the studies of polymer and copolymer blends, very little care is taken in analyzing the effect of, for example, using dissolution for preparing samples or how a microtomy process could affect the observation. Accordingly, in this work a study of the influence of different preparation techniques for SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis of Ethylene Vinyl Acetate/Polypropylene blends (EVA/PP), including a discussion on the relevance of various physical or chemical factors affecting the observation, is presented.

Keywords: Polymer blends; morphology; SEM; ethylene vinyl acetate/polypropylene

INTRODUCTION

The detailed study of the morphology of polymer blends and other characteristics such as the effect of blend composition, effect of shear stress on extrudates, the results of dynamical mechanical properties,

* Corresponding author.

etc. up to now, has shown a scarce relationship between the preparation methodology used and the results obtained.

Moreover, does not exist a systematic procedure for preparing polymer blends for microscopy work. Some authors for example, have prepared their samples by utilizing liquid nitrogen and by using the fracture technique to observe the fracture surface [1–5]. Some other authors, do fracture the samples and dissolved one of the polymer blends phases, to observe the remaining matrix [6–13]. Some others use the ultramicrotome to cut the pre-prepared sample, and then dissolve the [14–19]. A similar technique was used to keep a blend immersed in a solvent for 48 h. to extract one of the phases [20]. Other authors use the polymer blend fracture, obtained prior to the mechanical testing, and they have observed the resulting fracture surface [21, 22]. On the other hand, there exist very few reports in which the authors take into account the extrusion conditions to prepare the samples [23].

Accordingly, in this work we have studied the influence of different preparation techniques for SEM analysis, and discussed the relevance of various physical and chemical factors affecting the observation.

EXPERIMENTAL

A series of EVA/PP blend (Ethylene Vinyl Acetate/PolyPropylene) in the following compositions were prepared by double extrusion, 20/80%, 40/60%, 70/30% (EVA/PP). According to a method previously reported by Maciel *et al.* [24]:

Five techniques were employed for preparing the samples for SEM observation, in two machines namely a JEOL 5200 and a Zeiss DSM940A. In the first method (A), the samples were pyramid-shaped cut and immersed for 48 hr in a OsO₄ solution (1%), and then ultramicrotomy cuts were obtained from the tip of the pyramid that was ready to be observed as well as from the sides.

The second technique (B), consisted in hand-fracturing specimens previously frozen in liquid nitrogen. The fracture was produced both perpendicularly and along the extrusion direction. The fracture surface produced was then observed in the microscope.

Method C consisted in forming the pyramid, freezing it with the ultramicrotome and obtaining ultramicrotomy cuts until a mirror-like finish is attained. The cuts were perpendicular to the extrusion direction.

Method D consists in dissolving the blends in toluene to extract one the two phases and to analyze by SEM the resulting structure. Finally, method E utilizes the fracture surface obtained prior to the mechanical testing.

RESULTS AND DISCUSSION

Technique A shows that the osmium tetroxide treatment is not enough to obtain an adequate cut under laboratory conditions, since this technique produces microscopy images, as shown in Figures 1, 2 and 3, in which the contrast is very poor and no difference among phases is observed. Figures 1(a) through 1(c) correspond to specimens obtained from the upper and from the two sides respectively, of samples 20% EVA prepared by method A; likewise, the series of Figures 2 and 3 correspond to the specimens with 40% and 70% EVA content, respectively. By comparing the images, it is clear that the morphologies observed, strongly depend on where the specimens were taken from indicating the feasibility of performing anisotropy studies by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Method B provides more complete information on the way the polymers were blended as well as on the morphological organization of each blend. In this second technique, it is possible to take into account the extrusion and the effect of the glass transition temperature (T_g), since the cuts are obtained at very low temperatures, as seen in Figures 4–9. Figure 4 (20% EVA, perpendicular fracture) shows the matrix of PP forming irregular leaflets with small spherical particles. Figure 7 (20% EVA), along the fracture badges formed by arranged stripes. Figure 5 (40% EVA, perpendicular the fracture), the morphology is very different, showing a matrix with little steps. Figure 6 (70% EVA), along the fracture the number of observed particles is not the same as in Figure 6.

When the fractures are compared to each other, they show a clear difference: the fractures are either along the extrusion direction or

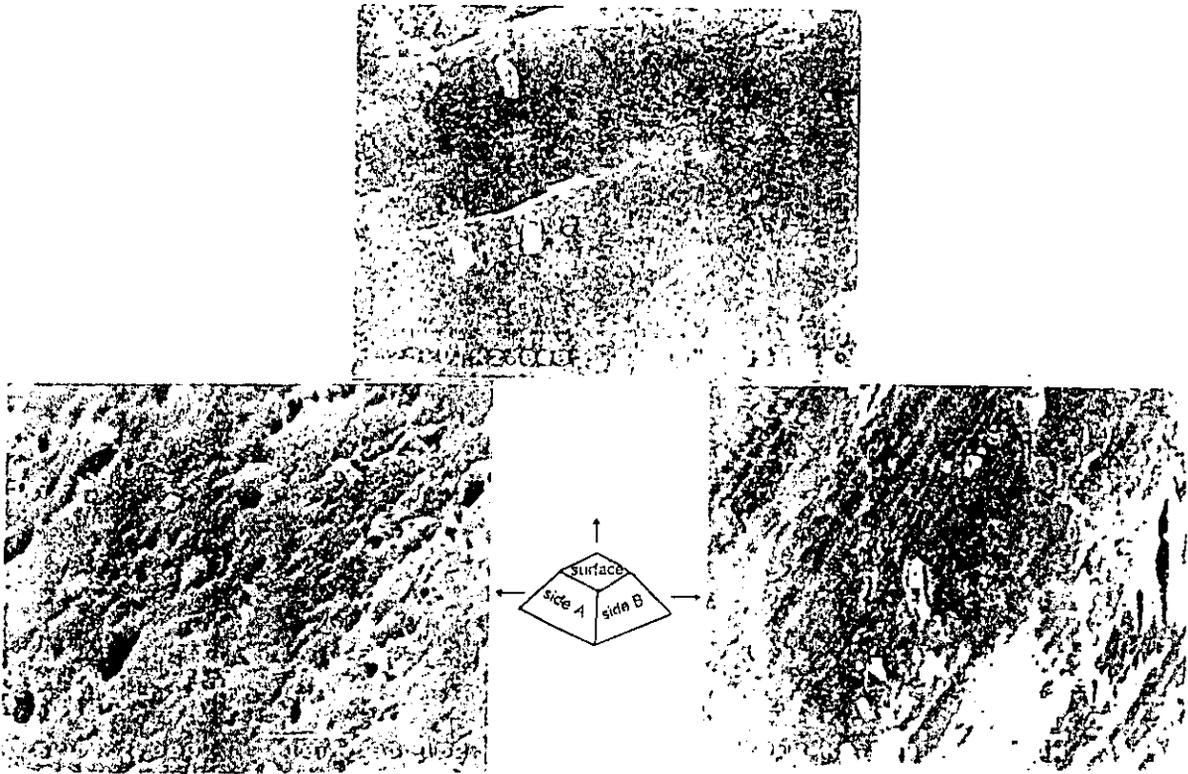


FIGURE 1 Method A(pyramid-shaped) 20% EVA 1s pyramid surface micrograph 1a pyramid side A1b pyramid side B.

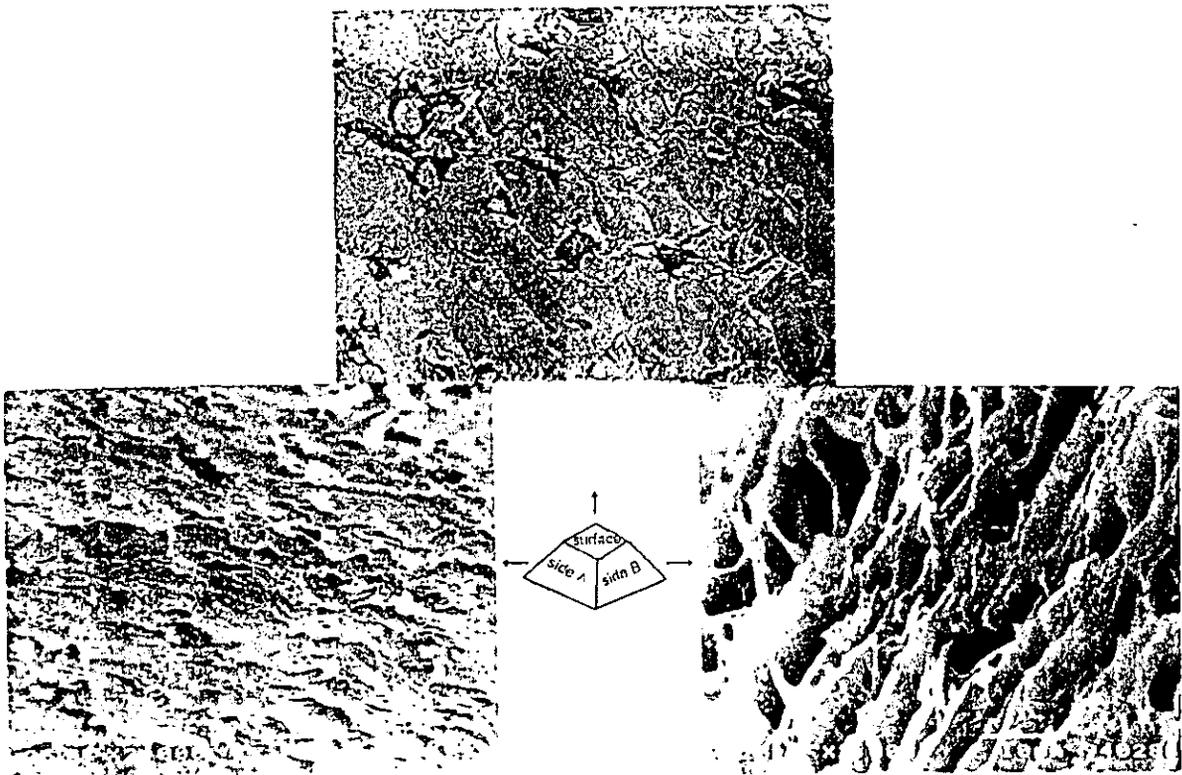


FIGURE 2 Method A(pyramid-shaped) 40% EVA 2s pyramid surface micrograph 2a pyramid side A2b pyramid side B.

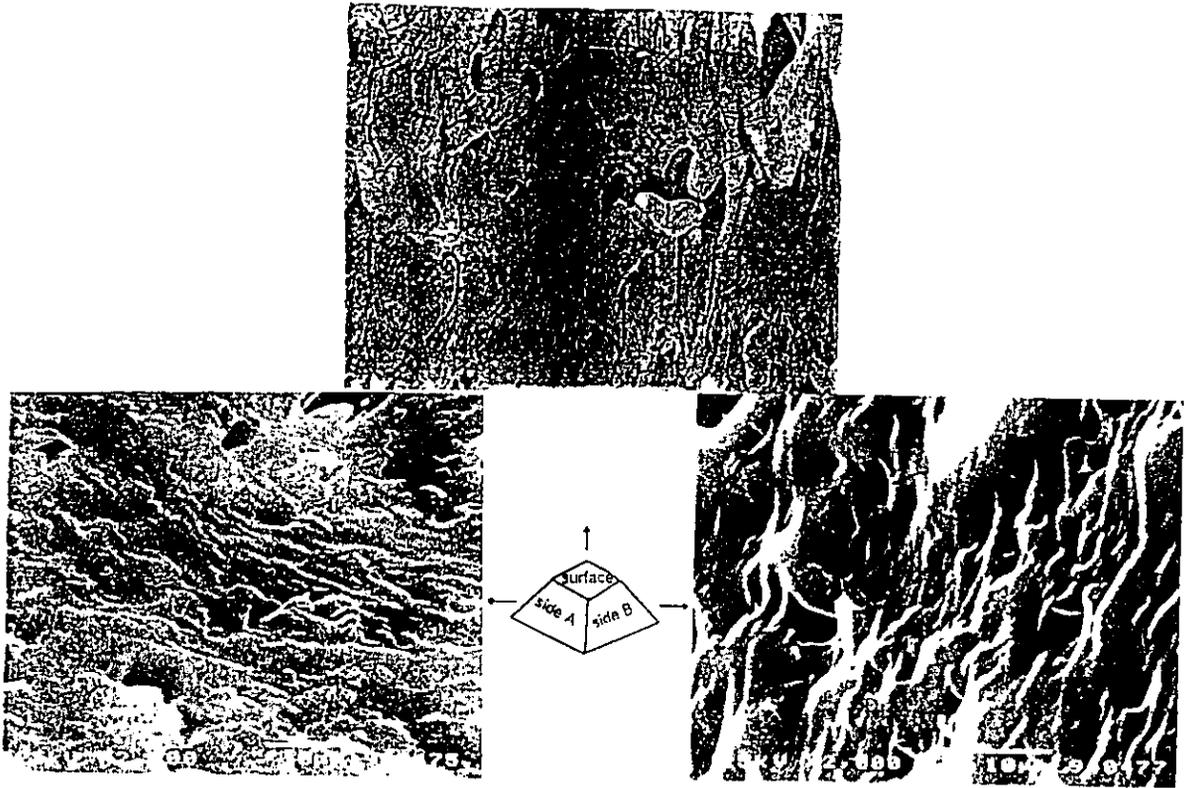


FIGURE 3 Method A(pyramid-shaped) 70% EVA 3s pyramid surface micrograph 3a pyramid side .43b pyramid side B.



FIGURE 4 Method B(hand-fracturing) 20% EVA perpendicular extrusion direction.

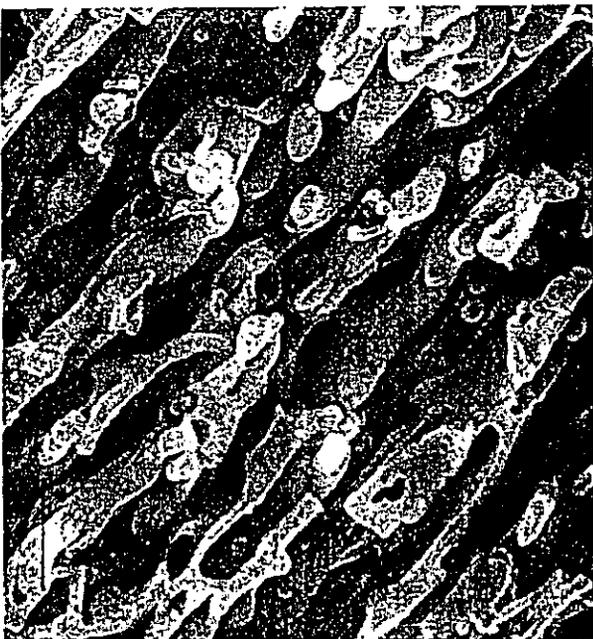


FIGURE 5 Method A(hand-fracturing) 40% EVA perpendicular extrusion direction.

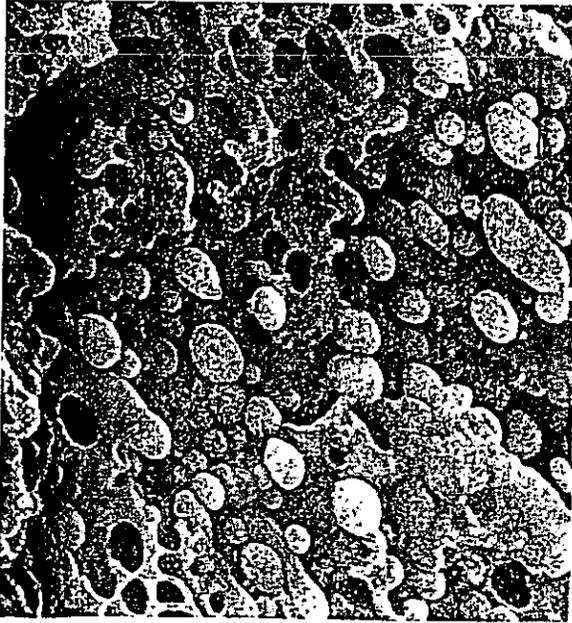


FIGURE 6 Method B(hand-fracturing) 70% EVA perpendicular extrusion direction.



FIGURE 7 Method B(hand-fracturing) 20% EVA along the extrusion direction.

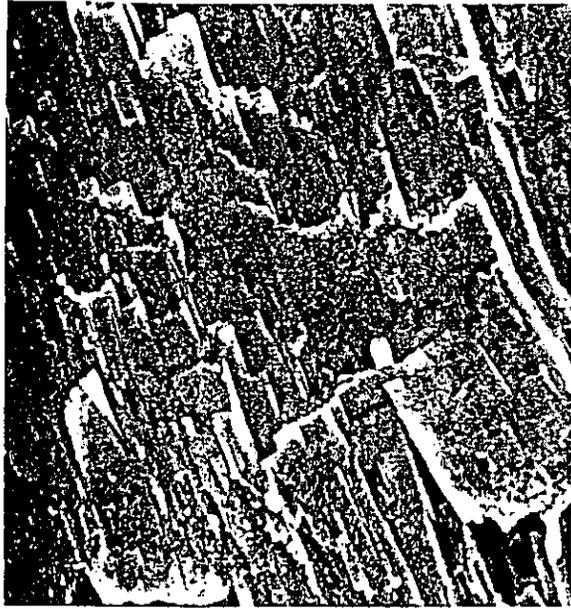


FIGURE 8 Method B(hand-fracturing) 40% EVA along the extrusion direction.

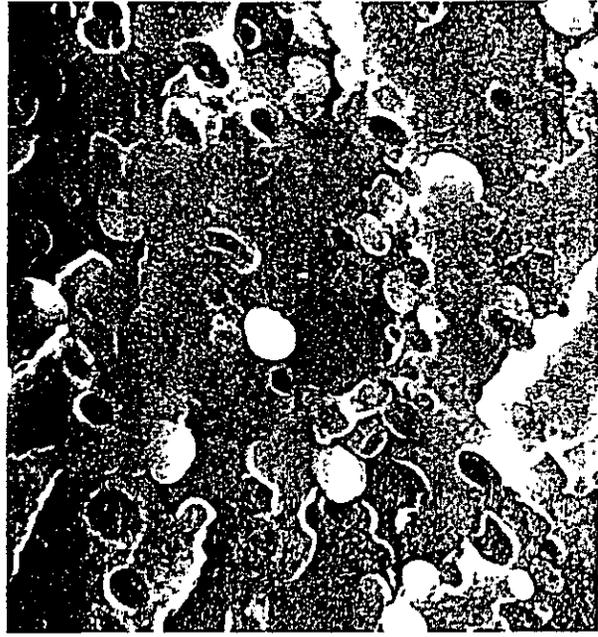


FIGURE 9 Method B(hand-fracturing) 70% EVA along the extrusion direction.

perpendicular to it. For example, we observe in Figure 7 that the structure consists in cylindrical forms, whereas in the Figure 8 this cylindrical shapes are not observed because in this case the fracture was against the extrusion direction.

Technique C (ultramicrotomy) is illustrated in Figure 10 (20% EVA), showing a dark matrix with rounded features. In Figure 12 (70% EVA), the matrix is clear and the circles are dark. In Figure 10 the matrix observed is formed by PP and the clear zones correspond to EVA. The opposite is shown in Figure 12. In Figure 11 (40% EVA) it is difficult to distinguish between both phases and clear lines along the matrix are observed.

Technique D (dissolution) is illustrated in Figure 13 (20% EVA) which shows the matrix with different crevice sizes, as compared to Figure 4 (20% EVA without dissolution) where a disordered matrix is observed. Figure 14 (40% EVA) and Figure 5 (40% EVA without dissolution), show a strong deformation. Figure 15–18 (70% EVA) shows a deformed structure with little useful contrast.

By the D technique some circular spots that correspond to one of the phases in the blends were observed, although the information is very limited because it is restricted only to one phase and the materials could have been damaged by the solvent. Also, the information is limited to one surface and, if one compares this to the fracture techniques, more information about the bulk structure and the spatial distribution of the blends, can be attained by the latter methodology.

CONCLUSION

The results of this work show the clear differences obtained in the morphology observations when different techniques are employed. The information obtained by each methodology is quite different, making complicated to compare results obtained by different authors who have used other techniques. The above indicates the convenience of reaching some sort of international agreement or standard for morphology analysis in polymeric materials.

Finally, we have observed that hand-fracturing is a very random process since the stress applied is practically out of control. This

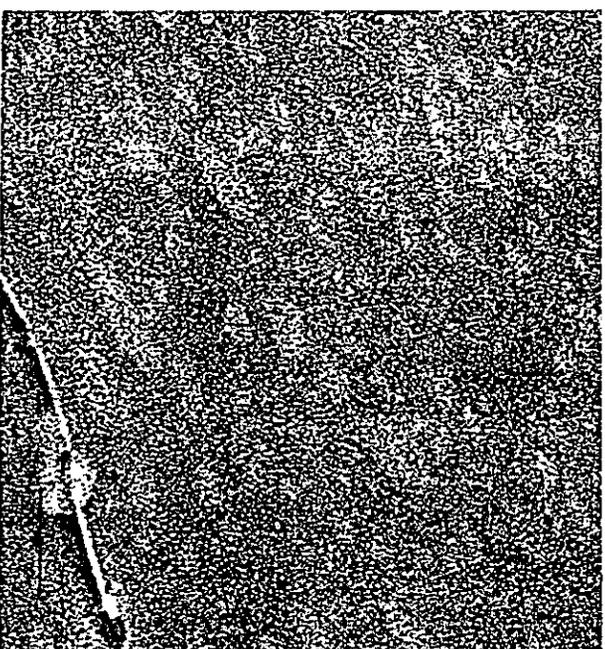


FIGURE 10 Method C (ultramicrotomy) 20% EVA cut perpendicular to the extrusion direction.

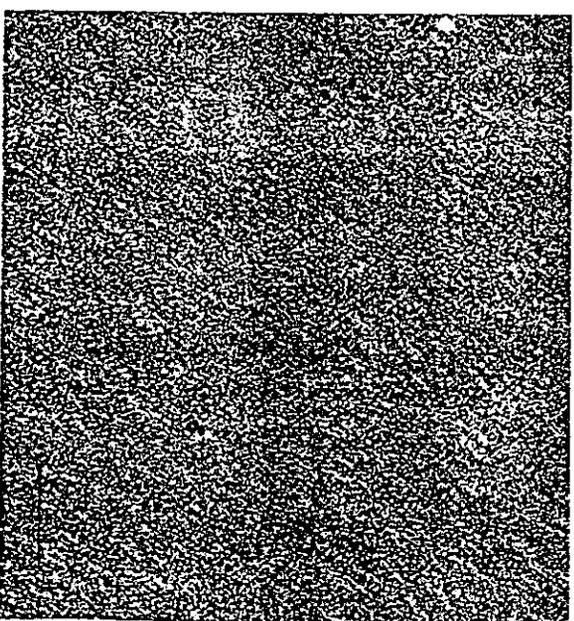


FIGURE 11 Method C (ultramicrotomy) 40% EVA cut perpendicular to the extrusion direction.

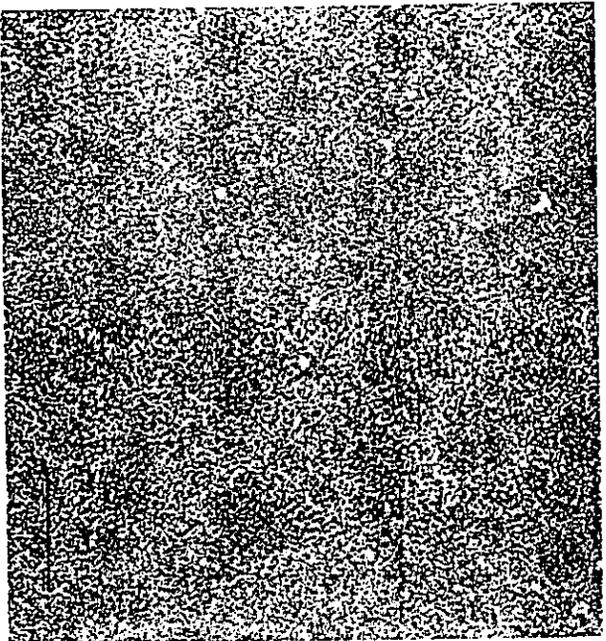


FIGURE 12 Method C (ultrafrictionometry) 70% EVA cut perpendicular to extrusion.



FIGURE 14 Method D (dissolution) 40% EVA.



FIGURE 13 Method D (dissolution) 20% EVA.



FIGURE 15 Method D (dissolution) 70% EVA.



FIGURE 16 Method E(mechanical testing) 20% EVA.



FIGURE 17 Method E(mechanical testing) 40% EVA.



FIGURE 18 Method E(mechanical testing) 70% EVA.

implies that the use of automated devices must be a standard practice in sample preparation procedures.

Acknowledgements

The authors are indebted to Mr. Juan Caire, Mr. Pablo Carrasco, Mr. Roberto Hernández and Mr. Santiago Diaz A. for their technical help.

References

- [1] Lee, Y. K., Jeong, Y. T. and Kim, K. C. (1991). *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 944.
- [2] Bordercau, V., Shi, Z. H., Ulrich, L. A., Sammut, P. and Carrega, M. (1992). *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1876.
- [3] Yoon, L. K., Choi, C. H. and Kim, B. K. (1993). *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 239.
- [4] Chapleau, N., Carreau, P. H., Peltreiro, C., Lavoie, P. and Malik, T. M. (1992). *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1876.
- [5] Lang, B. and Pan, L. (1994). *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1945.
- [6] Gupta, A. K., Ratnam, B. K. and Srinivasan, K. R. (1992). *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 281.
- [7] De Loof, A., Cassagnau, P., Michel, A. and Vergnes, B. (1994). *Intern. Polym. Processing*, **3**, 211.

- [8] Thomas, S. (1987). *Mat. Lett.*, **5**, 360.
- [9] Ray, J. and Khastgir, K. (1993). *Polymer*, **34**, 2030.
- [10] Gupta, A. K., Ratnam, B. K. and Srinivasan, K. R. (1992). *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1303.
- [11] Karger-Kocsis, J., Kalló, A. and Kuleznev, V. N. (1984). *Polymer*, **25**, 279.
- [12] Sundararaj, U., Macosko, C. W., Rolando, R. J. and Chan, H. T. (1992). *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1814.
- [13] Koshy, A. T., Kuriakose, B., Thomas, S., Premalatha, C. H. and Varghese, S. (1993). *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 901.
- [14] Wu, C., Kuo, J., Chen, C. and Woo, E. (1994). *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1695.
- [15] Jancar, J., DiAnselmo, A., Di Benedetto, A. T. and Kucera, J. (1993). *Polymer*, **34**, 1684.
- [16] Hosoda, S., Kihara, H., Kojima, K., Satho, Y. and Doi, Y. (1991). *Polym. J.*, **23**, 277.
- [17] Van Gisbergen, J. G. M., Hoeben, W. F. L. M. and Meijer, H. E. H. (1991). *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1539.
- [18] Favis, B. D. and Willis, J. M. (1990). *J. Polym. Sci., Part B*, **28**, 2259.
- [19] Astarita, M. F., Cecere, A., Greco, R. and Orsello, G. (1993). *Polymer*, **34**, 5073.
- [20] Koshy, A. T., Kuriakose, B., Thomas, S. and Varghese, S. (1993). *Polymer*, **34**, 3428.
- [21] Mehta, A. and Isayev, A. I. (1991). *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 971.
- [22] Thomas, S., Gupta, B. R. and De, S. K. (1987). *Polym. Deg. And Stab.*, **18**, 189.
- [23] Lohfink, G. W. and Kamal, M. R. (1993). *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1404.
- [24] Maciel, A., Del-Real, A., García-Garduño, M. V., Oliva, E., Manero, O. and Castaño, V. M. (1996). *Polymer International*, **41**, 227.

Synthesis and Processing of the (Ethylene-Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol) Terpolymer and Its Blends with a Polyamide and Styrene Copolymers

M. FLORES,¹ G. HERNANDEZ,¹ A. ESCOBAR,² J. CARDOSO,¹ A. PALMA,³ A. MACIEL,³
E. SANCHEZ,³ O. MANERO³

¹ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, México, D.F. 09340, Mexico

² Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, Mexico, D.F. 09340, Mexico

³ Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, A.P. 70-360, México, D.F. 04510, Mexico

Received 13 November 1996; accepted 10 June 1997

ABSTRACT: In this article, the synthesis and properties of the (ethylene-vinyl acetate-vinyl alcohol) terpolymer are studied in detail. A transesterification reaction with alcohols was conducted on poly(ethylene-vinyl acetate) to obtain terpolymers with varying hydroxide contents through three different routes: in solution, in a mixing chamber, and in a twin-screw extruder. The kinetics of the reaction in the mixing chamber are compared with those of the twin-screw extruder. Mechanical and rheological properties of the terpolymer are examined as a function of conversion. Blends of the terpolymer with polyamide (Nylon-6) were prepared for various compositions. They show a steep reduction in the equilibrium torque with respect to that of the polyamide. A region of compatibility at high polyamide contents gives rise to an increase of some mechanical properties above the simple mixing rule (Young's modulus). On the other hand, blends with poly(styrene-acrylonitrile) and poly(styrene maleic anhydride) show a region of compatibility at equal proportions of the styrene copolymers and with 10% terpolymer content, induced by the reaction of the hydroxide and maleic anhydride groups. This reaction is inhibited at high styrene-acrylonitrile concentrations due to interference presented by the effect of interactions between the maleic anhydride and acrylonitrile groups. © 1998 John Wiley & Sons, Inc. *J Appl Polym Sci* 67: 1071–1083, 1998

Key words: ethylene-vinyl acetate-vinyl alcohol terpolymer; polymer blends; polyamide blends; styrene acrylonitrile-styrene maleic anhydride copolymer blends; rheological and mechanical properties

INTRODUCTION

Ethylene vinyl acetate (EVA) and ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymers are thermoplastic materials of great commercial interest. These polymers have been used to induce compatibility of blends, because they contain reactive acetate or

hydroxide groups that may interact with reactive groups of other polymers. In this regard, it is desirable to obtain polymers that contain both reactive groups in the same macromolecule and, in this case, it is possible to transform a proportion of acetate into hydroxide groups. The transformation of vinyl acetate groups into vinyl alcohol is a kind of acetate-hydroxide exchange known as transesterification reaction¹ producing the terpolymer ethylene vinyl alcohol-vinyl acetate (EVA-OH). This terpolymer has been used as a

Correspondence to: O. Manero.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 67, 1071–1083 (1998)
© 1998 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/98/061071-13

starting step in the synthesis of biocompatible materials.²

EVOH copolymers have been used in binary blends with Nylons³ and polypropylene.⁴ It combines a superior gas barrier property and high oil resistance with good processability. The blending of EVOH with polypropylene in a multilayer coextrusion results in structures that exhibit mechanical strength, light weight, and also excellent barrier properties. On the other hand, EVA copolymers have been used in blends with ethylene-propylene copolymers. The addition of maleic anhydride-grafted polypropylene in the blend improves the dispersion of the rubber phase in the plastic matrix, producing good impact resistance and low-temperature brittleness.⁵ Studies on EVA copolymer blends also include those with natural rubber,⁶ polyethylene,⁷ poly(vinyl chloride)/polyethylene,⁸ poly(ethylene oxide),⁹ and poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoro acetone).¹⁰ EVA copolymers are also good compatibilizers in blends of high-density polyethylene and poly(ethylene terephthalate).¹¹ In addition, studies on the substitution of polybutadiene for EVA in acrylonitrile butadiene styrene (ABS) polymers, due to the excellent weatherability of EVA, have been performed.¹²

The transesterification reaction to transform the acetate groups of the EVA copolymer into vinyl alcohol groups has been studied in solution and in the bulk.^{13,14} High conversions, of the order of 60–70%, have been obtained by reactive extrusion using various alcohols and catalysts. A kinetic study shows that the rate constants in solution and in bulk are the same, regardless of the reactant concentrations and viscosity of the reactant mixture. Because the reaction rate is relatively slow, compared with the rate of diffusion, mechanical mixing effects are unimportant.

Although various studies have been made on the use of EVOH and EVA copolymers in blends, the analysis of the properties and use of the terpolymer (EVA-OH) in blends is still scarce. In this work, the synthesis of the terpolymer is performed through different routes, and its properties and those of some of its blends are studied. To produce the terpolymer with various vinyl alcohol proportions, a transesterification reaction is conducted on the EVA copolymers (that contain ~ 30 wt % vinyl acetate groups) in solution and in the melt, using a mixing chamber and a double-screw extruder. Characterization of the resulting products obtained for various compositions was performed, and mechanical and rheological studies were also performed as a function of concentration

of hydroxide groups. Thereafter, blends of the terpolymer with polyamide (Nylon 6) and with copolymers of styrene-acrylonitrile (SAN) and styrene-maleic anhydride (SMA) were processed. Use of the EVA-OH terpolymer allows investigation of the influence of hydroxide and acetate groups on blend compatibility and their properties and processing.

EXPERIMENTAL

EVA (Atochem, France) had approximately a 30 wt % of vinyl acetate content and was used as received. Characterization of the functionalized polymers was performed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and proton NMR. TGA (Du Pont 951 controlled by a TA 2100 thermal analyzer, under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min) was used to obtain information on the decomposition temperatures and also to quantify the vinyl acetate content in the EVA copolymer, according to the technique reported by Chiu.^{15,16} This technique is based on the thermal decomposition of vinyl acetate to produce acetic acid using a TGA device. DSC (Du Pont 910 under nitrogen atmosphere with a heating rate of 20°C/min) determined the glass transition and the fusion temperatures. FTIR (Perkin-Elmer 1600, with polystyrene standards) was performed on film samples. Finally, proton-NMR (Varian VXR-300S, 300 MHz, with tetramethyl silane as standard) determined the presence of esters in acetate groups of EVA and that of alcohol groups in the functionalized products.

The functionalization of EVA was performed through a transesterification reaction resulting in a partial conversion of the acetate groups. It was performed through three different stages: in solution, in two Banbury chambers of 60-ml capacity (Haake Rheocord 254 and Brabender), and in a twin-screw extruder (Haake Rheomix TW-100), according to the technique described elsewhere.^{13,14}

Synthesis of EVA-OH in Solution

Transesterification of poly-EVA was conducted using a 1*N* solution of KOH in diethylene glycol at 80°C. EVA was dissolved in toluene in 1 g EVA : 12 mL toluene ratio at the same temperature with stirring in a reflux system. The transesterification agent was added according to the values shown

Table I Reaction in Solution: Variation of Conversion with Reaction Time and Amount of Transesterification Agent

KOH/EVA (g/g)	Reaction Time (min)	Conversion (%)
0.012	30	5.7
0.023	30	11.3
0.058	30	19.0
0.100	30	33.3
0.112	30	40.0
0.120	30	59.0
0.112	60	44.0
0.112	90	46.0

in Table I at 100°C for 30 min. Thereafter, the synthesized terpolymer was precipitated and washed with ethanol, filtered, and dried in a vacuum oven at 30°C for 72 hr.

Synthesis of EVA-OH in the Mixing Chamber

This process was performed in two stages. In the first one, the reaction agent used was 1-octanol with sodium methoxide as catalyst. EVA, 1-octanol, and sodium methoxide were mixed in several proportions. The variables of the mixing process included temperature of mixing, time, and velocity of rollers. Table II shows the operating conditions for several molar ratios. Once the mixing time is completed, extraction of the products in an ethanol solution by a Soxhelt fixture for 2.5 h and drying at 30°C under vacuum for 24 h were conducted. In the second stage, the catalyst proportion was kept at 2.4 wt % and besides octanol, ethanol was also used. Alcohol content was fixed in an equal molar ratio to the vinyl acetate con-

tent. The reaction was performed at 180°C at a roller speed of 32 rpm. Table III shows the reaction times and the corresponding conversions achieved for both alcohols. With these data, the reaction kinetics are worked out.

Synthesis of EVA-OH in the Twin-Screw Extruder

This process was conducted using octanol and ethanol in separate experiments: at 180°C and 32 rpm. The process *via* octanol was performed with several proportions of catalyst and octanol in the reacting mixture (as shown in Table IV). For a particular sample, a second extrusion was performed at the same conditions. The reactant composition in the process *via* ethanol is also given in Table IV.

The functionalized products were characterized by DSC at a heating rate of 10°C/min. An initial heating from -50°C to 150°C was followed by a constant temperature plateau at the peak temperature and a subsequent decrease from 150°C to -30°C. Thereafter, a further increase to the peak temperature was conducted. TGA provided the material composition. FTIR identified the hydroxide (OH) vibration at 3300-3600 cm⁻¹ of a primary alcohol, C-OH band at 1150 cm⁻¹ of a secondary alcohol, C=O band at 1735 cm⁻¹ of aliphatic esters, C-O band at 1240 cm⁻¹ of ethoxy groups (acetates), and the symmetric and asymmetric bands of C-O at 1300-1050 cm⁻¹ of the ethoxy group for esters. Elemental analysis (Desert Analytics, Tucson, AZ) was also used to determine the percentage of the atomic species in the products. Proton-NMR determined the coupling of hydrogen atoms in alkane chains at 1.1-1.8 ppm, the corresponding features of

Table II Mixing Chamber Results: First Stage

Sample	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (min)	<i>V</i> (rpm)	Composition (%) ^a	Conversion (%)	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)	<i>T_d</i> (°C)
EVA-1	170	8	50	100/21.2/3	50	53.9	88.7	312
EVA-2	150	8	50	100/21.2/3	58	61.6	89.5	312
EVA-3	150	5	50	100/21.2/3	38	40.7	87.1	313
EVA-4	150	8	40	100/21.2/3	54	60.1	89.2	312
EVA-5	150	8	30	100/21.2/3	48	52.8	88.5	313
EVA-6	150	8	50	100/10.6/3	16	-23.1	70.3	312
EVA-7	150	9	50	100/21.2/3	59	66.5	89.4	312
EVA-8	150	10	50	100/21.2/3	60	67.2	90.1	313
EVA-9	130	8	50	100/21.2/3	36	33.4	87.7	313

T, *t*, and *V* are the temperature, time, and roller speed. *T_m* and *T_d* are the melting and decomposition temperatures, respectively.

^a Percentage of octanol/catalyst/100 g of EVA.

Table III Mixing Chamber Results: Second Stage

rpm = 32 $T = 180^{\circ}\text{C}$				
Ethanol Composition (%) ^a	Ethanol Conversion (%)	Octanol Composition (%) ^a	Octanol Conversion (%)	<i>t</i> (min)
100/16/2.4	7.5	100/45.4/2.4	10.3	1
100/16/2.4	17.0	100/45.4/2.4	21.2	2
100/16/2.4	24.0	100/45.4/2.4	32.1	4
100/16/2.4	29.0	100/45.4/2.4	43.2	6
100/16/2.4	33.3	100/45.4/2.4	45.3	8

^a Percentage of alcohol/catalyst/100 g of EVA.

esters in acetate groups, and the alcohol group at 4.0–5.5 ppm.

Finally, a rheological study and mechanical tests of the resulting products were conducted. These included viscosity measurements performed in a capillary rheometer (Instron Corp., Canton, MA) using three capillaries with length to diameter ratios of 20, 50, and 60, and torque measurements conducted in the twin-screw extruder.

Blends were made with polyamide (Nylon-6, Celanese, Mexico), poly-SAN (Resistol, Mexico), and poly-SMA (Cadon, Monsanto, Mexico). The polyamide had a fusion peak at 225°C, a density of 1.14 g/mL, and a melt flow index of 12. The poly-SAN had a 25 wt % of acrylonitrile groups and poly-SMA had a 25 wt % of maleic anhydride groups. These blends were prepared in the twin-screw extruder for three different proportions (30, 50, and 80% of PA-6 content). The blending process was conducted by maintaining a temperature profile in the extruder of 250, 240, 240, 240, and 235 (°C) for the different heated zones. The samples were fed with negligible humidity content.

The screw was of the barrier type, with a 2.5 : 1 compression ratio. In the case of the SAN/SMA/EVA-OH blends, the ingredients were mixed at 200°C, 32 rpm, and with a residence time of 10 min. The proportion of functionalized EVA in the blends was in all cases 10 wt %. The resulting blends were characterized by DSC, TGA, and FTIR. DSC was performed twice from –100°C to 250°C, and the heating rate in the TGA test was fixed at 10°C/min.

RESULTS AND DISCUSSION

For EVA, glass transition, fusion, and degradation temperatures are –26.8, 69.9, and 301.3°C, respectively. For the solution process, results of conversion as a function of the reaction time and KOH to EVA ratio are given in Table I. Determination of the OH content by TGA and elemental analysis rendered similar results. NMR spectra identified the band at 5.5 ppm of the alcohol group. Similarly, FTIR determined the presence

Table IV Twin-Screw Extruder Results

rpm = 32 (<i>t</i> = 8 min)		Variable Residence Time		
Octanol Composition (%)	Octanol Conversion (%)	Ethanol Composition (%)	Ethanol Conversion (%)	<i>t</i> (min)
100/45.4/2.5	54	100/8/2.5	42.5	19.0
100/42.3/2.7	54	100/8/2.5	38	16.7
100/33.3/2.5	42.5 (54.4 ^a)	100/8/2.5	27	12.5
100/33.3/2.0	42.5	100/8/2.5	21	10.0
100/33.3/1.85	42.1	100/8/2.5	17	8.4
100/33.3/1.6	37	100/8/2.5	14	7.2
100/26.6/1.5	14.8 (24.7 ^a)			

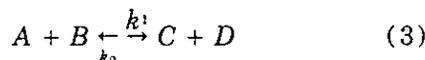
^a After a second extrusion.

$$\frac{1}{X_1 - X_2} \ln \left[\frac{X_2(X_1 - x)}{X_1(X_2 - x)} \right] = (k_1 - k_2)t \quad (1)$$

X_1, X_2 are the roots of the equation

$$x^2 - (a + b)mx + mab = 0 \quad (2)$$

k_1, k_2 are the reaction constants for the reversible reaction



where a and b are the initial concentrations of EVA and alcohol, respectively, and

$$m = k_1 / (k_1 - k_2) \quad (4)$$

$$K = k_1 / k_2 \text{ is the equilibrium constant.} \quad (5)$$

The resulting values of k_1, k_2 , and K at 180°C for octanol are 0.072 L/mol-min, 0.0213 L/mol-min

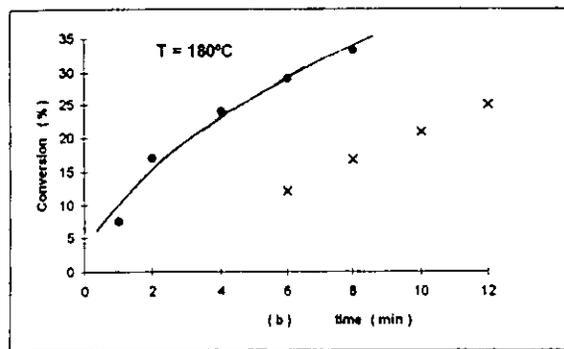
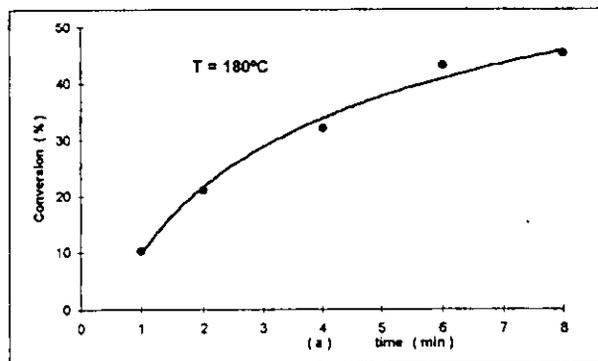


Figure 5 Conversion versus time plots of experimental data and theoretical predictions of the transesterification reaction [eq. (1)]. Mixing chamber results (rpm = 32) of the reaction *via* (a) octanol and *via* (b) ethanol (circles), together with the twin-screw extruder results (×).

Table V Mechanical Properties: Process *Via* Ethanol as a Function of Conversion

Conversion (%)	Young's Modulus (MPa)	Strain at Break (%)	Stress at Break (MPa)
0	2.20	938	20.3
7.2	2.35	945	19.7
14.4	3.80	1,160	17.7
22.0	3.50	1,092	18.9
30.0	3.20	1,020	19.2
35.0	2.35	924	20.0
42.5	2.30	874	21.5

and 3.38, respectively. For ethanol, these are 0.0692, 0.0267, and 2.59, respectively. The maximum equilibrium conversions are 0.65 for octanol and 0.62 for ethanol.

A study on transesterification reactions in molten polymers (refs. 13 and 14) yields similar results to those obtained herein for the reaction and equilibrium constants (using octanol in the mixing chamber), except that a different catalyst was used (dibutyl tin dilaureate). Rate constants k_1 and k_2 in the referred article are 0.053 and 0.022 L/mol min at 170°C and 0.13 and 0.031 at 190°C, respectively. Equilibrium constants obtained at those temperatures are 2.4 and 4.2, respectively.

In the twin-screw continuous process, a major factor in the resulting conversion is the alcohol content in the reacting mixture. In Table IV, the effect of varying catalyst concentration is also illustrated, keeping the same EVA/octanol ratio. In this case, a constant conversion is attained for catalyst contents of > 2 wt %. For lower concentrations, conversion is affected. Conversion may be increased by performing a second extrusion under the same processing conditions, as indicated in Table IV.

With data of the evolution of conversion as a function of time for ethanol (Table IV), eq. (1) renders the corresponding results for k_1 and k_2 in the continuous process. These are 0.054 and 0.029 L/mol min at 180°C, respectively, and they are also shown in Figure 5(b) for comparison with the mixing chamber results. Deviations with results obtained from the mixing chamber manifest different thermorheological histories, wherein viscous dissipation and diffusion processes lead to departures in the rate constants.

The mechanical properties of the resulting terpolymers as a function of conversion are shown in Table V for the process *via* ethanol. Herein,

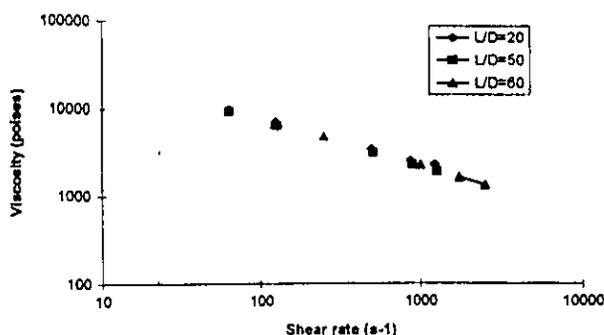


Figure 6 Variation of viscosity with shear rate for the terpolymer with 14.4% conversion. Data were obtained using three capillaries with L/D values of 20, 50, and 60.

results are given for the percentage of strain at break, stress at break, and Young's modulus. As observed, both percentage of strain at break and Young's modulus exhibit a maximum at 14.4% conversion. On the other hand, the stress at break attains larger values for higher conversions, although these changes are not very substantial.

The rheological behavior of the products can be examined analyzing the values of the equilibrium torque and in the results of the viscosity *versus* shear rate curves obtained from capillary data. The process *via* octanol presented a lower equilibrium torque than the one *via* ethanol (8.7 and 11.7 Nm) due to higher alcohol proportion, which diminishes the blend viscosity because an equimolar ratio of alcohol/vinyl acetate is preserved in both cases.

The viscosity variation with shear rate for the terpolymer with 14.4% conversion is shown in Figure 6. Data from the three capillaries coincide along the shear rate range of the measurements. Table VI illustrates in a concise form the results from most of the samples for various conversions, including those of EVA. All curves exhibit a power law behavior, with a consistency index K and a slope $n-1$. These values present substantial differences as the conversion is increased, showing the larger viscosity for the highest conversion. Simultaneously, the pseudoplasticity of the samples increases as the power law index diminishes with conversion. These results indicate that, for higher conversions, viscosity in general increases, but, at the same time, the samples become more non-Newtonian or more shear rate-dependent.

Blends of EVA-OH with PA-6 (Nylon-6)

Results for this blend are illustrated in Figures 7–9. In Figure 7, the fusion endotherms depict a

Table VI Rheological Properties: Process *Via* Ethanol as a Function of Conversion

Conversion (%)	Power Law Index (n)	Consistency Index (K) (poises)
0	0.49	72,000
7.2	0.47	86,100
14.4	0.47	86,100
22.0	0.46	95,500
30.0	0.47	88,400
35.0	0.40	192,700

shift in the fusion peak of Nylon from 222°C to almost 217°C as the concentration of EVA-OH increases. Simultaneously, a decrease in the area of the fusion peak of EVA-OH is observed, becoming similar to the DSC diagram of pure Nylon when the Nylon/EVA-OH content is 80/20 (EVA-OH conversion degree is 33%). This result suggests the incorporation of EVA-OH in the polyamide by reaction that takes place between the reactive COOH groups of the polyamide and those (OH) of the vinyl alcohol in the terpolymer.

The decrease in the melting temperature of PA-6 as the content of EVA-OH increases is similar to that observed in miscible poly-EVOH-Nylon 6 blends³ with 62% of vinyl alcohol content. This blend presents a pronounced depression in the melting temperature (from 221.2°C with 100% Nylon to 214.6°C with 30% Nylon). A large melting point depression is associated with a small

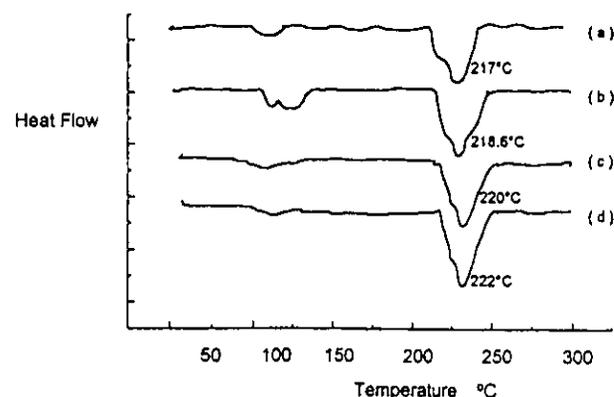
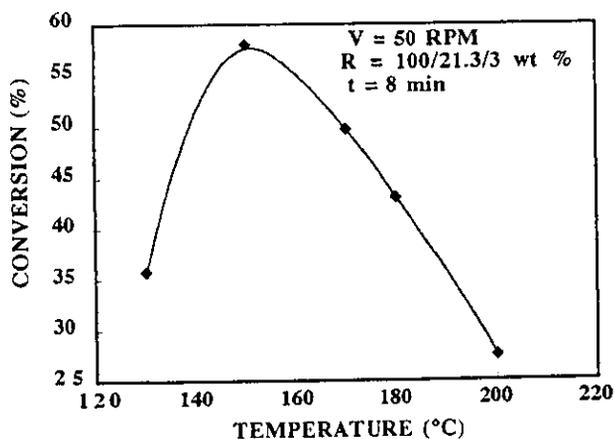
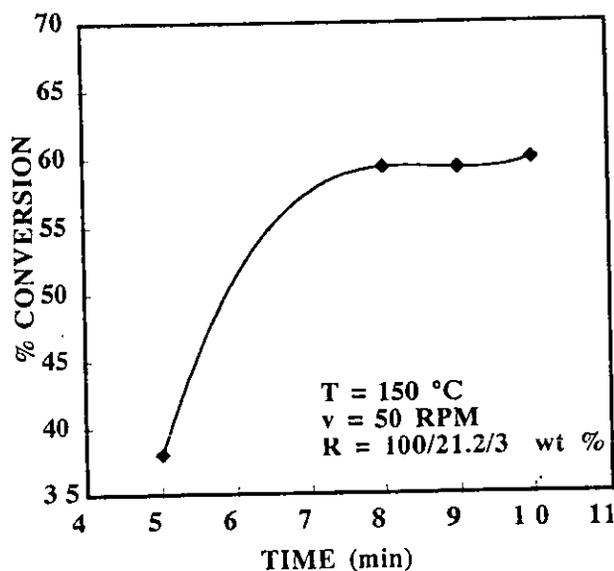


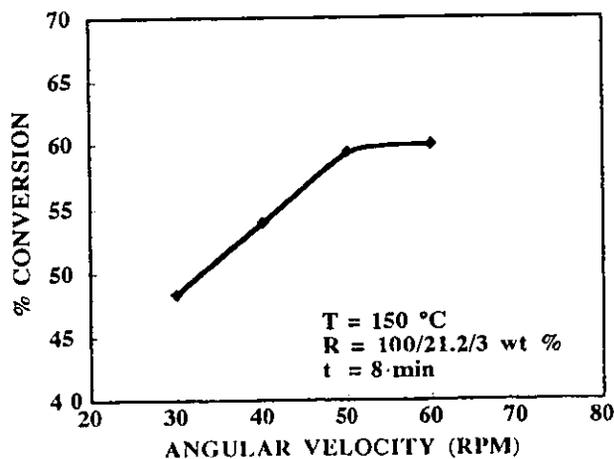
Figure 7 DSC results for the polyamide (PA-6), and blends with different EVA-OH compositions. (a) PA-6/EVA-OH = 30/70%, (b) 50/50%, (c) 80/20%, and (d) 100/0%. EVA-OH had a conversion degree of 33%.



(a)



(b)



(c)

of the OH group at 3425 cm^{-1} and the corresponding band of the C—OH group at 1126 cm^{-1} .

In the mixing chamber, the resulting OH content of the functionalized products depends on the composition of EVA, octanol, and catalyst concentrations in the reactive mixture; roller speed; reaction time; and temperature of the chamber. Table II shows the resulting conversion expressed as a percentage of acetate groups transformed into OH groups, for several processing conditions. (Because EVA contains 30% of acetate groups, the resulting OH content in EVA-OH is 30% of the conversion percentage.) If the composition (100/21.3/3), roller speed (50 rpm), and reaction time (8 min) are maintained fixed, conversion grows with temperature and attains a maximum (58%) at 150°C . Above this temperature, final conversion drops linearly, as indicated in Figure 1(a). At the peak temperature, for the same composition and roller speed, conversion increases as a function of reaction time and attains the 60% conversion at 10 min [as shown in Fig. 1(b)]. A reaction time of > 10 min results in polymer degradation.

The observed decrease in conversion for temperatures higher than 150°C is attributed to octanol vaporization, producing a lower alcohol proportion in the reactive mixture. This observation is similar to results presented by Lambla and colleagues¹³ in a twin-screw extruder.

Percentage of OH content is also a function of the roller speed. Figure 1(c) shows that the functionalization degree attains a maximum at ~ 50 rpm, keeping the temperature, ingredients proportion, and reaction time constant.

As observed in Table II, a drastic change in the resulting vinyl alcohol proportion takes place when the reactants concentration (alcohol and catalyst) is modified. A 50% decrease in the alcohol content leads to a 75% drop in OH group production. From Figure 1(a-c), it is apparent that the optimum reaction conditions are achieved at 150°C , with a roller speed of 50 rpm, and with a reaction time of 10 min for the 100/21.3/3.0 reactants content. Reproducibility is quite acceptable, to within 1%.

Glass transition temperatures (T_g 's) of functionalized EVA depend on the conversion degree

Figure 1 Percentage of conversion of acetate groups into OH groups in the mixing chamber (first stage) as a function of: (a) temperature (T), (b) reaction time (t), and (c) roller speed (V). Composition (R) is given as 100 g EVA/octanol (wt %)/catalyst (wt %).

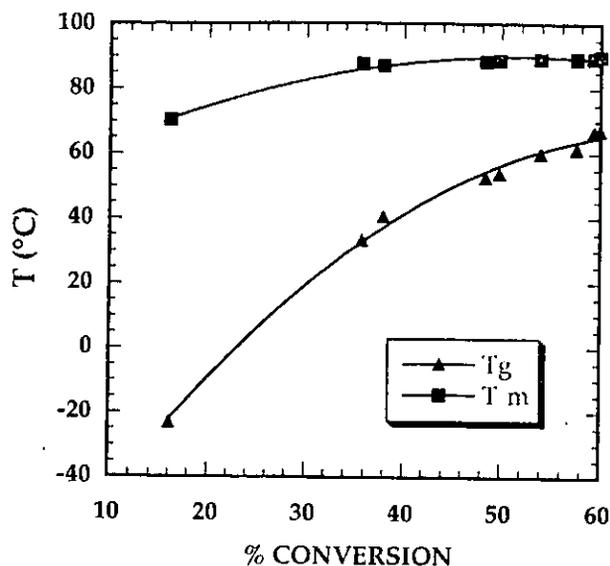


Figure 2 Behavior of T_g and melting temperature (T_m) as a function of the percentage of conversion of acetate groups into OH groups.

and are located between the T_g of pure EVA (-26.8°C) and that of the polyvinyl alcohol (84.8°C). This relationship is logarithmic, and between 33 and 60% T_g increases from 36 to 66°C (Fig. 2). Melting temperatures vary little with conversion, being close to 90°C for conversions larger than 33%. Besides the resulting conversion, Table II shows the glass transition, melting, and decomposition temperatures for the samples considered.

Comparison of the torque curves of both EVA

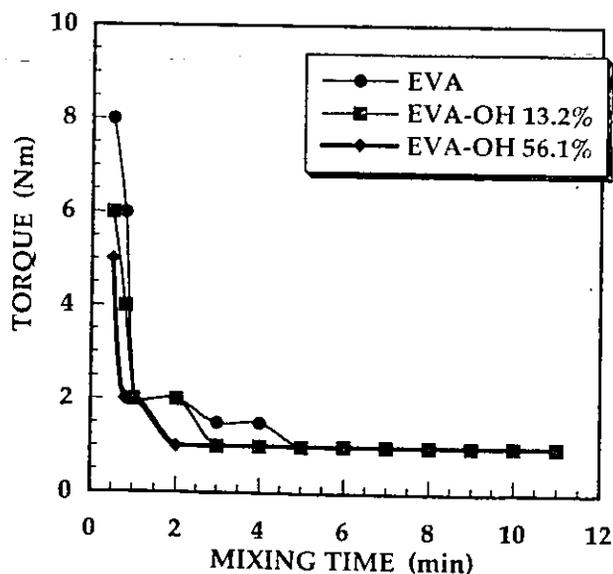
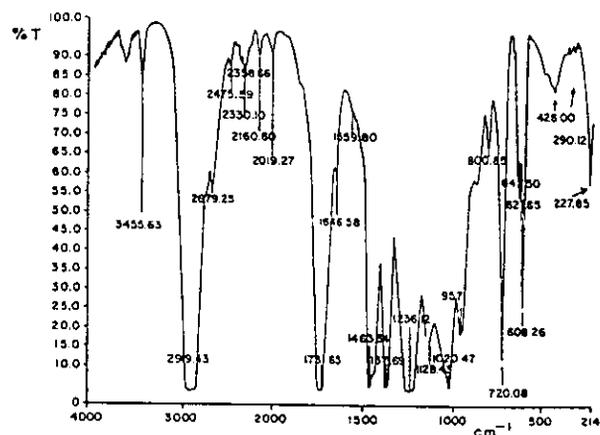
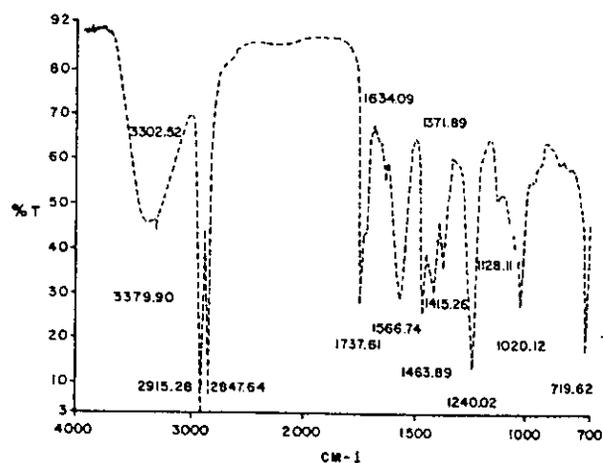


Figure 3 Torque as a function of mixing time for EVA and EVA-OH with 13.2 and 56.1% conversion.



(a)



(b)

Figure 4 FTIR spectra of EVA (a) and EVA-OH with 56.1% (b) conversion degree.

and EVA-OH as a function of the mixing time (Fig. 3) indicates that the lowest torque at short mixing times is achieved in the sample with the highest proportion of OH groups. The equilibrium torque (i.e., the torque at long times) is attained sooner as the OH content is larger. Eventually, for times longer than 5 min, the torque value is the same for the three polymers shown in Figure 3.

Finally, for increasing OH groups content, the FTIR spectra show changes in the width of the 3380 cm^{-1} band corresponding to alcohol groups, and the band at $1100\text{--}1200$ of the group C—O of secondary alcohols [Fig. 4(a,b)] is also noticeable.

In the second stage, the evolution of the conversion (x) as a function of time (t), together with the predictions of the reaction kinetics, are given in Fig. 5(a,b) for both octanol and ethanol processes. After the expressions used in ref. 13, the continuous lines are predicted by the equation:

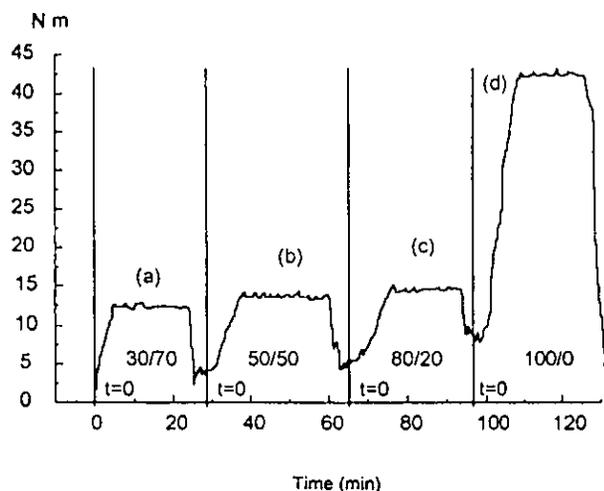


Figure 8 Equilibrium torque results for the same systems presented in Fig. 7. Processing temperature: 248°C.

intermolecular interaction parameter (related to the heat of mixing per unit volume of the components in the blend) and an increasing miscibility. In the system, EVA-OH + PA-6 analyzed herein the melting point depression amounts to 222–217.5°C when the proportion of PA-6 changes from 100% to 30%. In this case, however, the content of OH groups in the blend with 30% PA-6 is 7%, compared with 18.6% in the poly-EVOH blend of ref. 3. Thus, the depression of 4.5°C indicates a substantial degree of compatibility. It is interesting that a common feature of both systems is the similarity between the endotherms of 100% and 70% (or 80%) Nylon [compare Fig. 3(c,d) of ref. 3 with Fig. 7(c) of this article].

Figure 8 shows the equilibrium torque results for the three systems, compared with that of pure Nylon. There is a dramatic decrease in the torque (~300%) for the blends with EVA-OH. It readily illustrates that a small percentage of EVA-OH in the blend (20%) is capable of reducing the energy requirements of the processing of this blend by a large extent.

Finally, Figure 9 shows the variation of the Young's modulus with polyamide content. The most interesting observation is the unusually high value of the modulus for the blend with 80% polyamide content, quite close to that of the pure polyamide. This effect provides blends with high modulus and at the same time with high processability. In addition, it is interesting to observe that the previously described high value of the modulus takes place inside the region of compati-

bility, also shown by the endotherms for the 20/80 EVA-OH/PA-6 blend.

Blends of SAN/SMA/EVA-OH

The system SAN/SMA forms a miscible blend as long as the proportion of the acrylonitrile groups and that of the maleic anhydride groups in the blend is equal.¹⁷ Blends were prepared inside and outside the miscibility region to elucidate the action of the compatibilizer in the system.

Results of the processing conditions are given in Figure 10(a–c). Herein, it is interesting to observe that the torque is affected drastically by the presence of EVA-OH and its OH content.

Variation of the torque as a function of time for a sample with 10% EVA-OH and equal amounts of SAN and SMA is presented in Figure 10(a). It is observed that the equilibrium torque is attained past 7 min, and its value depends on the OH percentage. It is 20% higher in samples with conversions larger than 7%. Steady-state is attained sooner in samples with the lower conversions and an overshoot is observed at short times. The overshoot shifts to shorter times and grows in magnitude as the concentration of OH groups diminishes. The increase in the torque with time is indicative of reaction between the reactive groups of the polymers.

The peak magnitude of the torque as a function of the SAN content is given in Figure 10(b). The torque diminishes steeply in the presence of EVA-OH in the blend and attains a magnitude considerably smaller than that of the SAN/SMA blend.

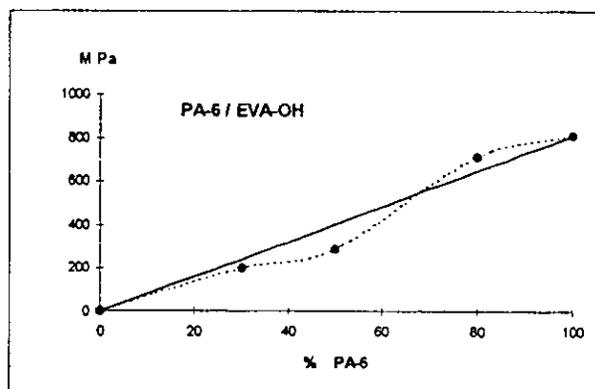
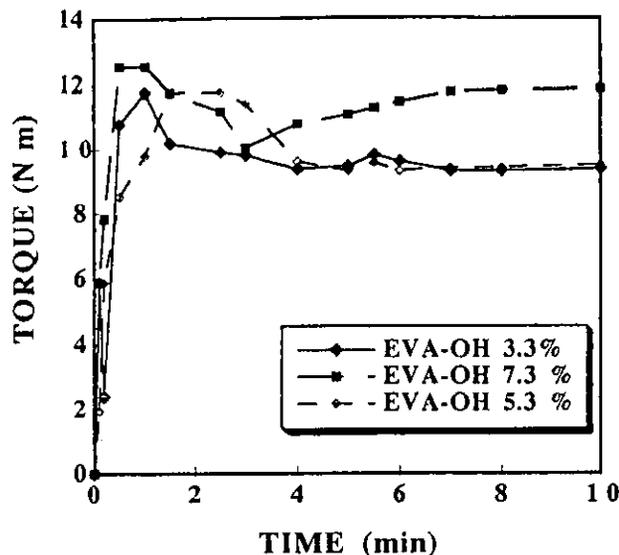
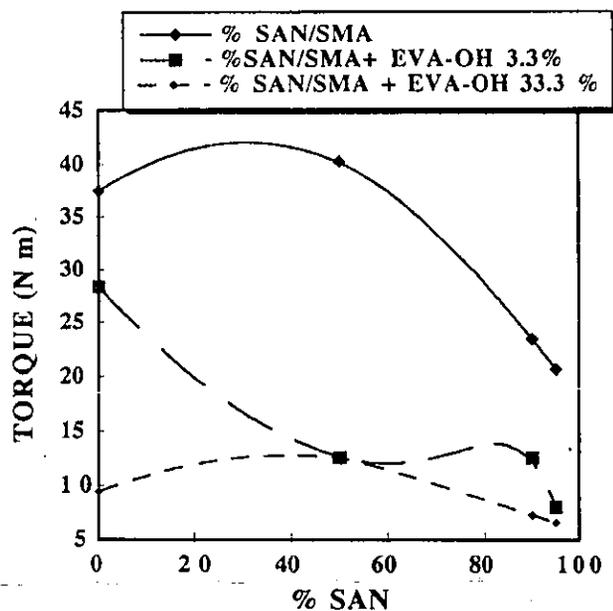


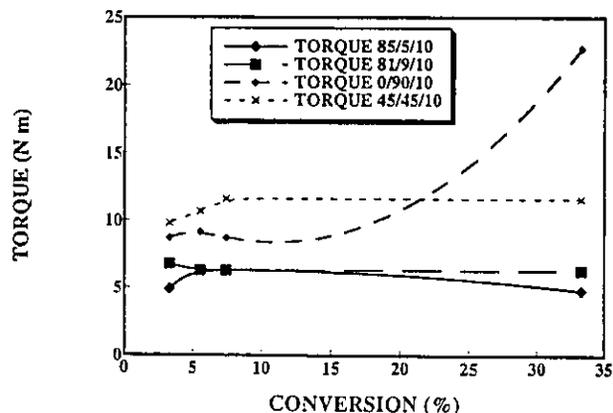
Figure 9 Variation of Young's modulus with composition of the system PA-6/EVA-OH, expressed as a percentage of PA-6 in the blend. EVA-OH has a conversion degree of 33%.



(a)



(b)



(c)

This figure also illustrates that, for the system SMA/EVA-OH (EVA-OH content is 10%), the peak torque is a strong function of the OII content. In this case, it further shows that the reaction between the maleic anhydride groups and the OH groups is taking place without interference from the acrylonitrile group. As the concentration of acrylonitrile grows, differences in the peak torque diminish as the reaction described previously is restricted. This hypothesis is based in the strong interaction existing among the acrylonitrile and the maleic anhydride groups, and the direct evidence of such is the formation of miscible SMA/SAN blends.

Figure 10(c) shows evidence that reaction between maleic anhydride groups and OH groups in the SMA/EVA-OH blend takes place and its extent increases as the OH content grows. This figure also shows that the systems wherein the torque is independent on the OH content are those where the SMA content is equal or lower than 45%, indicating a restriction in the reaction of the reactive groups due to increasing amounts of SAN in the blend. As observed, the sample with 45/45/10 proportion of SAN/SMA/EVA-OH presents the same asymptotic torque for conversions up to 33%.

Results of the thermal characterization are given in Table VII. Herein the glass transition temperatures of selected blends are given, varying the proportion of the three components and the conversion degree. A single T_g is observed for each compatible blend. In contrast to systems without EVA-OH, the presence of the hydroxylated compound gives rise to a subtle change in T_g ($\sim 2^\circ\text{C}$), with the exception of the 45/45/10 blend with 33% conversion, which shows an increase of 11°C . T_g increases upon increasing the concentration of SMA in the blend. No substantial variation in T_g is observed in the systems located outside the region of miscibility (i.e., that found at equal proportions of SAN and SMA in the blend).

In Table VII, decomposition temperatures indicate that thermal stability is favored in systems with high SAN concentrations, and this dimin-

Figure 10 Torque results for the system SMA/SAN/EVA-OH. (a) Variation of the torque as a function of time with various conversion degrees. Blend composition is 45/45/10%. (b) Variation of the maximum torque as a function of composition, expressed as SAN percentage (EVA-OH content is 10%), for various conversions. (c) Variation of the equilibrium torque with conversion for several compositions.

Table VII SMA/SAN/EVA-OH Blends

System	Conversion (%) ^a	Composition (%)	T_g (°C)	T_d (°C)
SMA	0	100/0	152	292
SMA/EVA-OH	3.3	90/10	152	275
SMA/EVA-OH	33.0	90/10	152	268
SMA/SAN	0	50/50	126	297
SMA/SAN/EVA-OH	3.3	45/45/10	128	318
SMA/SAN/EVA-OH	33.0	45/45/10	137	301
SMA/SAN	0	10/90	109	336
SMA/SAN/EVA-OH	3.3	9/81/10	110	330
SMA/SAN/EVA-OH	33.0	9/80/10	110	315
SMA/SAN	0	5/95	108	347
SMA/SAN/EVA-OH	3.3	4.5/85.5/10	109	334
SMA/SAN/EVA-OH	33.0	4.5/85.5/10	110	328

T_d = decomposition temperature.

^a Percentage of acetate groups converted into OH groups in EVA-OH.

ishes with the increase in OH groups content. As a conclusion, the blend 45/45/10 content with the highest concentration of OH groups presents an adequate torque for processing with a high T_g , confirming the reaction between reactive groups and the blend compatibility.

Figure 11(a,b) shows results from a FTIR analysis. Schematically, the ratio of the absorbance intensities that is proportional to the ratio of concentration of C—OH groups in secondary alcohols (located at 1156 cm^{-1}) to that of C=O groups in aliphatic esters (1736 cm^{-1}) (produced by the opening of the maleic anhydride ring) is presented. This is shown for two samples with different conversions. Because the reaction that takes place between SMA and EVA-OH involves the anhydride and OH groups of both polymers, this ratio readily indicates the consumption of OH groups in EVA-OH and the increase in C=O groups of the resulting products.

As observed in the results shown in Figure 11, the consumption of OH groups increases as the proportion of SAN in the blend diminishes. The reaction is consequently favored with lower SAN concentrations, in agreement with the torque measurements [Fig. 10(c)] where an increase in the torque due to the reaction is observed for lower SAN concentrations. In the case of samples without SAN with two contents of OH groups, it is interesting to calculate the amount of OH groups that have reacted from the data shown in these figures. It turns out that, in the sample with the lowest proportion of OH groups (conversion = 3.3%), 87% of these groups have reacted,

whereas in the blend with EVA-OH, 33% conversion (initial concentration of OH groups is 10 times higher) 78% of OH groups have reacted. Now, for the blend with 45/45/10 composition, the corresponding percentages are 86% and 73%, respectively. This illustrates that, when the amount of OH groups is small, almost the same amount of OH groups react in the SMA/EVA-OH blend and the blend at equal proportions SAN/SMA. On the other hand, when the amount is large, interactions of the reactive groups with SAN restrict the OH-maleic anhydride reaction, and the proportion of OH groups that have reacted changes from 78% (in the SMA/EVA-OH blend) to 73% (in the 45/45/10 composition blend).

CONCLUSIONS

Results presented for the transesterification of EVA show that the resulting terpolymer possesses mechanical and rheological behaviors quite different to those exhibited by the EVA copolymer alone. An increase in the Young's modulus with conversion is detected. Similarly, the percentage of strain at break shows an increase over values given by pure EVA, which seems simultaneous to a small reduction of the stress at break, for specific conversions. An increase of pseudoplasticity and viscosity is also observed at high conversions. In addition, the incorporation of OH groups gives

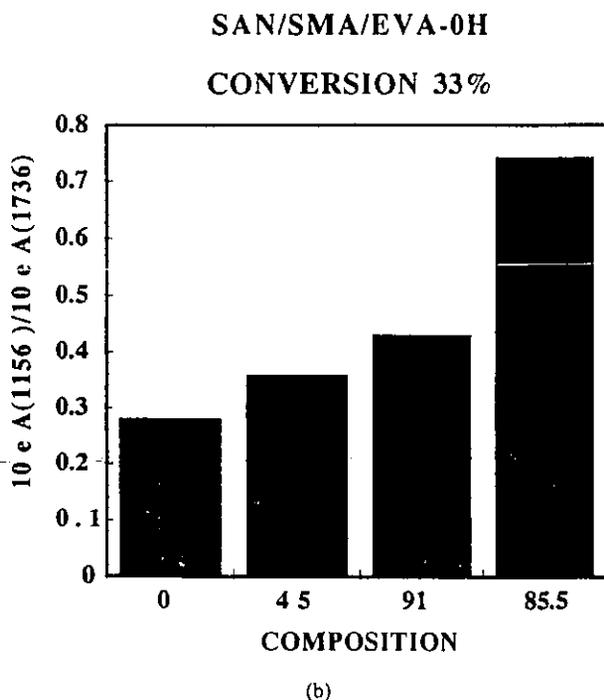
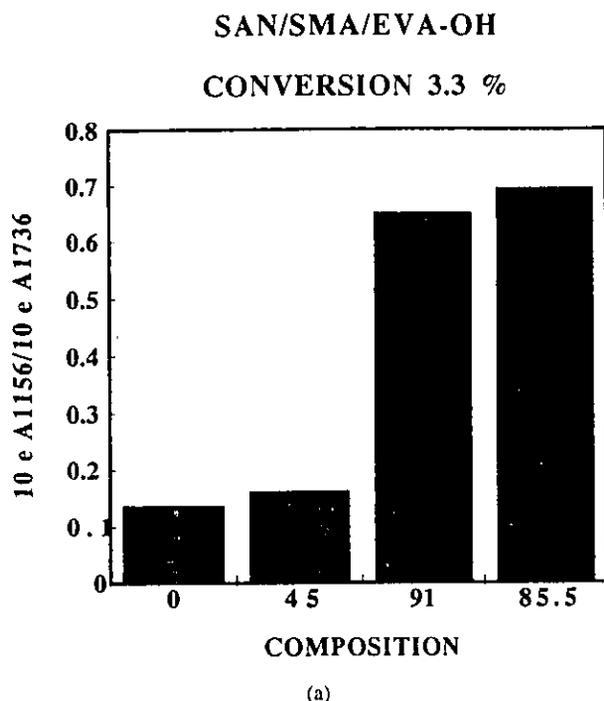


Figure 11 FTIR results for the system SMA/SAN/EVA-OH. Ratio of absorbances of C—OH to C=O groups, illustrating the consumption of OH groups for several blend compositions expressed as a percentage of SAN in the blend. The proportion of EVA-OH is 10%. (a) 3.3% conversion. (b) 33% conversion.

rise to an increase in the degradation temperature of the samples.

The addition of small quantities of EVA-OH to

polyamides (Nylon-6) gives rise to an increased processability of the resulting blends, which exhibits a reduction in the torque of the order of 300%. Compatibility is obtained for concentrations lower than 20 wt % of EVA-OH in the blend. This is evidenced by a positive departure observed in Young's modulus for these concentrations, as also shown in the melting endotherms.

In the SAN/SMA/EVA-OH blend, a reduction in the processing torque is obtained when EVA-OH is added to the miscible SAN/SMA system. At high SAN concentrations, evidences of the interference of the acrylonitrile group in the reaction between the maleic anhydride and OH groups were presented, attributed to the high interaction existing among the acrylonitrile and maleic anhydride groups and acrylonitrile-OH groups.

Compatibility of the ternary system was obtained inside the miscibility region of the SAN/SMA blend, when the proportion of EVA-OH is 10% and that of the acrylonitrile and maleic anhydride groups is the same (45%). Evidences of the reaction that leads to compatibility are the strong decrease in the C—O band of a primary alcohol in the FTIR spectra of the ternary blend, the increase in the equilibrium torque that is proportional to the conversion degree of the EVA-OH terpolymer, and the increase in the glass transition (10°C) and degradation temperatures of the blend.

The authors acknowledge the technical support from Carmen Vázquez and Isabel Chávez.

REFERENCES

1. R. J. Koopmans, R. van der Linden, and E. F. Vansant, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 645 (1982).
2. R. Barbucci, M. Benvenuti, A. Magnani, and F. Tempesti, *Makromol. Chem.*, **193**, 2979 (1992).
3. T. O. Ahn, C. K. Kim, B. K. Kim, H. M. Jeong, and J. D. Huh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 341 (1990).
4. G. W. Lohfink and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1404 (1993).
5. I. Hudek, M. M. Sain, and V. Sunova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 425 (1993).
6. A. T. Koshi, B. Kuriakose, S. Thomas, C. K. Premalatha, and S. Varghese, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 901 (1993).

7. I. Ray, S. Roy, and D. Khastgir, *Polym. Bull.*, **30**, 685 (1993).
8. P. van Ballegooie and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2097 (1990).
9. S. Cimmino, E. Martuscelli, M. Saviano, and C. Silvestre, *Polymer*, **32**, 1461 (1991).
10. M. Hasegawa and S. Akiyama, *Polymer J.*, **20**, 471 (1988).
11. C. Chen and F. S. Lai, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 472 (1994).
12. H. Alberts, H. Bartl, L. Morbitzer, K. Riebel, U. Steffen, and G. Weber, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **36**, 165 (1981).
13. M. Lambla, J. Druz, and A. Bouilloux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1221 (1987).
14. G. H. Hu, J. T. Lindt, and M. Lambla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1039 (1992).
15. J. Chiu, *Appl. Polym. Symp.*, **2**, 25 (1966).
16. J. Chiu, *Anal. Chem.*, **40**, 1516 (1968).
17. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).

Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics

Eric J. Amis, Editor

National Institute of Standards and Technology
Polymers Division, Building 224, Room B210
P.O. Box 4043
Gaithersburg, MD 20885-4043

April 25, 2001

Phone: (301) 975-6093
Fax: (301) 548-9069
E-mail: jpsphys@nist.gov

Professor O. Manero
Schlumberger Cambridge Research Ltd
High Cross, Madingley Road
Cambridge CB3 0EL
ENGLAND

Dear Professor Manero:

I am pleased to acknowledge receipt of your manuscript submitted for publication in the Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition:

On the Slip Flow in Polymer Blends

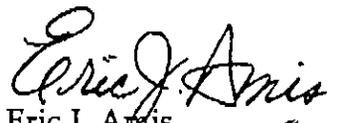
by: A. Maciel, V. Salas, J. Guzman, J.F.A. Soltero, O. Manero

It has been assigned reference number # 0104025.

A completed publication agreement form must accompany each paper. Please complete and return the enclosed form to my office in order to avoid possible future delays.

As soon as I hear from the reviewers of your manuscript, I will contact you concerning publication. If you have any inquiries, please contact me or my assistants, Carol Mullins and Elizabeth Arcarese, at the address given above.

Sincerely yours,


Eric J. Amis
Editor

EJA/cam/eba
enclosure

ON THE SLIP FLOW IN POLYMER BLENDS

A. Maciel, V. Salas, J.F.A.Soltero, J. Guzmán and O.Manero

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. A.P. 70-360, Mexico, D.F.
04510, Mexico.

ABSTRACT

The slip flow of the polypropylene-poly[ethylene-co-(vinyl acetate)]-(PP/EVA) system was studied in a capillary rheometer at shear rates from 40 to 1000 1/s for four temperatures. Three dies made of aluminium with a LD ratio of 15 with diameters of 1.59, 1.19 and 0.79 mm provided the flow data. Calculations of the slip velocity by the Mooney method show power-law behaviour with the stress. Blends were prepared at different proportions of PP and EVA to observe the variation of the slip velocity for different compositions and temperatures. Direct microscopic observations of the slip layer on extruded samples provided estimations the width of the layer adjacent to the capillary wall and the viscosity of this layer as a function of the shear rate. It was found that the shear stress-shear rate master curve presented a discontinuity at a critical shear stress and two representative values of the shear rate, one corresponding to the slip layer and the other one corresponding to the bulk fluid.

Keywords. Slip layer, capillary rheometry, master curves, polymer blends, electron microscopy, polypropylene, poly[ethylene-co-(vinyl acetate)].

INTRODUCTION

Apparent slip in polymer melts has been studied consistently during recent years, and special attention has been given to the extrusion defects observed in capillary flow of highly viscous polymer systems. Recent review articles [see S.Q. Wang¹] highlight the importance of fundamental research in the increasing understanding of the relation of slip flow with extrudate distortions. There is a quite general view that the fluid layer adjacent to the solid wall in capillary flow develops different characteristics than those of the bulk flow in polymer melts. An abnormal decrease in the viscosity brought about by high velocity gradients in this layer is observed, and this effect is more pronounced in smaller

capillaries (i.e., those with smaller diameters). The resulting flow curves show a consistent increase in the velocity gradient for a given stress as the capillary diameter diminishes.

In the absence of end effects, the viscosity calculated from flow curves of capillaries with relatively large enough diameters, coincide with the rheometric simple shear curve, implying that the wall effects in this case are negligible. But as the diameter diminishes, the wall layer becomes increasingly important and corrections to the data are necessary. On this basis, Mooney² suggested a method to correct existing data from flow curves (stress versus shear rate) using at least three capillaries of different diameters. A characteristic velocity, i.e. the "slip" velocity, was associated to the increment of the velocity gradient for a given stress as the diameter diminishes. If the velocity gradient increment is linear with the inverse radius, extrapolation will render the corrected shear rate. The slip velocity may be then estimated from the slope of the different curves for various shear stresses. A power-law relationship has been found for the slip velocity variation with the shear stress in most cases.

The existence of the "apparent slip" or low viscosity layer adjacent to the wall has been given several explanations. Migration of low molecular weight species to regions of high shear rates (or depletion of high molecular weight components in the region close to the wall) has been proposed to account for such low viscosity region. Studies were made to determine the molecular weight at concentric layers of the extrudate. Only differences up to 4% were measured in polydisperse polystyrene³ between central and wall regions. A low viscosity layer at the walls was found in PVC⁴, constituted mostly by low molecular weight additives. In this system it was also found that low molecular PVC did not present slip, in contrast to high molecular PVC⁵. Slip was modified or prevented by changing the wall topography or by modification of wall material^{6,7,8,9,10,11}.

Wall slip has been considered a possible explanation to the multivaluedness of the shear rate-shear stress flow curve observed in concentrated polymer solutions and polymer blends [Pearson, J.R.A.¹²], often referred to as "inherent constitutive" instabilities by Petrie, C. S. J. and Derrin, M. M.¹³. In fact, for a single critical shear stress the flow curve may exhibit at least two values of the shear rate, the lower value

corresponding to the bulk flow and the larger one corresponding to the wall shear rate. The adjacent region to the wall will present a lower viscosity provided that the fluid is shear-thinning. Sometimes the span of the multivaluedness region is large, and the wall shear rate increases in a manner of jumps of "spurts" as the driving pressure gradient is increased beyond critical values.

The presence of regions of more aligned molecules within low viscosity regions and a more viscous bulk fluid with less aligned molecules for a given shear stress in capillary flow reflects the existence of a flow curve with a stress plateau or flow curves containing maxima and minima. Experimental verification of such issues has been given attention in this work. By performing direct observations of the width of the slip region, and provided the slip velocity is available (say, by the Mooney method) the shear rate at the wall may be estimated for a given stress. This procedure will enable to construct the flow curve that will presumably exhibit regions of widely different shear rates for a given critical stress, or spurt regions, if the slip layer is observed. In this regard, PP/EVA blends, an immiscible system with components of different glass transition temperatures, were considered in this analysis. The slip layer width was determined through observations by scanning electron microscopy on extruded samples for different temperatures and compositions.

EXPERIMENTAL PART

Materials. Isotactic polypropylene from Himont with a molecular weight of 228,000 ($M_n=28,900$) was used in the experimental work. It has a melting temperature of 173 °C and flow melt index of 3. poly [ethylene-co-(vinyl acetate)] from Elf-Atochem with a molecular weight of 125,700 ($M_n=48,000$) had a melting temperature of 76 °C and a melt flow index of 5.

Equipment. Blends were prepared in a Haake Rheocord-254 single-screw extruder with $LD=25:1$. The polymers were extruded in a form of a plane sheet. Then they were

pelletized and extruded once more to produce the pellets for the capillary viscometer. Extrusion temperatures used were 210, 220 and 225 °C.

The samples were placed in the chamber of an Instron 3210 capillary viscometer provided by three capillaries with $LD=15$ and entry angle of 180 degrees. Capillary diameters were 1.59 mm, 1.19mm and 0.79 mm. Experiments were performed with a height of sample in the chamber of 10 cm and special care was taken to avoid the presence of bubbles in the extruded samples.

To evaluate end-effects in the capillary flow of the blends, rotational viscometry measurements in a cone and plate apparatus (Rheometrics RDS II, radius = 2.5 cm, angle = 0.1 radian) were compared to those taken in the capillaries. The method of evaluation of these effects is described later.

Morphological features of the extruded blends (from the capillary viscometer) were analysed in a scanning electron microscope (Laica Stereoscan 440). The exterior surface and the transversal surface of the extruded samples of the capillary with the largest diameter were observed. For the transversal surface studies, the extruded filaments were fractured after immersion in nitrogen. Thereafter, the samples were immersed in toluene for 48 hrs to extract the EVA phase and then they were gold-coated for the microscopy studies. Observations of the core of the filament, the wall region and the intermediate region provided information on the morphological features of the dispersed phase.

Microscopy studies were complemented with optical microscopy observations using crossed polarisers, to distinguish differences in the birefringence patterns between the observed regions. Samples were prepared using cryogenic ultra-microtomy (Research & Manufacturing Co. MTX).

Flow curves were obtained in the capillary viscometer for pure polypropylene (PP) and 95/5, 90/10, 85/15 and 50/50 wt % PP/EVA blends at 190, 200 and 225 °C within the range 40-1000 1/s of shear rates.

RESULTS

From the pressure versus flow rate data from the capillary viscosimeter, the shear stress-shear rate (flow curve) was obtained, using the known relationships for pipe flow:

$$\text{Shear stress: } \tau = \frac{\Delta p}{4} \left(\frac{L}{D} \right) \quad (1)$$

$$\text{Apparent shear rate: } \gamma_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

where the pressure drop Δp is taken from the steady state value of the measured force. L/D is the length to diameter ratio of the capillary and Q and R are the flow rate and capillary radius, respectively. Figure 1 shows the shear stress plotted with the shear rate using different diameters ($L/D=1.5$) for a 90/10 PP/EVA blend at 225 °C. As observed, for a given stress, diameter-dependent shear rates are shown. Higher shear rates correspond to smaller diameters, illustrating what is usually termed "apparent slip". Quantitative evaluation of these effects may be accomplished using the well-known Mooney method.² Taking as a reference the curve with the largest diameter, assuming that slip effects in this capillary are negligible, the abnormal larger shear rates of the smaller capillaries can be quantified. For a given stress, the difference between the "reference" shear rate γ_{ref} and the diameter-dependent shear rate γ_d is characterised by the slip velocity V , and the characteristic length scale, which is the diameter of the capillary with slip effects D . In mathematical terms, this is written as:

$$\gamma_d - \gamma_{ref} = 8 V/D \quad (3)$$

From a set of capillaries with different diameters but with a constant L/D ratio, a plot of γ_d as a function of $1/D$ will render a straight line with slope $8 V$, and an intercept γ_{ref} . This procedure is based on the assumption that the capillary with the reference shear rate possesses a sufficiently large diameter so that the ratio of the characteristic length of the slip layer (its width) to that of the capillary diameter is negligible, and so slip effects are negligible. The problem here is that we do not know a priori, for any complex flow, the correct diameter. If this capillary is not chosen correctly, then eq 3 will show a departure from the straight line, which is additionally complicated with the presence of entrance effects. In fact, eq 3 holds in the fully developed flow region of the capillary. Sometimes, and quite often, surprisingly, eq 3 has been used without proper consideration of the end-effects. Since the characteristic length of the entrance region is not known a priori, it is necessary to evaluate end-effects, in this case entrance effects, to ensure that eq 3 is applicable to the flow data. This is usually accomplished by using the Bagley correction, in which the variation of pressure drop versus the L/D ratio from several capillaries will render an additional equivalent L/D contribution (at constant shear rate) to the stress in eq 1 due to entrance effects. In the present work, the implementation of this procedure would be cumbersome, due to the large number of measurements at several temperatures and compositions needed. Instead, the evaluation of entrance effects was performed by directly comparing the capillary flow data with the rheometric simple-shear curve. By assuming the Cox-Merz rule to be applicable (i.e., the numerical equivalence of the complex viscosity and the steady shear viscosity), capillary flow data was compared with the oscillatory cone and plate data. In this comparison, regions of overlapping were sought to reduce experimental uncertainties. In figure 2 (a and b), this comparison is effected for pure PP at 190 °C. In figure 2 (a) entrance effects account for deviations seen in the range 100-1000 1/s of shear rates, and in figure 2 (b) a correction in the shear stress renders an adequate superposition of data. We may argue that this correction is not performed properly, since slip effects and end effects are coupled in a more complicated form. If this is correct, then we have to follow an iterative procedure by which a first approximation involves the correction made in figure 2 (a and b), followed by the corrections in the shear rate (Rabinowitsch and Mooney). Alternatively, one may start correcting first the shear rate followed by the correction to the stress and comparing the

resulting flow curve to that obtained in the first place. Fortunately, same results were obtained by both procedures, and only one iterative cycle provided the same flow curve. In following this procedure we may also determine if the capillary with "negligible" slip effects possesses a diameter large enough to be the capillary with the reference shear rate.

In figure 3 Mooney plots for pure PP at 190 °C are shown. Within experimental error, straight lines are only obtained at low stresses. These curves (in the low stress region) provide values of the slip velocity and corrected shear rates for the blends at several temperatures and for various compositions. The dependence of the slip velocity on temperature and composition has been given attention by Valdez et al.¹⁴ They found maxima in the slip velocity as a function of composition in biopolymer systems. Magnitudes of the slip velocities are similar to those obtained by Jiang et al.¹⁵

Corrections for slip and end effects were performed on the blends for all concentrations and temperatures considered in this work. In all cases the stress and shear rate follow a power-law relationship. The Rabinowitsch correction for these fluids was used:

$$\dot{\gamma}_c = f_n \dot{\gamma}_{app} \quad (4)$$

where:

$$f_n = (3n + 1)/4n \quad (5)$$

n is the power-law index and the apparent shear rate $\dot{\gamma}_{app}$ is given in eq 1. Surprisingly, at least in the range of temperatures studied (190-225 °C) and in the dilute concentration range (0-15 wt % EVA), the power law index was quite constant and equal to 0.36 +/- 0.02. This suggests that it is possible to perform a time-temperature superposition analysis on the corrected flow curves for several temperatures and compositions in a specific range. Defining the shift factors:

$$\text{temperature shift factor: } a_T = \dot{\gamma}_T / \dot{\gamma} \quad (6)$$

$$\text{concentration shift factor: } a_C = \dot{\gamma}_C / \dot{\gamma} \quad (7)$$

master curves were constructed, with reference temperature and concentration $T_0 = 190$ °C and $C_0 = 100$ wt % PP, respectively. Furthermore, an overall master curve embodied particular master curves was built for the stress-shear rate and the slip velocity-shear stress relationships, respectively. Results of this analysis are presented in figures 4-6.

Figure 4 shows the viscosity-versus-shear rate curve, in which complex viscosity data corresponding to pure PP at 190 °C is plotted with the global master curve resulted from time-temperature-concentration superposition (reduced to 100 wt % PP and 190 °C). Although the scatter and agglomeration of points reflect lack of superposition and experimental errors in the measurements and in the reduction procedure, capillary data overlap and continue the trend of the rheometrical curve. We may expect such an error since corrections to the stress and shear rate have been effected for each concentration and temperature, followed by a two-stage superposition. Furthermore, in general, immiscible polymer blends do not follow time-temperature superposition, due to different relaxation modes of each polymer. We may expect a degree of superposition if the concentration of one phase is small within a narrow temperature span. The temperature and concentration shift factors used in the "superposition" are illustrated in figure 5 (a) and 5 (b). a_T follows a near-Arrhenius behaviour close to a WLF function and a_C increases with the EVA concentration enhancement.

We have also found power-law behaviour in the slip velocity-shear stress relationship. In figure 6 (b) the slip velocity is plotted with the shear stress reduced to 100 wt % PP and 190 °C. In this case, the shift factors given in eqs 6 and 7 are referred to ratios of the stress. Again, data from 4 concentrations and 3 temperatures render a global master curve after double temperature-concentration superposition. The slip velocity follows a slope of around 2.5 with the stress. Similar magnitudes have been found in the literature of polymer melts [see ref. Review Mashelkar].

With the purpose to analyse the morphology and length scales of the slip layer as a function of temperature and composition of the EVA/PP blends, a series of micrographs were taken on several samples, where EVA is the dispersed phase. Micrographs in figure 7 (a-c) show the morphology in the wall region (a), intermediate region (b) and in the capillary centre (c), respectively. These micrographs were taken on a blend with 85/15

PP/EVA composition at 190 °C, where the shear rate is 40 1/s. The wall region presents a "skin" with no EVA domains and with widely different features to those found in the inner regions. The width of this region amounts to only one micron. Adjacent to the wall region there is a layer where again no EVA domains are observed. The intermediate region (micrograph b) shows now EVA domains of approximately 0.5-micron size. The core region (micrograph c) presents EVA domains of one-micron size. As the shear rate is increased, the size of the dispersed-phase domains in the core region decreases to 0.75 microns. Variations of the domain size as a function of the shear stress have also been observed in similar systems.¹⁶

An interesting observation is the presence of domains deformed along the angular direction of the extrudate. It seems that the extrudate "rotates" as it is pushed out of the capillary. It is not possible to confirm that this effect occurs inside the capillary, or it is due to the polymer relaxation experienced outside the capillary. Alternatively, one may think of an effect of the stresses developed as the free surface evolves right at the exit of the die. Some authors attribute the spiral-like extrudate distortion of polypropylene, among other polymer melts, to a secondary (vortex) flow in the barrel due to a sharp die entry.

It is also noteworthy that the filament that leaves the capillary at the initiation of flow (when the force has not achieved steady-state conditions) presents a different morphology to that observed under steady-state conditions. In this case, the wall layer width is 10 microns with dispersed EVA micro-domains. It is apparent that morphology develops in a time scale along which the force attains steady-state conditions. Apparently, the uniform distribution of EVA domains in the filament existing at the initiation of flow changes with time and leads to a depleted layer close to the wall. EVA domains are either broken into sub-micron size particles (not observable) or they are highly deformed into very thin filaments. Migration of particles to the core region may also cause the resulting morphology. In any of these situations, a depleted PP layer adjacent to the wall is the characteristic pattern at this concentration.

To investigate further this effect, we have considered a blend with larger EVA contents, in which the EVA phase is the continuous phase. In the figure 8 a blend with 85-15 % EVA/PP composition depicts a slip layer of 3 microns width depleted of

dispersed phase and with particle sizes increasing for smaller radial distances. Similarly as in the PP-continuous phase blends, the morphology in samples taken at the initiation of flow depicts domains present in the slip layer.

An interesting case is the morphology shown by the 50-50 % PP/EVA blend. At a shear rate of 900 1/s, the slip layer presents domains of EVA and PP with a width of 26-micron size. This blend develops the largest slip velocity at 190 °C.

In the figure 9 (a-c), we attempt to find a relationship between shear rate and width of the slip layer. Blend composition is 90/10 % PP/EVA at 225 °C. As the shear rate increases from 40 to 1000 1/s, the slip layer width decreases from 1.5 microns (40 1/s) to 0.3 micron (1,000 1/s). An intermediate size of one micron is measured at 400 1/s. Such relationship does not hold in the case of varying blend composition. From 100 to 85% PP contents, at 225 °C no correlation exists between composition and slip layer width. Magnitudes of the slip layer changed from one micron for 100 and 95% PP, to 300 nm for 90 % PP, and to 3 microns for 85% PP. The 90 % PP blend presented the smallest width but the highest slip velocity. In table 1, the width of the wall layer is shown for blends processed at various temperatures and compositions.

Polarised optical microscopy confirmed results of the analysis made by scanning electron microscopy. Similar morphology patterns of multiphase polymer blends have been found by several authors.^{17, 18, 19}

The observed variation of the wall layer width with the shear rate (or applied stress) suggests that the representative shear rate at the wall increases with the reduction in layer width. This may be expressed as follows:

$$\tau = \frac{\Delta p}{4 \left(\frac{L}{D} \right)} = \eta_i \left(\frac{V_i}{\delta_i} \right) \quad (8)$$

where the representative shear rate at the wall is given by the ratio of the slip velocity (V_i) and the slip layer width δ_i , Eq 8 further expresses that the viscosity in the wall layer

results is given in terms of the Navier-de Gennes²¹ notion for interfacial slip. In this, a slip hydrodynamic boundary condition is introduced in which the slip velocity V_s at a solid/liquid interface is determined by the shear stress at the wall:

$$\tau = \beta V_s \quad (9)$$

where β is the interfacial friction coefficient which characterises viscous interactions at the boundary. The Navier-de Gennes extrapolation length b arises as the length scale in the analysis of the flow behaviour in the presence of slip:

$$b = \eta/\beta \quad (10)$$

where the shear rate in the bulk is implied in equation 10. It follows that:

$$b = \eta/\beta \quad (11)$$

where η is the bulk viscosity. In the systems treated in this work, the friction coefficient for various temperatures and concentrations may be extracted from figure 6 (b). The stress follows a power law with the slip velocity with coefficient 0.4, quite independent of temperature and concentration.

The present analysis quantifies wall slip in terms of the slip length b instead of the slip velocity V_s . Since the extrapolation length depends only on the viscosity and friction coefficient, it does not depend on kinematic variables and therefore may be considered a material property of the system. As the ratio b/D becomes larger, wall slip corrections are necessary.

Comparing eqs 8 and 9, the friction coefficient is related to the viscosity of the slip layer:

(η_s) is given by the ratio of the wall stress and the representative shear rate. This expression has been suggested by Jiang et al.¹⁵ and accounts for a drastic reduction in the viscosity of the slip layer as compared to that in the core region. This is clearly observed in figure 10, where the viscosity of the fluid adjacent to the wall decreases very rapidly with the representative shear rate V_s/δ . In fact, the slope of this curve is -1 , a signature of a pronounced shear thinning. To illustrate the span of shear rates existing in the wall region as compared to those in the bulk, in figure 11 the shear stress is plotted with the shear rate. Shear rates representative of the slip layer span the high shear rate region with an average plateau stress, while the bulk data at low shear rates follow a uniform power-law relationship. There are discontinuities at a critical stress (or critical shear rates) and multivaluedness of the stress-shear rate relationship. Furthermore, the viscosity in the wall region may be two decades smaller than the viscosity in the bulk. It is important to point out that data in figure 11 correspond to values taken at several concentrations and temperatures, and therefore the extent of the plateau region will depend on a particular temperature and concentration.

The above results suggest that the velocity profile in the capillary in the fully developed region consists of a flattened core occupying most of the transversal area and a very thin layer adjacent to the wall where the velocity decreases to zero abruptly. The profile will look like a quasi-solid displacement of fluid that actually "slips" on the capillary walls. As a function of time, the profile will evolve from a parabolic profile at the onset of flow, into a flattened profile in the steady-state equilibrium flow. Therefore, the distribution of the dispersed phase domains will be uniform in the initial transient flow and will segregate during the time scale of formation of the slip layer, as soon as a critical stress is attained. The critical stress may be as low as 50 kPa (see table 1) at which we observe the development of the slip layer.

DISCUSSION AND CONCLUDING REMARKS

Alternative characterisations of the data presented so far in this paper have been advanced in the current literature [refs Wang^{9,20}]. In the following, a discussion of the

(11)

$$\beta = \eta_1/\delta_1$$

and so the extrapolation length becomes:

$$b = \left(\frac{\eta}{\eta_1} \right) \delta_1 \quad (12)$$

According to eqs 9 and 10, the extrapolation length may be expressed in terms of the stress. Since both the slip velocity and bulk shear rate vary as a power-law with the stress, and both power laws have similar power-law index for high shear rates, equation 10 will predict a nearly constant b independent of the shear rate, and hence, also independent of temperature and concentration. The behaviour of the extrapolation length with the stress is illustrated in figure 12. In agreement with the behaviour of other polymers, in the PP/EVA blend the viscosity and the extrapolation length follow a similar relation with the stress, and so there is an observable adverse effect of shear thinning on the magnitude of wall slip. Furthermore, since b is almost independent of the shear rate, equation 1 also states that the variation of the extrapolation length with the slip velocity is linear (see figure 13). This regime has been predicted by de Gennes²¹ and corresponds to the "marginal" regime, between the entangled regime and the Rouse regime, for a weakly grafted surface exposed to a polymer melt. In this case, the grafted chains are the same as those of the melt, and represent those chains that are bound to the surface of the die.

The magnitudes of the extrapolation lengths confirm the expected magnitudes found in the microscopy studies for the slip layer thickness according to eq 12. The ratio of the viscosity in the bulk and that in the slip layer may be of the order of 100-1000 times. For a slip layer width of the order of one micron, the extrapolation length amounts to 0.04-0.08 mm, which is small compared with the capillary diameter.

In a study on polypropylene and EVA in aluminium dies, Wang et al.²⁰ measured extrapolation lengths from data taken in a bare aluminium die and in a coated die. In the bare aluminium die slip was not found in polypropylene using the Mooney method, although differences with the samples used here may be due to molecular characteristics, like tacticity (the sample used in this work is isotactic), to the molecular weight (228,000) and polydispersity (7.9 in this case). Also, the melt flow index may be different, since the power-law coefficient of the flow curve in Wang's paper is different to that of the present work. Anyway, the slip we found in pure polypropylene has a small magnitude and is smaller than that found in the blends with EVA throughout the composition range at 200 °C.

In figure 11, the bulk data do not show any evidence of a slip-stick transition observed in polymer melts such as polyethylene, which involves the breakdown of surface bonding between the fluid and the die wall. The highest stress attained was around 0.3 MPa, which is so low that no interfacial coil-stretch transition occurs. This is the reason why the rising branch of the flow curve at high shear rates is absent, which indicates that no interfacial slip is found in these systems. Therefore, the observed development of the slip layer and the diameter-dependent flow curves in this polymer blend are due to the bulk polymer properties. In this regard, the slip velocity obtained by the Mooney method and the calculated extrapolation length give same valid results in this case.

We acknowledge the technical assistance of E. Sanchez, A. Caballero, S. Jimenez, M. T. Vazquez and J. M. Garcia Leon. Student A. Luis. AMC wishes to thank a scholarship from CONACYT Reg. 114268 and also the initial discussion with J. Pérez- Gonzalez IPN.

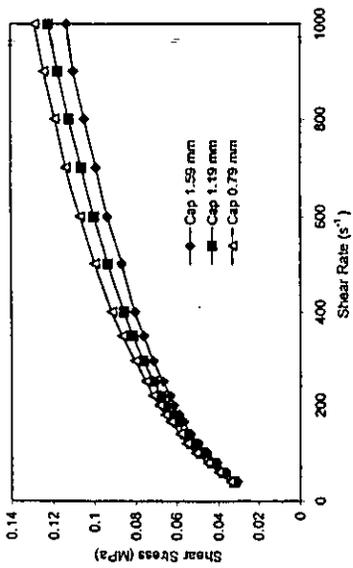
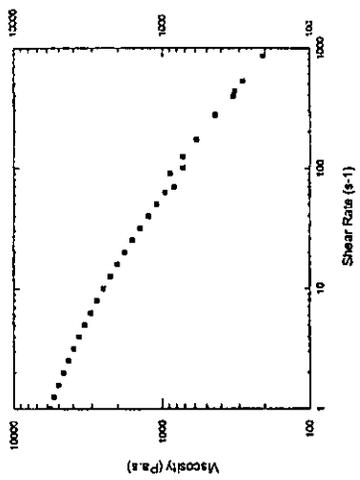
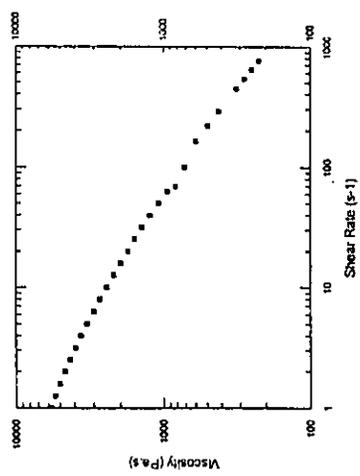


Figure 1



(a)



(b)

Figure 2

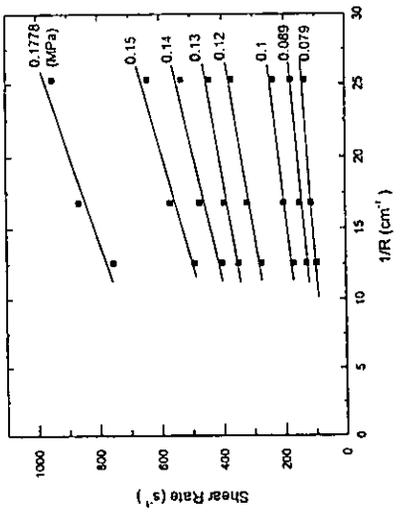


Figure 3

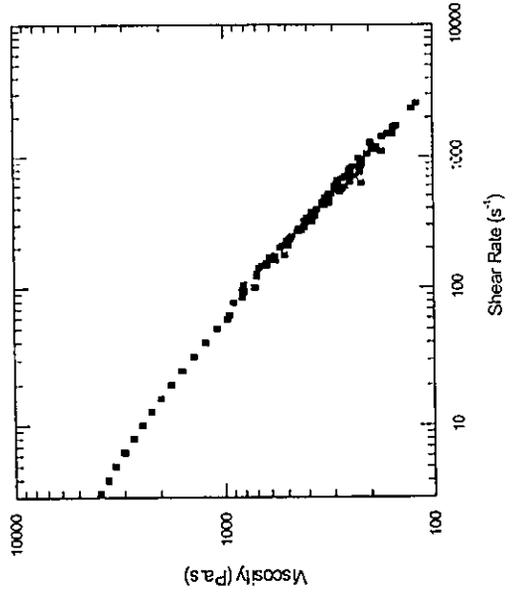
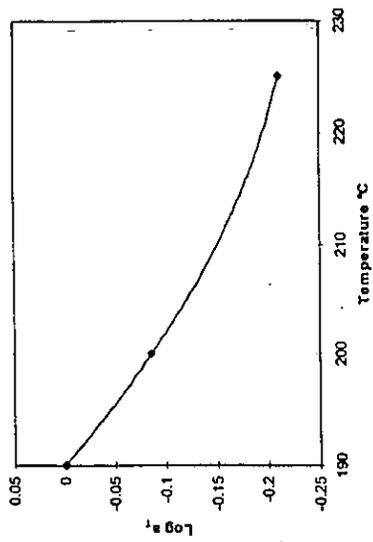
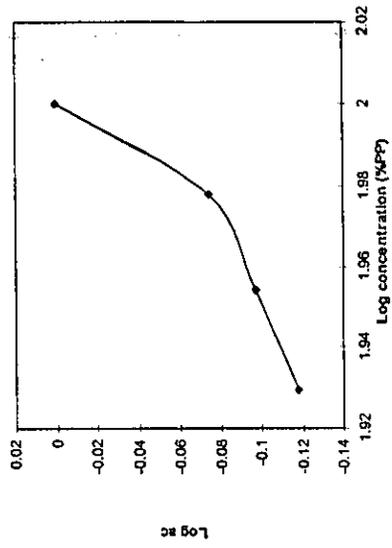


Figure 4



(a)



(b)

Figure 5

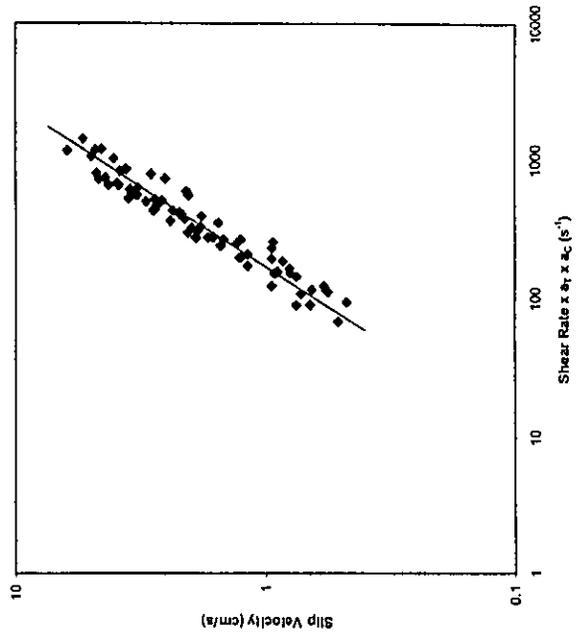


Figure 6 (a)

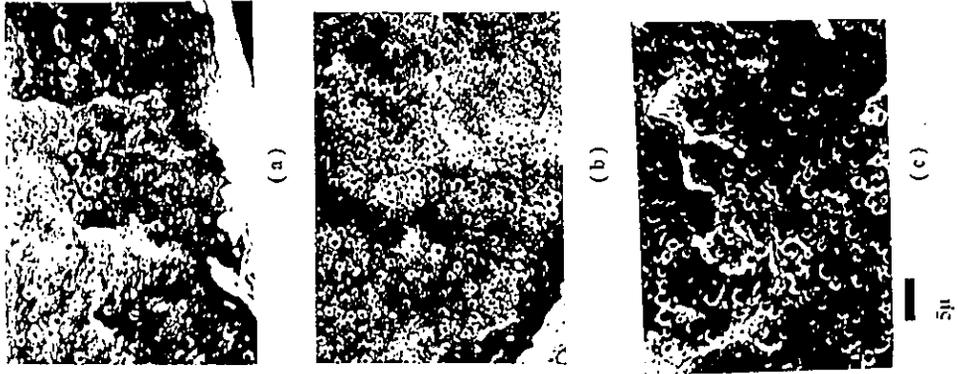


Figure 7

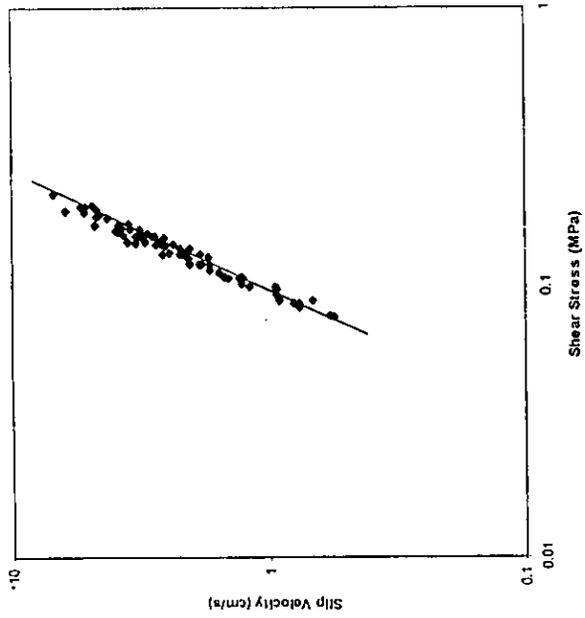


Figure 6 (b)



(a)

5μ



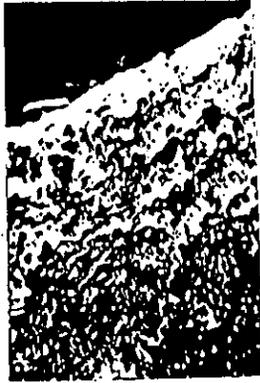
(b)

5μ



(c)

1μ



3μ

Figure 8

Figure 9

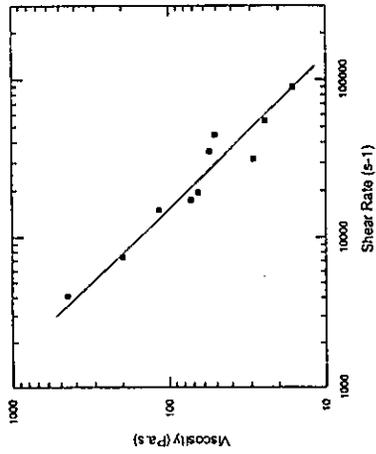


Figure 10

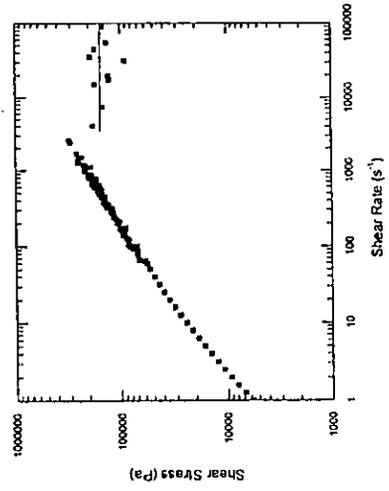


Figure 11

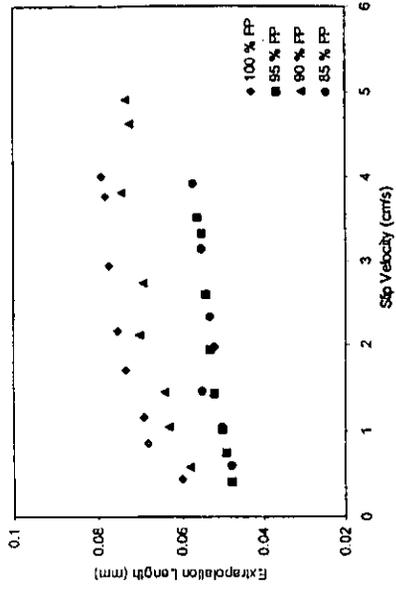


Figure 13

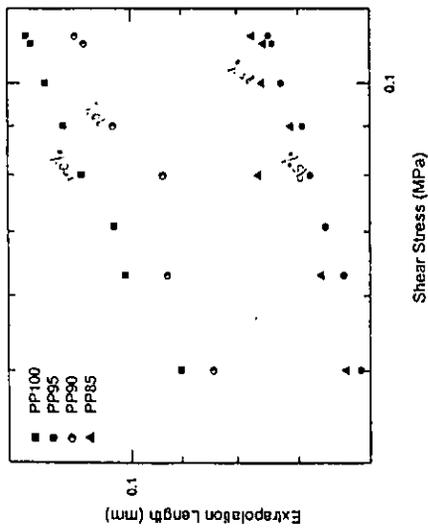


Figure 12

Table 1.

τ (MPa)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	V_s/δ (s^{-1})	Slip Layer Width δ_s (μ)
190°C			
85%PP			
0.0512	40	976	1
0.1275	400	19500	1
0.1754	1000	44600	1.3
90%PP			
0.1741	1000	15050	2
100%PP			
0.1947	1000	35185	2
50%PP			
0.1825	900	4079	26
225°C			
85%PP			
0.1265	1000	17467	3
90%PP			
0.0316	40	839.5	1.5
0.0913	400	31600	1
0.1287	1000	227000	0.3
95%PP			
0.1342	1000	54800	1
100%PP			
0.1461	1000	89800	1
180°C			
15%PP			
0.1465	400	7400	3

Figure captions

- Figure 1. Apparent flow curve for 90/10 PP/EVA blend at 225 °C with three different diameters and same L/D.
- Figure 2. Entrance effect in pure PP at 190 °C. (a) There exists a deviation in the range 100-1000 1/s of shear rate. (b) An iterative correction of data.
- Figure 3. Mooney plots for pure PP at 190 °C for several shear stresses.
- Figure 4. Complex viscosity for pure PP at 190 °C with the master curve reduced to 100 wt % PP and 190 °C.
- Figure 5. (a) Temperature shift factor for the viscosity-versus-shear rate master curve. (b) Concentration shift factor for the viscosity-versus-shear rate master curve.
- Figure 6. (a) Slip velocity plotted with the shear rate master curve reduced to 100 wt % PP and 190 °C. (b) Slip Velocity plotted with the shear stress master curve reduced to 100 wt % PP and 190 °C.
- Figure 7. Morphology of the PP/EVA blend taken at 190 °C and 40 s⁻¹ (a) At the wall (b) intermediate (c) Centre.
- Figure 8. Slip layer morphology for 85/15 % EVA/PP at 180 °C.
- Figure 9. Width of the slip layer for 90/10 % PP/EVA blend at different shear rate (a) 40 s⁻¹ (b) 400 s⁻¹ (c). 1000s⁻¹.
- Figure 10. Viscosity of the slip layer with shear rate of the slip layer.
- Figure 11. Shear stress as a function of the shear rate in the bulk compared with the slip layer.
- Figure 12. Extrapolation length and viscosity in function of the shear stress for pure PP at 225 °C.
- Figure 13. Extrapolation length-versus-slip velocity for pure PP at 225 °C.

Table heading

Table 1. Slip layer width for various shear rates and temperatures for pure PP and PP/EVA blends.

REFERENCES AND NOTES

1. Wang, S. Q. *Adv Polym Sci* 1999, 138, 227-275.
2. Mooney, M. J. *J of Rheol* 1931, 2, 210-222.
3. Whitlock, R. L.; Porter, R. S. *J of Pol Sci* 1972, 10, 877-886.
4. Funatsu, K.; Sato, M. In *Advances in Rheology*, Edited by Mena, B.; Garcia Rejón, A.; Rangel, C., *Proc. IX Intl. Congress on Rheology*, Universidad Nacional Autónoma de México, México 1984, 3, 539-541.
5. Knappe, W.; Krumböck, E. In *Advances in Rheology*, Edited by Mena, B.; Garcia Rejón, A.; Rangel, C.; E. *Proc IX Intl. Congress on Rheology*, Universidad Nacional Autónoma de México, México 1984, 3, 417-424.
6. Knappe, W.; Krumböck, E. *Rheologica Acta*, 1986, 25, 296-307.
7. Jiang, T. Q.; Young, A.C.; Metzner, A.B., *Rheol Acta*, 1986, 25, 397-404.
8. Piau, J. M.; El Kissi, N.; Toussaint, F.; Mezghani, A.; *Rheol Acta* 1995, 34, 40-57.
9. Wang, S. Q.; Drda, P. A. *Macromolecules* 1996, 29, 2627-2632.
10. Wang, S.-Q.; Drda, P. A. *Rheol Acta* 1997, 36, 128-134.
11. De Vargas, L.; Manero, O.; *Polym Eng Sci* 1989, 29, 1232-1237.
12. Pearson, J. R. A. *J Rheol* 1994, 38, 309-331.
13. Petri, C. S. J.; Denn, M. M. *AICHE J* 1976, 22, 209-236.
14. Valdez, M.A.; Yeomans, L.; Montes, F.; Acuña, H.; Ayala, A. *Rheol Acta* 1995, 34, 474-482.
15. Jiang, T. Q.; Young, A.C.; Metzner, A.B. *Rheol Acta* 1986, 25, 397-404.
16. Gupta, A. K.; Ratnam, B. K.; Srinivasan, R. *J Appl Polym Sci* 1992, 46, 281-293.
17. Joshi, M.; Misra, A.; Maiti, S. N.; *J Appl Polym Sci* 1991, 43, 311-328.
18. Petrović, Z. S.; Budinski-Simendic, J.; Divjakovic, V. *J Appl Polym Sci* 1991, 42, 779-790.
19. Chen, H. L.; Porter, R. S. *Polym Eng Sci* 1992, 32, 1870-1875.
20. Yang, X.; Ishida, H.; Wang, S.; *J Rheol* 1998, 42, 63-80.
21. Brochard, F.; de Gennes P. G. *Langmuir* 1992, 8, 3033-3037.