

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ELABORACION Y CARACTERIZACION DE MEZCLAS
ELASTOMERO - TERMOPLASTICOS

TESIS

Que para obtener el grado académico de
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(Especialidad Fisicoquímica)

PRESENTA

MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ

México, D.F., 1987

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS ELASTOMERO - TERMOPLÁSTICOS

Esta tesis presenta una alternativa de aprovechamiento del hule obtenido a partir de la planta de Guayule (*Parthenium Argentatum* Grey) empleándolo en la preparación de mezclas de elastómero - termoplástico (ETP).

Se elaboraron mezclas de ETP's con diferentes hules isoprenicos (hule guayule, hule hevea y poliisopreno sintético) y polietileno de alta densidad encontrándose que; sus propiedades mecánicas dependen de la composición y naturaleza de los polimeros.

Las mezclas presentan inmiscibilidad a temperatura ambiente, pero son miscibles y estables en estado fundido.

La presencia de una fase cristalina (Polietileno) le imparte resistencia a la tensión y dureza; presentan además máxima depresión, en la temperatura de fusión cuando las mezclas contienen 30% de hule. Por calorimetría Diferencial de Barrido se observa que; a bajos contenidos de hule se ve favorecida la cristalinidad del polietileno, con posibles modificaciones en su estructura.

Al entrecruzar el hule en la mezcla se evita la emigración de las fases y se aumentan las propiedades mecánicas del material.

CHARACTERIZATION AND MANUFACTURE OF RUBBER - THERMOPLASTIC BLENDS

This thesis presents an alternative to utilize the rubber from the Guayule shrub, (*Parthenium Argentatum* Grey) as a thermoplastic rubber (TPR) of the olefinic type, that is, as a blend with polyolefin.

Rubber - thermoplastic blends were prepared using three different polyisoprene rubbers (natural Guayule rubber, natural hevea rubber, and synthetic polyisoprene) with high density polyethylene.

Properties of blends depend to a great extent on concentration of each component and to a lesser extent on the type of polyisoprene. Blends are immiscible at room temperature, but are stable and miscible in the molten state.

Presence of a crystalline phase (Polyethylene) enhances tensile and hardness of the amorphous phase (rubber). A minimum in fusion temperature of polyethylene was observed at 30% rubber content in the blend. It was also observed by DSC, that crystallinity of polyethylene increases at low rubber contents, with a possible modification in the crystalline structure of polyethylene.

Crosslinking of the rubber phase enhances the mechanical properties of the blend and avoids migration of phases.

INDICE

I.- INTRODUCCION -----	1
II.- ANTECEDENTES -----	3
2.1.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE MEZCLAS -----	6
2.1.1.- Termodinámica de Miscibilidad. -----	6
2.1.2.- Características de las mezclas poliméricas con fases cristalinas y amorfas -----	12
2.1.3.- Polímeros cristalinos -----	12
2.1.4.- Determinación del grado de cristalinidad --	14
2.1.5.- Calor y Entropía de fusión -----	17
2.1.6.- Teoría de la depresión de la temperatura de fusión -----	19
2.2.- PROPIEDADES MECANICAS -----	22
2.2.1.- Pruebas de Tensión -----	22
2.2.2.- Pruebas de dureza y penetración -----	25
2.3.- ENTRECruzAMIENTO DE MEZCLAS; Elastómero - Termoplástico (ETP) -----	27
2.3.1.- Entrecruzamiento químico con peróxido de dicumilo (DCP) -----	28
2.3.2.- Descomposición térmica del peróxido de dicumilo -----	30
2.3.3.- Mecanismos de entrecruzamiento de Isopreno con DCP -----	32
2.3.4.- Entrecruzamiento químico con azufre -----	33
2.3.5.- Mecanismo de entrecruzamiento de Isopreno con azufre -----	33

2.3.6.-	Determinación del grado de entrecruzamiento	36
2.3.7.-	Método de hinchamiento	37
III.-	EXPERIMENTAL	41
3.1.-	Caracterización Fisicoquímica de los materiales	42
3.2.-	Preparación de mezclas y placas de ETP's	42
3.3.-	Determinación de densidad por columna de gradiente	44
3.4.-	Determinación de propiedades termodinámicas durante la fusión por DSC	47
3.5.-	Determinación de propiedades mecánicas	48
3.5.1.-	Esfuerzo Tensil y Elongación	48
3.5.2.-	Dureza	49
3.6.-	Entrecruzamiento	49
3.6.1.-	Preparación de mezclas y placas de Hule-Poliétileno con entrecruzante	49
3.6.2.-	Determinación de propiedades mecánicas de mezclas entrecruzadas	50
3.6.3.-	Determinación de peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento por el método de hinchamiento	50
3.7.-	Preparación de mezclas de ETP's con lubricantes y determinación de propiedades mecánicas	51
IV.-	RESULTADOS Y DISCUSION	52
V.-	CONCLUSIONES	81
VI.-	APENDICE	84
VII.-	BIBLIOGRAFIA	87

I.- INTRODUCCION

Existen varios motivos que explican la dedicación de investigadores y técnicos en desarrollo hacia la tecnología de "Mezclas"; primeramente se ha comprobado que mediante una adecuada combinación de polímeros ya disponibles, obtenidos por métodos seguros, es posible cubrir importantes "lagunas tecnológicas" en el conjunto del área de propiedades de los termoplásticos (1). Esto significa que con el auxilio de la tecnología de las mezclas pueden convertirse y obtenerse materiales termoplásticos cuyos "perfiles" de propiedades características no tienen los polímeros base.

Otra razón para recurrir a esta tecnología es que se logra en muchos casos incrementar una propiedad; lo que es fundamental para un campo de aplicación determinado, sin grandes detrimentos en las características restantes de los polímeros de partida.

Otra razón atractiva de las mezclas es el "tiempo de desarrollo". La práctica demuestra que el tiempo empleado desde el inicio de la investigación hasta la comercialización del producto en las mezclas es sencillamente más corto que cuando se trata de nuevos polímeros base, esto no quiere decir que sea sumamente sencillo, al contrario, se requiere de una técnica de proceso depurada y específica, para desarrollar y producir industrialmente mezclas de polímeros con propiedades requeridas.

Dentro del campo de la tecnología de mezclas encontramos a los elastómeros termoplásticos (ETP). Los cuales son materiales, que vienen a cubrir propiedades físicas y mecánicas entre los hules y los termoplásticos convencionales y pueden ser procesados con tecnología de plásticos (2).

Se han reportado mezclas de plásticos (polipropileno) con hules (poliisopreno y polibutadieno) (3) los cuales presentan altas temperaturas de ablandamiento, buena resistencia al impacto a bajas temperaturas, también se ha demostrado que existe variación en las propiedades físicas al variar la composición de la mezcla (4). La presencia de una fase vítrea ó cristalina en las mezclas de elastómeros-termoplásticos produce reforzamiento y dureza en el material, estas propiedades pueden ser mejoradas por entrecruzamiento parcial en la fase elastomérica, sin dañar la naturaleza termoplástica del material (2,5).

Un estudio reciente de mercado (6) indica que en los próximos 5 años las mezclas de ETP's, tendrán una gran demanda en la industria automotriz y del calzado así como diversos artículos fabricados por moldeo, razón por la que se hace atractiva la idea de obtener nuevos materiales.

El presente trabajo tiene como objetivo preparar mezclas de elastómero con termoplástico empleando hule de Guayule (HG), hule de hevea (HH) y Poliisopreno sintético (HI) con polietileno de alta densidad (PEAD).

Estas mezclas están formadas por una fase amorfa y una cristalina la cual le imparte una serie de características que se pretenden comprobar.

Se realizan estudios sobre sus propiedades mecánicas de esfuerzo Tensil, Elongación y Dureza de acuerdo a su composición. Se llevan a cabo observaciones del cambio de la densidad en diferentes composiciones.

En estado fundido se determina la temperatura, calor de fusión y % de cristalinidad del polietileno en la mezcla.

Se analiza que, termodinámicamente estas mezclas son inmiscibles a temperatura ambiente pero miscibles y estables en estado fundido; que para evitar la inmiscibilidad a temperatura ambiente se entrecruza el hule en presencia del polietileno, obteniéndose una red semi-impenetrable (semi-IPN), evitando así la emigración de fases.

1.- ANTECEDENTES

El término de "Elastómero-Termoplástico" (ETP) es empleado para nombrar una nueva clase de material formada por una fase blanda de elastómero y una fase dura de termoplástico.

Los elastómeros-termoplásticos pueden ser clasificados dentro de 4 tipos (7) 1).- Olefinicos: mezclas de hule con poliolefina; 2).- Copolímeros en bloque SBS: copolímero de bloque de estireno y polidieno; 3).- Poliuretanos: copolímeros de un poliéster amorfo y un poliuretano rígido y 4).- Copoliéster-poliéster: copolímero de bloque de un poliéster de alta cristalinidad y un poliéster blando amorfo. A partir de estas combinaciones se pueden producir materiales de un amplio intervalo que van desde plásticos duros, blandos y flexibles hasta elásticos (8).

Las propiedades que presentan estos materiales dependen de la naturaleza de los polímeros empleados, de su composición y la fase continua dominante.

Una mezcla de homopolímeros se separa en fases cuando termodinámicamente son inmiscibles ($\Delta G > 0$) esta constituye prácticamente la generalidad; la excepción es que estos sean miscibles.

La miscibilidad de polímeros no-polares de alto peso molecular solo ocurre cuando los parámetros de solubilidad son iguales ó muy cercanos y presenten estructura molecular similares ó bien si el peso molecular es bajo y la entalpía de mezclado es aproximadamente cero. La entalpía de mezclado también puede ser negativa, i.e. en procesos exotérmicos, esto ocurre si existe interacción entre grupos polares de las especies.

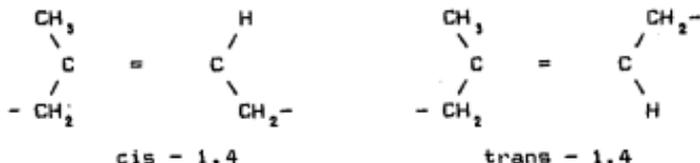
Si los polímeros involucrados no cumplen con lo antes mencionado son inmiscibles y por lo tanto presentarán migración de fases, esto es posible evitarlo agregando un agente compatibilizante ó bien entrecruzando el elastómero de la mezcla elastómero-termoplástico.

Algunas de las ventajas que presentan las mezclas poliméricas, están basadas en las características estructurales de los componentes, tal como:

La presencia de una fase cristalina en uno ó ambos componentes de la mezcla, produce materiales con mayor resistencia química. En el caso de las mezclas de poliolefinas con elastómero (hule natural) (9) se ha encontrado que presentan altas temperaturas de ablandamiento, baja densidad y resistencia al impacto a bajas temperaturas.

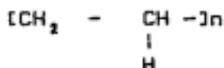
En el presente trabajo se estudiarán mezclas de elastómeros-termoplástico del tipo olefinico, las cuales están formadas por hules isoprénicos de diferente origen y como poliolefina el polietileno de alta densidad. Estos materiales presentan las siguientes características estructurales.

Los hules naturales presentan un 99% en su estructura cis-1,4 poliisopreno, los poliisoprenos sintéticos pueden presentar también estructuras trans-1,4 adición 3,4, etc. Lo que ocasionan irregularidades en la estructura de la cadena (47).



Debido a la alta estereoregularidad de los hules naturales, estos tienen la capacidad de cristalizar bajo deformación.

El polietileno, polímero con carácter vinílico presenta la siguiente unidad estructural (14).



El polietileno de alta densidad es obtenido mediante polimerización de etileno con iniciador tipo Ziegler-Natta a bajas presiones.

Los polietilenos lineales típicos son polímeros altamente cristalinos, contienen menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono en la cadena principal.

La diferencia en propiedades entre polietileno lineal y ramificado puede atribuirse a la diferente cristalinidad entre ellos. Los lineales son más rígidos que los ramificados y tienen mayor punto de fusión así como mayor módulo y dureza.

A continuación se analizan los conceptos de miscibilidad, propiedades termodinámicas de fusión, propiedades mecánicas y entrecruzamiento, como base para la interpretación de los datos obtenidos en las mezclas de elastómero-termoplástico preparadas.

2.1.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE MEZCLAS

Desde el punto de vista de la termodinámica, los polímeros tienden a ser inmiscibles entre si, debido a que la entropía combinatoria de las mezclas es extremadamente pequeña y su entalpía de mezclado es por lo general desfavorable (10) por lo que el 90% de los casos, no pueden obtenerse mezclas estables.

En la actualidad existen varios criterios para predecir ó explicar el comportamiento de miscibilidad de polímeros, a continuación se mencionarán algunos de estos:

2.1.1.- Termodinámica de Miscibilidad

a).- Termodinámicamente la miscibilidad entre polímeros, está relacionada con la energía libre de Gibbs de mezclado (ΔG_m). Existe completa miscibilidad solo si:

$$\Delta G_m < 0$$
$$\text{y } \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0 \quad (1)$$

donde ϕ_2 es la fracción volumen del polímero 2.

La energía libre de mezcla puede ser escrita en términos de la contribución entálpica y entrópica.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T (\Delta S_{m_e} + \Delta S_{m_c}) \quad (2)$$

donde ΔH_m es la entalpía de mezcla, ΔS_{m_e} es la contribución entrópica combinatoria de la mezcla y ΔS_{m_c} es la entrópica en exceso de la mezcla. Para materiales poliméricos expresión (2) es incompleta, Flory (10) propone la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{mC} = R \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \frac{\phi_1}{V_1} + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \frac{\phi_2}{V_2} \right] \quad (3)$$

lo que describe la entropía de combinación de la mezcla de segmento de polímeros con disolvente (u otro segmento polimérico). Para esta expresión V_1 es el volumen molar del componente 1 y ϕ_1 es la fracción volumen en la mezcla. Como el peso molecular de los polímeros es muy alto, V_1 es proporcional a su peso molecular y es muy grande, por lo que ΔS_{mC} para mezclas de polímeros es virtualmente cero, lo que implica que la miscibilidad de mezclas de polímeros se logra cuando: $\Delta S_m < 0$; es decir, solo cuando $\Delta H_m < 0$ ó $\Delta S_m > 0$.

La entropía de mezclado depende del cambio de energía asociada con el componente vecino en contacto durante el mezclado y una aproximación es hacerla independiente del peso molecular, de acuerdo con el razonamiento anterior.

La interacción de los segmentos es por dispersión ó por fuerzas de tipo Van der Waals entre segmentos. El calor de mezclado puede ser calculado empleando parámetros de solubilidad de los componentes puros.

$$\Delta H_m = V (\delta_1^2 - \delta_2^2) \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

Esta ecuación siempre predice entalpías positivas de mezclado ó cero cuando $\delta_1 = \delta_2$ para mezclas de materiales no polares.

En estas condiciones se tiene que la ecuación de estado para ΔS_m solo está en función de la entropía en exceso ΔS_{mE} efecto asociado al cambio de volumen en la mezcla (11) aunque el cambio de entropía en exceso es pequeño juega un papel importante en la evaluación de propiedades termodinámicas. Cuando existe una contribución de volumen en la mezcla (ΔV_m) (12) es miscible, ya que ΔS_{mE} es proporcional a este cambio.

La contribución de entropía en exceso puede ser positiva y en este caso las mezclas serán miscibles. Este criterio se puede aplicar evaluando el volumen específico de las mezclas a diferentes composiciones la cual puede demostrar si las mezclas son termodinámicamente miscibles a esas condiciones (50).

b).- Scott (17) emplea la teoría de Flory Huggins (44) y obtiene la siguiente expresión para ΔG_m a volumen total (v) de un par de polímeros.

$$\Delta G_m = (RT V/V_r) [(\phi_1/X_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/X_2) \ln \phi_2 + (5) \\ x_{1,2} \phi_1 - \phi_2]$$

donde V/V_r es un parámetro adecuado que relaciona el volumen molar de monómeros; ϕ_i y x_i son la fracción volumen y el grado de polimerización de polímero i ; R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y $x_{1,2}$ es el parámetro de interacción entre los dos polímeros la cual es relacionada con la entalpía de interacción de la unidad repetitiva.

$$x_{1,2} = V_r/RT (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

donde δ es el parámetro de solubilidad.

Los dos primeros términos de la ecuación 5 encerrado entre paréntesis contribuye a la disolución de los polímeros donde $\ln \phi_i$ siempre es negativo.

Desafortunadamente el grado de polimerización (X_i) tiende a ser grande y por lo tanto este término tiende a cero y solo queda en términos de $(x_{1,2} \phi_1 - \phi_2)$, que generalmente es positivo.

Un valor grande positivo de ΔG_m implica que la mezcla no es miscible y, un valor negativo de ΔG_m ó un valor positivo muy pequeño de el parámetro de interacción ($x_{1,2}$) son los requisitos para que un par de polímeros sean miscibles.

Se han hecho intentos para estimar $x_{1,2}$ a partir de propiedades moleculares y son conocidos pocos pares de polímeros miscibles. Esta tendencia hacia la incompatibilidad se puede ver claramente utilizando los parámetros de solubilidad para pares de polímeros miscibles (8):

$$(\Delta \delta)_c = (RT/2V_r) [x_1^{-1/2} + x_2^{-1/2}] \quad (7)$$

Una estimación de los parámetros de solubilidad es calculada por:

$$\delta = \rho \sum f_i / M \quad (8)$$

donde ρ es la densidad del polímero, f_i es el coeficiente de atracción del grupo i en la unidad repetitiva y M es el peso molecular de la unidad repetitiva.

c).- Como un tercer criterio de miscibilidad se puede partir del análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g), aunque no se aplicó en el presente trabajo, se efectuará un breve análisis.

Existe una gran controversia sobre el auténtico significado de la temperatura de transición vítrea y si el estado vítreo puede o no considerarse como una fase en equilibrio, se han aplicado enfoques termodinámicas para predecir ó correlacionar la T_g de una mezcla con los componentes puros.

Un criterio de miscibilidad de mezclas poliméricas es la detección de una simple T_g donde ésta transición es intermedia entre los componentes. Esto debe tomarse con ciertos límites pues dependerá del método de detección y si la mezcla es molecularmente homogénea.

Si las T_g 's que exhiben son idénticas que cuando los componentes no son mezclados éste indicará inmiscibilidad. Se ha reportado que la combinación de la transición de cada componente con la elevación de la T_g baja y la depresión de la T_g alta en la mezcla de 2 polímeros indican que el sistema es miscible.

Existen diferentes ecuaciones para predecir la T_g de una mezcla binaria miscible por ejemplo la ecuación de Fox (5) relaciona la composición de la mezcla.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} \quad (9)$$

donde W_i corresponde a la fracción masa de los componentes; T_g , T_{g_1} y T_{g_2} son las T_g 's de la mezcla, componente 1 y componente 2 respectivamente.

También es frecuente utilizar la ecuación de Couchman (52)

$$\sum W_i \Delta C_{pi} \ln \frac{T_g}{T_{gi}} = 0 \quad (10)$$

donde W_i , ΔC_{pi} y T_{gi} son la fracción peso, la diferencia de capacidad calorífica determinadas alrededor de la T_{gi} y la temperatura de transición vítrea del componente en la mezcla. La ecuación se deriva para una mezcla miscible ó compatible, considerando la contribución entrópica de los componentes puros.

Para mezclas de limitada miscibilidad como PVC-PMMA, es necesario introducir un parámetro que describa las desviaciones de la supuesta despreciable de la entropía de mezcla y suponemos que en un sistema de dos componentes la relación $\Delta C_{p2} / \Delta C_p = K$ es independiente de la composición; de la ecuación 10 se obtiene:

$$W_1 \ln (T_g/T_{g_1}) + K W_2 \ln (T_g/T_{g_2}) = 0 \quad (12)$$

Debido a la forma logarítmica de la ecuación, K es un parámetro empírico que se debe ajustar a la ecuación. También puede considerarse como una medida de miscibilidad si K presenta desviaciones negativas a la linealidad.

La ecuación de Gordon-Taylor, la cual es aplicada por Wood (53) para un sistema de dos componentes, tiene la siguiente forma:

$$W_1 (T_{g_1} - T_g) + K W_2 (T_{g_2} - T_g) = 0$$

donde K tiene el mismo significado que la ecuación de Couchman.

Es posible tener casos en que en mezclas miscibles exhiban una Tg dependiente de su composición y las ecuaciones antes mencionadas no sean las apropiadas, pero pueden ajustarse a otras, tales como la ecuación de Simha y Boyer (54).

Existen limitaciones para el empleo de Tg como criterio de miscibilidad de mezclas y éstas son: a).- Las Tg's de los componentes deben tener una diferencia del orden de 20 a 30 grados. b).- Es determinante la composición de la mezcla. Por ejemplo, en el caso de un sistema de dos componentes si uno de ellos se presenta en pequeñas cantidades, es posible no detectarlos. c).- Las Tg's pueden tener interferencia debido a la presencia de cristalinidad. d).- La diferencia de resultados, puede ser dependiente de la técnica empleada en la determinación de Tg (DSC, Relajación Mecánica Dinámica, Relajación Dieléctrica ó Dilatometría).

2.1.2.-Características de las mezclas poliméricas con fases cristalinas y amorfas

Se ha encontrado que las mezclas formadas por un polímero cristalino y un amorfo presenta las siguientes características en estado fundido (8).

1.- Al enfriar las mezclas desde el fundido, ocurre la cristalización del componente cristalizabile, pero el grado total de cristalinidad de la mezcla varia al incrementar el contenido del componente amorfo.

2.- Presenta una sustancial depresión de la temperatura de fusión (T_m) de la fase cristalina, el cual es un efecto resultante del diluyente (compuesto amorfo).

3.- Los dos polímeros son compatibles ó miscibles en estado fundido.

A continuación se analizará cada una de estas características, partiendo de una introducción sobre polímeros cristalinos.

2.1.3.- Polimeros cristalinos

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse, con base en su estructura molecular, como cristalinos y amorfos.

Un sólido cristalino presenta un ordenamiento periódico de las moléculas. En el caso de los polímeros, como son moléculas de cadena muy larga, este ordenamiento solo es parcial y la región de ordenamiento se llama cristalita, en la Fig. 1 se observa un material formado por dos fases una formada por cristalitas y otra amorfa.

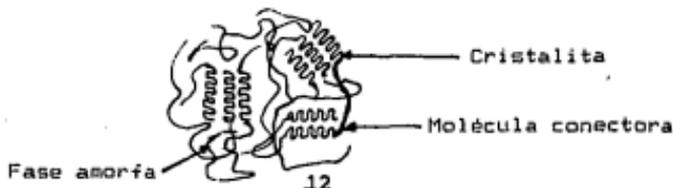


FIG. 1.- Estructura cristalino-amorfo de los polímeros

Hay polímeros, como el polietileno lineal, que presentan un alto porcentaje de regiones cristalinas que se pueden considerar formadas por una sola fase cristalina, aunque con muchos defectos. Sin embargo, los polímeros, como el polí(cloruro de vinilo) (PVC), con grado de cristalinidad menor, se pueden considerar como un sistema formado por dos fases: una amorfa y una cristalina (13).

Un polímero con estructura "regular" y flexibilidad en su cadena, tiene mayor tendencia a cristalizar, aunque esto depende de las condiciones de cristalización. Si el polímero cristaliza a partir de una fase fundida, habrá más imperfecciones ya que las cadenas se enredan, y como el medio es viscoso, dificultan su ordenamiento. Sin embargo, si el polímero cristaliza en una solución diluida, es posible obtener cristales aislados con estructura bien definida.

Cuando la cristalización se hace a partir de polímero fundido, presenta dos fases una cristalina y una amorfa, con algunas cadenas participando en varias cristalitas, las que actúan como moléculas conectoras. También es frecuente que las cristalitas, se agrupen radialmente a partir de un punto de nucleación y crezcan en él, formando estructuras llamadas esferulitas (14).

La nucleación puede deberse a una concentración anormal de cristalitas en un punto, ó a la presencia de alguna impureza. El número y tamaño de las esferulitas, así como la proporción de material amorfo, se pueden controlar mediante la velocidad de enfriamiento ó agregando un material inorgánico bien pulverizado.

Las cristalitas también se pueden agrupar en forma de fibrillas. Esto dependerá de la flexibilidad de la cadena y de las interacciones entre ellos, el peso molecular del polímero, la velocidad de enfriamiento y del tipo de esfuerzos a la que se somete el material durante el procesamiento (15).

Existen factores estructurales y cinéticos que determinan el grado de cristalinidad.

1.- Los factores estructurales se pueden agrupar en dos:

a).- Regularidad de la estructura molecular: Este factor es el que hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina tales como: simetría, tacticidad, configuración cis- vs- trans, ramificaciones y peso molecular.

b).- Polaridad: A mayor polaridad aumenta la atracción entre cadenas adyacentes y por lo tanto permiten mayor ordenamiento y los cristales presentan una estructura.

2.- Los factores cinéticos son todos aquellos que afectan la velocidad de cristalización y dependen de la flexibilidad de la molécula, de su estructura química (ramificaciones, grupos aromáticos, dobles enlaces, etc.) y de la temperatura de cristalización.

2.1.4.- Determinación del grado de cristalinidad

La determinación del grado de cristalinidad se puede llevar a cabo por diferentes métodos; estos de alguna manera consideran en forma simplificada la presencia de defectos y de regiones desordenadas del material; tomando en cuenta la determinación, de la fracción amorfa (14); los métodos más empleados son los siguientes:

- Volumen específico
- Difracción de rayos X
- Espectroscopia IR
- Calorimetría Diferencial de Barrido

- Volumen específicos: La cristalinidad (C) del material viene dada en términos de los volúmenes específicos de la muestra (v), de los cristales puros (vc) y del material completamente amorfo (va).

$$C = \frac{V_a - v}{V_a - V_c} \quad (1)$$

En esta relación se supone la aditividad de los volúmenes específicos, pero esta condición sólo la cumplen los polímeros con estructura homogénea. Se asume que la muestra está libre de huecos.

La exactitud del método depende de la precisión en v_a y v_c . El volumen específico cristalino se determina a partir de las dimensiones de la celda unitaria obtenida por rayos X, en tanto que v_a se obtiene por extrapolación de los volúmenes específicos de los polímeros fundidos.

- Difracción de rayos X. Este método permite el cálculo del % de material cristalino y amorfo de una muestra, siempre y cuando, sea posible resolver la contribución de los tipos de estructuras en el diagrama de Difracción de rayos X.

La estimación de la contribución de la fase cristalina, se basa usualmente en la comparación de las áreas bajo las curvas ó bien, la altura máxima del pico, con respecto a un estandar.

La fracción cristalina (w^c) se calcula de la siguiente manera (42):

$$\frac{w_1^c}{w_2} = \frac{I_{c1}}{I_{c2}} \quad (2)$$

Donde 1 y 2 corresponden a la muestra y al estandar respectivamente, I_{c1} es la intensidad de pico tomado como referencia.

Para calcular la fracción amorfa ($1 - w_c$) se aplica la siguiente expresión:

$$\frac{(1 - w_1^c)}{(1 - w_2^c)} = \frac{I_{a1}}{I_{a2}} \quad (3)$$

siendo I_a la unidad de la amplitud de la curva de la fase amorfa.

Este método proporciona una de las medidas fundamentales de la cristalinidad en los polímeros.

- Espectroscopia IR: Se escoge una banda de absorción infrarroja aplicada como medida primaria de cristalinidad del polímero. Su aplicación exige que la banda tenga una relación simple y directa con el carácter cristalino ó amorfo del polímero (43).

La determinación de la fracción de polímero cristalino que contribuye a la línea escogida está dada por la ecuación de Lambert-Beer.

$$\log (I_0 / I) = E_c v^c \rho_c e \quad (4)$$

donde I_0 y I son las intensidades de luz incidente y transmitida del material cristalino; E_c absorptividad del material cristalino, v^c es la fracción volumen cristalina, ρ_c es la densidad del material cristalino y e es el espeso de la muestra.

También, la ecuación anterior se puede escribir en términos de la fracción peso:

$$w^c = \frac{\log (I_0 / I)}{E_c e \rho} \quad (5)$$

donde ρ es la densidad de la muestra.

Hendus y Schnell (45) propone una ecuación en términos de la fracción volumen de la fase amorfa y cristalina empleando el coeficiente de extinción $(1/e) \log (I_0 / I)$ de las bandas de absorción cristalina y una banda de absorción amorfa (D).

$$v^c = \frac{D}{D + B} \quad (6)$$

donde B es una constante representada por:

$$B = \frac{E_c p_c}{E_a p_a} \quad (7)$$

donde "a" corresponde a la fase amorfa y "c" a la cristalina.

- Calorimetría Diferencial de Barridos: Este método se basa en la medida de la entalpía de fusión a lo largo del intervalo de fusión. Es decir, como el área bajo la curva de la endoterma de fusión de la fase cristalina. El porcentaje de cristalinidad (%c) se puede calcular como la relación entre el calor de fusión de la fase cristalina de la muestra (ΔH_f) y el calor de fusión del compuesto puro y perfectamente cristalino (ΔH_f^*).

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100 \quad (8)$$

2.1.5.- Calores y entropías de fusión.

Las medidas de calor y entropía de fusión proporcionan datos experimentales importantes para establecer el efecto de la estructura de los polímeros sobre su temperatura de fusión (T_m). Los calores de fusión pueden obtenerse de varias fuentes, el más frecuente es la Calorimetría Diferencial. El calor de fusión observado (ΔH_f) está relacionado con el calor de fusión por mol de unidad repetitiva (ΔH) y con el grado de cristalinidad (C).

$$\Delta H_f = C \Delta H \quad (1)$$

El calor de fusión por mol de unidad repetitiva, también puede obtenerse a partir de los datos de la temperatura de fusión, si no se conoce C, con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H} \ln n \quad (2)$$

Donde n es la fracción molar de unidades que cristalizan, T_m y T_m^0 son las temperaturas de fusión de la muestra problema y del componente puro respectivamente.

En algunos casos ΔH puede inferirse de los calores de fusión de los homólogos de bajo peso molecular, por ejemplo para n -parafinas se hace constante después de 6 átomos de carbono.

2.1.6.- Teoría de la depresión de la temperatura de fusión

La depresión de la temperatura de fusión en una mezcla de polímeros, compuesto por un material cristalino y otro amorfo, puede explicarse en términos de la termodinámica de mezclas. Nishi y Wang (16) obtuvieron una expresión analítica apropiada para un par de polímeros (cristalino - amorfo) derivada de la ecuación de Scott y empleando la aproximación de Flory-Huggins.

Para este sistema el potencial químico por mol de unidades de polímeros cristalizables en la mezcla está relacionado con el potencial químico del líquido puro () y puede ser expresado por:

$$\begin{aligned} (\mu - \mu^0) &= \frac{RT}{V_1} \frac{V_2}{V_1} \left[\frac{\ln v_2}{X} + \right. \\ &\left. \left(\frac{1}{X_2} - \frac{1}{X_1} \right) (1 - v_2) + \chi_{1,2} (1 - v_2)^2 \right] \quad (1) \end{aligned}$$

Donde el subíndice 1 identifica el polímero amorfo y el 2 el polímero cristalino, V es la fracción volumen, V_u el volumen molar de la unidad repetitiva, X es esencialmente el grado de polimerización. $\chi_{1,2}$ es el parámetro de interacción polímero - polímero, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta (17).

La diferencia de potencial químico entre la unidad polimérica cristalina y la misma unidad en el estado líquido puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mu_{2u}^c - \mu_{2u}^o &= - (\Delta H_{2u} - T \Delta S_{2u}) \\ \Delta \mu_{2u} &= - \Delta H_{2u} (1 - T/T_m) \quad (2) \end{aligned}$$

Donde ΔH_{2u} y ΔS_{2u}° son la entalpia y entropia de fusión por mol de unidades repetitivas y la relación $\Delta H_{2u} / \Delta S_{2u}^{\circ}$ es considerada independiente de la temperatura y es igual a T_m° , que es la temperatura de fusión en el equilibrio.

Una de las condiciones de la temperatura de fusión (T_m) de la mezcla en que el potencial químico del compuesto cristalino en la fase líquida y cristalina son iguales (10), obteniéndose de la ecuación 1 y 2 la siguiente:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = - \frac{R}{\Delta H_{2u}} \frac{V_{2u}}{V_{1u}} \left[\frac{\ln v_2}{X_{2u}} + \left(\frac{1}{X_2} - \frac{1}{X_1} \right) (1 - v_2) + x_{1,2} (1 - v_2)^2 \right] \quad (3)$$

Pero X_2 y X_1 son muy grandes comparados con 1; por lo tanto la ecuación 3 se reduce a:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = - \frac{R}{\Delta H_{2u}} \frac{V_{2u}}{V_{1u}} x_{1,2} (1 - v_2)^2 \quad (4)$$

Esta ecuación describe la depresión del punto de fusión de la mezcla de un polímero cristalino con un amorfo. Si en la ecuación 3 $m = 1$ y m tiende a infinito esta se reduce a la expresión familiar para la depresión del punto de fusión de un sistema polímero - diluyente (ec. 5).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = \frac{R}{\Delta H_{2u}} \frac{V_{2u}}{V_{1u}} (1 - v_2) - x_{1,2} (1 - v_2)^2 \quad (5)$$

En la ecuación 4 hay dos puntos que se pueden observar.

1.- En el caso de sistemas polímero-diluyente, el parámetro de interacción $x_{1,2}$ es el punto decisivo sobre la determinación de la fusión del sistema polímero cristalino - amorfo.

2.- Como $x_{1,2}$ y ΔH_{2u} en la ecuación 4 es un cociente no, es posible deducir éstas 2 cantidades simultáneamente con medidas calorimétricas. Esto solo es posible en el caso de sistema polímero - diluyente (ec.5).

La observación de la depresión de la temperatura de fusión en una mezcla de polímeros puede ser realizada solo si $x_{1,2}$ es negativa, conservando las condiciones de la ecuación de Scott para miscibilidad de 2 polímeros (17).

$$x_{1,2} < \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_1^{1/2}} - \frac{1}{x_2^{1/2}} \right] \quad (6)$$

Se requiere que $x_{1,2}$ pueda ser cero ó negativa para el par de polímeros, donde x_1 y x_2 son mucho mayores que uno.

2.2.- PROPIEDADES MECANICAS

Tanto para la producción como para el uso de materiales ETP's es importante el conocimiento de sus propiedades físicas, tales como resistencia, dureza y ductibilidad. Es posible obtener valores numéricos que describan estas propiedades mediante el empleo de pruebas estandares de tensión, dureza, impacto, fluidez, fatiga, esfuerzo, etc. dichos estandares de pruebas se encuentran reportados en ASTM, (American Society for Testing and Materials).

Las propiedades físicas de los ETP's dependen de la composición y estructura del polímero empleado, así como el método de preparación (18). Existen otros factores externos que pueden ser controlados, tales como, temperatura, presión, tiempo de deformación y naturaleza de la atmósfera circundante.

Las pruebas de esfuerzo y deformación son las más universalmente empleadas, aunque presentan más dificultad de interpretación que otras. Las pruebas de dureza son útiles como ensayo comparativo entre distintos materiales. Son estas propiedades las que a continuación nos referiremos en una forma más amplia ya que son las evaluadas en los materiales preparados.

2.2.1.- Pruebas de Tensión

Las pruebas de tensión consisten en estirar un material hasta su ruptura en un tiempo relativamente corto. La muestra se estira a una velocidad de deformación constante, midiéndose como una variable dependiente, la carga necesaria para producir una elongación específica.

Con los resultados de la prueba de tensión se puede graficar una curva de fuerza contra elongación, que generalmente se registra como valores de esfuerzo y deformación y son dependientes de la geometría de la muestra (19).

El esfuerzo (σ) se define como la relación de la fuerza (F) aplicada a la muestra, y el área de la sección transversal original (A_0).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

La deformación (ϵ) se define como la relación del cambio en la longitud de la muestra (ΔL) y la longitud original (L_0)

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2)$$

En la Fig. 2 se representa una curva clásica de esfuerzo contra deformación para una mezcla de polímeros (20).

Se observa que al iniciar la prueba de tensión, el material se deforma elásticamente, lo que está descrita por la ley de Hooke ($\sigma = E\epsilon$), y su pendiente (E) se refiere al módulo elástico del material, que en pruebas de esfuerzo-deformación se conoce como el módulo de Young.

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (3)$$

El área bajo la curva para la muestra ($0 \rightarrow \sigma_Y$) representa la energía acumulada por el sistema durante la deformación. El máximo de la curva significa el esfuerzo de cedencia (σ_Y) ó límite de fluencia, la siguiente sección se llama "zona de flujo ó elongación en frío" y el área bajo la curva ($\sigma_Y \rightarrow \sigma_B$) corresponde a la energía de ruptura, el final de la curva denota la ruptura del material (σ_B).

Los valores de esfuerzo y deformación cambia con la temperatura y la velocidad de estiramiento, cambiando así el módulo elástico, por lo que es importante mantenerlas constantes.

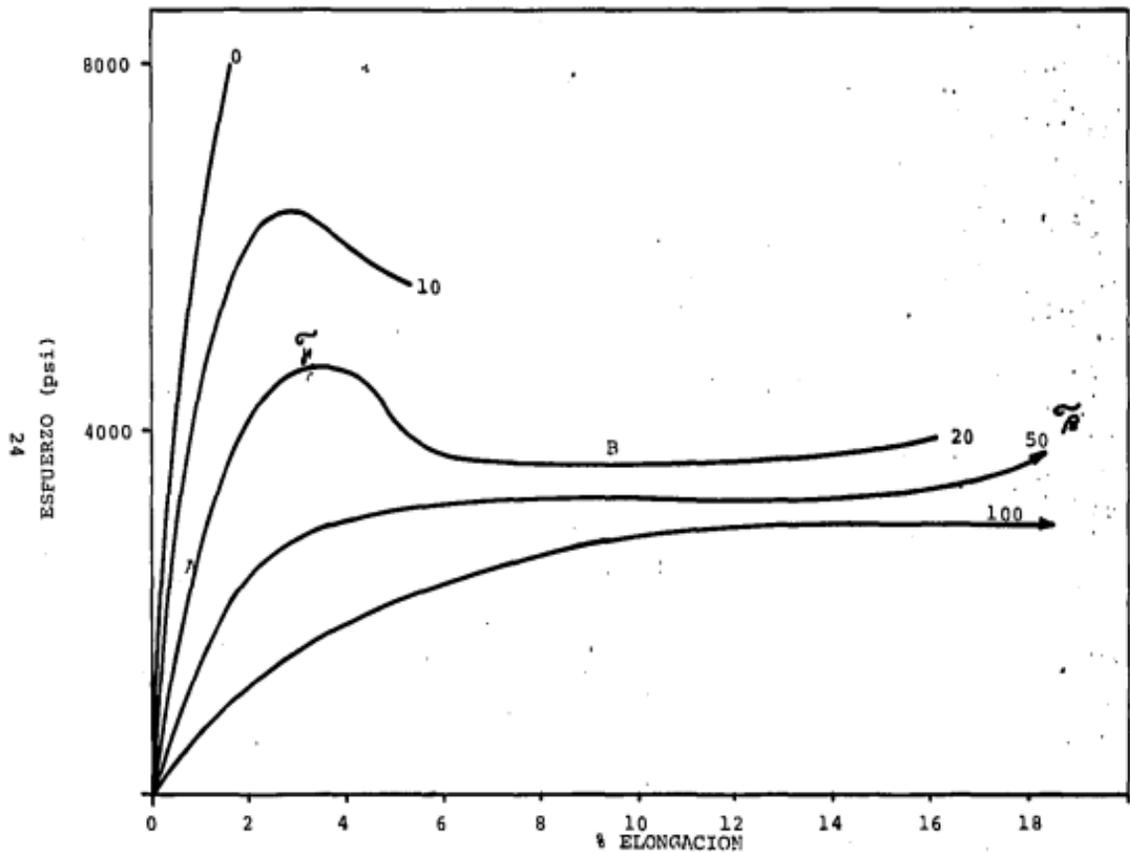


Fig. 2.- Representación típica de Esfuerzo-Elongación de mezclas de hule con un polímero vítreo . El número representa el % de hule en la mezcla(20)

2.2.2.- Pruebas de dureza y penetración

El significado de dureza de los materiales tiene un sentido intuitivo. Existe un gran número de propiedades complejas que miden dureza.

Ganza (20) clasifica las pruebas de dureza en las siguientes categorías:

- 1.- Midiendo resistencia de un material por penetración, ejem: Dureza Brinell, penetración Vickers y Knoop, dureza Barcol y Durómetro Shore.
- 2.- Midiendo la resistencia a la rayadura de un material, ejem: escala de dureza de Mohr.

Las pruebas que miden penetración en materiales por una carga están midiendo el módulo de Young en el caso de materiales elásticos. Hertz nos dice que la profundidad de penetración (h) de un indentador esférico dentro de la superficie plana de un material es:

$$h = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E} + \frac{1 - \nu_2^2}{E} \right) \right]^{2/3} \frac{F}{r}^{-1/3} \quad (1)$$

Donde E es el módulo de Young de la esfera y E el del espécimen plano, ν_1 y ν_2 son la relación de Poisson de la esfera y la superficie respectivamente. La fuerza total ó carga sobre la esfera de radio r es F.

Si el módulo de la esfera es más grande que el del material sobre la superficie plana, el módulo de Young del material es:

$$E = \frac{3 (1 - \nu_2)^2 F}{4 h \cdot r} \quad (2)$$

Cuando la esfera es puesta sobre de una superficie plana el radio r^* del círculo de contacto es:

$$r^* = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E} + \frac{1 - \nu_2^2}{E} \right) \right]^{1/3} F^{1/3} r^{1/3} \quad (3)$$

La presión (P) en el centro del área de contacto es:

$$P = \frac{3 F}{2 \pi r^{*2}} \quad (4)$$

El esfuerzo máximo τ_c , que ocurre en la superficie plana a la orilla del círculo de contacto es:

$$\tau_t = \frac{(1 - 2\nu_2) F}{2 \pi r^{*2}} \quad (5)$$

Las pruebas de dureza de las mezclas de ETP's preparadas en este trabajo se hicieron con un durómetro Shore "A" y "D", que se basan en: La resistencia de penetración de un indenter en el material

2.3.- ENTRECruzAMIENTO DE MEZCLAS: Elastómero-termoplástico (ETP),

Se tiene una mezcla física de polímeros cuando se combinan dos polímeros que no contienen iones químicos. Si dicha mezcla está formada por un elastómero (I) y un termoplástico lineal (II) y se entrecruza el elastómero en presencia de la resina termoplástica, tal como lo aplicó Corán y Patel (9,21) empleando EPDM-Polipropileno y EPDM-Poliestireno, se producen materiales llamados redes semi-impenetradas de primer orden (semi-IPN) Fig.3

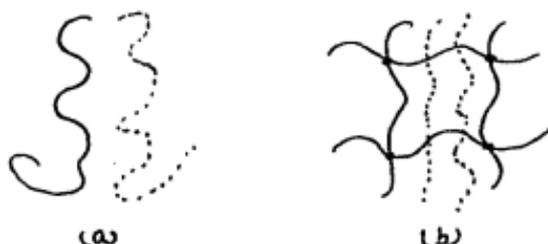


Fig. 3.- La figura es una representación esquemática de una combinación de dos polímeros (a) mezcla física y (b) una semi IPN. La línea continua es el polímero I y la punteada el polímero II, los puntos de intersección son los puntos de entrecruzamiento.

El proceso para obtener materiales de tipo semi-IPN se conoce como vulcanización. Este puede llevarse a cabo en forma estática ó dinámica.

La vulcanización estática (5) consiste en un proceso en el que primeramente se prepara la pasta formulada en molinos a temperatura inferior a la vulcanización, posteriormente se lleva a cabo la vulcanización bajo determinadas condiciones de presión, temperatura y tiempo, que dependerán de las propiedades requeridas para el material.

La vulcanización dinámica (9,21) consiste en incorporar el hule durante el mezclado con un termoplástico fundido. Durante el proceso de mezclado el hule se vulcaniza y genera partículas dispersas en una matriz de termoplástico. Ya que las propiedades de esfuerzo y deformación son función directa del tamaño de la película (9) de hule, esta puede controlarse durante la

vulcanización con el tiempo de mezclado.

Las reacciones de vulcanización se pueden agrupar en dos categorías (14).

- 1.- Reacciones sin azufre, en el que los agentes entrecruzantes son peróxidos, compuestos nitro, quinonas ó compuestos azo.
- 2.- Reacciones con azufre, selenio ó telurio.

En el presente trabajo se seleccionó un agente entrecruzante de cada grupo, empleándose peróxido de dicumilo (DCP) y azufre (S) sin y con acelerador de la reacción. A continuación se describirán los mecanismos de reacción para cada caso.

2.3.1.- Entrecruzamiento químico con peróxido de dicumilo (DCP)

Este método se basa en la descomposición térmica del peróxido orgánico que se ha mezclado con el polímero. Mediante el calor, el peróxido se disocia homolíticamente generando radicales libres, que son capaces de iniciar la reacción de entrecruzamiento con formación de enlaces químicos entre la cadena del elastómero dando lugar a una red tridimensional.

El entrecruzamiento del material depende de la velocidad de descomposición del peróxido y de la concentración, así como de la temperatura de procesado. El entrecruzamiento solo ocurre por encima de la temperatura de descomposición del peróxido y la eficiencia de este depende del tiempo de vida media a la temperatura de procesado Fig. 4 .

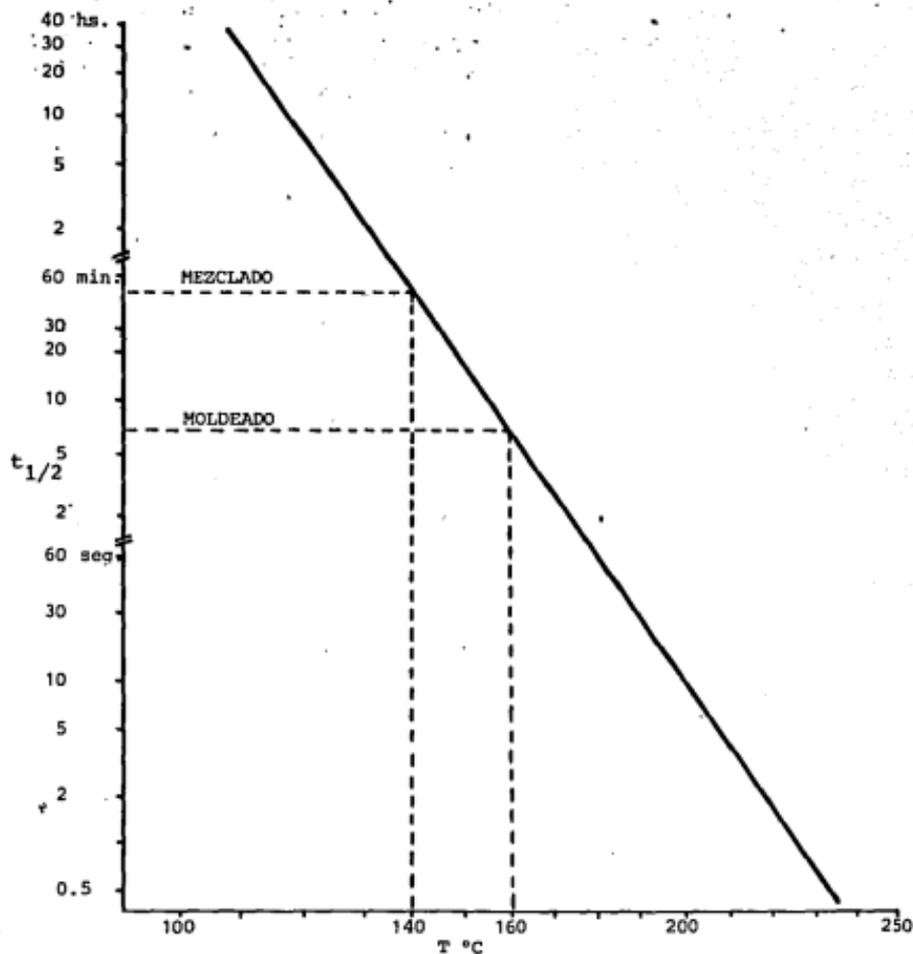


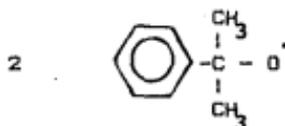
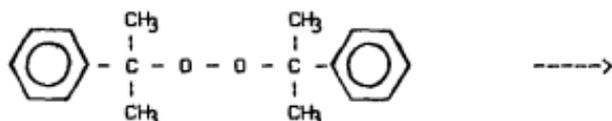
Fig. 4.- Tiempo de vida media en función de la temperatura de descomposición del peróxido de Dicumilo.

2.3.2.- Descomposición Térmica del peróxido de Dicumilo

Los peróxidos orgánicos, como el peróxido de dicumilo (DCP), pueden producir radicales libres por descomposición térmica. El mecanismo de descomposición del peróxido propuesto por Mooney y Walsons (22,23) es el siguiente.

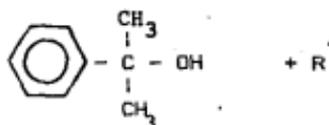
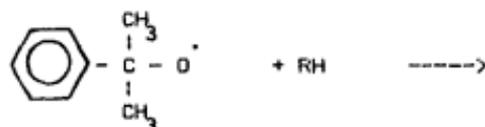
a).- Disociación homolítica del peróxido:

El DCP se disocia homolíticamente formando dos radicales libres cumiloxi.

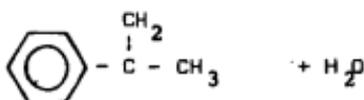
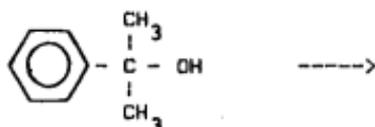


b).- Bustracción de Hidrógeno:

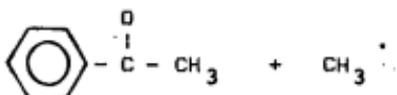
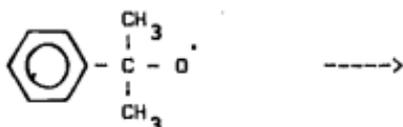
Los radicales cumiloxi formados sustraen un átomo de hidrógeno.



Donde RH es una molécula donadora de hidrógeno, como puede ser una cadena de Isopreno. El compuesto formado puede seguir reaccionando de la siguiente manera:



c).- Los radicales cumiloxi se descomponen posteriormente produciendo acetofenonas y radicales metilo.

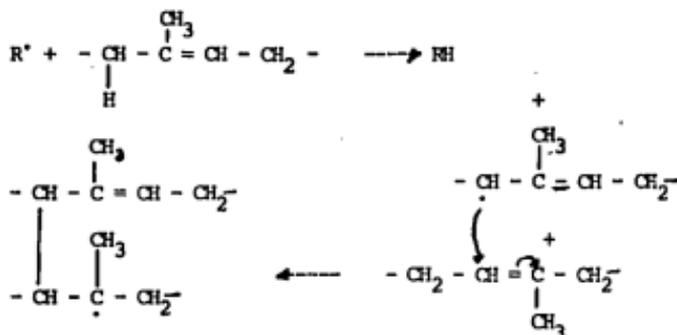


Los radicales metilo pueden sustraer un átomo de hidrógeno produciendo metano y un nuevo radical libre.



2.3.3.- Mecanismo de entrecruzamiento de poliisopreno con DCP

Como ya se vió, la descomposición térmica del peróxido produce radicales libres, este radical extrae un átomo de hidrógeno de uno de los grupos de metileno y el radical ataca un doble enlace de la cadena del polímero adyacente (Isopreno) dando lugar a un enlace reticular y a la regeneración de un radical libre en una reacción análoga a la propagación de una polimerización (14).



*La reacción continúa por varias etapas de propagación. Puede ocurrir transferencia de cadena y la terminación puede ocurrir por reacción del radical libre del hule con fragmentos de radicales libres del agente entrecruzante.

2.3.4.- Entrecruzamiento químico con azufre

La reacción de entrecruzamiento con azufre se lleva a cabo por la descomposición térmica de los grupos covalentes de azufre Sy. Sin embargo es un proceso relativamente lento, el cual puede acelerarse por adición de pequeñas cantidades de un componente orgánico ó inorgánico conocidos como aceleradores, tales como: tioureas, tiofenoles, mercaptanos, acetatos, etc.

En muchos casos también se requieren de otros agentes llamados activadores ó promotores, que son generalmente óxidos metálicos (ZnO) y funcionan mejor en presencia de un tensoactivo metálico soluble en hule (estearato de zinc). En nuestro caso se llevó a cabo la reacción de vulcanización dinámica con azufre y como acelerador de la reacción se empleó disulfuro de benzotiazilo (MBTS).

2.3.5.- Mecanismo de entrecruzamiento del Isopreno con azufre

El proceso de formación de redes tridimensionales es extremadamente complejo. Sin embargo a continuación se presenta una secuencia del proceso basado en las investigaciones hechas por Former (10).

En la Fig. 5 la etapa (I) consiste en eliminar un átomo de hidrógeno alquílico de la cadena del polímero por un radical libre proveniente de un acelerador, el radical libre puede provenir de la descomposición térmica de los grupos covalentes de azufre (Sy.).

En el paso (II) un grupo covalente de azufre (presumiblemente cíclico Sy) se combina con un radical libre. El producto obtenido es muy reactivo con una unidad de isopreno obteniéndose otro cambio de acuerdo a (iii) ó (iv).

Antes es eliminado un átomo de hidrógeno alílico; más tarde la reacción ocurre en el doble enlace con la formación de un

entrecruzamiento estabilizado por un átomo de hidrógeno transferido de acuerdo a (vii). En este caso también, un radical II es regenerado.

La reacción (iv) también ocurre intermolecularmente con formación de una estructura cíclica.

La alternativa inmediata (IV) permite producir un entrecruzamiento de acuerdo a la serie (VI), ó bien la pérdida de azufre, la ciclización ocurre vía serie (V). El entrecruzamiento del polisulfuro formado a bajas temperaturas de acuerdo a la serie (iv) y (vi), X decrece calentando a la temperatura de vulcanización (>140 grados C) y el sulfuro sobrante se combina con alguna otra unidad de isopreno formando un entrecruzamiento adicional.

2.3.6.- Determinación del grado de entrecruzamiento

Existen varios métodos reportados (24,26) que permiten determinar el grado de entrecruzamiento alcanzado en los polímeros, dentro de los más importantes se encuentran los métodos químicos, espectroscópicos, mediciones mecánicas, mediciones de la temperatura de transición vítrea y medición del grado de hinchamiento.

Los métodos químicos consisten en seguir la relación de entrecruzamiento mediante la determinación de la concentración del agente entrecruzante, este método sólo da valores aproximados

Los métodos espectroscópicos están basados en los cambios en las bandas de absorción durante la reacción de entrecruzamiento y que pueden ser detectadas. Estos métodos no son enteramente cuantitativos.

Las mediciones de temperatura de transición vítrea (T_g), se basan en el aumento del valor de la T_g del polímero, debido a la limitación de las moléculas por estar entrecruzadas, aunque esto depende del tamaño del dominio y su homogeneidad.

Los métodos más empleados en la determinación del grado de entrecruzamiento son las que miden propiedades mecánicas y el grado de hinchamiento. Las mediciones mecánicas se fundamentan en la teoría de alta elasticidad de Flory-Rehner (25). En el presente trabajo no fué posible emplear este método ya que la presencia del termoplástico le imparte una alta fluencia al material.

El método de hinchamiento se basa en el hecho que a medida que el polímero se entrecruza, es cada vez más insoluble en un disolvente.

Por esta razón el polímero entrecruzado, que se encuentra en contacto con el disolvente, solamente puede hincharse y no disolverse. El grado de hinchamiento es proporcional a la densidad de entrecruzamiento, dependiendo del disolvente y de la temperatura.

2.3.7.- Método de hinchamiento

Para la determinación de los parámetros de entrecruzamiento se emplean los métodos de hinchamiento:

- a).- Método de fracción gel y fracción soluble.
- b).- Método de equilibrio del hinchamiento.

a).- Método de fracción gel y fracción soluble

El método de fracción gel es un método estadístico, para calcular la estructura de la red, es necesario conocer el valor de la distribución de la masa molecular de la muestra inicial. Como en la práctica este valor (M_w) no siempre es conocido, este método es poco empleado.

b).- Método de equilibrio del hinchamiento

Este método se basa en la teoría de Flory-Huggins (10), donde se relaciona la densidad de entrecruzamiento con el grado de hinchamiento (q), el volumen molar del disolvente (V) y el parámetro de interacción polímero-disolvente (χ).

Los datos que se pueden obtener de este método son: Fracción gel, razón de hinchamiento, fracción volumen del polímero, densidad de entrecruzamiento y peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento.

- Fracción gel: El grado de entrecruzamiento se puede determinar por la fracción gel ó fracción insoluble después de extraer el polímero que no se entrecruzó, con un disolvente adecuado.

El polímero entrecruzado solo se hincha, la pérdida de peso del material original nos da una medida del porcentaje de polímero que se ha entrecruzado

$$\text{Frac. gel} = \frac{\text{Peso del residuo seco}}{\text{Peso inicial del polímero}} \quad (1)$$

-Razón de hinchamiento (g) y fracción volumen del polímero (v). Se calcula de la siguiente manera (24 y 10).

$$g = \frac{\text{volumen del gel hinchado}}{\text{volumen del gel seco}} \quad (2)$$

Este parámetro se calcula considerando aditividad en el volumen del gel hinchado, es decir se suma el volumen del gel y el del disolvente.

Fracción volumen del polímero (v) en el gel hinchado es el recíproco de la razón de hinchamiento (24).

$$v = \frac{1}{g} \quad (3)$$

Peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento

El peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento se relaciona con la fracción volumen del polímero mediante la ecuación de Flory-Huggins (24,25).

$$-\ln(1-v_2) - v_2 + x_{1,2} v_2^2 = \frac{V}{V_e M_c'} \left[1 - \frac{2M}{M} \right]^{1/3} (A v_2 - B v_2) \quad (4)$$

Donde V_2 es la fracción volumen del polímero en el gel hinchado, V_1 es el volumen molar del disolvente, V_e es el volumen específico del polímero (recíproco de la densidad), M_w el peso molecular promedio del polímero antes de entrecruzamiento, M_c el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento y $x_{1,2}$ el parámetro de interacción polímero-disolvente, A y B son constantes para los cuales Flory y Wall (22,27) han obtenido valores de 1 y 0.5 respectivamente.

Suponiendo que $M \gg M_c$ el término $2 M_c / M$ puede despreciarse quedando la ecuación de Flory-Rehner (33).

$$M_c = - \left[\frac{V_1}{V_e} \right] \frac{v_2^{1/3} - v_2^{1/2}}{\ln(1-v_2) + v_2 + x_{1,2} v_2^2} \quad (5)$$

Para los cálculos de M_c a partir del método de hinchamiento es necesario conocer el parámetro de interacción x . Kraus observó que este término muestra pequeños incrementos con v_2 por lo que puede ser representado por (29, 54):

$$x = x_0 + B v_2 \quad (6)$$

donde: x_0 y B son constantes características de cada sistema de polímero-disolvente.

Generalmente cuando se calcula M_c se emplean valores constantes para x , ya que se asume que el calor de disolución es mínimo y puede no ser considerado, por lo tanto $x = x_0$ independiente de la temperatura.

Densidad de entrecruzamiento

Se puede determinar la densidad de entrecruzamiento (D) con la siguiente ecuación (22,41).

$$D = - \frac{\ln(1 - v_2) - v_2 - \kappa_{12} v_2^2}{v_2 (v_2^{1/3} - v_2/2)} = \frac{1}{V_e M_c} \quad (7)$$

Todos los términos tienen el mismo significado que la ecuación 5.

III.- EXPERIMENTAL

1.- Se llevaron a cabo experimentos encaminados a la caracterización de los materiales iniciales y a la preparación de las mezclas de elastómero-termoplástico empleando: hule de Guayule (HG), hule de Hevea (HH), y poliisopreno sintético (HI) con polietileno de alta densidad (PEAD), a diferentes composiciones. (Tabla I).

TABLA I

HG --- PEAD	HH --- PEAD	HI --- PEAD
10 --- 90	10 --- 90	10 --- 90
30 --- 70	30 --- 70	30 --- 70
50 --- 50	50 --- 50	50 --- 50
70 --- 30	70 --- 30	70 --- 30

2.- A dichas mezclas se les determinaron sus propiedades de:

- Densidad
- Esfuerzo tensil
- Elongación
- Dureza
- Temperatura de fusión
- Calor de fusión
- Cristalinidad

3.- Posteriormente se llevó a cabo el entrecruzamiento de las mezclas que contienen 60% de hule de guayule y hule de hevea por la técnica de vulcanización dinámica, a estos materiales se les determinaron sus propiedades mecánicas y peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento.

4.- Por último se efectuaron observaciones sobre la variación de sus propiedades mecánicas al adicionar un lubricante a la mezcla.

A continuación se presentarán las principales técnicas empleadas.

3.1.- Caracterización Fisicoquímica de los materiales

Se trabajó con hule Guayule (HG) producido en 1980 por la planta piloto en Saltillo, Coahuila, México (S) hule Hevea (HH) RSS hoja ahumada de Guatemala, polisopreno sintético (HI) Ameripol SN-600 y polietileno de alta densidad (PEAD) DPDA-6670 Union Carbide Corp. New York. Sus propiedades fisicoquímicas de los materiales reportados en la Tabla II se determinaron según técnicas reportadas en Anual Book of ASTM Standards parte 36 y 37 (30). El peso molecular promedio de los hules se determinó por Cromatografía de Permeación en gel (GPC).

El peso molecular promedio (Mw) del polietileno se estimó a partir del índice de fluidez (MFI) por la relación propuesta por Dark (46) para polietileno lineal:

$$\log [MFI] = (0.6723 \times 10^{-5}) \bar{M}_w - 0.49359$$

y la temperatura de fusión del polietileno se determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los resultados son reportados en la Tabla II.

3.2.- Preparación de Mezclas y Placas de ETP's

Las mezclas (Tabla I) se prepararon en una cámara mezcladora de laboratorio (Equipo Brabender), con capacidad de 75 cc, la cual simula las condiciones de operación de un mezclador interno tipo Banbury, empleando rotores "Cam" con relación de giro de 3:2 y una velocidad de rotación de 50 rpm. La temperatura de la cámara se mantuvo a 140 C con circulación de aceite.

Para obtener un mejor mezclado se procedió de la siguiente manera. Se introdujo a la cámara un 50% del PEAD hasta inicio de fusión (5 min), a continuación se agregó el hule en forma de tiras y por último el resto del polietileno. El tiempo total de mezclado fué de 10 min. (4)

TABLA II

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LOS MATERIALES

Prop. Fis-Químicas	HG	HH	HI	PEAD
Mw *10 ⁻⁵ (a)	5.02	7.79	2.5	0.67
Mn *10 ⁻⁵	1.20	2.32	0.77	-----
Mw/Mn	4.02	3.35	3.21	-----
% en Gel (b)	4.02	3.35	3.21	-----
Viscosidad Mooney (c)	93	100	82	-----
Extracto Acetona (d)	3.9	3.8	1.72	-----
% Cenizas (550°C)	0.6218	0.2935	----	-----
Densidad g/cc (23°C)	0.9119	0.9112	0.9029	0.9541
Temp. de fusión °C	-----	-----	-----	137.7
Índice de fluidez (e)	-----	-----	-----	12.3
% de Cristalinidad (f)	-----	-----	-----	59.67

a).- Determinación por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

b).- ASTM D-3616 (Hexano).

c).- ASTM D-2240-75/35 ML(1+4). (100°C).

d).- ASTM D-297/37

e).- ASTM D-1238/36

f).- Determinación por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las mezclas elaboradas en el paso anterior, son colocadas en un molde de metal con una cavidad de 150 * 150 * 2 mm a 160 C y sometidas a una presión de 5000 psi durante 5 min. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente con circulación de agua. A partir de estas placas se determinaron las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de las mezclas.

3.3.- Determinación de densidad en columna de gradiente.

La densidad de las mezclas se determinó en una columna de gradiente la cual se preparó de la siguiente manera (ASTM D1505/35):

En una columna de vidrio graduada de 100 cm de longitud con doble pared para mantener constante la temperatura (23 C) con circulación de agua y diámetro interno de 4.0 cm, es llenada con una mezcla de dos disolventes de diferente densidad, en nuestro caso se empleó isopropanol-agua lo que proporciona un intervalo de densidad de 0.79 a 1.00 g/cc . La relación de volúmenes de los disolventes es la siguiente:

$$V_A = \frac{V \text{ columna}}{2} = \text{Volumen del agua} \quad (1)$$

$$V_B = \frac{\rho_A}{\rho_B} V_A + 5\% V_A = \text{Volumen del Isopropanol} \quad (2)$$

Esto es para que fluya el líquido menos denso al más denso hacia la columna. La velocidad de flujo de la mezcla es de 0.5 cm/min. y esto es controlado por una llave de paso.

Una vez llenada la columna se introducen los estándares (esferas) de la cual se obtiene la gráfica de calibración, Fig. 6 que aplicando mínimos cuadrados se obtiene la siguiente expresión con una correlación de 0.9993.

$$\rho = \frac{h + 364.68}{463.35} \quad (3)$$

Las mezclas (1-2 mg) se introducen en la columna y las lecturas se efectúan hasta que alcanzaron el equilibrio. No se reportan las mezclas con 60 y 90 de hule guayule así como 10 de hule Isopreno ya que no se prepararon. El valor del volumen específico es calculado como la inversa de la densidad. Los resultados promedios de 5 determinaciones para cada mezcla son reportados en la Tabla III.

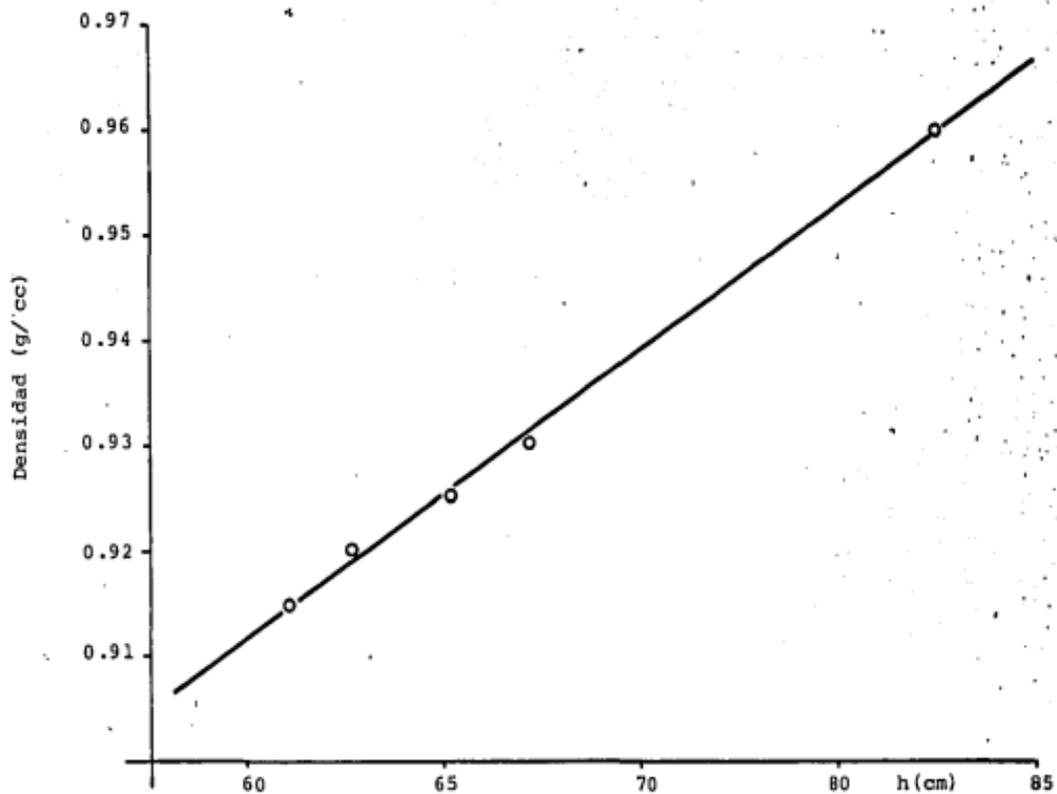


Fig. 6.- Gráfica de Calibración obtenida por columna de gradiente.

3.4.- Determinación de propiedades Termodinámicas durante la fusión por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los procesos de fusión en las mezclas de Hule-polietileno se determinaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido marca Perkin-Elmer, DSC-1B. El peso de la muestra en todos los casos fué de 0.9-1.3 mg, la velocidad de calentamiento de 10 ml/min en atmósfera de Nitrógeno con flujo de 100 ml/min.

a).- La temperatura de fusión se obtuvo como el máximo de la endoterma, la que es corregida con la siguiente expresión, obtenida a partir de la gráfica de calibración con estándares.

$$T_f \text{ K} = 4.416 + 1.009 T \text{ obs. K} \quad (1)$$

b).- El calor de fusión (ΔH_f^*) se obtiene conociendo el área (A) bajo la curva de la endoterma, la constante del calorímetro (K) y el peso de la muestra (m)

$$\Delta H_f^* = \frac{KA}{P} = \frac{\text{cal}}{g} \quad (2)$$

Los valores del calor de fusión se calcularon utilizando un programa de computadora desarrollado por V. González (31).

c).- Es posible obtener el cambio de la energía libre de Gibbs con la siguiente ecuación fundamental de la termodinámica, considerando un sistema ideal

$$\Delta G = \Delta H_f^* - T \Delta S_f \quad (3)$$

donde para el equilibrio de proceso de fusión,

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f^*}{T_m} \quad (4)$$

d).- El grado ó por ciento de cristalinidad del polietileno en la mezcla (45) se calcula de la siguiente manera:

$$\% C = \frac{\Delta H_f \text{ (PEAD)}}{\Delta H_f^* \text{ (PEAD)}} \times 100 \quad (5)$$

donde ΔH_f es el calor de fusión del polietileno en la mezcla y ΔH_f^* del polietileno lineal puro a máxima cristalinidad, el valor reportado es de 52.2 cal/g (32).

El isopreno presenta cristalinidad solamente por debajo de 0 C y su calor de fusión es de 15.2 cal/g (41); en nuestro caso se consideró totalmente amorfo por encima de 25 C.

En la Tabla IV se reportan los valores promedio de 5 determinaciones de las temperaturas de fusión corregidas, el calor de fusión del PEAD en la mezcla (H_f) y el porcentaje de cristalinidad (%C). No se reporta la composición 60-40 ya que no se preparó para hevea y poliisopreno sintético.

3.5.- Determinación de propiedades Mecánicas.

3.5.1.- Esfuerzo Tensil (σ) y Elongación (%E)

Según el método ASTM D-412, se determinó el esfuerzo tensil y la elongación en un tensilómetro Instron Modelo 1122. Las condiciones de operación; son velocidad de deformación 500 mm/min, y $T=18$ C. Se emplearon probetas en forma de moño y la distancia entre marcas fué de 2 cm. Los valores promedios de 5 probetas se reportan en la Tabla V.

3.5.2.- Dureza

Se empleó un Durómetro tipo Shore "A" y "D" a temperatura de 23 C según técnicas del ASTM D 2240. Los valores promedio para cada mezcla se reportan en la Tabla V.

3.6.- Entrecruzamiento

Tomando solamente las mezclas de HG-PEAD y HH-PEAD de composición 60-40 se llevó a cabo el entrecruzamiento con peróxido de dicumilo (DCP) y azufre (S).

3.6.1.- Preparación de mezclas y placas de hule-polietileno, con entrecruzante

Se empleó la técnica de vulcanización dinámica (9) la que consiste en introducir el entrecruzante en la primera etapa del mezclado cuando disminuye el torque según técnica presentada en el inciso 2.2. Las placas se preparan de igual manera que el inciso 2.3.

Los entrecruzantes empleados son el peróxido de dicumilo (DCP) con $T_d = 105.77$ C y Azufre (S) con $T_f = 119$ C; como acelerador de la reacción con azufre, disulfuro de benzotiazilo (MBTS) con $T_f = 160$ C. (T_d = temperatura de descomposición; T_f = temperatura de fusión).

Se prepararon mezclas con diferentes cantidades de entrecruzante (0.25, 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0% peso), con el fin de explorar el máximo de entrecruzante con el máximo de propiedades mecánicas. En el caso de las mezclas vulcanizadas con azufre se trabajó una serie sin acelerador y otra con acelerador con una relación de composición de 4:1(4).

3.6.2.- Determinación de propiedades mecánicas de mezclas entrecruzadas.

A las mezclas antes preparadas se les determinaron sus propiedades de esfuerzo tensil, elongación y dureza de acuerdo al método mencionado en los incisos 3.5.1. y 3.5.2. Los resultados promedio se reportan en la Tabla VI.

3.6.3.- Determinación del peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento, el método de equilibrio de hinchamiento

Este método (25,26) consiste en sumergir una muestra circular de 8 mm de diámetro por 2 mm de espesor con un peso entre 0.19 y 0.24 g en benceno (R.A.) por espacio de 24 hs. a temperatura ambiente. Después de este tiempo se efectúan las siguientes operaciones:

En forma rápida, se saca la muestra del disolvente, se seca el exceso de este y se pesa; la muestra hinchada posteriormente es secada en una estufa al vacío por 16 hs. a peso constante (25).

A partir de la ecuación de Flory-Rehner se calcula el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento (Mc).

$$M_c = - \left[\frac{V_1}{V_e} \right] \frac{v_2^{1/2} - v_2/2}{\ln(1 - v_2) + v_2 + \eta_2 v_2} \quad (1)$$

donde V es el volumen molar del benceno, V_e es el volumen específico del hule, v_2 es la fracción volumen del polímero en el gel hinchado (hule) y $\chi_{1,2}$ es el parámetro de interacción hule-benceno con valor de 0.43 (32). Los valores promedio calculados son reportados en la Tabla VII.

3.7.- Preparación de mezclas de ETP's con Lubrificantes y determinación de Propiedades Mecánicas

Se prepararon mezclas y placas con diferentes concentraciones de lubricantes (estearato de zinc y aceite aromático comercial) empleando la misma técnica que en el inciso 3.7., posteriormente se determinaron sus propiedades de esfuerzo tensil, elongación y dureza. Los resultados son reportados en la Tabla VIII.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

Para tener una posibilidad de comparación se emplearon 3 hules isoprénicos con polietileno de alta densidad en la preparación de las mezclas de ETP's. Dos hules naturales, aunque de diferente origen (guayule y hevea), y uno sintético. Los hules naturales de guayule y hevea (48) son polímeros isoprénicos con peso molecular (Mw) de 5.02×10^5 y 7.79×10^5 g/mol respectivamente. El poliisopreno sintético tiene un peso molecular de 2.5×10^5 g/mol.

El polietileno, empleado presenta una temperatura de fusión 137.7 C y alto índice de fluidez (12.3) para tener mayor facilidad de procesado en las mezclas. Su peso molecular es de 6.72×10^6 g/mol el cual fué estimado a partir del MFI.

Al determinar el área bajo la curva del torque de mezclado en las diferentes mezclas, Fig. 7, se observó que para las mezclas con HI dichas áreas son mayores que para las mezclas con hule de guayule y hule hevea esto nos indica que la presencia de resina (extracto con acetona, de Tabla II) en estos hules naturales funciona como una ayuda de mezclado (38,39).

A continuación se efectuará un análisis de los resultados obtenidos en las determinaciones de las propiedades termodinámicas, mecánicas y de entrecruzamiento de las mezclas hule-polietileno.

Densidad de las mezclas.- La densidad de un polímero sólido es función del grado de cristalinidad ó ramificaciones cortas. Idealmente un polímero cristalino perfectamente lineal (ó cristalino) debe tener una densidad de 1.008 pero debido a la presencia de regiones amorfas y microhuecos la densidad disminuye (49).

En la Fig. 8 se muestra el comportamiento de la densidad de las mezclas con respecto a la composición; con línea discontinua se tiene el comportamiento calculado como una propiedad aditiva, y con línea continua se tiene los resultados experimentales. Se observó que la línea experimental se encuentra por debajo de la teórica en el intervalo entre 10 y 70% de hule.

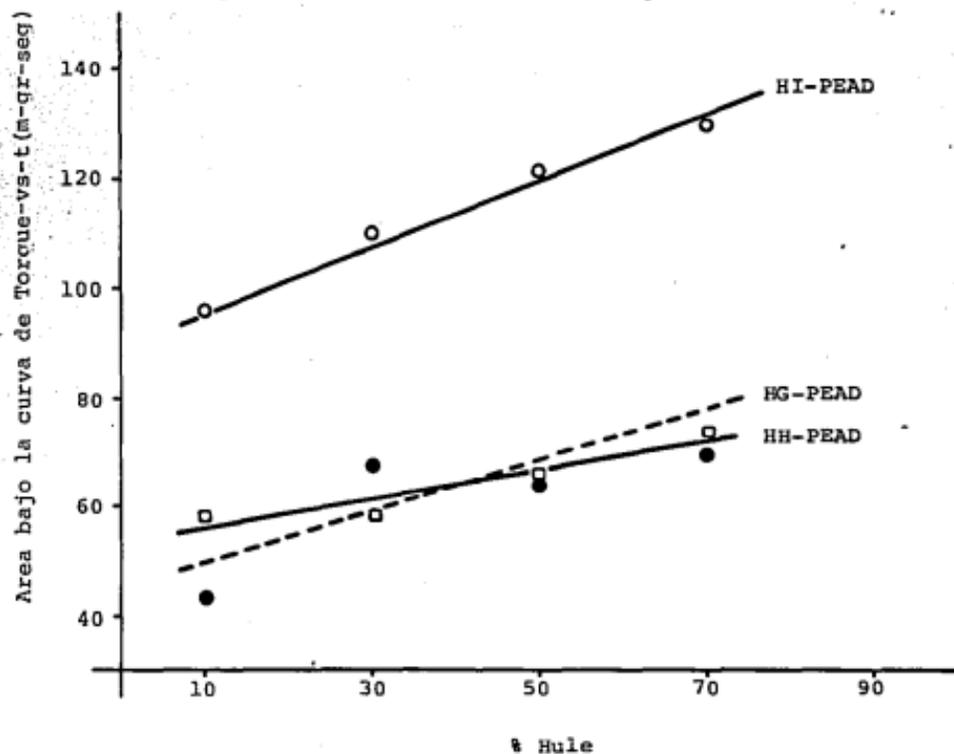


Fig. 7 Variación del Torque a 10 minutos de mezclado con diferentes contenidos de hule.

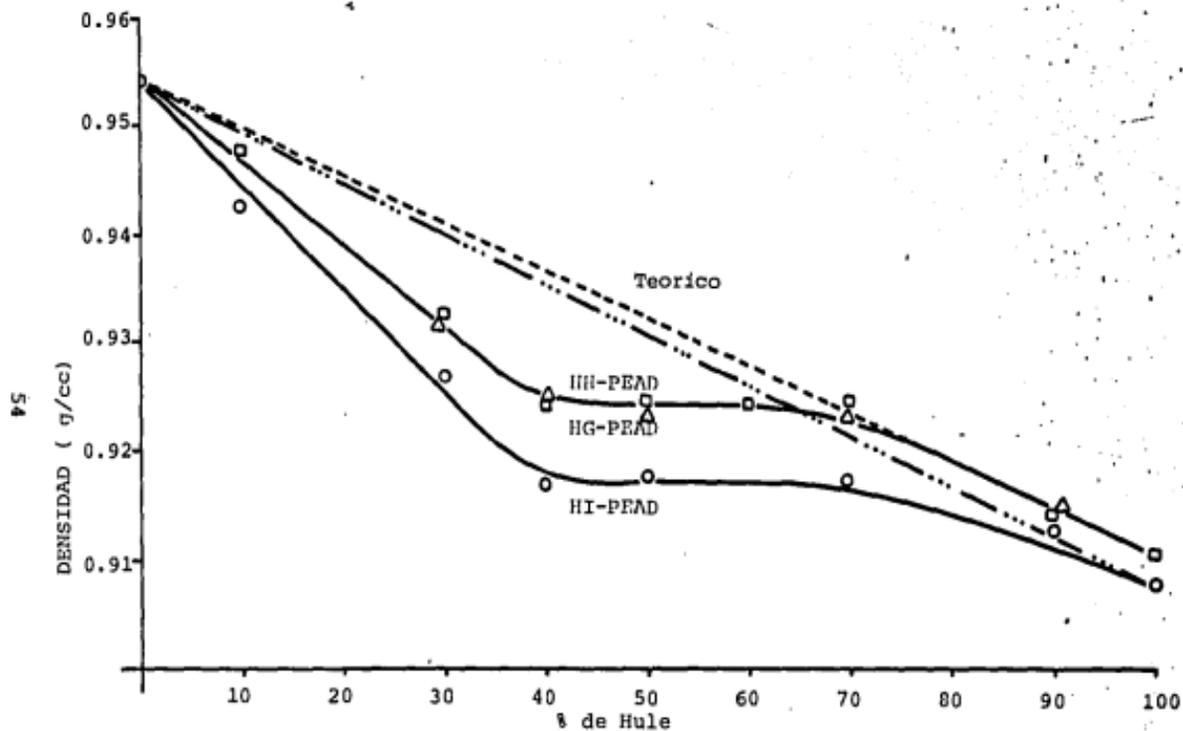


Fig.8.- Densidad de las mezclas hule-polietileno con diferentes contenidos de hule

TABLA III

DENSIDAD (G/CC) Y VOLUMEN ESPECIFICO (ML) DE LAS MEZCLAS
DETERMINADAS EN COLUMNA DE GRADIENTE (T = 23°C).

Composición	H-PEAD		HG-PEAD		HH-PEAD		HI-PEAD	
	ρ	Ve	ρ	Ve	ρ	Ve	ρ	Ve
0-100	0.9541	1.0481	0.9541	1.0481	0.9451	1.0481	0.9451	1.0481
10-90	0.9498	1.0529	0.9475	1.0554	0.9480	1.6549	0.9380	1.0661
30-70	0.9412	1.0625	0.9315	1.0735	0.9330	1.0718	0.9270	1.0787
40-60	0.9369	1.0674	-----	-----	0.9240	1.0823	-----	-----
50-50	0.9327	1.0722	0.9235	1.0828	0.9250	1.0811	0.9180	1.0893
60-40	0.9284	1.0771	0.9235	1.0828	0.9250	1.0811	-----	-----
70-30	0.9241	1.0821	0.9240	1.0823	0.9250	1.0811	0.9180	1.0893
90-10	0.9154	1.0924	-----	-----	0.9135	1.0947	0.9130	1.0953
100-0	0.9112	1.0975	0.9119	1.0966	0.9112	1.0974	0.9027	1.1078

En el intervalo de 30 a 60 de hule de la Fig. 8 existe una meseta bien definida en la que la densidad permanece constante, esto puede atribuirse a una mayor dispersión de fases. Además, en el intervalo de 10 a 50%, de hule se observa que, se está modificando la estructura cristalina del polietileno en la mezcla, ya que para igual porcentaje de cristalinidad del PE se tienen dos densidades diferentes en la mezcla como se observa en la Fig. 9. Todas las mezclas presentan el mismo comportamiento.

Miscibilidad de Mezclas: De acuerdo a la termodinámica de miscibilidad la ecuación de estado para la energía libre de mezcla se puede escribir como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T (\Delta S_{m_c} + \Delta S_{m_e}) \quad (1)$$

La entalpía de mezcla se puede calcular a partir de los parámetros de solubilidad de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta H_m = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2)$$

donde $\delta_{FE} = \delta_{IS} = 7.9$ (44) por lo que la entalpía de mezclas es cero y de acuerdo con la ecuación de la entropía de combinación:

$$\Delta S_{m_c} = R \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 \right] \quad (3)$$

Para mezclas de polímeros de alto peso molecular, nos indica que tiende a un valor igual a cero, por lo que finalmente tenemos:

$$\Delta G_m = - T \Delta S_{m_e} \quad (4)$$

El efecto de ΔS_{m_e} es asociado un cambio de volumen en la mezcla (ΔV_m) (8,11). Aunque el cambio de entropía sea pequeño, juega un papel importante en la evaluación de propiedades termodinámicas. Barlow y Paul (12) al graficar el

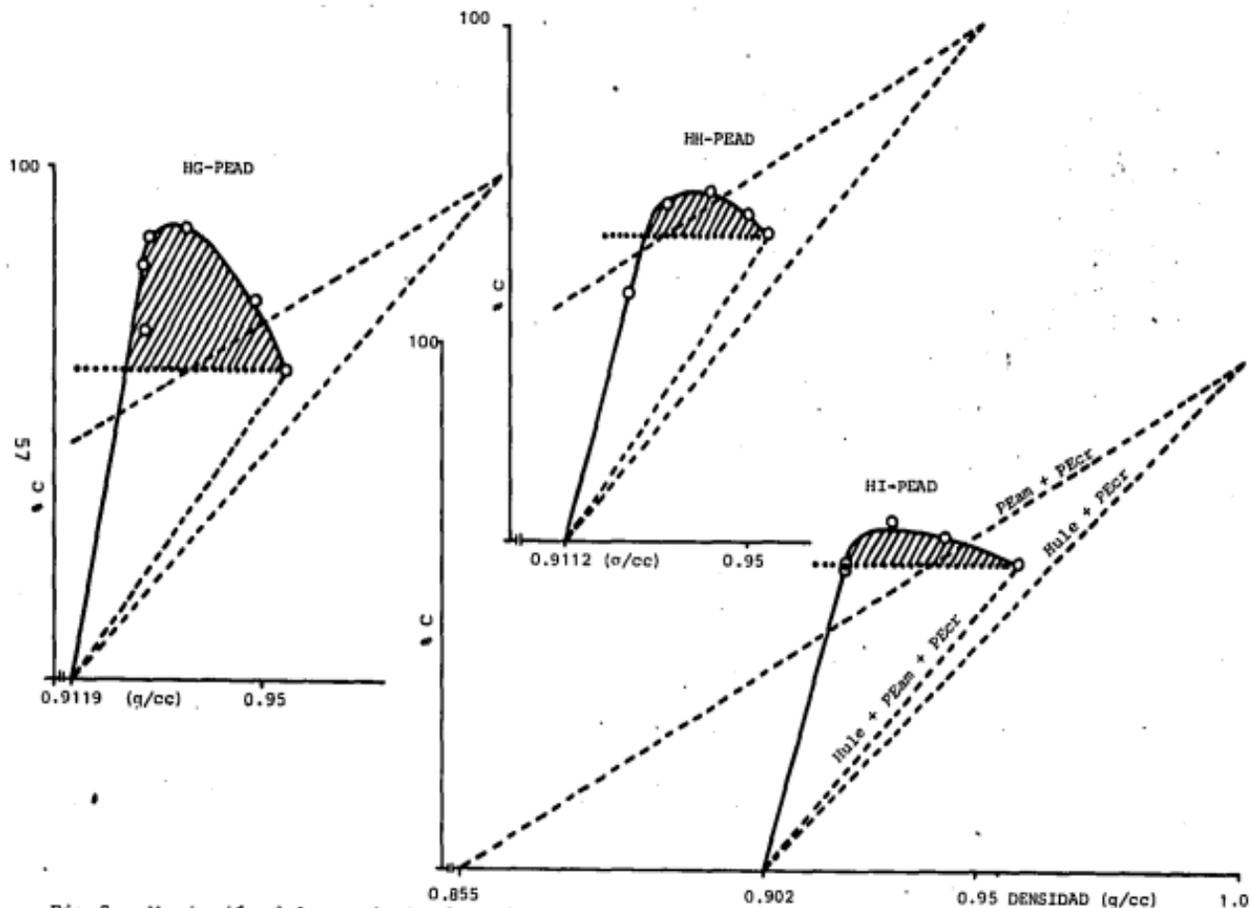


Fig.9.- Variación del porcentaje de cristalinidad con respecto a la densidad de mezclas (II-PEAD)

volumen específico de la mezcla contra su composición, se presentan desviaciones negativas con respecto a la idealidad, esto nos indica que las mezclas son miscibles y si tienen desviaciones positivas nos indica que son inmiscibles. En la Fig. 10 se representan los valores de los volúmenes específicos de las mezclas preparadas con respecto a su composición y de acuerdo con lo establecido en la teoría termodinámica de miscibilidad de mezclas nos dice que son inmiscibles a 23 C y 0.9 atm.

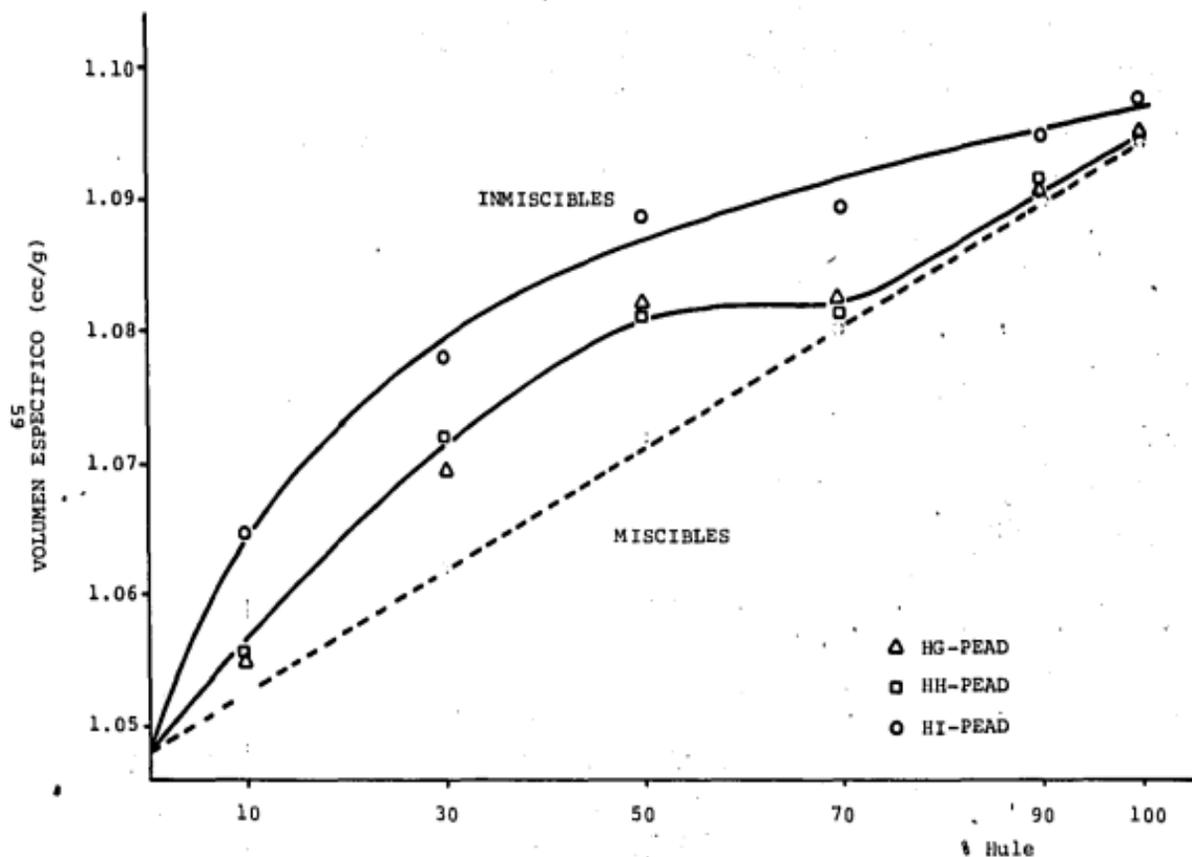


Fig. 10.-Cambio en el volumen específico de las mezclas (H-PEAD) a diferentes contenidos de poliisopreno.

Propiedades características de fusión de las mezclas (ETP's):

En el estudio por calorimetría diferencial de barrido para la fusión de las mezclas de elastómero-termoplástico se observaron las siguientes características:

- a).- En la determinación de la temperatura de fusión del polietileno (fase cristalina) en presencia de hule (fase amorfa), a diferentes composiciones Fig. 11, se encontró una depresión en la temperatura de fusión como un efecto del diluyente con un mínimo a una composición de 30% de hule en todos los casos. Dicha depresión fué 4 C para las mezclas preparadas con hule guayule, 3.56 C para el poliisopreno sintético y 2.37 C para el hule hevea.
- b).- En la determinación del calor de fusión para el polietileno, en las mezclas presentadas en la Fig. 12, se observa que de 0- 50% de hule aumenta el calor de fusión siendo más marcado para las mezclas con guayule e idéntico para las mezclas con hevea y poliisopreno sintético. Se observa un máximo en el calor de fusión a una composición de 30% de hule en todos los casos. Esto nos indica que se requiere mayor cantidad de calor para fundir las mezclas que el polietileno puro; debido a un posible cambio en su estructura; esto se puede confirmar con los termogramas presentados en la Fig. 13 los cuales fueron obtenidos en iguales condiciones experimentales.
- c).- Al evaluar el porcentaje de cristalinidad de la mezcla Fig. 14, considerando el hule totalmente amorfo y tomando como referencia el polietileno puro, y cristalino, se observa que las mezclas con guayule presentan mayor cristalinidad en el intervalo de composición de 60 a 10% de hule. Esto puede ser debido a la presencia de mayor número de centros de nucleación. En el caso de las otras mezclas el efecto fué menor y su comportamiento idéntico. Se observa también un máximo en el porcentaje de cristalinidad a una composición de 30% de hule en todos los casos.

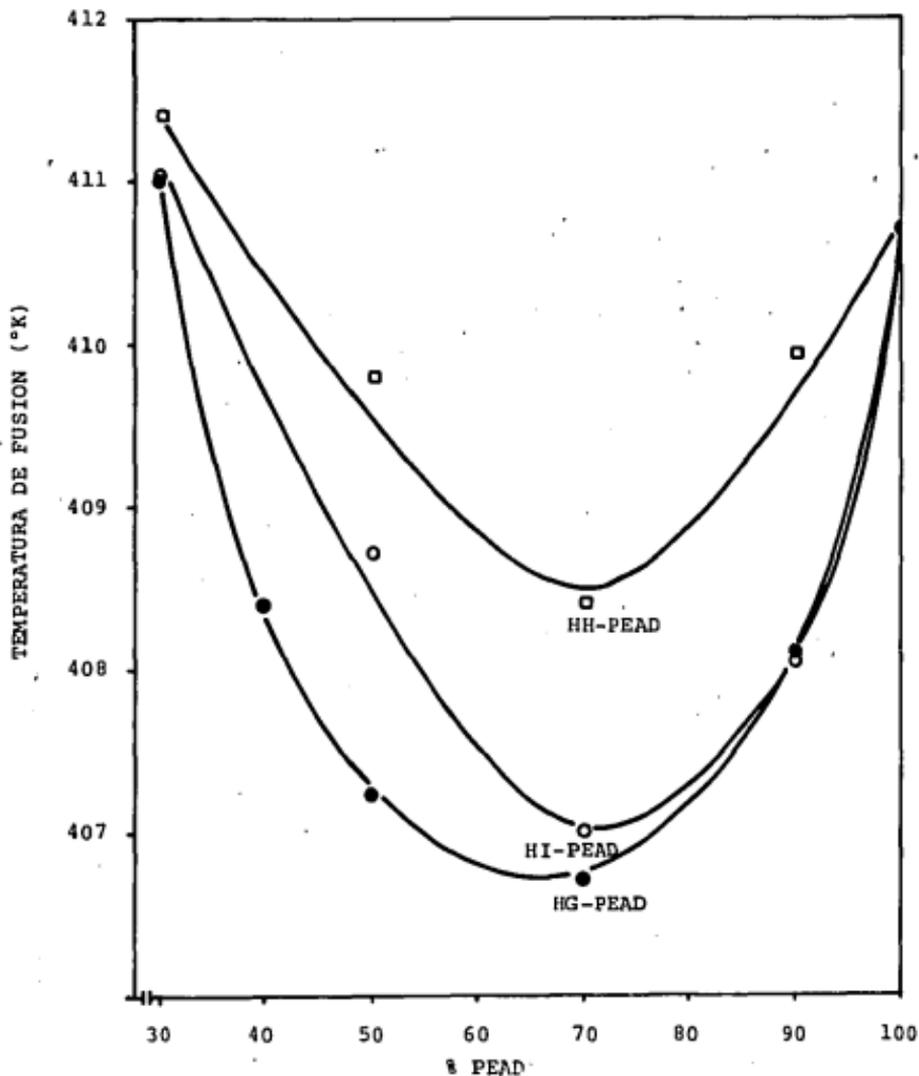


Fig. 11. r Depresión de la temperatura de fusión del PEAD en mezclas con diferentes contenidos de hule.

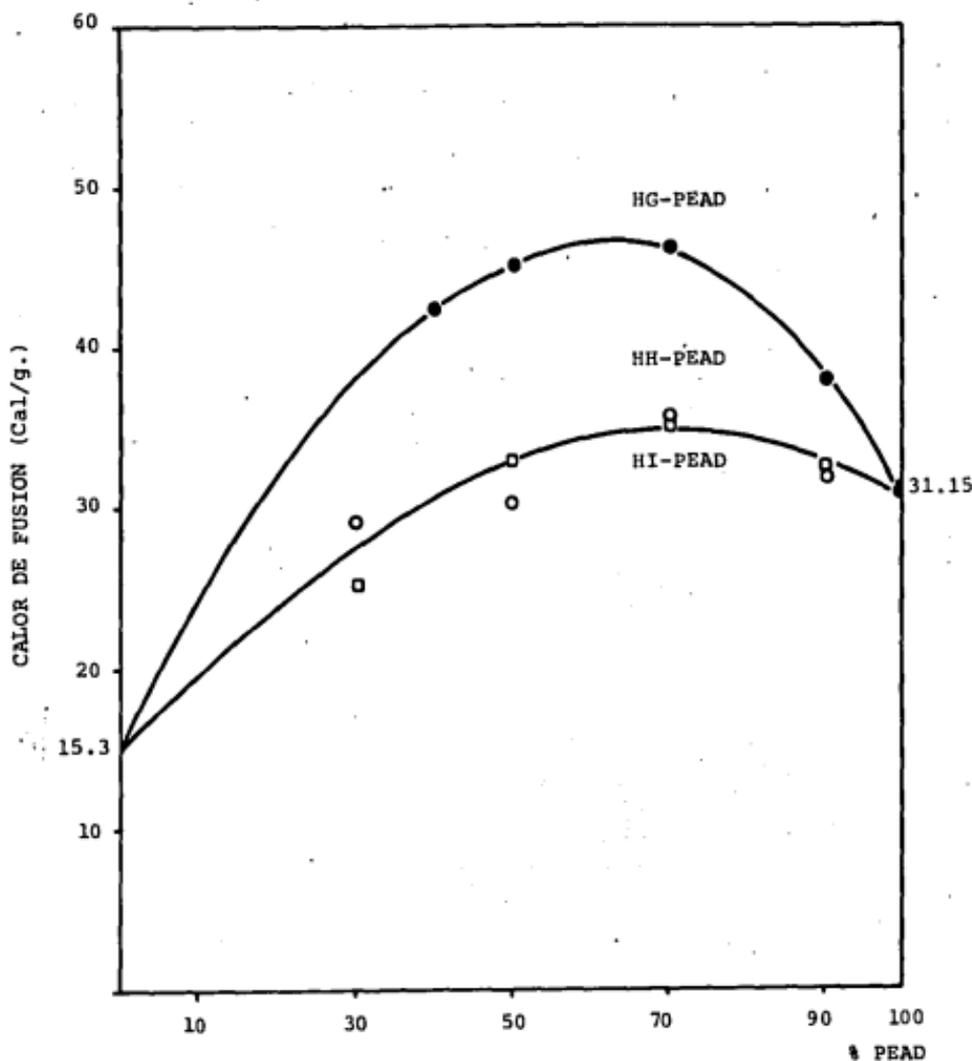


Fig. 12.- Calor de fusión del PEAD en mezclas con diferentes contenidos de poliisopreno.

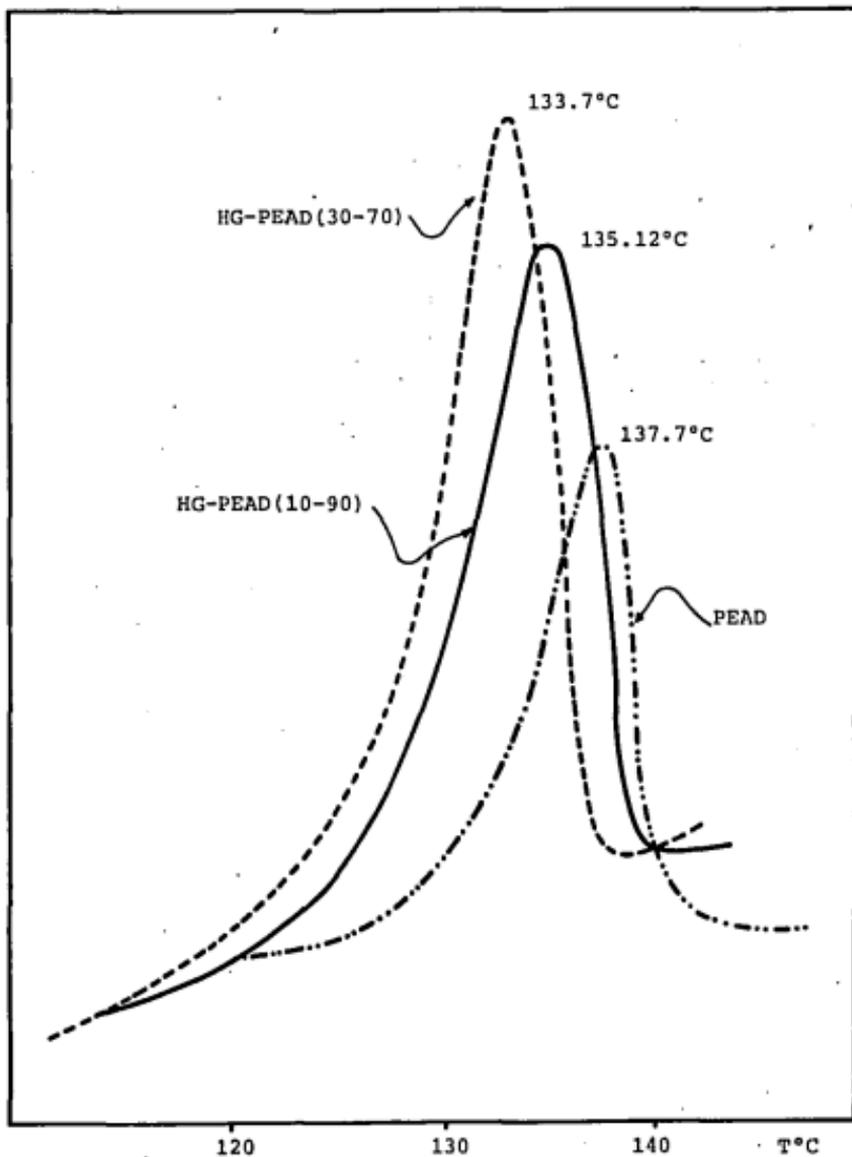


Fig.13.- Termogramas de polietileno puro y en mezcla con hule guayule.

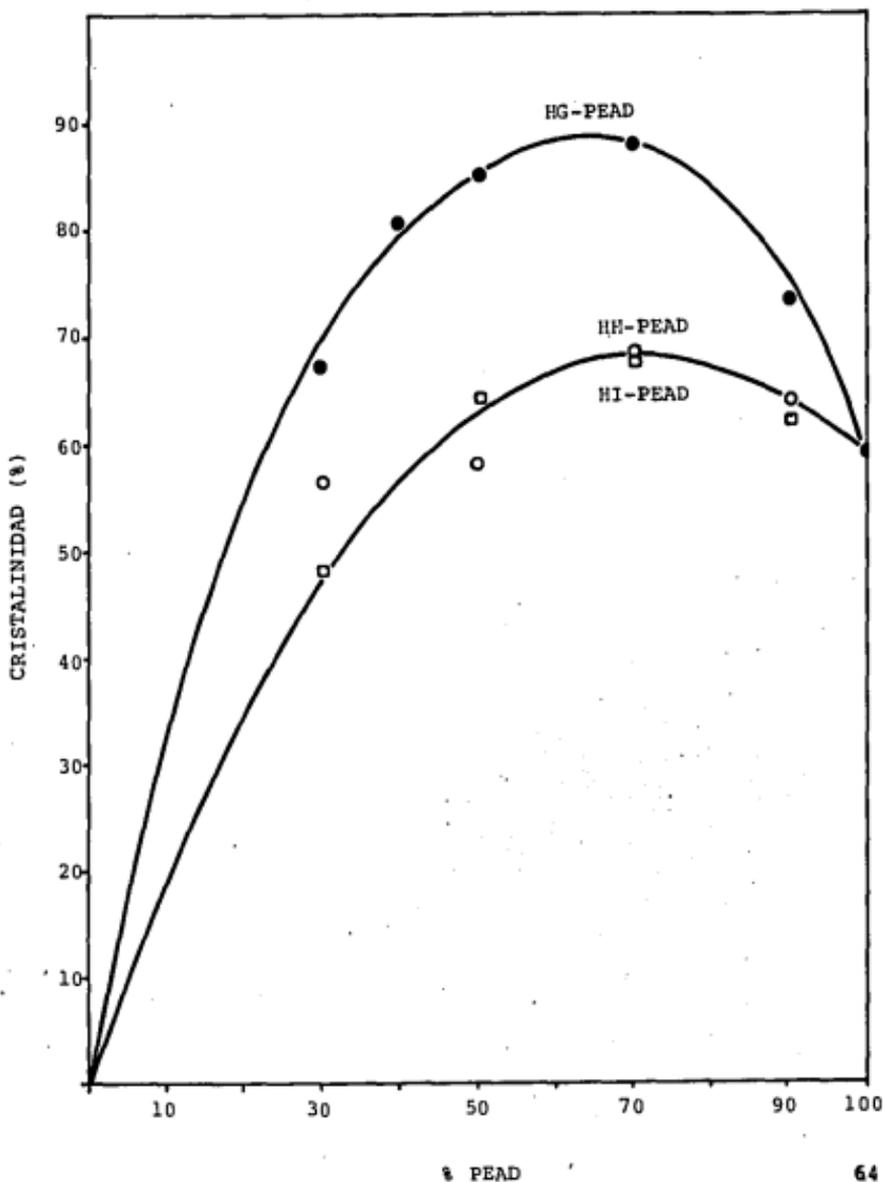


Fig.14.- Porcentaje de cristalinidad del PEAD en mezclas con diferentes contenidos de hule.

TABLA IV

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FUSION PARA MEZCLAS POR D.S.C.

Composición	HG-PEAD			IH-PEAD			HI-PEAD		
	Tf°K	ΔH_f°	$\%X$	Tf°K	ΔH_f°	$\%X$	Tf°K	ΔH_f°	$\%X$
0-100	410.7	21.15	59.67	410.7	31.15	59.67	410.7	31.15	57.67
10-90	408.12	33.44	73.64	409.93	32.56	62.38	408.17	33.75	64.66
30-70	406.71	46.04	88.20	408.47	35.36	67.74	407.01	35.56	68.12
50-50	407.25	44.47	85.17	409.79	33.40	64.00	408.72	30.36	58.16
60-40	408.45	42.10	80.65	-----	-----	-----	-----	-----	-----
70-30	410-99	60.13	67.5	411.38	25.05	47.99	411.04	29.97	57.41

d).- La estabilidad de las mezclas en fase fundida se puede predecir a partir de la ecuación fundamental de estado

$$\Delta G_f < 0 \quad \text{estable} \quad (6)$$

$$\Delta G_f > 0 \quad \text{inestable} \quad (7)$$

Considerando como ideales las mezclas en estado fundido, la entropía se puede calcular a partir de la entalpía y la temperatura de fusión y así calcular la energía libre de Gibbs en estado fundido. En la Fig. 15 se observa que las mezclas son estables a una composición de 30 a 85% de contenido de hule de hevea y guayule y muy poco estables para las mezclas de poliisopreno sintético. Aparentemente, la mayor estabilidad en guayule y hevea se presenta a una composición entre 30 y 40% de hule.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (8)$$

Propiedades mecánicas de mezclas de ETP's: En la fig. 16 se encuentra el comportamiento del esfuerzo tensil a diferentes composiciones observándose que son idénticas, sin embargo en las pruebas de elongación presentan diferencias a 70% de hule atribuibles al tipo de hule. También se observa que a una composición de 30 y 10% de hule las propiedades mecánicas son típicas de hules entrecruzados (altos esfuerzos y poco cambio en la elongación).

En cuanto a las pruebas de dureza Fig. 17 se observa que de 10 a 50% de hule su dureza se mantiene constante y que a 70% de hule las mezclas con HG y HI son más blandas que con HH.

Entrecruzamiento: Se supone que las mezclas preparadas y estudiadas anteriormente presentaban migración de fases debido al emblanquecimiento de estas, especialmente en aquellas con alto contenido de hule. En los casos con menor contenido de hule fué menos visible este emblanquecimiento. Dicho fenómeno se presenta cuando no existe compatibilidad de materiales.

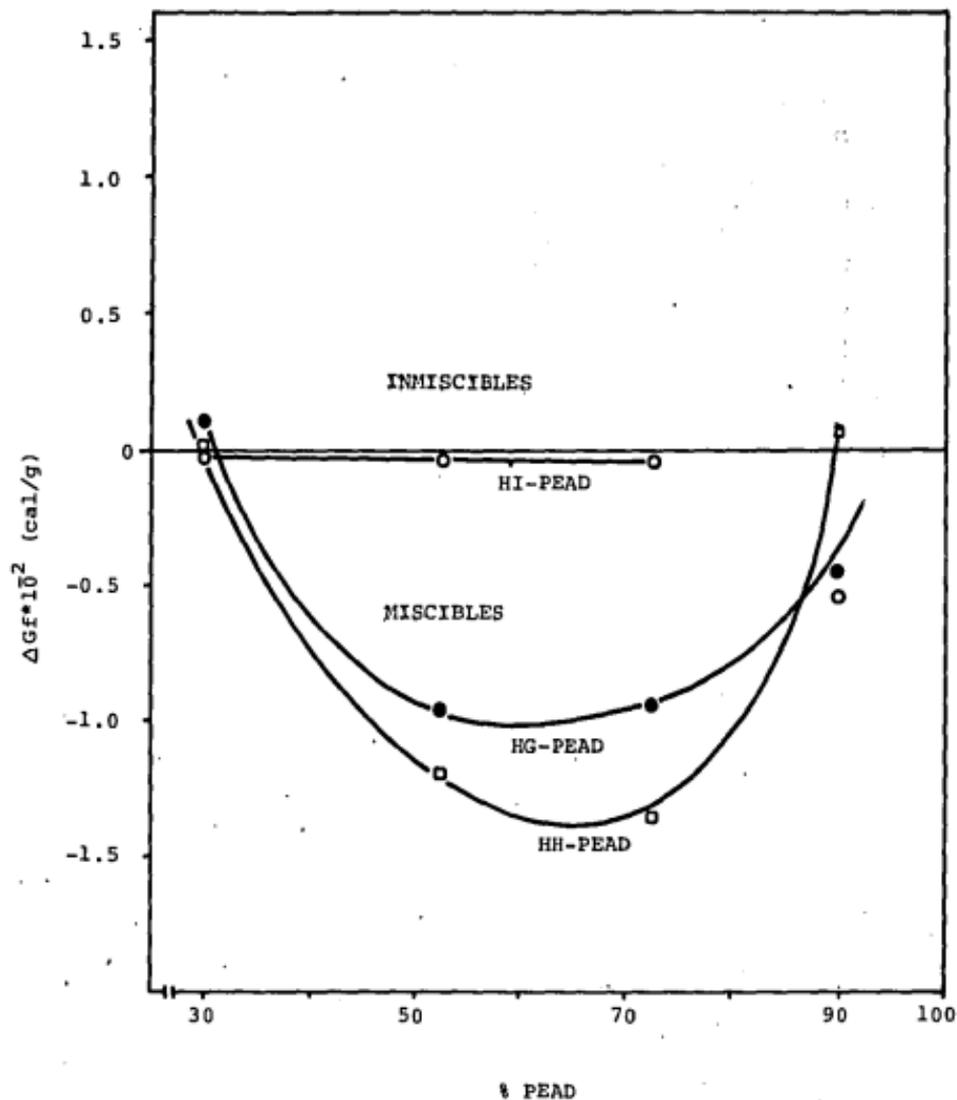


Fig. 15.- Miscibilidad de mezclas hule-polietileno en estado fundido.

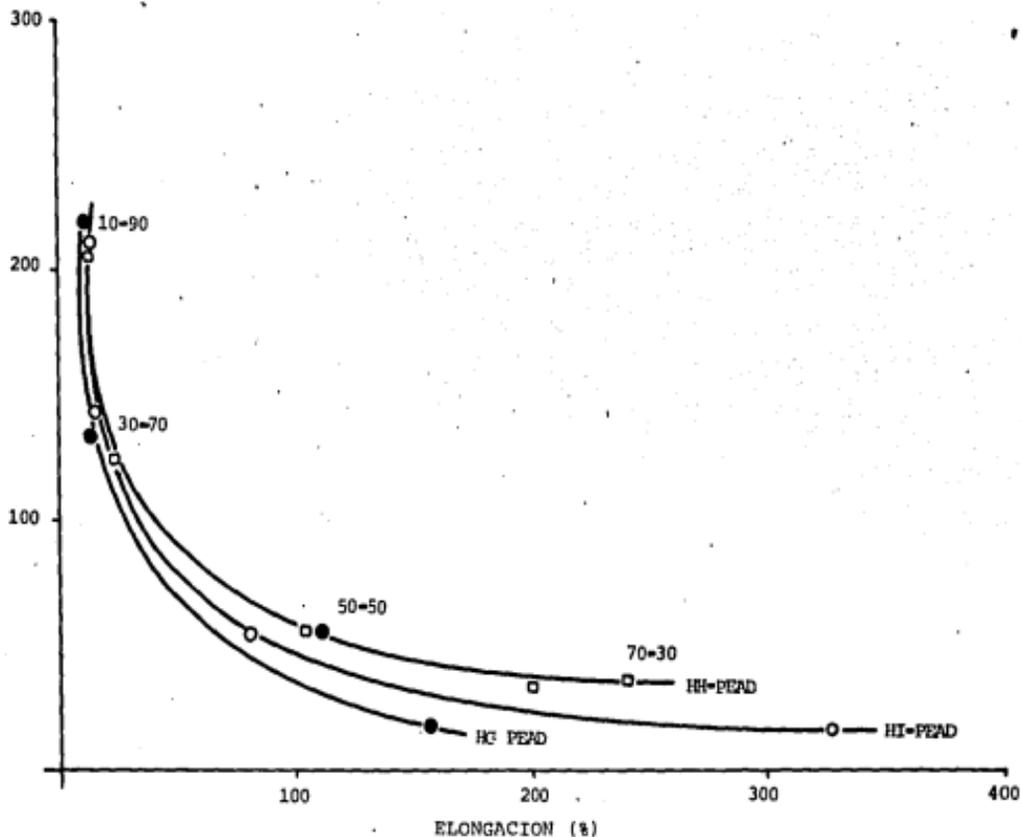


Fig.16.- Esfuerzo tensil- Elongación para mezclas hule polietileno a diferente composición.

DUREZA (SHORE "A")

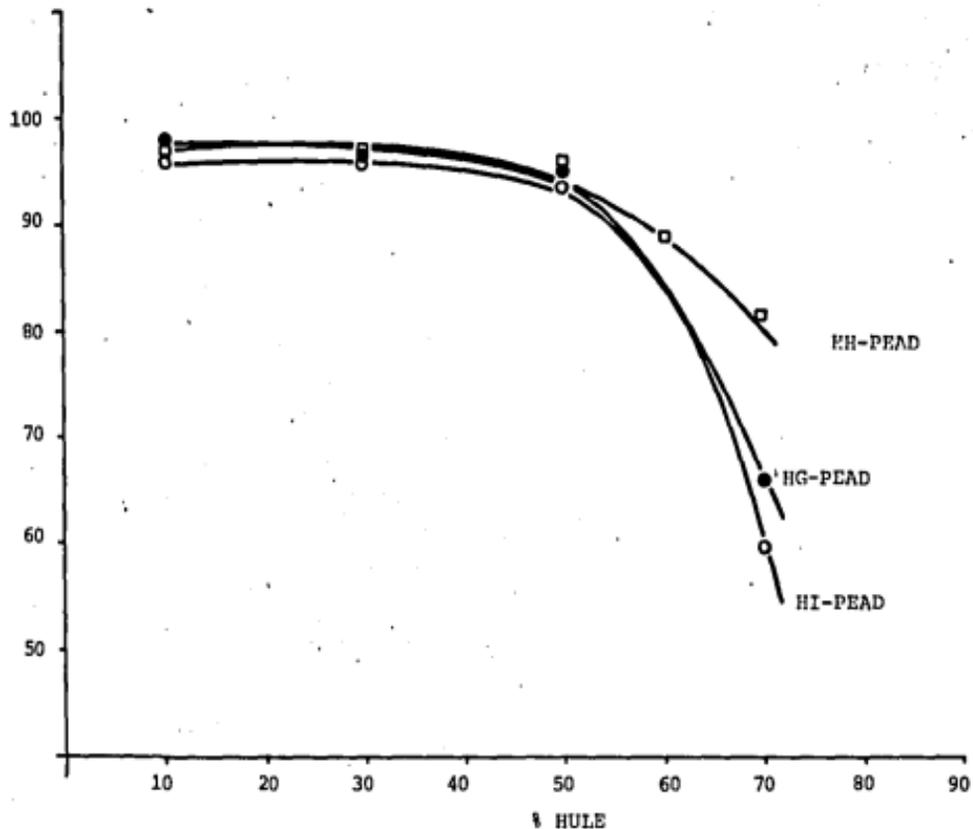


Fig.17.- Dureza de las mezclas hule-pilietileno

TABLA V

PROPIEDADES MECANICAS DE LAS MEZCLAS A DIFERENTES COMPOSICIONES

H-PEAD	HG-PEAD				HH-PEAD				HI-PEAD			
	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore		Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore		Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore	
			A	D			A	D			A	D
10-90	219	11	97	61	207	14	97	62	211	13	97	62
30-70	127	14	96	55	125	22	96	54	142	15	96	55
50-50	56	110	95	41	55	102	95	40	54	83	95	40
70-30	20	152	66	31	37	240	82	32	18	328	60	31

Este fenómeno se puede evitar adicionando un agente compatibilizante ó bien como en nuestro caso, entrecruzando el elastómero en la mezcla obteniéndose de esta manera un sistema de redes semi - interpenetradas (semi - IPN) (8).

El entrecruzamiento se llevó a cabo en las mezclas con 60% de hule. A esta composición la fase dominante y continua es la elastomérica aunque en las fotografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (37) se observó que la fase del polietileno aún permanece continua debido a su baja viscosidad.

Al efectuar el estudio de las propiedades mecánicas de las mezclas se observó (Fig. 18, 19) un máximo de esfuerzo tensil de 151 kg/cm para las mezclas con hule guayule y 153 kg/cm para las mezclas con hule hevea a una concentración de 1% de DCP y una elongación de 482% para el primer caso y 580% para el segundo.

También se observa que para las mezclas con hule hevea y 1% de DCP se obtiene el mínimo valor de grado de entrecruzante.

Cuando se entrecruza con azufre se observa un aumento continuo al aumentar el contenido de azufre. En este caso se detectó la presencia de azufre libre en la mezcla, lo que indica que la reacción no es completa; por tal razón se repitió el experimento adicionando el MBTS como acelerador de la reacción alcanzando altos esfuerzos a una composición de 3% de azufre. Sin embargo se observa que después de una composición de 1% de azufre son menos elásticos o sea están más entrecruzados. Fig. 19

En las pruebas de dureza Fig. 20 se observa que se alcanza un valor límite a una concentración de 1% de entrecruzante y después permanece constante.

En cuanto al peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento se observa en la Fig. 22 que con 1% de DCP el entrecruzamiento es similar para guayule y hevea. Comparando la mezcla de hevea con 3% de azufre se observa que está mucho menos reticulado que cuando se empleó S + MBTS (también 3%).

MATRIZ: 60-40 de H-PEAD

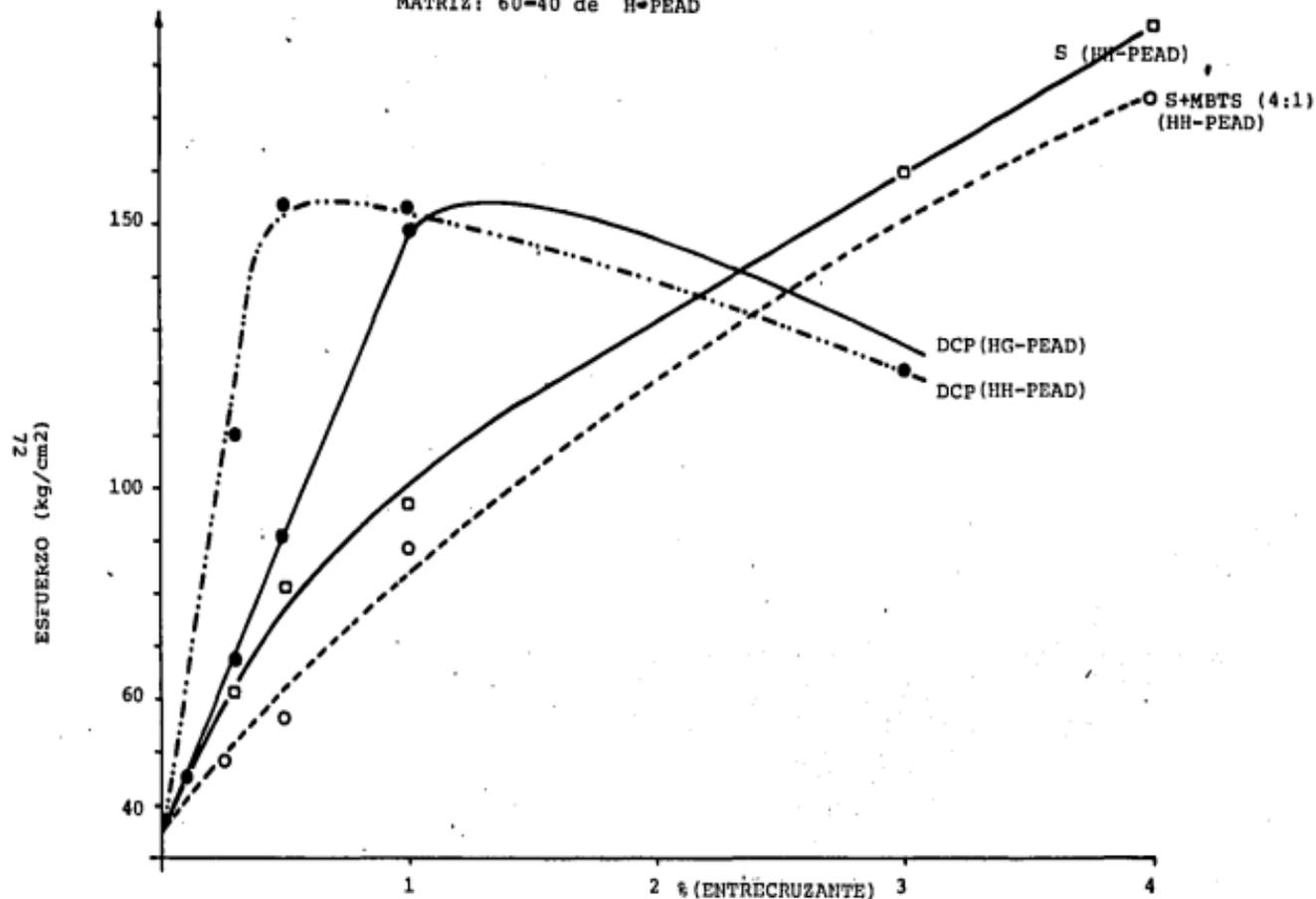


Fig.18.- Esfuerzo tensil de las mezclas Male-poliétileno vulcanizado.

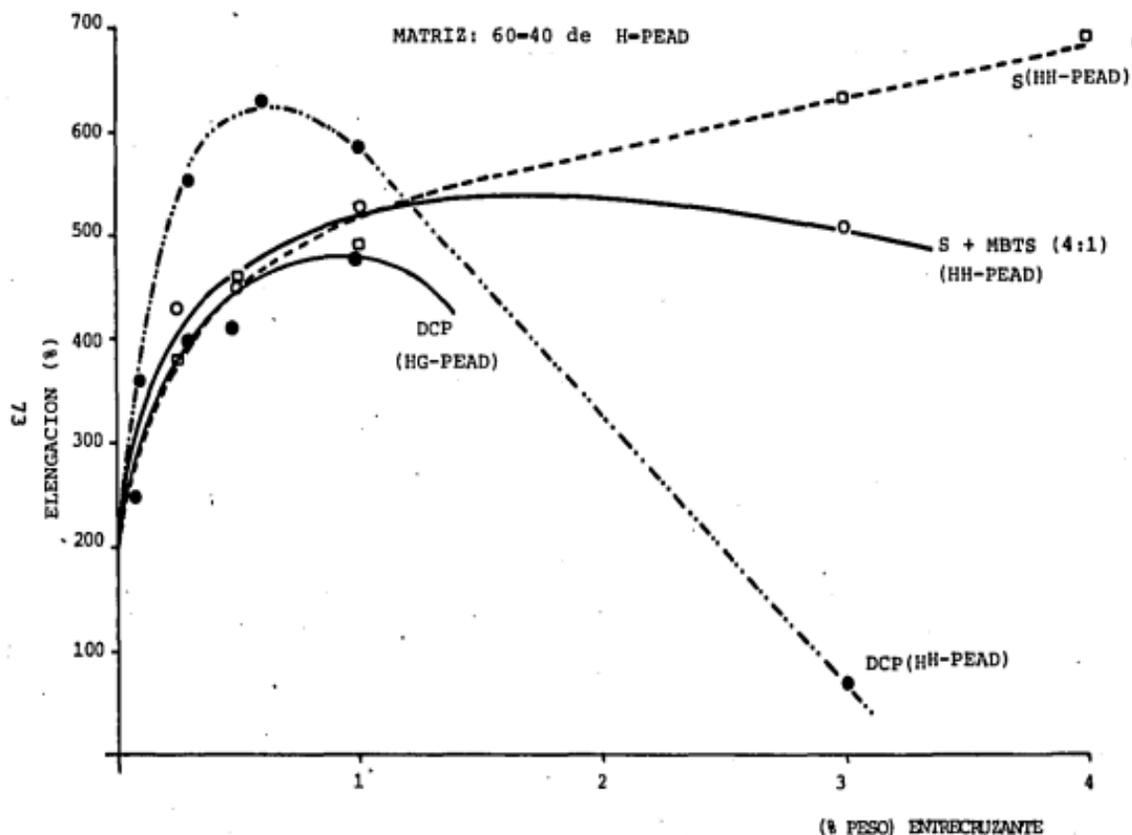


Fig. 19.- Variación de la elongación en mezclas de hule-pilietileno vulcanizado

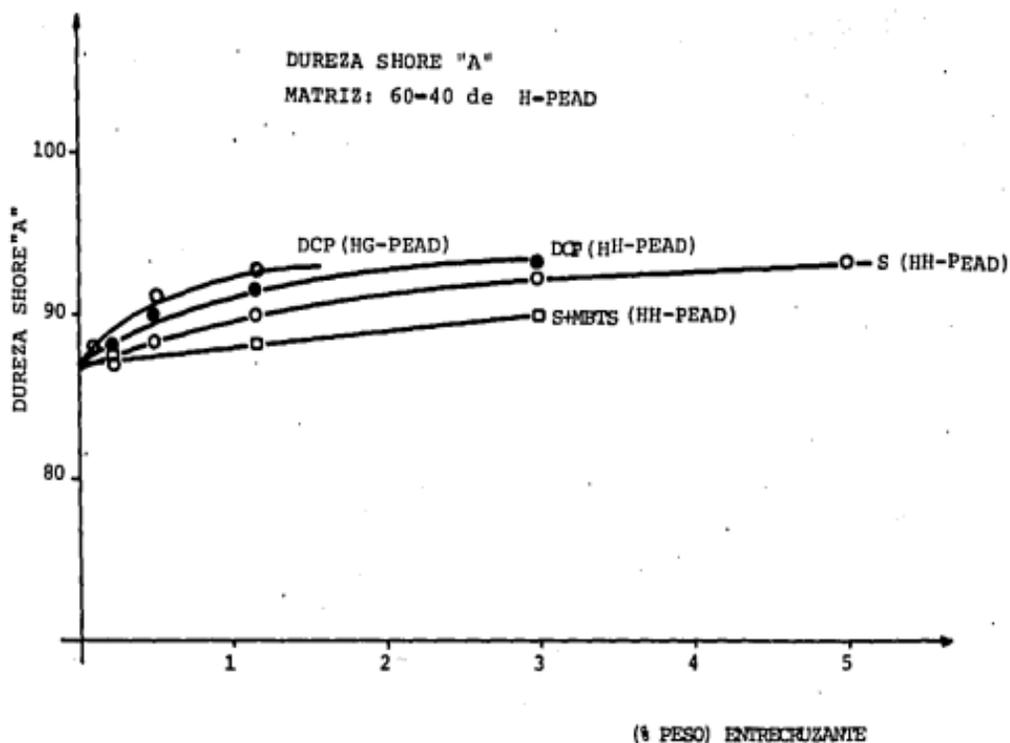


Fig. 20.- Dureza de las mezclas hule-polietileno vulcanizado

TABLA VI

PROPIEDADES MECANICAS DE LAS MEZCLAS H-PEAD CON DIFERENTES ENTRECRUZANTES

Entrecruzante %	(HG-PEAD)+DCP			(HH-PEAD)+DCP			(HH-PEAD)+S			(HH-PEAD)+S+MBTS		
	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore "A"	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore "A"	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore "A"	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore "A"
0.0	34	200	87	34	200	87	34	200	87	34	200	87
0.1	41	250	89	46	360	89	--	---	--	--	---	--
0.25	--	---	--	--	---	--	61	380	87	42	433	88
0.30	67	400	90	110	558	90	--	---	--	--	---	--
0.50	91	410	92	153	630	92	82	460	89	57	450	87
1.0	151	482	93	153	580	93	91	490	90	81	533	88
3.0	---	---	--	123	70	93	160	630	92	151	516	90
5.0	---	---	--	---	--	--	216	750	93	---	---	--

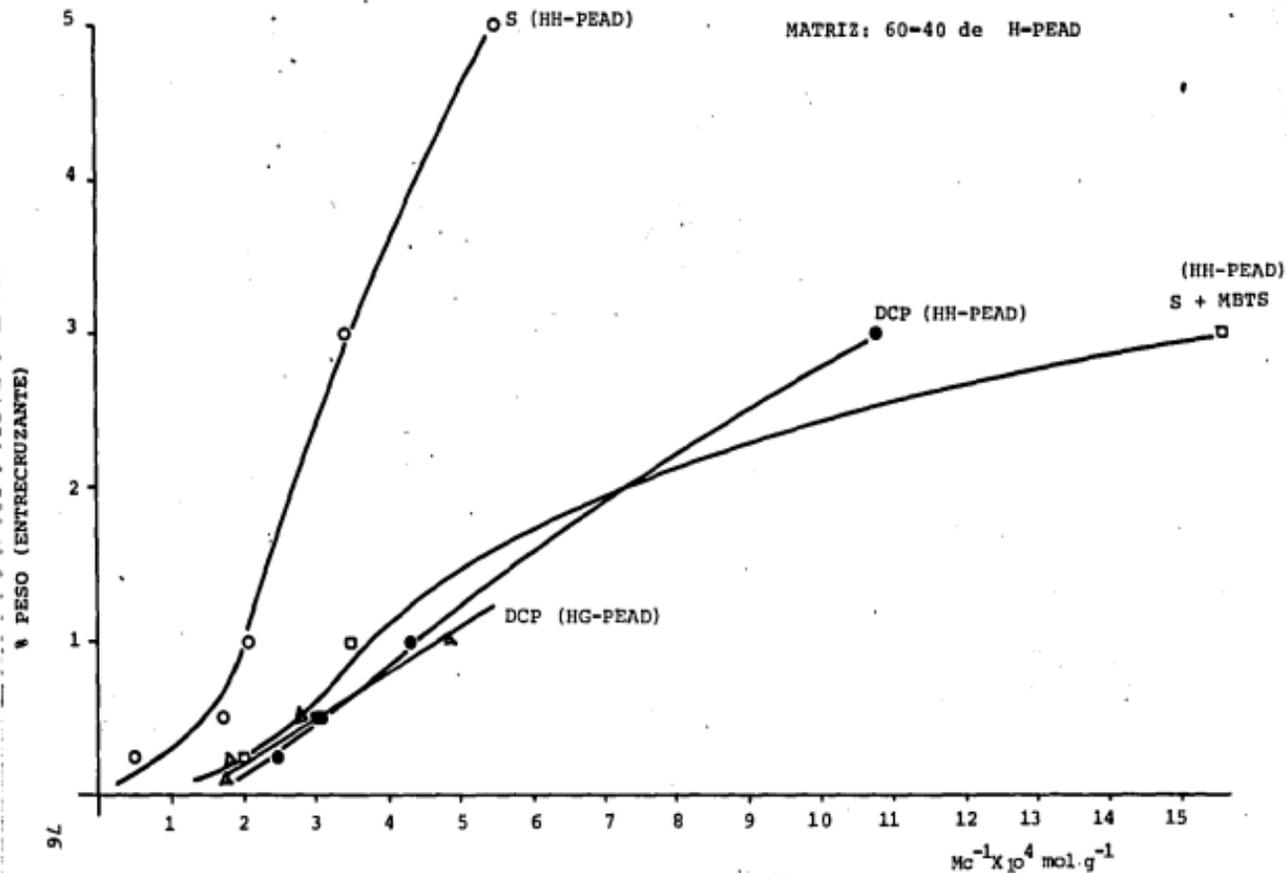


Fig.22.- Peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento (Mc) para mezclas de hule-polietileno vulcanizado.

TABLA VII

PESOS MOLECULARES ENTRE PUNTOS DE ENTRECruzAMIENTO PARA
MEZCLAS H-PEAD CON DIFERENTES ENTRECruzANTES Y CONCENTRACION

Entrecruzante	HG-PEAD(DCP)		HH-PEAD(DCP)		HH-PEAD(S)		HH-PEAD(S+MBTS)	
	V_r	$M_c \cdot 10^{-3}$	V_r	$M_c \cdot 10^{-3}$	V_r	$M_c \cdot 10^{-3}$	V_r	$M_c \cdot 10^{-3}$
0.1	0.237	5.723	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.25	-----	-----	0.274	4.166	0.136	20.41	0.251	4.955
0.3	0.245	5.544	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.5	0.289	3.483	0.299	3.272	0.235	5.876	0.290	3.309
1.0	0.354	2.071	0.340	2.283	0.254	4.850	0.328	2.533
3.0	-----	-----	0.474	0.93	0.309	2.94	0.533	0.639
5.0	-----	-----	-----	-----	0.376	1.376	1.763	-----

Efecto de un lubricante sobre sus propiedades mecánicas en la mezcla de HH-PEAD: En la Fig. 23 se observa poco cambio en las propiedades mecánicas 1% en dureza, 5% en esfuerzo tensil y 27% en la elongación. Este último valor es de esperarse ya que se favorece el deslizamiento de las moléculas, por lo que se considera que un lubricante no modifica sustancialmente sus propiedades mecánicas de esfuerzo tensil y dureza aunque si presenta una ayuda para el procesamiento de las mezclas empleando menores esfuerzos y por lo tanto menor consumo de energía.

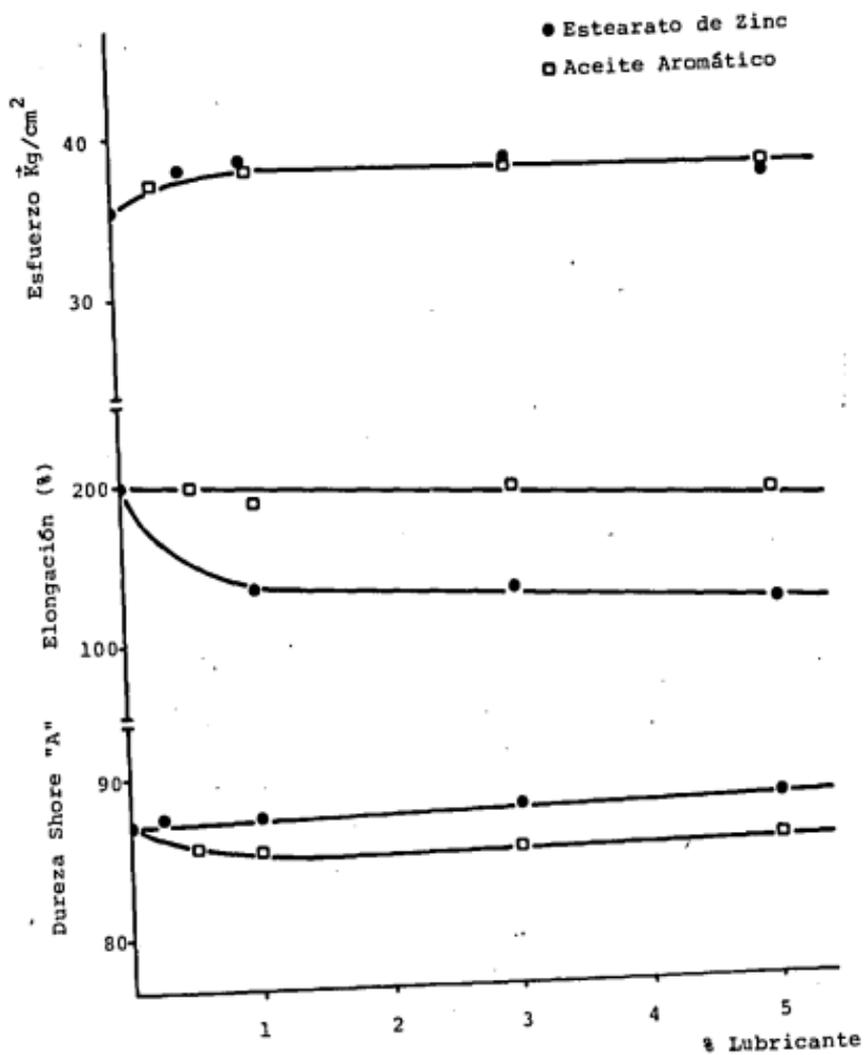


Fig. 23.- Efecto de la presencia de un lubricante sobre sus propiedades mecánicas en mezclas

TABLA VIII

EFEECTO DE LA PRESENCIA DE UN LUBRICANTE SOBRE SUS PROPIEDADES
MECANICAS EN MEZCLAS DE HH-PEAD (60-40)

	HH-PEAD CON ESTEARATO DE ZINC			HH-PEAD CON ACEITE AROMATICO		
Lubricante %	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore "A"	Esfuerzo Tensil Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore "A"
0.0	34	200	87	34	200	87
0.25	36	140	88	—	—	—
0.5	—	—	—	36	200	86
1.0	36	140	88	35	183	86
3.0	35	145	88	35	195	85
5.0	36	115	88	35	188	85

V.- CONCLUSIONES

1.- Se obtuvieron materiales con propiedades mecánicas intermedias entre hules y plásticos. Las mezclas con contenido de 10 y 30% de hule presentan características de materiales entrecruzados (altos esfuerzos y bajas deformaciones). En la Tabla IX se comparan algunas propiedades de ETP's reportadas con las preparadas en el presente trabajo.

2.- En el intervalo de 30 a 70% de hule la densidad de las mezclas permanecen constantes, lo que indica mayor homogeneidad; debido a una mayor dispersión de fases.

3.- Las mezclas son termodinámicamente inmiscibles a temperatura ambiente de acuerdo al criterio propuesto por Barlow y Paul. Por microscopía óptica se observan zonas opalescentes que indican emigración de fases.

4.- Todas las mezclas presentan una depresión máxima en la temperatura de fusión de la fase cristalina cuando contienen 30% de hule.

5.- La cristalinidad tiene un valor máximo en las mezclas de 10 a 30% de hule; este efecto es debido a la presencia de centros de nucleación provinientes de la resina del elastómero el cual favorece la cristalización del polietileno en la mezcla.

6.- Se encontraron que en mezclas de igual por ciento de cristalinidad presentan diferentes densidades. Esto puede deberse a una modificación en la estructura cristalina de polietileno en la mezcla.

TABLA IX

TABLA COMPARATIVA DE PROPIEDADES MECANICAS DE
MEZCLAS DE ETP's REPORTADAS Y ESTUDIADAS

Hule-Termoplástico	Dureza Shore "A"		σ Mpa		% Elongación	
	max.	min.	max.	min.	max.	min.
EPDM-Poliolefina (a)	70		4-18.5		200	
NR-Poliolefina (b)	80		6-20.5		200	
HG-PEAD (c)	66-97		2-22		10-150	
HH-PEAD (c)	82-97		4-20		14-240	
HI-PEAD (c)	60-97		2-21		13-328	

a).- "TPR" (UNIROYAL), "Somel" (DUPONT), Vistaflex (EXXON),
"Teclar" (GOODRICH)).

b).- D.S. Campbell, D.J. Elliot (3).

c).- Obtenidos en el presente trabajo.

7.- El grado de reticulación del hule en la mezcla es mayor cuando se emplea peróxido de dicumilo, que cuando se utiliza azufre aún empleando disulfuro de benzotiazilo como acelerador. Las propiedades mecánicas decaen después de emplear 0.5% de peróxido de dicumilo en las mezclas Hule Hevea con Polietileno y en el caso de las mezclas de Hule Guayule con Polietileno este límite es de 1.0%

8.- Haciendo un estudio comparativo de propiedades mecánicas requeridas en productos comerciales (37) y los obtenidos en el presente trabajo se encontró que estos materiales pueden ser empleados en partes de automóviles tales como panels, gomas de frenos, soportes de motor, limpiabrisas, en tapetes para pisos, ó bien en artículos domésticos obtenidos por moldeo, en empaques y sellos; pero para esto se recomienda aclarar los siguientes puntos:

Llevar a cabo estudios, tendientes a explicar el aumento de la cristalinidad en las mezclas con hule de Guayule puro.

Efectuar estudios del decaimiento de las propiedades mecánicas (impacto y fatiga) de las mezclas con y sin entrecruzante en función del tiempo, temperatura y radiación U.V. para obtener el tiempo de vida media de dichos materiales.

Llevar a cabo un estudio de las temperaturas de transición vítrea en las mezclas para tener otra alternativa de análisis de compatibilidad de las mezclas.

APENDICE

Glosario de Términos

ETP : Elastómero-Termoplástico

HG : Hule de Guayule

HH : Hule de Hevea

HI : Hule Poliisopreno sintético

PEAD : Polietileno de alta densidad

Semi-IPN : Red semi impenetrada

G : Energía libre de Gibbs

DCP : Peróxido de Dicumilo

S : Azufre

MBTS : Disulfuro de Benzotiazilo

ϕ : Fracción volumen

H : Entalpia

Se : Entropia en exceso

Sc : Entropia combinatoria

m : Mezcla

δ : Parámetro de solubilidad

V : Volumen molar

R : Constante de los gases

T : Temperatura

X : Grado de polimerización

χ : Parámetro de interacción

Vr : Volumen reducido
 ρ : Densidad
M : Peso molecular de la unidad repetitiva
Tg : Temperatura de transición vítrea
w : Fracción masa ó peso
Cp : Capacidad calorífica
K : Constante empírica
Ve : Volumen específico
C : Cristalinidad
I : Intensidad
Ec : Absortividad
 : Fracción volumen
e : Espesor
D : Absorción amorfa
 ΔH_f : Calor de fusión
 ΔH_f^* : Calor de fusión, compuesto puro y cristalino
Tm : Temperatura de fusión
 H : Calor de fusión por mol de unidad repetitiva
n : Fracción molar de unidades que cristalizan
 μ : Potencial químico
 σ : Esfuerzo Tensil
AO : Area
F : Fuerza
E : Elongación

L : Longitud

E : Módulo elástico

h : Altura

γ : Relación de Poisson

r : Radio

P : Presión

Mw : Peso molecular promedio

q : Grado de hinchamiento

g : Razón de hinchamiento

Mc : Peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento

p : peso.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anuario Latinoamericano de los Plásticos, Bayer A.G. México, 74 (1986).
- 2.- G.E. O'Connor y M.A. Fath., Rubber World 12,25 (1981)
- 3.- D.S. Campbell y D.F. Elliot, Natural Rubb. Tech., 9(2), 21 (1978).
- 4.- L.F. Ramos-de Valle y R.R. Ramires, Rubber Chem. Technol., 55(5), 1328 (1982)
- 5.- L.F. Ramos-de Valle, Rubber Chem. Technol., 54, 24 (1981).
- 6.- Anon Market Studies "Thermoplastic - Elastomers". Polymer News, 11(1), 25 (1985).
- 7.- A. Garshman, Plastics Technology, 24(7), 59 (1978)
- 8.- D.R. Paul y S. Newman eds., "Polymer Blends", vol. I y II, Academic Press, New York, 1978.
- 9.- A.Y. Coran y R. Patel, Rubber Chem. Technol., 53(1), 141 (1980).
- 10.- J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca and London, (1971).
- 11.- I.C. Sanchez y R.H. Lacombe, Macromolecules, 11, 1145 (1978).
- 12.- J.W. Barlow y D.R. Paul, Polymer Eng. Sci., 21, 985 (1981).
- 13.- E. Ureta, Polímeros: Relación; Estructura-Propiedades" CIQA Saltillo, Coahuila. México (1986).
- 14.- F.W. Billmeyer. "Ciencia de los polímeros" Ed. Reverté, España (1976).
- 15.- A.J. Pennings, Journal of Polymer Sci., 59,55 (1977).

- 16.- T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules*, 8(6), 909 (1975).
- 17.- R.L. Scott, *J. Chem Phys.*, 17, 279 (1949).
- 18.- H.S. Kufman y J.J. Falcetta. "Introduction to Polymer Sci. and Technology". A. Wiley - Interscience, New York. (1977).
- 19.- H.W. Hayden y W.G. Mofftt, "Propiedades Mecánicas" Ed. Limusa - Wiley, México, (1968).
- 20.- L.E. Nielson. "Mechanical properties of Polymers and Composites" vol. 1, Marcel Dekker, Inc. New York, (1974).
- 21.- A.Y. Coran y R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 54(4), 892 (1981).
- 22.- A. Posthuma de Boer y J. Pennings. *J. Polym. Sci.*, 14(4), 187 (1976).
- 23.- C.R. Parks y D. Lorenz. *J. Polym. Sci.*, 50(154), 287 (1961).
- 24.- L.E. Nielsen, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. chem.* c3, 1, 69 (1969).
- 25.- L. Mullins, *J. of Applied Polymer Sci.*, 19,239 (1956).
- 26.- C.G. Moore y W.F. Watson, *J. of Polymer Sci.*, 19, 237 (1956).
- 27.- D.J.P. Harrison y W.R. Yates, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.-Phys.* c65, 4, 481 (1985).
- 28.-K. Murakami. *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 3, 1, T/34 (1976).
- 29.- F.A. Eagle, *Rubber Chem. Technol. Revs*, 54, 662 (1981).
- 30.- *Annual Book of ASTM Standars*, parte 36, 37, 38 American Society for Testing and materials. Philadelphia, USA (1979).
- 31.- V. González, Programa DSC, Documento Interno CIQA Saltillo, México (1986).
- 32.- "Polymer Handbook", Ed Brandrup y E.H. Immergut, Interscience Publishers (1980).

- 33.- A.F. Banchard, J. Polym. Sci. Part. A-1, 8(4) 813 y 835 (1970).
- 34.- Yusuyuki Tanaka. American Chemical Society. Symp. serie No. 247 NMR and Macromolecules (1984).
- 35.- L.F. Ramos de Valle y M. Montelongo, Rubber Chem. Technol., 51, 5 (1978).
- 36.- I.G. Yahéz "Mezclas Hule - Termoplástico: Propiedades Viscoelásticas" Tesis Maestria UAC-CIQA Saltillo México (1987).
- 37.- "Formulas y datos Técnicos para la Industria HUlera" Negromex, S.A. México (1984).
- 38.- H. Palmagreen, Rubb. Chem. and Tech., 48, 462 (1975).
- 39.- Van Buskirk, Rubb. Chem. and Tech., 48, 577 (1975).
- 40.- H. Belmares y L. Jiménez en "Guayule: Reencuentro con el Desierto" CONACyT, México cap. 18 (1978).
- 41.- G. Kraus. J. Appl. Polym. Sci., 7 (4), 1257 (1983).
- 42.- S. Krimmy Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 57 (1951).
- 43.- B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 1 Academic Press, New York and London (1973).
- 44.- P.J. Flory, M.L. Huggins, J. Chem. Phys. 9, 440 y 660 (1941).
- 45.- R.C. Mackenzie. "Diferential Thermal Analysis" Academic Press, New York and London (1972).
- 46.- A.V. Shenog. "Advances in Polymer Technology" Vol. 6, 1-58 (1986).
- 47.- D. Mc Intyre en "Guayule: Reencuentro en el Desierto" CONACyT, México Cap. 14, (1978).
- 48.- E. Campos-López y J. Palacios, J. Polym. Sci., A-1, 14, 15 (1976).

- 49.- W.M. Bogant, J. of Polym. Sci., 2, 6 (1974).
- 50.- D.M. Hoffman and L.E. Caley, Polymer Eng. and Sci. 46(21), 1489 (1986).
- 51.- T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956).
- 52.- P.R. Conchman, Macromolecules, 11, 117 (1978).
- 53.- L.A. Wood, J. Polym. Sci., 28, 318 (1958).
- 54.- A.N. Gent and V.V. Vickroy, J. Polym. Sci. Pat.A-2, 5(1), 47 (1967).