

Tesis de Posgrado

Ultraorientación de polímeros

De Micheli, Raúl Enrique

1985

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

De Micheli, Raúl Enrique. (1985). Ultraorientación de polímeros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1944_DeMicheli.pdf

Cita tipo Chicago:

De Micheli, Raúl Enrique. "Ultraorientación de polímeros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1985.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1944_DeMicheli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis
ULTRAORIENTACION DE POLIMEROS

Autor
Raúl Enrique De Micheli

Director de Tesis
Dr. Edgardo M. Macchi

Lugar de Trabajo
Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas
y Aplicadas (INIFTA)
Universidad de Massachusetts. Amherst. EE.UU.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias
Químicas

-1985-

Tesis 1944
y. 2

Fe de Erratas

Pág. 157, renglón 18.

Dice:
$$\sigma = \frac{D_m \cdot k \cdot N_A \cdot T}{M_C} \left(\gamma - \frac{1}{\gamma^2} \right)$$

Debe decir:
$$\sigma = \frac{D_m \cdot k \cdot N_A \cdot T}{M_C} \left(\gamma + 1 - \frac{1}{(\gamma + 1)^2} \right)$$

Pág. 157, renglón 22.

Dice: Para altos valores.....

Debe decir: Para bajos valores.....

Pág. 214, renglón 7

Dice: con demuestra que los extrudados.....

Debe decir: con γ demuestra que los extrudados....

Aclaración

Pág.159, renglón 23.

El dato de 0.1% de deformación para el límite elástico, se ha tomado de los valores de elongación al punto de fluencia de la muestra N°1, para la cual la linealidad entre la fuerza y la deformación se conserva estrictamente hasta producirse la rotura (ver pág.166 y Fig.57). Cabe destacarse que en el caso de extrudados con mayor D_{mi} la elongación al punto de fluencia se encuentra fuera de la zona elástica.

A mis padres

A mi querida Nora

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente al Dr. E.M. Macchi, el haber alentado y permitido mi formación de postgrado. Su capacidad científica y calidad humana fueron y son objeto de mi admiración. Sus enseñanzas perdurarán en mi, por mucho tiempo.

Un factor decisivo en la concreción de este trabajo de Tesis fue la investigación que realicé durante diez meses en la Universidad de Massachusetts, bajo la dirección del Profesor Dr. R.S. Porter, quién me indicó una línea novedosa a seguir en el tan estudiado pero controvertido tema de la ultraorientación del polietileno. Mi agradecimiento también a tan renombrado científico.

La concreción experimental de mi investigación fue posible gracias a la colaboración de un conjunto de profesionales del INTI, que han facilitado el uso de equipamiento de sus respectivos laboratorios: en tal sentido agradezo a los Lics. E. Marbek, M.H. Vidal y A.O. Della Morte, a la Ing. P. Bautis y a la Dra. C. Puglisi, quienes tan gentilmente me permitieron la utilización de instrumental de Rayos X, espectrometría de IR y microscopía electrónica de barrido.

Con el valiosísimo aporte del Ing. R. Aldasoro fue posible reparar instrumental del Laboratorio de Rayos X de la

División Macromoléculas del INIFTA. Mi agradecimiento a tan destacado profesional y excelente ser humano.

Quiero poner de relieve mi gratitud con el Centro de Investigaciones Tecnológicas para la Industria Plástica -CITIP -, que me ha permitido realizar esta investigación durante el período 1978-1985, no sólo habiendo considerado mi tema de trabajo como uno de sus proyectos, sino además brindando la posibilidad de introducirme en el tema de las propiedades mecánicas de los polímeros, con la guía de un brillante profesional: el Ing. H. Perera. Deseo recalcar, por otro lado, que la concreción de este trabajo, no hubiera sido posible, si la función que desempeñara como Sub-Director Interino de dicho Centro del INTI hasta principios de 1984, no hubiera sido transferida a la Lic. M. Galak. Mi reconocimiento, se hace también extensivo al Ing. R. Giménez, a la Sta. M. Rubio, a los Lics. R. Podgaiz y O. Ferré y al resto de los integrantes del C.I.T.I.P., quienes redoblaron la ya intensa labor cotidiana, para permitirme concluir el trabajo experimental.

Debo asimismo mi agradecimiento a los Dres. R. Figini y A. Arvía por haber permitido desarrollar en el INIFTA parte de mi Tesis Doctoral.

No quiero finalizar esta lista, sin nombrar a quién permanentemente incentivara y estimular mi formación científica, el Dr. J. Grotewold.

Asimismo, en lo referente a la confección de dibujos y fotografías, y a la realización de diversas tareas de compaginación final, deseo agradecer la valiosa colaboración de los Sres. P. Bilmes, E. Esmella, N. Hochbaum, y muy especialmente la de A. De Micheli y A. Ariosti.

Abreviaturas utilizadas en esta Tesis

CCE : Cristal/es de cadena extendida

CCP : Cristal/es de cadena plegada

CDB : Calorimetría diferencial de barrido

EES : Extrusión en estado sólido

GPC : Cromatografía por permeación de geles

IR : Infrarrojo

PAN : Poliacrilonitrilo

PE : Polietileno

PEAD: Polietileno de alta densidad

PP : Polipropileno

PTFE: Politetrafluoretileno (nombre comercial: Teflon)

RND : Relación nominal de deformación

Símbolos utilizados en esta Tesis










D	: Densidad óptica
D_{002}	: Longitud aparente del cristal a lo largo de la dirección de deformación
\bar{D}_{002}	: Longitud promedio ponderal aparente del cristal a lo largo de la dirección de deformación
D_a	: Densidad de la fase amorfa.
D_{ea}	: Densidad electrónica de la fase amorfa
D_{ex}	: Densidad electrónica de la fase cristalina
D_m	: Densidad macroscópica
D_{mi}	: Densidad macroscópica inicial
D_x	: Densidad cristalográfica
d	: Espaciado interplanar
E	: Módulo de elasticidad
f	: Frecuencia
G	: Módulo de torsión
g_{II}	: Parámetro de distorsión paracrystalina (segunda especie)
ΔH	: Entalpía molar de fusión
ΔH_a	: Entalpía molar de fusión de la fase amorfa
ΔH_c	: Entalpía molar de fusión de la fase cristalina
L	: "Largo período"
L_m	: Longitud entre mordazas
l	: Distancia aparente entre el espécimen y la placa fotográfica (microdifracción electrónica)

ϵ : Longitud del cristal a lo largo de la dirección de deformación
 \bar{M}_n : Peso molecular promedio numérico
 \bar{M}_w : Peso molecular promedio ponderal
 m : Orden de la reflexión
 P : Presión de extrusión
 P_c : Presión de cristalización
 P_{ce} : Presión de equilibrio de cristalización a la temperatura T_{ce}
 $P_{dif}(2\theta)$: Perfil de difracción pura
 $P_{exp}(2\theta)$: Perfil experimental
 P_f : Presión final y máxima a la cual se termina de cristalizar el polímero y se realiza un posterior templado
 $P_{inst}(2\theta)$: Perfil instrumental
 q : Valor del período repetitivo a lo largo de una dirección cristalográfica
 R : Coeficiente de correlación lineal
 ΔT : Grado/s de sobreenfriamiento
 T_c : Temperatura de cristalización
 T_{ce} : Temperatura de equilibrio de cristalización a la presión P_{ce}
 t : Temperatura de extrusión
 v : Velocidad del pistón o de la traviesa
 X_c : Porcentaje de cristalinidad
 α : Angulo formado por el punto de incidencia del haz primario y el segmento que une los puntos correspon-

dientes al ancho medio del perfil meridional

γ	: Deformación
$\dot{\gamma}$: Velocidad de deformación
δ_{dif}	: Ancho de difracción a la altura media
δ_{exp}	: Ancho experimental a la altura media
δ_{inst}	: Ancho instrumental a la altura media
θ	: Semiángulo de difracción o ángulo de Bragg
2θ	: Angulo de difracción
Λ	: Decremento logarítmico
λ	: Longitud de onda
μ	: coeficiente de Poisson
σ	: Tensión

Símbolos utilizados en la identificación de las muestras en los gráficos

<u>Símbolo</u>	<u>Muestra N°</u>
	A
	B
	1
	2
	3
	4
	5
	6
	7

INDICE

	Pág.
1. <u>INTRODUCCION</u>	
1.1. Morfología de macromoléculas	1
1.2. Orientación de macromoléculas	6
1.3. Obtención de CCE uniaxialmente orientados	7
1.4. Métodos industriales de fabricación de fibras orgánicas	10
1.5. Métodos de laboratorio de fabricación de fibras ultraorientadas de alto módulo de elasticidad	14
1.6. Modelos moleculares de la deformación de PE	18
1.7. Modelos de la estructura de polímeros semicristalinos ultraorientados:	
a. Modelos macroscópicos	23
b. Modelos moleculares	24
2. <u>FINALIDAD PERSEGUIDA EN EL TRABAJO DE TESIS</u>	
2.1. Antecedentes y tema de Tesis	29
2.2. Metodología aplicada	30
2.3. Objetivo	34
3. <u>MATERIALES Y METODOS</u>	
3.1. Polímeros utilizados	35
3.2. Instrumental y técnicas experimentales	36
3.3. Máquina de ensayos Universales Instron (Modelo TTM)	40

	Pág.
a. Cristalización a distintas presiones y temperaturas	41
b. EES	49
3.4. Instrumento Universal para ensayos reológicos en materiales plásticos	55
3.5. Micrómetro digital	57
3.6. Microscopio electrónico de transmisión-Micróto <u>mo</u> -Homogeneizador-Microdensitómetro	58
3.7. Calorímetro diferencial de barrido-Planímetro digital	70
3.8. Microscopio electrónico de barrido	74
3.9. Máquina de ensayos Universales Instron (Modelo 1125)	77
3.10. Columna de gradiente de densidades	83
3.11. Torsiómetro	86
3.12. Espectrómetro de IR	90
3.13. Estufa-Baño de aceite de siliconas	92
3.14. Difractómetro de Rayos X con goniómetro vertical. Radiación: $\text{CuK}\alpha(\text{Ni})$	93
3.15. Equipo de Rayos X con cámaras Weisseberg y plana. Radiación: $\text{CoK}\alpha(\text{Fe})$	98
3.16. Equipo de Rayos X con cámara Weisseberg. Radiación: $\text{CuK}\alpha(\text{Ni})$	104
3.17. Equipo de Rayos X con cámara Kratky de pequeño ángulo. Radiación: $\text{CuK}\alpha(\text{Ni})$	106

4. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

4.1. Obtención de diferentes morfologías mediante la cristalización a distintas presiones y temperaturas	112
4.2. Ultraorientación de polietileno	120
4.3. Medición de D_m	127
4.4. Medición del porcentaje de cristalinidad por CDB	131
4.5. Medición del porcentaje de cristalinidad por espectrometría de IR	138
4.6. Determinación del diámetro de los extrudados	140
4.7. Templado de muestras extrudadas y no deformadas	145
4.8. Determinación del porcentaje de contracción de los extrudados	149
4.9. Medición de E	152
4.10. Determinación de la influencia de $\dot{\gamma}$ en el valor del módulo de elasticidad de extrudados con diferentes RND y morfologías iniciales	160
4.11. Medición de la resistencia a la tracción de extrudados	165
4.12. Ensayo de relajación de tensiones	169
4.13. Medición de G	170
4.14. Determinación de D_x en muestras no deformadas y EES	174
4.15. Medición de L	183

	Pág.
4.16. Determinación del grado de orientación de los cristales	192
4.17. Determinación de \bar{D}_{002}	194
4.18. Determinación de D_{002} , g_{II} y ϵ	199
5. <u>CONCLUSIONES</u>	
5.1. El polímero semicristalino: un material compuesto	205
5.2. El rol del estado amorfo en la ultraorientación de polímeros	207
5.3. Ultraorientación de morfologías de CCE y CCP	209
5.4. Relación entre los módulos de elasticidad y de torsión	215
5.5. La deformación de la macroestructura original procede con una "fusión" de los cristales como paso previo a la ultraorientación	216
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	220
Apéndice A: Celda unitaria del polietileno	232
Apéndice B: Programa DESCONV	233
Apéndice C: Distorsión de segunda especie y expansión de la celda unitaria	242

1. INTRODUCCION

1.1. Morfología de macromoléculas

En la década de 1920, casi simultáneamente los químicos llegaron a la conclusión que los polímeros son largas cadenas constituidas por unidades repetitivas concatenadas covalentemente y no agregados coloidales, y observaron además que presentan diagramas de difracción de Rayos X tal como los metales y las sales, aunque mucho más difusos, indicativo esto, de un arreglo molecular más desordenado, cuya descripción precisa aún no está totalmente elucidada hoy día. Dichos diagramas fueron interpretados entonces en términos de un gran número de pequeños cristales contenidos en una matriz amorfa. Este modelo de la "micela con flecos" (1) contiene la idea que tan largas macromoléculas pueden pertenecer alternativamente a regiones cristalinas y amorfas (Fig. 1). De acuerdo con el mismo, el polímero sólido constituye un sistema bifásico en equilibrio metaestable. La fase amorfa es un líquido altamente sobreenfriado que lejos del equilibrio termodinámico, no puede transformarse en fase cristalina estable, debido a su alta viscosidad, a los enredos moleculares y al hecho que la mayor parte de las cadenas tienen restringidos sus movimientos por su inclusión parcial en más de un cristal. Debido al alto grado de impedimento, la entropía de la fase amorfa debe ser, además, menor que la del polímero fundido libre de fuerzas exteriores.

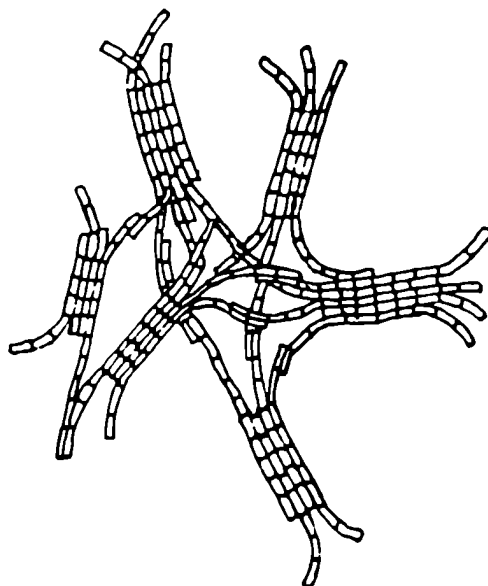


Fig. 1: Modelo de la micela con flecos para un polímero semicristalino de acuerdo a Hermann, Gerngross y Abitz (2).

El modelo de la micela con flecos sirvió para explicar, entre otros, el fenómeno de la cristalización del caucho por estiramiento, el que se adjudicó a la alineación de macromoléculas que originalmente poseen una conformación ovillada. Las fuerzas reactivas elásticas se generan por la acción de moléculas individuales que pasando a través de zonas amorfas ligan regiones cristalinas. Los cristales actúan como "puntos de entrecruzamiento" y son los responsables, al limitar el flujo viscoso, de la conservación de la forma de la muestra. El modelo era también apropiado para describir morfológicamente fibras y películas estiradas y el aumento de su cristalinidad debido a la completa orientación de las cadenas en la dirección del estiramiento. La

discrepancia observada entre el valor de la densidad macroscópica de los polímeros semicristalinos y la calculada a partir de la teoría de difracción, fue uno de los principales fundamentos que dieron origen a estos conceptos, que fueron considerados correctos durante mucho tiempo (3). Recién cuando se desarrollaron las técnicas de microscopía electrónica aplicables al estudio de las macromoléculas, los mismos fueron puestos en duda.

En 1945 se descubrió otro ordenamiento pero al nivel de resolución de los micrones: el de las esferulitas (4). Mediante el uso del microscopio óptico de polarización fue posible entonces observarlas, primero en polietileno y luego en otros polímeros semicristalinos. Estos elementos de morfología, al dispersar fuertemente la luz, son asimismo causantes de la opacidad de dichos materiales.

En 1957, Till de Dupont de Nemours (5), Keller de la Universidad de Bristol (6), y Fischer de la Universidad de Maguncia (7) informaron sobre el crecimiento de monocristales de PE obtenidos a partir de soluciones diluídas. En todos los casos estos cristales presentaban morfología lamelar con un espesor del orden de los 100 Å y con dimensiones laterales de uno o varios cientos de micrones. La microscopía electrónica demostró además que el eje de las moléculas era perpendicular al plano de las lamelas. De allí Keller dedujo correctamente que dado que las moléculas tienen longitudes del orden de los miles de Angstroms, éstas deben estar plegadas con un período de pliegue correspon-

diente al espesor de la lamela.

Ahora bien, en muestras consistentes enteramente de estos cristales individuales, ¿dónde estaban ubicadas las regiones amorfas?. Nuevas técnicas experimentales, entre ellas los Rayos X a pequeño ángulo, permitieron inferir que las regiones amorfas o no cristalinas se encontraban en o entre las superficies de pliegue surgiendo así un nuevo modelo en el cual se alternan en forma regular cristales de cadena plegada y regiones amorfas menos densamente empaquetadas (Fig. 2).

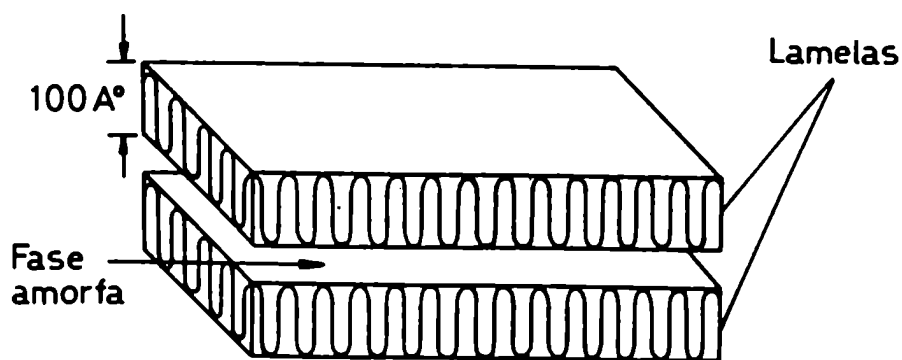


Fig. 2: Representación esquemática de dos lamelas de cadena plegada con polímero amorfo interlamelar.

El interés industrial en el conocimiento de los procesos de solidificación de polímeros, originó un intensivo estudio en el tema de la cristalización tanto de monocristales (de valor comercial nulo) como de polímeros en masa. Se llegó así, a ela-

borar la hoy aceptada "teoría de cristalización de polímeros" que interpreta en términos cinéticos el observado pliegue de las lamelas. El argumento central de la teoría se basa en la conectividad de las unidades estructurales de las macromoléculas, lo que las diferencia de las moléculas simples, en especial en lo referido a la etapa de nucleación. Los estudios de cristalización, realizados sobre más de setenta polímeros diferentes (8), tanto sintéticos como naturales, confirmaron las predicciones cuantitativas de la teoría, en especial las concernientes a la dependencia del período de pliegue y la velocidad de cristalización con el grado de sobrenfriamiento, y la independencia del período de pliegue con respecto al grado de polimerización y a la naturaleza química del polímero.

En 1962 Wunderlich y colaboradores (9) descubrieron que el PE cristalizado a presiones de 0,5 GPa forma lamelas de alrededor de 3 micrones de espesor, dimensiones que son commensurables con las típicas longitudes moleculares. La morfología obtenida se conoció con el nombre de crystal de cadena extendida y la distribución y promedio de sus longitudes individuales se pudo determinar aplicando la técnica de nitración (10) seguida de GPC, introducida por Ward (11). Mediante la misma el ácido nítrico fumante ataca preferentemente la superficie amorfa de las lamelas cortando a todas las moléculas en segmentos de una longitud igual al espesor de la lamela; el producto degradado se analiza por GPC.

Otros avances relativamente recientes en el conocimiento de la morfología de los polímeros han sido controlados por la

posibilidad de introducción de nuevas técnicas. Por ejemplo, la utilización de la espectroscopía Raman, el análisis térmico y la resonancia magnética nuclear ha posibilitado obtener importante información en el campo de las macromoléculas.

En la presente década, la dispersión de neutrones a pequeño ángulo se ha constituido en una valiosísima herramienta para ahondar en el conocimiento acerca de las conformaciones de macromoléculas individuales en los polímeros tanto fundidos como en solución o cristalizados (12).

1.2. Orientación de macromoléculas

Uno de los fenómenos más sobresalientes relacionados con la morfología de los polímeros se basa en el hecho que las propiedades tensiles de los mismos aumentan muy considerablemente cuando las cadenas poliméricas están dispuestas en la dirección del estiramiento. En efecto, la orientación de polímeros producida ya sea por la naturaleza (seda, celulosa) o artificialmente, constituye un fenómeno de gran importancia técnica y teórica. Hay muchos ejemplos que pueden ilustrar cómo la introducción de anisotropía durante el procesamiento afecta las propiedades de los sólidos, pero el comportamiento de las macromoléculas es único en la magnitud de los efectos producidos por la orientación. Si bien se presentan situaciones en las cuales ésta no es deseable -objetos inyectados donde la anisotropía produce zonas mecánicamente débiles- hay industrias enteras que basan su produc-

ción en la explotación deliberada de este efecto. Por ejemplo, la fabricación de fibras textiles depende de la orientación, así como la industria del envasado que produce en forma creciente películas y objetos uni y biaxialmente orientados.

Además de aumentar el módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción y disminuir la elongación a la rotura, la orientación produce cambios concomitantes en un conjunto de propiedades térmicas, físicas y químicas de los polímeros. En la dirección de orientación, el coeficiente de expansión térmica se hace negativo (13) y la conductividad térmica y la velocidad del sonido aumentan; los polímeros orientados se tornan birrefringentes, y disminuye drásticamente la absorción de líquidos orgánicos y la permeabilidad (14, 15) de gases a través de los mismos. El éxito en la orientación del poliacetileno puede permitir, por ejemplo, en un futuro muy cercano, contar con un interesante polímero conductor de la electricidad. Similares expectativas concita el estiramiento del polifluoruro de vinilideno que posee propiedades piezoeléctricas (16).

1.3. Obtención de CCE uniaxialmente orientados

Retornando al tema de la morfología, que es en definitiva la base sobre la cual operan los mencionados cambios, concluyamos que existen tres elementos de morfología primarios característicos de las macromoléculas:

- el ovillo estadístico

- el CCP o lamela
- el CCE.

Capaccio y Ward destacaron en 1973 (17) que en PE altamente orientado y de alto módulo de elasticidad, pueden estar presentes CCE. Tales observaciones corroboradas por otros autores (18, 19) con distintas técnicas experimentales, pusieron de relieve la importancia de tal elemento de morfología en la continuidad longitudinal de los especímenes orientados. La aparición de shish-kebabs (20) (elemento de morfología secundario, combinación de CCE y CCP) en polímeros estirados de solución y la obtención de CCE a partir del estiramiento de soluciones de cristales líquidos, permitieron inferir que una condición necesaria para lograr fibras de alto módulo de elasticidad y resistencia a la tracción es la existencia de como mínimo un pequeño porcentaje de dichos cristales.

En la Fig. 3 se ilustra el conjunto de vías que conducen a la obtención de CCE orientados uniaxialmente. Los métodos utilizados industrialmente en la preparación de fibras son: la cristalización en condiciones de flujo de polímeros en solución, la orientación de cristales líquidos en condiciones de flujo y la deformación plástica de CCP. A esto debería sumarse la preparación de fibras de Carbono mediante un procedimiento particular que se describe más adelante.

La polimerización en estado sólido de monómeros cristalinos y la cristalización y polimerización simultánea son caminos

que se encuentran a nivel experimental de laboratorio (21).

La deformación plástica de CCP en condiciones controladas de laboratorio ha permitido en los últimos años mejorar sustancialmente las propiedades tensiles que poseen las fibras comerciales (22). En el presente trabajo de Tesis se compara dicho procedimiento de laboratorio con la deformación plástica de CCE previamente cristalizados a altas presiones. Ambas vías están indicadas en la Fig. 3.

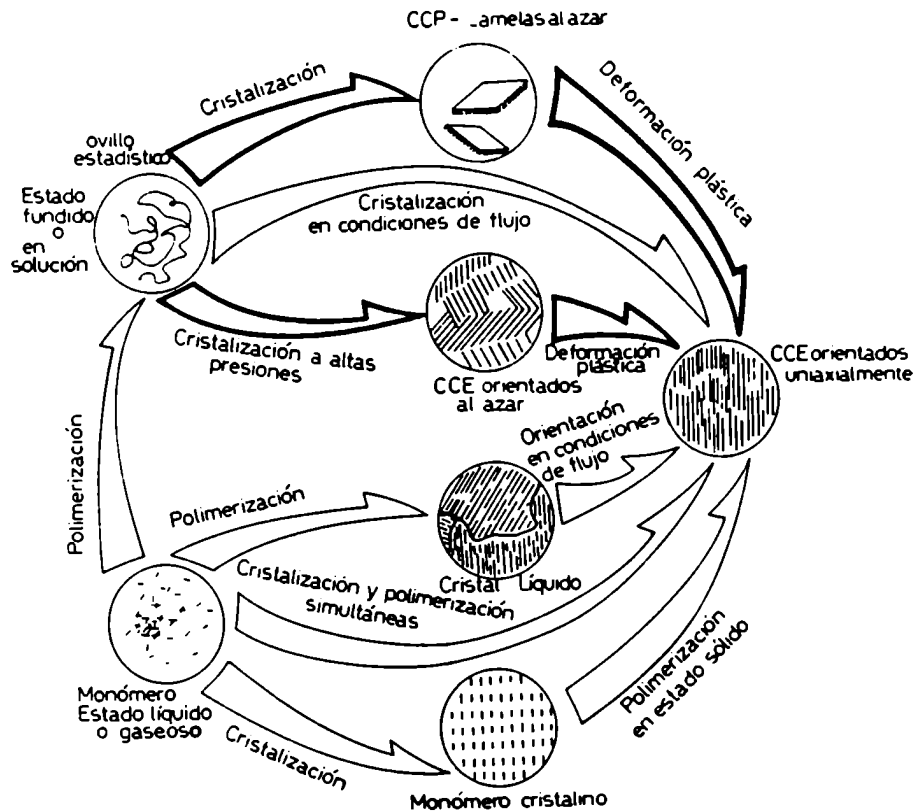


Fig. 3: Vías que conducen a la obtención de CCE uniaxialmente orientados.

1.4. Métodos industriales de fabricación de fibras orgánicas

Se conoce como hilado al proceso de conversión de un polímero en masa a fibra. Si el material puede fundirse apropiadamente, la producción de la fibra se realiza mediante el hilado por fusión. Cuando este procedimiento es impracticable, se recurre a la disolución del polímero, en cuyo caso el hilado puede ser en seco o húmedo, dependiendo si el disolvente se elimina respectivamente por evaporación o por lixiviación en otro líquido que es miscible en el disolvente del hilado pero que no es disolvente del polímero.

En todos los casos, la orientación de las moléculas se origina en el flujo elongacional generado por la acción de los rodillos de arrastre que giran a una velocidad mayor que los rodillos de control. El hilado de polímeros semicristalinos a partir de solución convierte al ovillo estadístico en shish-kebabs, en los cuales los CCP se nuclean y crecen a lo largo de los CCE.

El hilado por fusión de polímeros semicristalinos es inhomogéneo, debido a que procede con la formación de estricciones (Fig. 4), caracterizadas por una repentina y altamente localizada reducción del área transversal. De acuerdo con Peterlin (23), cada elemento de volumen ubicado antes o después de la estricción es expuesto durante el mismo tiempo, a la acción de las fuerzas de tracción del sistema de hilado. Se establece un estado estacionario con una relación natural de estiramiento (eventualmente dependiente de la velocidad de estiramiento y

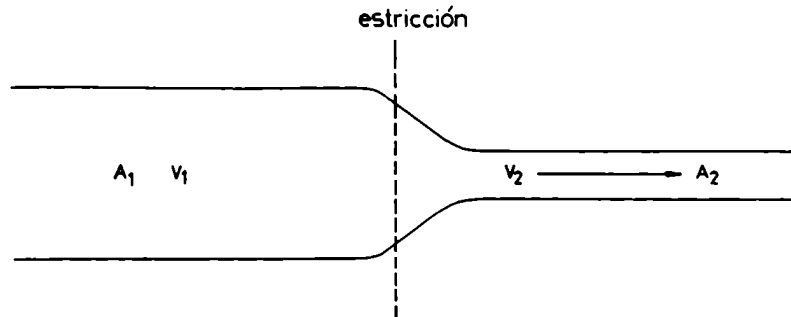


Fig. 4: Esquema de una estricción típica. A_1 y A_2 representan el área de la fibra antes y después de la estricción; v_1 y v_2 son las velocidades correspondientes.

la temperatura del polímero) dada por la relación entre las velocidades constantes del rodillo de arrastre v_2 y de control v_1 (Fig. 5). Despreciando la reducción de área antes y después de la estricción, resulta:

$$D_{m1} A_1 v_1 = D_{m2} A_2 v_2$$

donde:

D_m : densidad macroscópica

A : área transversal

1 : estado previo a la estricción

2 : estado posterior a la estricción

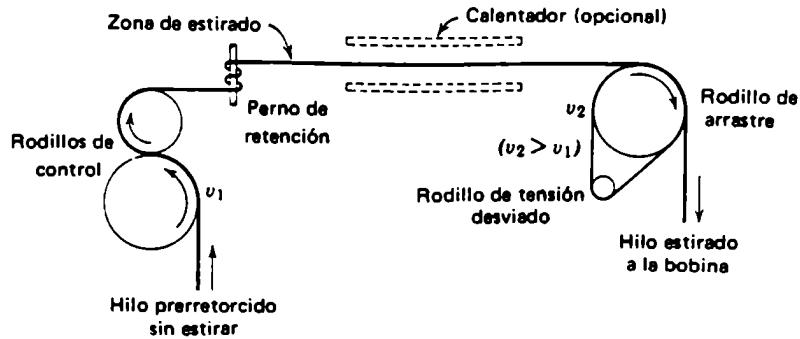


Fig. 5: Diagrama esquemático de un proceso de estirado típico (24).

Suponiendo ahora que la densidad no varía en forma importante (el presente trabajo de Tesis pone en discusión particularmente este punto), obtenemos:

$$\text{Relación natural de estiramiento} = v_2/v_1 \approx A_1/A_2$$

Desde el punto de vista morfológico, la reducción de área lleva involucrada la transformación de la macroestructura esferulítica (las esferulitas constituyen un elemento secundario de morfología y se forman como combinación de CCP y ovillo estadístico) en una estructura fibrilar.

El hilado de solución y de fundido se extendió desde 1972 a polímeros aromáticos para-sustituídos tales como la poli-1,4-benzamida y la poli-fenilen-tereftalamida que se caracterizan

por presentar el comportamiento típico de los cristales líquidos. La gran ventaja de la obtención de estas fibras radica por un lado, en las sobresalientes propiedades tensiles alcanzadas, y por otro, en sus excelentes características térmicas que ampliaron hasta los 400-450°C el límite de uso de las fibras comerciales existentes hasta el momento en plaza. La poli-1,4-benzamida, por ejemplo, estirada de solución al 6% en N-N dimetil acetamida -LiCl presenta valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y módulo de elasticidad de 0,94 GPa, 4,9% y 47,6 GPa respectivamente, y luego de un tratamiento térmico a 510°C durante 6,5 segundos alcanza 2,32 GPa, 1,6% y 150 GPa (25).

Debido al alto punto de fusión de este tipo de polímeros, el hilado de fundido sólo puede realizarse recurriendo a la copolimerización al azar y a la inclusión de unidades estructurales en las macromoléculas, que limiten la posibilidad de formación de uniones puente Hidrógeno.

El hilado de solución se realiza en ajustadas condiciones de proceso como temperatura, concentración, solubilidades, etc. Las fibras pueden obtenerse de soluciones tanto anisotrópicas como isotrópicas. Los análisis por difracción de Rayos X y velocidad sónica indicarían que en las fibras, la extensión unidireccional de los cristales es casi completa (25).

También en la década de 1970 se conocieron en el mercado las fibras de Carbono (26) fabricadas a partir de PAN como precursor. El desarrollo de estas fibras había comenzado en 1959

(27). Las mismas se caracterizan por mantener sus excelentes propiedades tensiles hasta los 1.500°C. La conversión de fibras de PAN en fibras de Carbono comprende las siguientes etapas consecutivas: 1. Oxidación (200-250°C). Consiste básicamente en la formación de puentes de Oxígeno entre moléculas de PAN, con la consecuente liberación de agua. Durante el proceso de oxidación la fibra es mantenida bajo tensión; la formación de estos puentes impide la contracción y relajación de las cadenas del polímero que ocurren por encima de la temperatura de transición vítrea, cercana a los 80°C. 2. Carbonización (900-1200°C). Esta etapa se realiza en atmósfera inerte de Nitrógeno o Argón; se elimina agua y cianógeno formándose una estructura ovillada de Carbono que guarda la orientación de las cadenas del precursor. 3. Grafitización (2800°C). Se realiza con el objetivo de reducir la porosidad de las fibras, mejorar la alineación de los cristales, e impartir altos valores de módulo de elasticidad.

1.5. Métodos de laboratorio de fabricación de fibras ultraorientadas de alto módulo de elasticidad

Alrededor de 1970 se llevó a cabo la primera investigación sistemática sobre la influencia del peso molecular y la distribución de pesos moleculares en el estiramiento en frío del PEAD (28). Como resultado colateral de dicho estudio surgió una interesante conclusión relacionada con el módulo de Young de los

monofilamentos obtenidos: el mismo crecía en forma monótona con relación de estiramiento.

Quedaba claro entonces, que estirando al polímero más allá de la relación natural de estiramiento, convencionalmente obtenida en la industria (variable entre 7 y 9), era posible acortar la diferencia entre el valor alcanzado del módulo de Young (que nunca superaba los 10 GPa) y el teórico, estimado en 240-350 GPa (29, 30).

Ward adaptó para el caso de los materiales plásticos en estudio, la extrusión hidrostática utilizada en las investigaciones de deformación de metales. El proceso consisten en hacer pasar a través de una boquilla cónica, mediante la presión ejercida por un fluido, un tocho cilíndrico preformado de material (Fig. 6). Su ventaja reside en la reducida fricción entre el material polimérico a extrudar y las paredes metálicas de la boquilla y del capilar.

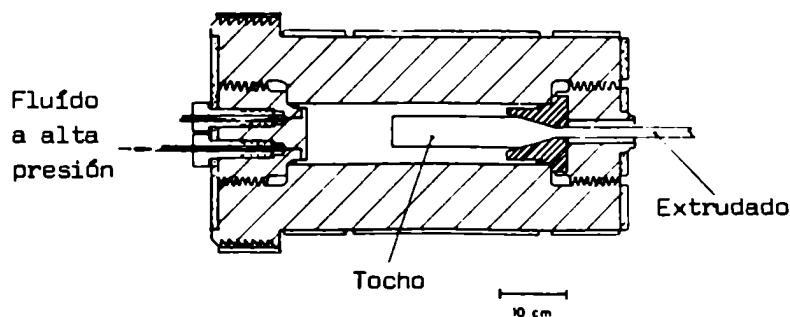


Fig. 6: Aparato para la extrusión hidrostática de polímeros (31)

Porter (32) desarrolló simultáneamente un procedimiento si-

milar: la extrusión en estado sólido (EES). La misma hace uso de una máquina de ensayos Universales Instron para ejercer la presión requerida en el proceso; la boquilla, construída en bronce lleva eventualmente lubricación de PTFE o aceite de silicónas.

En ambas extrusiones la relación de deformación obtenible queda determinada en forma unívoca por la geometría de la boquilla y no por el material o la mecánica de su deformación.

El PEAD fue el primer candidato para los estudios de deformación debido a que no tiene grupos laterales, es lineal (sólo 4 ramificaciones cada 1000 átomos en la cadena hidrocarbonada) y posee la más pequeña sección transversal observada de la cadena hidrocarbonada, 18 \AA^2 . La utilización de las técnicas citadas comprobaron su gran deformabilidad. El PEAD pudo ser ultraorientado hasta relaciones nominales de deformación (área de entrada/área de salida de la boquilla) de 30 o superiores. Los extrudados obtenidos por Porter y colaboradores alcanzaron un módulo de elasticidad de 70 GPa.

Hacia fines de la década pasada la extrusión en estado sólido e hidrostática se empezaba a ampliar a un conjunto de polímeros, que presentaban perspectivas promisorias como el polioximetileno, polifluoruro de vinilideno, poliamidas (33, 34), polietilentereftalato (35), poliacetileno y otros. El PE, en definitiva, no ofrecía como rasgo distintivo más que sus propiedades tensiles ya que su resistencia térmica es, como se sabe, moderadamente pobre. Para el estiramiento de alguno de dichos

polímeros, Porter y colaboradores desarrollaron las técnicas de coextrusión en estado sólido de películas y de EES y estiramiento combinados (36, 37).

En 1978, el estiramiento de polietileno por el proceso convencional, pero en ajustadas condiciones de temperatura y velocidad de deformación permitieron a Keller alcanzar valores de 80 GPa para el polímero estirado 30 veces (38).

Más aún, Pennings (39) tuvo éxito en la obtención de monofilamentos de PE sobre la base de variar un parámetro hasta ese momento no estudiado con la suficiente profundidad: el peso molecular. En efecto, estirando fibras de solución de 0,5% de polietileno de alto peso molecular en xileno, utilizando un aparato Couette como el que se ilustra en la Fig. 7, obtuvo valores de resistencia a la tracción y módulo de elasticidad de 4 y 120 GPa respectivamente. El alto valor alcanzado de resistencia a la tracción (el valor teórico calculado a partir de la mecánica cuántica es de 19 GPa) indica una notable disminución de microfisuras y fracturas que se conoce están presentes en los extrudados por técnicas de estado sólido.

Por último en 1983, Kanamoto obtuvo mediante el estiramiento de polietileno de alto peso molecular, que previamente había sido EES hasta una RND de 6, el máximo valor de módulo de elasticidad hasta ahora alcanzado para el material: 222 GPa (40).

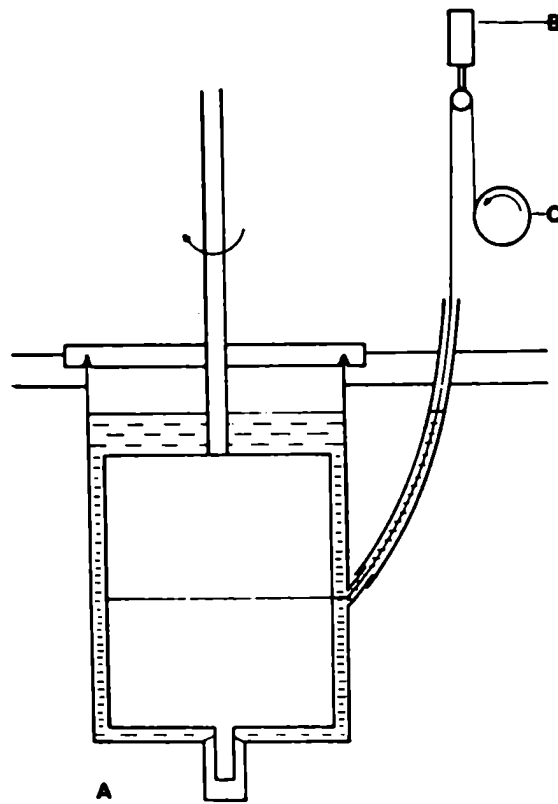


Fig. 7: Aparato Couette (A) utilizado para el crecimiento continuo de macrofibras de PE a partir de soluciones diluidas de p-xileno. La macrofibra crece sobre la superficie del rotor de PTFE, sale a través de un tubo de PTFE, pasa por un calibrador de tensión (B) y es finalmente bobinada en (C).

1.6. Modelos moleculares de la deformación de PE

Para proponer un modelo de la deformación de las macromoléculas durante el estiramiento de una muestra isotrópica de un

polímero semicristalino, es necesario ir siguiendo micro y macroscópicamente los distintos estadios de tal transformación.

El primer modelo fue propuesto por Kobayashi (41), quien sugirió una transformación directa de la morfología original en una estructura fibrilar, mediante el despliegue completo de las lamelas (Fig. 8).

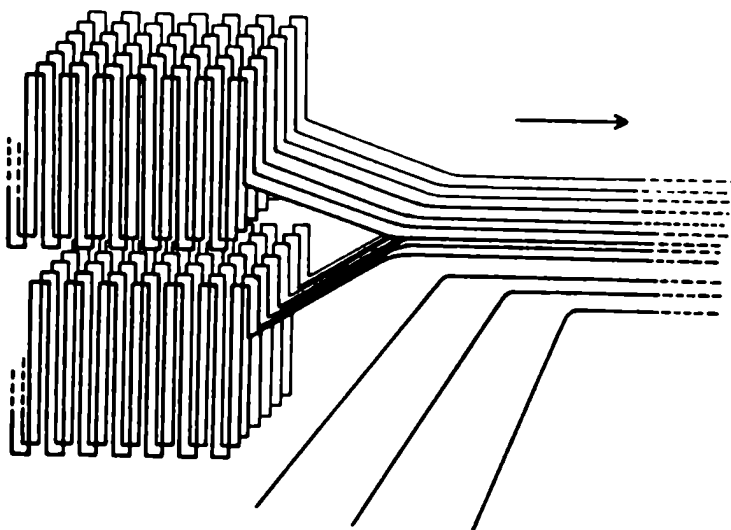


Fig. 8: Modelo de Kobayashi. Formación de fibras por despliegue de más de una lamela.

Sin embargo, fue Peterlin (23) quien hasta ahora ha esbozado el modelo molecular más realista del estiramiento de PE y PP, que cuenta con una aceptación generalizada por el resto de los investigadores en el tema. Los estudio morfológicos de la deformación plástica de monocristales, de capas delgadas de polímeros y de muestras en masa de los mismos, junto con los da-

tos obtenidos de las propiedades mecánicas -en particular la curva de tensión-elongación verdadera- y los suministrados por Rayos X e IR, llevaron a Peterlin a proponer la existencia de tres etapas en el estiramiento en frío de los polímeros semicristalinos:

1. La deformación plástica de la macroestructura esferulítica original.
2. La transformación discontinua, por medio de microestricciones, de las esferulitas en una estructura fibrilar.
3. La deformación plástica de la estructura fibrilar.

Dado que la energía libre de la cristalización intramolecular es menor que la intermolecular, el polímero original consiste en lamelas apiladas con pocas cadenas interconectantes. El material es por lo tanto dúctil y poco resistente a esfuerzos de tensión. La deformación plástica de dicha macroestructura esferulítica consiste en la rotación de los apilamientos, resbalamiento de las lamelas, cambios de fase y formación de cristales gemelos, y deslizamiento e inclinación de las lamelas. Es así, como estas últimas alcanzan la posición más adecuada para la fractura por microestricción (Fig. 9).

Las microestricciones transforman a cada lamela individual en microfibrilas de 100 a 300 Å de ancho; éstas consisten en bloques de cadena plegada desprendidos de las lamelas originales fracturadas. Durante esta transformación hay algunas cade-

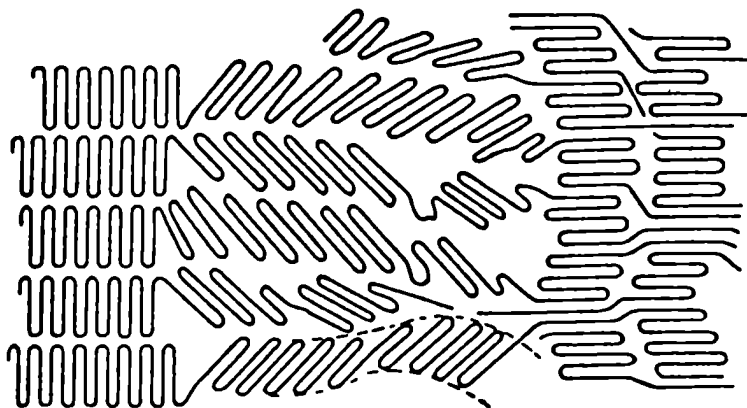


Fig. 9: Modelo sugerido para la formación de fibrilas por inclinación y deslizamiento de las cadenas, seguido por rotura de bloques de lamelas y la consiguiente formación de microfibrilas. Dirección de deformación, de izquierda a derecha (42).

nas que quedan parcialmente desplegadas conectando a las microfibrilas en la dirección axial. Peterlin las denomina moléculas vinculantes interfibrilares.

A su vez, el conjunto de microfibrilas originadas por microestricciones de un apilamiento de lamelas recibe la denominación de fibrila. Este haz de microfibrilas posee algunos miles de Angstroms de ancho (Fig. 10).

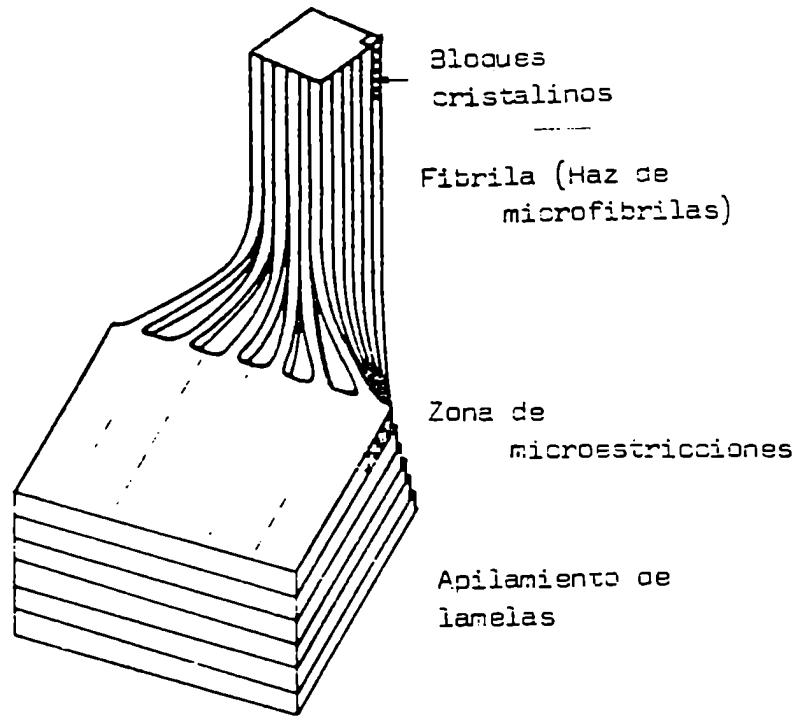


Fig. 10: Modelo esquemático de la transformación, a través de una zona de microestricciones, de un apilamiento de lamelas en un haz de microfibrilas alineadas (fibrila). Dirección de deformación de abajo hacia arriba (43).

Dado que las zonas de destrucción están distribuidas al azar en la estricción (macroscópica), la transformación de la macroestructura esferulítica a la fibrilar aparece como un proceso gradual, a pesar de la naturaleza discontinua del fenómeno de microestricción.

La deformación plástica de la nueva estructura fibrilar

puede proceder exclusivamente por deslizamiento longitudinal de las microfibrilas, un proceso limitado por la concentración de moléculas vinculantes interfibrilares.

Las tres etapas se entremezclan en la estirricción. La estirricción temprana está caracterizada por una baja relación de estiramiento y una restricción a la deformación bastante leve; la transformación de la estructura fibrilar no está aún completa de manera que parte de la macroestructura esferulítica original está presente en dicho estado. La estirricción tardía posee una alta relación de estiramiento, que está compuesta por la deformación de las microfibrilas y por el subsecuente deslizamiento de las mismas.

1.7. Modelos de la estructura de polímeros semicristalinos ultraorientados

a. Modelos macroscópicos

Con el fin de interpretar la relajación viscoelástica de polímeros sometidos a esfuerzos mecánicos dinámicos, Takayanagi (44) propuso un conjunto de modelos sobre la base de considerar que la muestra está formada por la repetición tridimensional de una celda básica. La metodología de análisis introducida por dicho autor es actualmente muy utilizada por los investigadores en el tema. Sin pretender explicar el desarrollo de anisotropía mecánica durante el es-

tiramiento de polímeros semicristalinos, los modelos intentan describir (fundamentalmente estudiando la dependencia con la temperatura de los módulos elásticos de ganancia y de pérdida) la respuesta de las fases amorfas y cristalinas, tanto en polímeros isotrópicos como altamente orientados.

Para el caso de PE ultraorientado, se ha sugerido (45) el modelo indicado en la Fig. 11, en donde una fase amorfa en serie con otra lamelar están en paralelo con una estructura fibrilar.

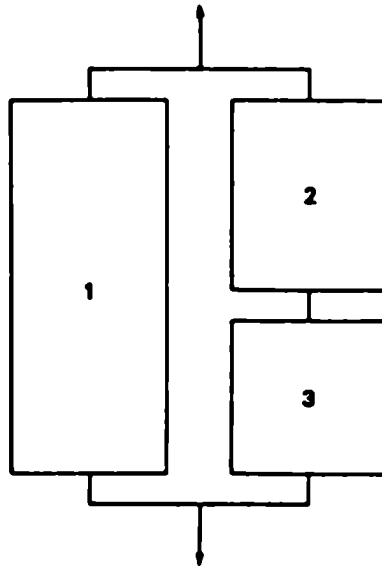


Fig. 11: Configuración propuesta de las fases fibrilar (1), lamelar (2) y amorfa (3) para el comportamiento mecánico del PEAD (Ward).

b. Modelos moleculares

Prácticamente puede decirse, que hay tanto modelos mole-

culares como grupos trabajando en los diferentes aspectos de los materiales poliméricos de estructura fibrilar.

Fischer y Goddar (46) propusieron el modelo ilustrado en la Fig. 12, que consiste en una red cristalina coherente con cadenas plegadas y moléculas vinculantes aisladas distribuidas al azar. Un modelo similar fue sugerido por Clark (47), para PE y PP ultraorientados. Ambos proponen una explicación coincidente para la desaparición gradual del máximo meridional de Rayos X a pequeño ángulo, "largo período" L , con el aumento de la relación de estiramiento.

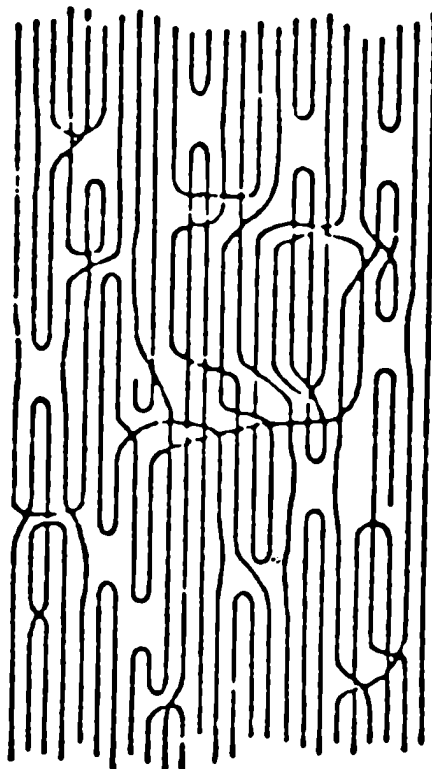


Fig. 12: Modelo de una fibra ultraestirada consistente en moléculas vinculantes y de cadena plegada distribuidas al azar (Fischer y Goddar).

Peterlin (48) ha sugerido que tal desaparición no implica que la alternancia regular entre regiones cristalinas y amorfas haya sido destruída. Su modelo microfibrilar ilustrado en la Fig. 13, se basa en considerar que las cadenas plegadas siguen estando presentes en forma regular en el material ultraestirado. El origen de tal planteo es la observación microscópica, que muestra que la densidad electrónica dentro de las microfibrilas es menor que en la matriz exterior, y que en el interior de las mismas aparecen claros signos de pliegues de las cadenas. Prevorsek (49) sobre la base de similares observaciones en fibras de poliamida concluye que las microfibrilas están embebidas en una matriz más fuerte, constituída por cadenas extendidas. Las microfibrilas son por lo tanto, la parte más débil de la estructura.

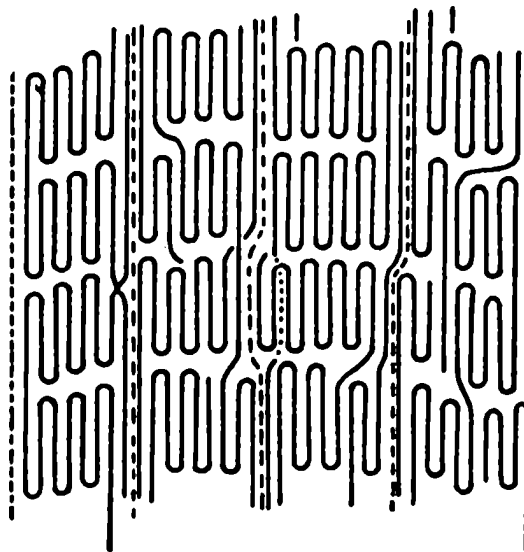


Fig. 13: Modelo microfibrilar de una estructura de tipo fibrosa. Dentro de cada microfibrila (líneas punteadas) hay CCP alternados regularmente y moléculas vinculantes (Peterlin)

Uno de los temas actuales en discusión se refiere a si las moléculas vinculantes pertenecen al estado amorfo o al cristalino.

Peterlin (48) sobre la base de sus observaciones del templeado de fibras, sugiere que las mismas podrían pertenecer al estado amorfo. La energía térmica produciría la relajación y aflojamiento de las mismas, aumentando su longitud de contorno.

Ward (50) en cambio, retomando un modelo originariamente propuesto por Hosemann (51), sugiere una morfología de cristal continuo (Fig. 14) que contiene regiones desordenadas periódicas, cuyas propiedades tensiles son adjudicadas a puentes intercrystalinos distribuidos al azar más que a moléculas vinculantes.

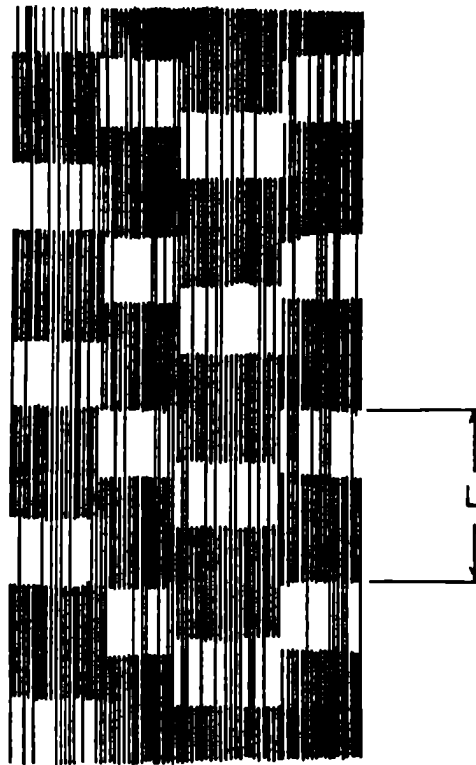


Fig. 14: Representación esquemática de la estructura de la fase cristalina del PEAD altamente orientado (la fase amorfa no se ha dibujado). L es el "largo período". Los puentes intercrystalinos cruzan una o más regiones amorfas (Ward).

La fracción p de puentes intercristalinos, que atraviesan una región desordenada para ingresar a una cristalina es:

$$p = \frac{\bar{D}_{002} - L}{\bar{D}_{002} + L}$$

donde \bar{D}_{002} es la longitud promedio aparente de dichos puentes en la dirección de extrusión.

2. FINALIDAD PERSEGUIDA EN EL TRABAJO DE TESIS

2.1. Antecedentes y tema de Tesis

La realización del presente trabajo estuvo motivada en una publicación de Glenz, Morosoff y Peterlin (52) en la que se discute las razones de la aparición de un mínimo en la curva de densidad macroscópica D_m en función de la relación de estiramiento del PEAD (Fig. 15).

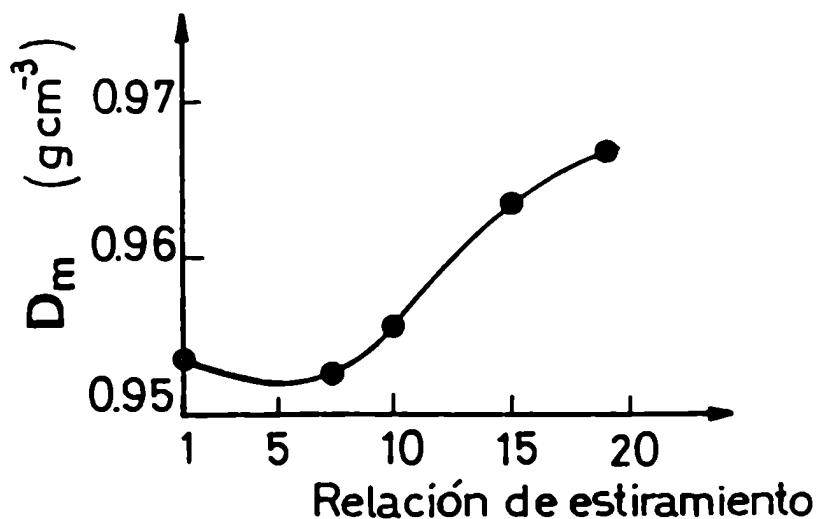


Fig. 15: Densidad macroscópica del PEAD en función de la relación de estiramiento.

Basándose en una previa investigación realizada por Fischer (53) y mediante la medición por difracción de Rayos X de los parámetros de la celda unitaria del PE y del porcentaje de cristalinidad obtenido por CDB, los autores sugieren que dicho

comportamiento es la consecuencia de la superposición de dos efectos contrapuestos, esto es, la disminución monótona de la densidad cristalográfica y el aumento de la densidad de la fase amorfa.

Un comportamiento similar al de la Fig. 15. ha sido luego informado por varios autores en el caso del PEAD (50, 22) y otros polímeros semicristalinos como poliamida y polietilente-reftalato (54). Un trabajo más reciente discute el fenómeno en cuestión, en el caso del PE entrecruzado y del polietileno de baja densidad (55).

La posibilidad de estudiar la modificación de tal mínimo con muestras de distintos porcentajes de cristalinidad inicial, se pudo concretar gracias al desarrollo de un método introducido por Capiati (56), que permitía la preparación de diferentes morfologías, como paso previo a la ultraorientación. Con la realización de ensayos mecánicos, físicos y cristalográficos sobre dichos especímenes, el tema de la Tesis se amplió, luego, al estudio de la influencia de la morfología en la ultraorientación de polímeros.

2.2. Metodología aplicada

El presente trabajo se interesa en el comportamiento de cada una de las fases (cristalina y amorfa) constitutivas de un polímero semicristalino durante el proceso de ultraorientación. La investigación a encarar implica contar con una serie

sistemática de morfologías de un mismo polímero, en la que se va variando la relación relativa de ambas fases.

Dado que el PEAD reúne las características de ser fácilmente cristalizable y deformable hasta altas relaciones de estiramiento, se lo ha elegido como polímero en estudio.

Tal elección posee dos inconvenientes concatenados:

1. Como es sabido, es difícil obtener bajos grados de cristalinidad en el PE, mientras que por el contrario, mediante la cristalización a altas presiones, por ejemplo, se puede lograr un altísimo contenido de cristales. El intervalo de trabajo estará ceñido, entonces, a una región en donde la fase amorfa es cada vez más escasa.
2. También es conocido el hecho que en el intervalo mencionado, el aumento del contenido de la fase cristalina en detrimento de la amorfa implica en forma inherente, cambios en la conformación de ambas fases. En efecto, en muestras con un contenido decreciente de fase amorfa, el período de pliegue de las lamelas aumenta gradualmente, de manera que la fase cristalina, caracterizada por CCP se transforma a una conformación de CCE. Paralelamente a la desaparición de CCP, la fase amorfa también va cambiando su característica de ovillo estadístico, orientándose para convertirse gradualmente en una red cristalina con defectos, imperfecciones y dislocaciones.

A pesar de estas limitaciones, la elección es ampliamente

justificable, por un lado porque el PE es el polímero cuya morfología más se conoce y por otro, porque las conclusiones que surjan del análisis a realizar, probablemente puedan aplicarse a otros polímeros semicristalinos, cuya complejidad desde el punto de vista químico y consecuentemente físico es en todos los casos mayor que en el del PEAD.

El valor del peso molecular del PE utilizado se eligió como compromiso entre dos factores contrapuestos: la disponibilidad de presión del equipo en que se realizó la cristalización y las propiedades tensiles del material posteriormente ultraorientado. En efecto, para la obtención de CCE, un peso molecular muy alto hubiera requerido una presión mayor a la disponible, mientras que la elección de un peso molecular menor al empleado, si bien hubiese permitido probablemente obtener un mayor contenido de fase amorfa, se hubiera traducido en la obtención de propiedades tensiles poco interesantes.

La serie de morfologías iniciales fue adecuadamente caracterizada por CDB, espectrometría de IR, D_m , microscopía de barrido y difracción de Rayos X.

El método de ultraorientación utilizado fue la EES debido a que tal procedimiento permite anular la inclusión de microburbujas de aire durante la deformación, lo cual facilita la reproducibilidad en la medición de la D_m de los extrudados. Cabe destacar que estas microburbujas, detectables entre otros métodos por la difracción de Rayos X a pequeño ángulo, están

siempre presentes en los procesos convencionales de estiramiento. Asimismo, el estiramiento de muestras con morfologías de CCE, caracterizadas por una alta fragilidad, puede llevarse a cabo satisfactoriamente con el método elegido.

La EES se llevó a cabo cubiendo un amplio intervalo de temperaturas. La utilización de distintas boquillas permitió, además, ir obteniendo muestras en cada estado de la ultraorientación. El conjunto de los extrudados obtenidos están incluidos en el volumen I de la Fig. 16 (el volumen II no fue accesible debido a las altas presiones involucradas y a que los extrudados presentaban fracturas causadas por compresión).

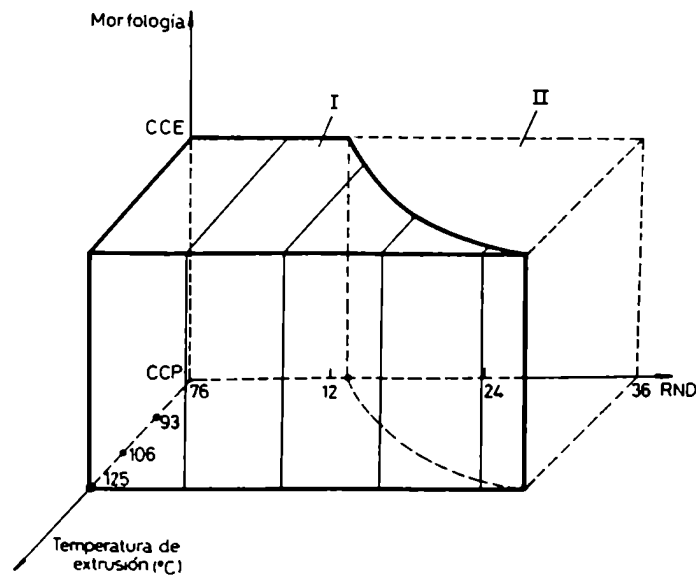


Fig. 16: Intervalos estudiados de morfologías, RND y temperaturas de extrusión (vol. I).

Las variables de proceso sobre las que se puso particular

interés fueron la presión de extrusión y el diámetro del extrudado emergente de la boquilla.

El conjunto de extrudados fue analizado y caracterizado en lo referente a sus propiedades físicas (D_m , calor de fusión), mecánicas (módulo de elasticidad, resistencia a la tracción, módulo de torsión) y cristalográficas (orientación y tamaño de los cristales, "largo período", dimensiones de la celda unitaria, distorsión(paracristalina) de segunda especie).

2.3. Objetivo

El objetivo de esta investigación es proponer un modelo cualitativo que explique todos los fenómenos observados experimentalmente, relacionando morfología, procesado y propiedades del PEAD ultraorientado.

El presente trabajo de Tesis se distingue por abarcar una amplia serie de morfologías iniciales variables entre el CCP y el CCE. Dado que es la fase amorfa la que desaparece en dicha serie, uno de los temas a desarrollar será el papel que juega la misma en la ultraorientación.

El análisis de la variación de la densidad macroscópica y cristalográfica de los extrudados permitirá además discutir minuciosamente las ideas y conceptos prevalecientes en la actualidad con respecto a la deformación plástica de cristales de polímeros (57-59).

La investigación incluirá asimismo un estudio exhaustivo del módulo de torsión y del hinchamiento de los extrudados, así como la determinación de la distorsión(paracristalina)de segunda especie en fibrilas de polietileno ultraorientado.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Polímeros utilizados

Para el desarrollo del presente trabajo de Tesis, se han utilizado los siguientes tres polietilenos comerciales:

- PEAD en forma de gránulos, Lupolen 6021 DX (BASF ARGENTINA S.A.I.C.I.F.), densidad $0,96 \text{ g/cm}^3$, índice de fluencia $0,35-0,70 \text{ g/10 minutos}$ y un peso molecular promedio ponderal, M_w (de acuerdo a la información suministrada por la empresa productora) de 80.000 g/mol .
- PEAD en forma de gránulos, Alathon 7050 (DUPONT DE NEMOURS U.S.A.), densidad $0,960 \text{ g/cm}^3$, $\bar{M}_w = 59.000 \text{ g/mol}$ y un peso molecular promedio numérico $\bar{M}_n = 19.000 \text{ g/mol}$.
- PEAD entrecruzado HDPEX (60), densidad $0,960 \text{ g/cm}^3$, contenido de gel 70%, e índice de fluencia (medido antes del entrecruzamiento) de $0,1 \text{ g/10 minutos}$. El HDPEX se expende como un sistema de dos componentes, uno de los cuales proviene de injertar al PEAD con un compuesto organosilísico polifuncio-

///

nal, que contiene grupos vinilo y alcoxi fácilmente hidrolizables, y el otro es un acelerador. El entrecruzamiento comienza ni bien los dos componentes se ponen en contacto en la máquina de procesamiento del plástico y finaliza en pocas horas o en algunas semanas, dependiendo de la temperatura, contenido de humedad y espesor del material. Las probetas utilizadas en el trabajo experimental fueron extraídas de una pieza de polietileno ya entrecruzado.

3.2. Instrumental y técnicas experimentales

Con el fin de cumplimentar el trabajo experimental, se recurrió al uso de los siguientes equipos, pertenecientes a organismos del país y de los Estados Unidos de Norteamérica:

EQUIPO	PROCESOS O DETERMINACIONES REALIZADAS	DEPENDENCIA	ORGANISMO
Máquina de ensayos Universales Instron (Modelo TTM)	Cristalización a distintas presiones y temperaturas EES	Departamento de Ciencia e Ingeniería de Polímeros	Univ. de Massachusetts. EEUU.
Instrumento Universal para ensayos reológicos en materiales plásticos	Extrusión continua en estado sólido	CITIP	INTI
Micrómetro digital	Medición de diámetros de extrudados	Departamento de Metalurgia	CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica)
Microscopio electrónico de transmisión	Determinación de D_{002} por microdifracción electrónica y evaluación de la distorsión (paracristalina) de segunda especie	División Macromoléculas	INIFTA
Homogeneizador		División Macromoléculas	INIFTA
Microtomo		CICELPA (Papel)	INTI
Microdensitómetro		División Macromoléculas	INIFTA

Calorímetro diferencial de barrido	Determinación de entalpías molares de fusión	Departamento de Ciencia e Ingeniería de Polímeros	Univ. de Massachusetts .EEUU.
Planímetro digital			CNEA
Microscopio electrónico de barrido	Observaciones microscópicas	Departamento de Mecánica	INTI
Máquina de ensayos Universales Instron (Modelo 1125)	Determinaciones de módulo de elasticidad, resistencia a la tracción y relajación de tensiones	CITIP	INTI
Columna de densidades	Determinaciones de D_m	CITIP	INTI
Torsiómetro	Determinación de módulo de torsión	CITIP	INTI
Espectrómetro de IR	Determinaciones de porcentaje de cristalinidad	Departamento de Química	INTI
Estufa	Templado de especímenes	CITIP	INTI
Baño de aceite de siliconas	Contracción de especímenes	CITIP	INTI

<p>Difractómetro de Rayos X con goniómetro vertical. Radiación: CuK α(Ni)</p>	<p>Determinación de parámetros de la celda unitaria de especímenes no deformados, y de la variación de la intensidad del halo amorfo durante el templeado de muestras extrudadas</p>	<p>Departamento de Química INTI</p>
<p>Equipo de Rayos X con cámaras Weissenberg y plana. Radiación: CoK α(Fe)</p>	<p>Determinaciones de parámetros de la celda unitaria, \bar{D}_{002} y grado de orientación de los cristales en extrudados. Evaluación de isotropía de especímenes originales.</p>	<p>Departamento de Química INTI</p>
<p>Equipo de Rayos X con cámara Weissenberg. Radiación: CuK α(Ni)</p>	<p>Determinación de \bar{D}_{002} en extrudados</p>	<p>División Macromoléculas INIFTA</p>
<p>Equipo de Rayos X con cámara Kratky de pequeño ángulo. Radiación: CuK α(Ni)</p>	<p>Determinaciones de L y \bar{D}_{002} en extrudados</p>	<p>División Macromoléculas INIFTA</p>

3.3. Máquina de ensayos Universales (Modelo TTM)

Para la preparación de muestras por cristalización a distintas presiones y temperaturas y la EES de las mismas, se utilizó una máquina de ensayos Universales Instron, modelo TTM, con 5.000 kgf de capacidad máxima, velocidades de traviesa variables entre 20 y 0,02 cm/min, embrague manual para cambio entre alta y baja velocidad, dispositivo para ciclado de fuerzas entre dos límites seleccionables, registrador gráfico de alta velocidad, y reómetro capilar.

A los fines experimentales, el reómetro capilar se montó sobre una base metálica de 35 cm de altura (Fig. 17) para operar con más facilidad, y fundamentalmente para obtener extrudados de aproximadamente 30 cm de largo.

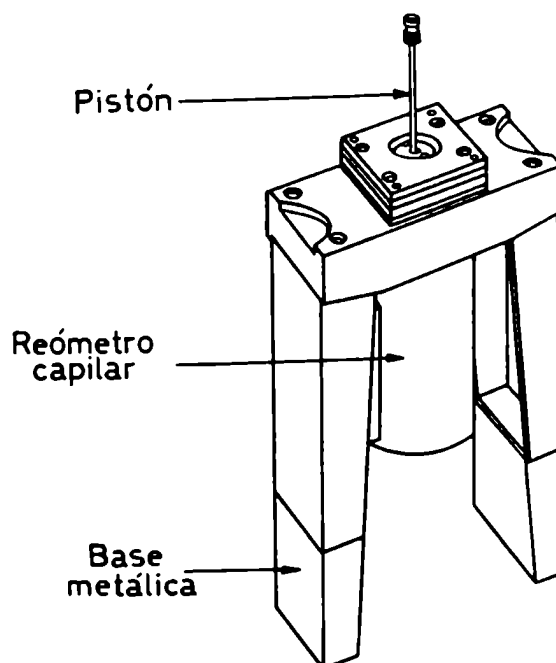


Fig. 17: Esquema del reómetro capilar montado sobre base metálica.

3.3.a. Cristalización a distintas presiones y temperaturas

Es conocido el hecho que a presión atmosférica y en ausencia de gradientes de velocidad, el polietileno, así como otros polímeros semicristalinos, solidifica en forma de CCP, con espesores típicos de lamela de 100 a 300 Å. Wunderlich (61) por otra parte, descubrió que a presiones de 0,5 GPa, la solidificación de polietileno fundido procede con la formación de CCE. La producción de estos cristales, cuyas dimensiones son conmensurables con las longitudes moleculares, involucra necesariamente la obtención de altos grados de sobreenfriamiento ΔT , esto es, una diferencia apreciable entre la temperatura de cristalización de equilibrio del polímero y aquella a la cual realmente cristaliza. Dado que la nucleación de las macromoléculas es casi siempre heterogénea, o sea iniciada por partículas no poliméricas, la obtención de un alto ΔT en el caso del polietileno, que además se distingue entre todos los polímeros semicristalinos por su elevada velocidad de cristalización, se logra cruzando la curva de equilibrio sólido-líquido a una gran velocidad (Fig. 18).

Desde el punto de vista práctico, la aplicación súbita de presión es una herramienta mucho más efectiva que la disminución de la temperatura, para una vez atravesada la curva en cuestión, adentrarse en la región del sólido, sin que haya comenzado aún la cristalización.

En el presente trabajo de Tesis, fueron obtenidas dis-

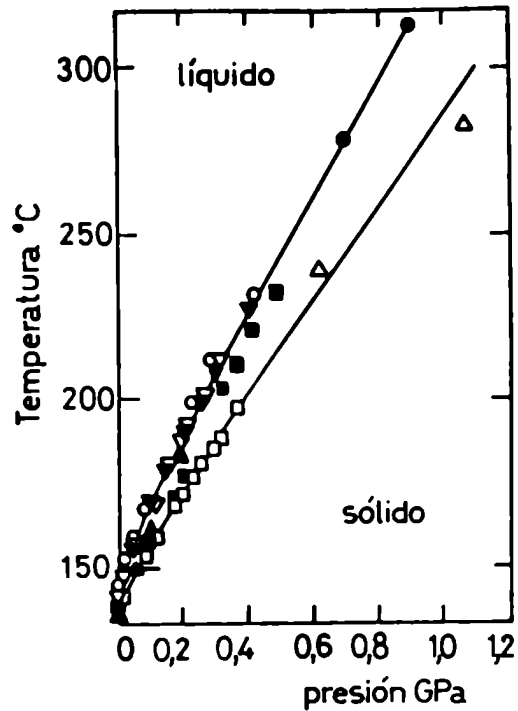


Fig. 18: Variación con la presión de la temperatura de fusión (62) de cristales de polietileno gruesos (curva superior) y delgados (curva inferior). Los datos corresponden a varios autores. Las determinaciones se realizaron con técnicas de análisis térmico diferencial y dilatométricas.

tintas morfologías del material, que varían desde la del CCP, hasta la del de CCE, mediante la cristalización a distintas presiones y temperaturas.

El reómetro capilar de la máquina de ensayos Universales

Instron, fue utilizado como reservorio para la cristalización del polietileno fundido. La curva de equilibrio sólido-líquido del polímero pudo ser cruzada hacia la región del sólido en forma repentina o lenta, y en caminos paralelos tanto al eje de abscisas como al de ordenadas. Todas estas variantes pudieron ser cumplimentadas satisfactoriamente con el equipo, habiendo existido solamente dos limitaciones:

- La inercia térmica del reómetro capilar, que impide velocidades altas de enfriamiento.
- La fuerza máxima que puede ejercer el pistón, de 5.000 kgf que corresponde a 0,69 GPa.

Las muestras de diferentes morfologías de PEAD Alathon 7050, en forma de tochos cilíndricos de aproximadamente 150 mm de largo y 9,5 mm de diámetro fueron preparadas mediante la siguiente técnica experimental:

Se obtura la parte inferior del reómetro capilar de la máquina de ensayos Universales Instron, con un sello cilíndrico (A) de PTFE de $9,49 \pm 0,02$ mm de diámetro y aproximadamente 23 mm de largo (Fig. 19). Un tope cilíndrico de acero (B) y de dimensiones similares va ubicado por debajo del mismo, colocándose finalmente el accesorio (C) utilizado en el ensayo convencional de reometría capilar que se rosca a la parte inferior del equipo para

fijar la posición de ambas piezas cilíndricas y soportar las presiones necesarias durante el ensayo de cristalización.

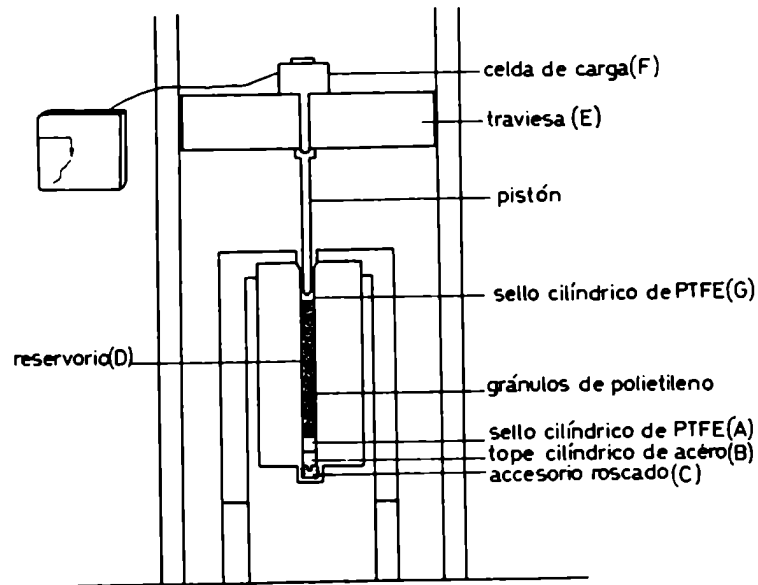


Fig. 19: Esquema del sistema utilizado para la cristalización a distintas presiones y temperaturas .

Se colocan 11,5 g de gránulos de polietileno libres de burbujas interiores de aire (para lo cual se seleccionan aquellos de D_m mayor a $0,950 \text{ g/cm}^3$) en el reservorio (D), previamente termotizado a 120°C . Entonces, se procede a realizar un ciclado de fuerzas entre 0,120 y 0,127 GPa durante 10 minutos, con el pistón convencional de reometría (Diámetro = 9,525 mm y largo = 375 mm) con el fin de compactar el material y eliminar el aire intergranular que escapa entre el pistón y la pared del reservorio. Debe tenerse en cuenta que la superación de la presión indicada presenta el grave peligro de la flexión del pistón. A

120°C, los gránulos no están fundidos, sino en un estado viscoelástico apropiado para eliminar el aire intergranular. En la medida que esto sucede, el pistón va descendiendo empujado por la traviesa (E) con el fin de mantener el valor preestablecido del intervalo de presión, que es detectado por la celda de carga (F). Finalizado el período indicado de tiempo, el pistón ya casi no se desplaza, con lo cual se concluye que se ha evacuado todo el aire posible para ese valor de presión. Entonces se retira el pistón y se deja caer por la parte superior del reservorio un sello cilíndrico (G) de PTFE de $9,48 \pm 0,02$ mm de diámetro y aproximadamente 33 mm de largo, que queda en contacto con los gránulos de polímero. Se lleva a cabo nuevamente el procedimiento de ciclado de fuerzas durante 10 minutos entre 0,161 y 0,169 GPa, utilizando en este caso un pistón más corto (Diámetro = 9,525 y largo = 190 mm), que será el finalmente utilizado para la cristalización del polímero. El diámetro de los sellos de PTFE no puede ser mayor al indicado, ya que el aire debe escapar entre la superficie de los mismos y la pared del reservorio. A 120°C, éstos se expanden lo suficiente para evitar la salida de polímero pero aún permitir la salida de aire intergranular. Asimismo el largo de los sellos y la cantidad de gránulos deben ser tales que para la presión máxima de cristalización, que en algunos casos llega a 0,527 GPa, el pistón esté introducido en el reservorio casi en su totalidad (sólo 10 a 20 mm pueden quedar libres), dado que existe el peligro de flexión del mismo, debido a imperceptibles errores de centrado

del reservorio respecto del pistón adosado a la traviesa. El polímero se funde, elevándose la temperatura hasta el valor en que se desea cristalizarlo T_c (el intervalo utilizado en la preparación de las muestras varió entre valores de T_c de 170°C y 220°C); en la medida en que dicho proceso ocurre, se va haciendo disminuir la fuerza aplicada con el pistón hasta que la misma queda reducida a cero. Las condiciones alcanzadas se mantienen por un período de 6 a 8 horas con el fin de eliminar el resto del aire ocluído. Como se explica más adelante (pág.119

), dicha evacuación no puede completarse en su totalidad, lo que obliga a desechar parte del tocho obtenido. En el caso de las muestras A, B y Nos. 2, 3, 4 y 5 (pág. 112) la cristalización se llevó a cabo mediante un aumento de la presión, en cuyo caso la temperatura permaneció casi constante, Procedimiento I, mientras que para el resto de las muestras, N° 6 y N° 7, el polímero se cristalizó disminuyendo la temperatura del reservorio y manteniendo constante la presión, Procedimiento II.

Se detallan a continuación las técnicas experimentales utilizadas en ambos procedimientos:

Procedimiento I: Operando el control de la traviesa en forma manual, se eleva la fuerza aplicada sobre el polímero fundido a la temperatura T_c , hasta obtener una presión aproximadamente 0,1 GPa por debajo de la necesaria para la solidificación. Entonces, se hace descender el pistón en forma automática a 0,5 cm/min (muestras Nos. 2, 3, 4 y 5), hasta lograr una presión

prefijada P_f que se encuentra aproximadamente 0,15 GPa por encima de la presión P_{ce} de equilibrio de cristalización a esa temperatura. Durante dicho descenso del pistón, se produce la solidificación, detectable por el quiebre de la curva de presión vs. desplazamiento del pistón (o tiempo). En el caso de las muestras A, B y N° 1, la cristalización se llevó a cabo haciendo descender el pistón, pero operando en todo momento el control de la traviesa en forma manual, lo que permitió alcanzar la presión P_f en tal sólo 30 segundos y obtener altos grados de sobreenfriamiento. La temperatura del reservorio se eleva aproximadamente 2°C durante la solidificación, pero rápidamente se estabiliza en el valor prefijado T_c . Dado que en las condiciones alcanzadas se completa totalmente la cristalización, y además algo de polímero sólido fluye entre los sellos de PTFE y la superficie interna del reservorio debido a las elevadas fuerzas aplicadas, es necesario en cada instante hacer descender levemente el pistón para mantener el valor de P_f . Esta operación se prolonga por un período de 30 minutos aproximadamente. Entonces, el polímero sólido a la presión P_f y a la temperatura T_c se mantiene durante 8 horas con el fin de permitir un templado posterior. Cumplido dicho período de tiempo, se interrumpe el calentamiento del reómetro capilar, operándose el control de la traviesa en forma automática, seleccionándose en cada instante la velocidad apropiada de descenso del pistón necesaria para compensar la contracción debida al enfriamiento del polímero. A 120°C, se acelera el enfriamiento inyectando

aire por la parte media del reómetro capilar. A 100°C se suspende la operación de descenso de la traviesa y a 80°C se libra al polímero de la fuerza aplicada, retirándose el pistón. Se desenrosca el accesorio (C) con cierta dificultad, y para extraer el tocho de polímero sólido es necesario proceder de la siguiente forma:

- i. Se deja caer un sello de PTFE de $9,48^{+0,02}$ mm de diámetro y aproximadamente 30 mm de largo por la parte superior del reservorio haciendo descender el pistón utilizado en la cristalización, operando el control de la traviesa en forma manual. Esta operación se realiza varias veces, aumentando en cada una de ellas la longitud del tocho que emerge de la par-inferior del reómetro capilar.
- ii. Cuando las fuerzas involucradas en desplazar el tocho dentro del reservorio hayan disminuído lo suficiente, se extrae la totalidad del mismo haciendo uso del pistón convencional de reometría capilar.

Cabe destacar que el diámetro del tocho obtenido es algo mayor al fabricado por el procedimiento II debido a la naturaleza de la cristalización bajo presión.

Procedimiento II: Operando el control de la traviesa en forma manual, se hace descender el pistón, aplicándose una determina-

da fuerza sobre el polímero fundido. Alcanzada la presión P_c deseada, se interrumpe el calentamiento del reómetro capilar que mantiene fundido al polímero. Desde ese momento, se opera con la traviesa en forma automática, seleccionando en cada instante la velocidad apropiada de descenso del pistón, necesaria para compensar la contracción debida a la cristalización y al enfriamiento del polietileno y mantener la P_c en el valor prefijado. A 120°C, transcurridos aproximadamente 50 minutos y ya producida la cristalización del polímero, se acelera el enfriamiento inyectando aire por la parte media del reómetro capilar. A 100°C se suspende la operación de descenso del pistón y a 80°C se libra al polímero de la fuerza aplicada. Se desenrosca el accesorio (C) y se extrae fácilmente por la parte inferior del reservorio, el tocho cilíndrico del polímero sólido.

Como se verá más adelante (Figs. 42 y 43), el descenso del pistón puede graficarse en función de la temperatura del polímero, lo que constituye una precisa medida dilatométrica, para determinar la temperatura de equilibrio de cristalización T_{ce} a la presión P_c .

Cabe destacar, por otro lado, que debido a la inercia térmica en el reservorio del reómetro capilar, no es posible enfriar al polímero a una velocidad mayor de 2°C/minuto, lo que limita la obtención de muestras de polietileno con un apreciable contenido amorfo.

3.3.b. EES

Para realizar la extrusión en estado sólido, utilizando

la máquina de ensayos Universales Instron, se dispuso de una serie de boquillas cónicas de bronce contruñidas por electroerosión, con un ángulo sólido β de 20° (Fig. 20), que poseen el mismo área de entrada (radio $R_e = 4,76$ mm), y áreas de salida con diferentes radios r , de modo tal que la RND, definida como $(R_e/r)^2$, varió entre 1,5 y 36,0.

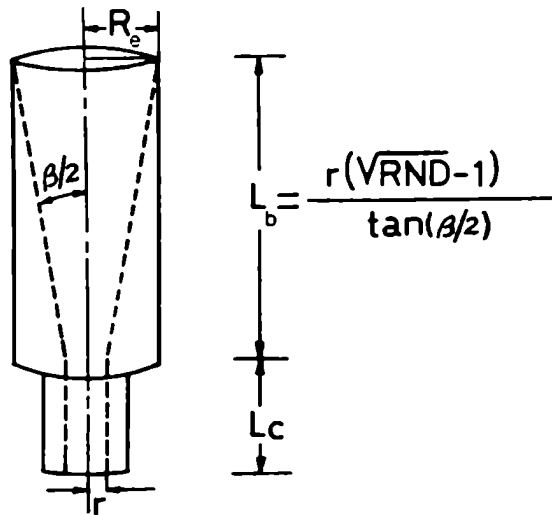


Fig. 20: Boquilla cónica de bronce utilizada en la EES.

El largo del capilar L_c de las boquillas es de 10 mm de modo tal que todas estas difieren en su longitud L_b según indica la Tabla I.

RND	r	L_b	L_o
---	(mm)	(mm)	(cm)
1,5	3,89	4,96	0,6
2,6	2,95	10,25	1,8
2,9	2,80	11,16	2,1
4,0	2,38	13,49	3,2
5,8	1,98	15,81	4,9
7,0	1,80	16,80	6,0
9,0	1,59	18,03	7,8
11,7	1,39	19,08	10,3
13,5	1,30	19,72	11,9
16,0	1,19	20,25	14,2
18,0	1,12	20,60	16,0
23,0	0,99	21,31	20,5
25,0	0,95	21,55	22,3
30,1	0,87	22,14	27,0
36,0	0,79	22,40	32,1

Tabla I: Radios de capilar r , largos de la zona cónica L_b y longitudes del extrudado correspondientes al estado transiente L_o , para boquillas con distintas RND .

Las boquillas fueron cuidadosamente pulidas en su interior mediante la siguiente técnica:

- i. Se extrudan en estado sólido, con el procedimiento indicado más adelante, varios tochos de polietileno a través de la boquilla.

- ii. La parte cónica de los tochos extrudados se utiliza para pulir, con pasta de alúmina, la superficie interior. El procedimiento se puede realizar manualmente o fijando el tocho al mandril de un torno, e introduciendo la boquilla cargada con pasta de pulir, en el cono preformado al que se hace girar.
- iii. La boquilla se lava repetidas veces con agua. Sin embargo, la extracción definitiva de todo tipo de partícula remanente del pulido es finalmente realizada extrudando nuevamente polímero a través de la misma.

De esta manera, se logró una superficie brillante y pulida, que permitió obtener valores reproducibles de la presión de extrusión.

Los tochos cilíndricos de polietileno preparados según 3.3.a., fueron prolijamente pulidos hasta un diámetro de $9,4^{+0,1}$ mm con telas esmeril N°100 y N°500, y luego divididos en tres piezas de $4,5^{+0,3}$ cm de altura, de las cuales solamente los dos superiores mantienen homogeneidad en sus propiedades físicas y no contienen ninguna burbuja (pág.119). Los tochos cortados fueron rebajados levemente en un extremo con un sacapuntas convencional de lápices, para inducir la entrada del mismo dentro de la boquilla cónica, al ejercerse presión sobre el otro extremo.

Con su diámetro exterior de 9,5mm, las boquillas se introdujeron cómoda pero ajustadamente por la parte inferior

del reómetro capilar, de la misma forma que las boquillas convencionales. Además, fueron fijadas con el mismo accesorio rosado (C) utilizado en reometría capilar (ver Fig. 19).

Alcanzada la temperatura prefijada de extrusión, y ubicado el conjunto de boquilla y tocho por la parte inferior del reservorio, se procedió a ejercer presión con el pistón convencional de reometría capilar, mediante el desplazamiento de la traviesa a una velocidad de 0,05 cm/min. De esta forma, el tiempo de extrusión y aquel en que las muestras estuvieron sometidas a una determinada temperatura fue el mismo para todos los extrudados (independientemente de su RND), a excepción de los casos en que la presión necesaria para mantener la extrusión a esa velocidad fue demasiado elevada, produciéndose o bien el conocido comportamiento de atascamiento y deslizamiento alternados o la fractura a 45° de los extrudados (63, 64). En estos casos se redujo la velocidad a 0,02 cm/min y en algunas ocasiones a 0,01 cm/min.

La presión varía durante la extrusión, presentando sistemáticamente dos zonas definidas (Fig. 21).

En la primera (Zona 1), la misma aumenta en forma monótona, debido fundamentalmente a que cada vez es mayor la superficie de contacto entre el polímero y el interior cónico de la boquilla. Es así que, cuando el extrudado emerge por el extremo inferior del capilar, la presión comienza a desacelerarse (Punto A). Si bien toda la superficie interna de la boquilla está ahora en contacto con el polímero, cuya velocidad de salida es constante, el aumento de presión que aún se detecta, se debe a que todavía no se ha logrado el esta-

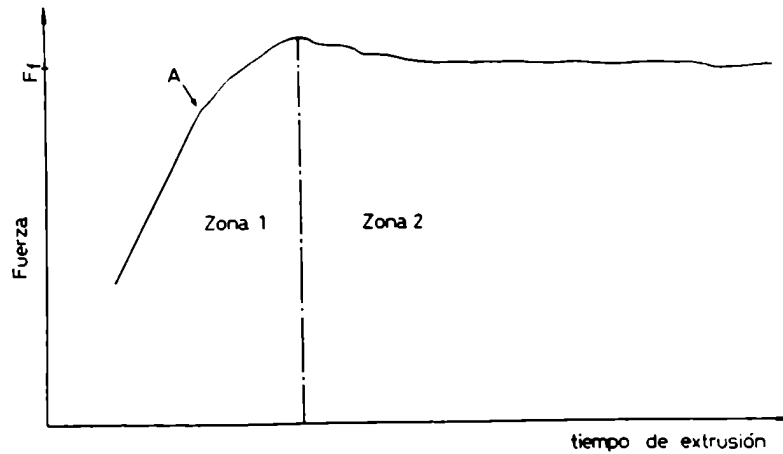


Fig. 21: Fuerza ejercida por el pistón sobre el tocho de material en función del tiempo de extrusión. A, corresponde al punto en que el extrudado emerge de la boquilla. F_f es la fuerza al finalizar la extrusión.

do estacionario. Efectivamente, es necesario que se desplace una cantidad de polímero equivalente al volumen de la boquilla cónica, para concluir con el estado transiente. En dicho proceso, el extrudado obtenido va aumentando punto a punto su relación de deformación desde 1 en el extremo del mismo, hasta el valor de la RND de la boquilla utilizada, en la longitud $L_o = \frac{r \cdot (RND^{3/2} - 1)}{3 \cdot \tan(\beta/2)}$. Dicha longitud inicial de extrudado, variable para cada boquilla (Tabla I), fue desechada en el presente estudio.

Terminado el estado transiente, la presión (Zona 2) empie-

za a disminuir levemente debido probablemente a que la fricción entre el tocho que aún no ha entrado en la boquilla y las paredes internas del reservorio, vaya disminuyendo en forma monótona. La presión de extrusión P , fue calculada como la fuerza en el momento previo a la finalización de la extrusión F_f , dividida por el área de entrada de la boquilla.

3.4. Instrumento Universal para ensayos reológicos en materiales plásticos

La producción de extrudados de polietileno en forma continua, se pudo realizar empleando un Instrumento Universal para realizar ensayos reológicos en materiales plásticos y masas plastificables Plasticorder Brabender, modelo PL E 330 con motor de 4,5 HP.

El torque máximo alcanzable por el equipo es de 100 Nm y la velocidad es variable en forma continua desde 0 a 250 rpm; ambos parámetros poseen indicación digital. El Instrumento Universal Plasticorder está provisto de un extrusiógrafo de medición con orificio alizado y templado por nitruración, de 19,1 mm de diámetro y 25 diámetros de largo efectivo, con 4 zonas de calefacción, tolva de llenado vibratoria, 5 puntos de medición de la temperatura de la masa, 5 puntos de medición de la presión de la masa y un punto de medición de la contrapresión (medible en unidades de fuerza variables entre 0 y 4.000 kgf). Las presiones y temperaturas desarrolladas durante el procesamiento se miden y controlan en un gabinete central.

Los tornillos de extrusión son de 19 mm de diámetro y 25 diámetros de longitud; para materiales amorfos los mismos tienen núcleo cónico y uniforme y poseen distintas relaciones de compresión, mientras que para polímeros semicristalinos poseen zonas de alimentación, compresión y medición, cada una con su correspondiente largo.

Para realizar la extrusión continua en estado sólido se ubicó a la salida del extrusiógrafo, un cabezal de salida de extrusión, con cinta calefactora de 400 Watts, que posee puntos de medición de temperatura y presión de la masa y que extruda varillas de diámetro variable entre 0,5 mm y 6 mm, de acuerdo con la boquilla utilizada.

La forma en que se operó el extrusiógrafo se detalla a continuación:

- Se extrudó PEAD (Lupolen 6021 DX) en las condiciones convencionales, es decir, utilizando el perfil típico de temperatura de extrusión del polímero (190-210°C), aunque sin estimamiento a la salida.
- Se fue haciendo descender la temperatura y la velocidad de giro del tornillo hasta que el material comenzó a salir por la boquilla en estado sólido. En esas condiciones la contrapresión y la presión llegaron casi al límite de capacidad del equipo.

El extrudado obtenido, autoportante y de composición fibrilar, es netamente diferente al extrudado convencional. En la Fotografía III (pág. 144) se alcanza a distinguir el distinto hinchamiento que presentan ambos.

Las variables de proceso en condiciones estacionarias de extrusión fueron:

Presión (medida en el cabezal)	: 0,12 GPa
Temperatura (medida en el cabezal)	: 135°C
Velocidad de extrusión	: 1 mm/min
Velocidad de giro del tornillo	: 0-1 rpm
Contrapresión	: 3.800 kgf
Diámetro de entrada de la boquilla	: 8,0 mm
Diámetro de salida de la boquilla	: 2,0 mm
RND	: 16
Angulo sólido de la boquilla	: 45°

3.5. Micrómetro digital

El diámetro de los extrudados fue medido con un micrómetro electrónico digital Moore & Wright Micro 2000, que posee un intervalo de medición de 0 a 25 mm, una resolución de 0,001 mm y una fuerza nominal de cierre de 8 N (0,815 kgf). A lo largo de cada extrudado se realizaron alrededor de 60 mediciones, promediando luego los valores obtenidos. La covariancia de la medición fue para todos los casos menor al 0,13%. La medición

se realizó transcurrido un año de la producción de los especímenes por EES (esta puntualización es pertinente debido a la consabida (65) aunque pequeña variación dimensional de los extrudados con el tiempo).

3.6. Microscopio electrónico de transmisión-Micrótomó-Homogeneizador-Microdensitómetro

Para el análisis por microdifracción electrónica de las muestras extrudadas, se utilizó un microscopio de transmisión Elmiskop 101 marca Siemens, con el cual fue posible observar tanto la imagen de la muestra como su figura de difracción. La preparación de los especímenes a ser analizados por microdifracción, consistió en una secuencia de pasos que incluyó el uso de un micrótomó Reichert tipo "Om E" y de un homogeneizador Bühler (66). Para el estudio de los perfiles de las reflexiones meridionales de los diagramas de difracción y el consiguiente cálculo del valor de D_{002} y la evaluación de la distorsión (paracristalina) de segunda especie se utilizó un Microdensitómetro Joyce Loebel MK III CS.

El análisis por microdifracción electrónica presenta importantes diferencias respecto al de difracción de Rayos X. Por un lado, la longitud de onda de los electrones, dada por la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = 12,25/\sqrt{U}$$

donde:

λ : longitud de onda, en A°

U : potencial eléctrico, medido en voltios,

resulta ser muy pequeña (por ejemplo $0,04 \text{ A}^\circ$ para 100 kV) comparada con la que típicamente tienen los Rayos X ($0,6$ a $1,9 \text{ A}^\circ$). Esto hace que, de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde:

d : espaciado interplanar

θ : semiángulo de difracción,

los máximos de interferencia aparezcan a valores de ángulos de difracción muy pequeños, de modo tal que en un diagrama de difracción de electrones, entran muchas más reflexiones que en uno de Rayos X. Por otro lado, la fuerte dispersión de electrones producida por el espécimen, genera intensidades superiores en un factor 10^6 - 10^8 a las producidas en las mismas condiciones por los Rayos X. Las condiciones experimentales típicas de la microdifracción electrónica, que son una consecuencia de los dos fenómenos expuestos, se reseñan en la Tabla II.

Con el fin de colocar en la grilla del microscopio electrónico preparados del espesor indicado en la Tabla II, se desarrollaron métodos para intentar reducir el tamaño de los extru-

	Microdifracción electrónica	Difracción de Rayos X
Tiempos de exposición	Normalmente varios segundos, excepcionalmente algunos minutos	Horas, a veces días
Cantidad de muestra requerida para obtener una fotografía de difracción	10^{-18} g	0,1-0,2 g
Espesor de la muestra	500-600 Å	0,1-2 mm

Tabla II: Condiciones experimentales típicas de la microdifracción electrónica comparadas con las correspondientes a la difracción de Rayos X.

dados de PEAD. La utilización de ultrasonido, el corte con ultramicrotomo o los intentos de fracturar al material a bajas temperaturas fueron infructuosos. Se llegó finalmente a lograr el objetivo, mediante la implementación de una técnica experimental, elaborada a partir de datos bibliográficos (67) y de procedimientos previamente desarrollados en la División Macromoléculas del INIFTA. A lo largo de la secuencia experimental que se detalla a continuación (i-viii) se intercala la descripción de los equipos utilizados:

i. Se corta longitudinalmente un extrudado cilíndrico de 1 cm

de largo con el micrótomo, obteniéndose rebanadas de aproximadamente 20-30 μm de espesor.

- ii. Se coloca la muestra así seccionada, entre dos trozos de cinta adhesiva, dispuestos con sus lados adhesivos enfrentados entre sí.
- iii. Se separan repentinamente las dos cintas, lográndose que las fibras queden repartidas sobre ambos lados adhesivos, con dos nuevos trozos de cinta adhesiva pegados sobre cada uno de los anteriores y vueltos a separar, se logra reducir aún más la cantidad y el grosor de los especímenes. El procedimiento se realiza repetidas veces.
- iv. Se colocan las cintas adhesivas en una caja de Petri a la que se le agrega cloroformo, para disolver el adhesivo de las mismas. Las fibras quedan flotando y son retiradas con una pinza. Después de un lavado con acetona y agua destilada, las muestras son colocadas en una cápsula pesafiltros y tratadas con ácido nítrico fumante durante 15-20 días a temperatura ambiente (el ataque puede acelerarse trabajando a mayor temperatura y con un adecuado diseño en vidrio del recipiente de reacción). A pesar que los especímenes flotan en dicho ácido, es posible mantener las fibras totalmente sumergidas, mediante la adecuada colocación de trozos cortados de portaobjetos de vidrio. Trans-

currido el lapso de tiempo indicado, las fibras son tomadas con una pinza y lavadas con agua destilada.

- v. Se colocan las muestras en el homogeneizador y se agrega en el mismo alcohol etílico 95%. Se hace funcionar el equipo repetidas veces, durante un minuto, interrumpiendo cada vez para enfriar la muestra.

El homogeneizador Bühler utilizado está provisto de cuchillas intercambiables para disgregar y reducir el tamaño de los especímenes. El equipo posee un motor regulable de alta velocidad, que mediante un sistema de poleas alcanza, en vacío, velocidades variables de 0 a 50.000 rpm. La muestra dispersada en un solvente, va colocada en un tubo de vidrio de 10 ml de capacidad (se dispone de tubos de hasta 150 ml). Mediante una mezcla refrigerante se mantiene la dispersión a la temperatura deseada.

- vi. El contenido del tubo del homogeneizador se vierte sobre una caja de Petri. Mediante el agregado de agua destilada se consigue que floten los especímenes de polietileno.
- vii. Se toma con una pinza una grilla de Cobre del microscopio electrónico y se coloca sumergida en el líquido inmediatamente por debajo de una zona donde se perciba que haya material. Se levanta la grilla y se la deja secar una hora antes de introducirla en el microscopio electrónico. Dada

la característica fibrilar del material (su "aspecto": relación largo/diámetro es del orden de 100), los especímenes son autoportantes, por lo cual no es necesario utilizar grillas con capa de carbón reforzado con colodium.

La microscopía de transmisión es una técnica análoga a la de luz visible, pero que utiliza un haz de electrones en vez de una fuente de dicha luz y lentes electrostáticas y/o electromagnéticas en reemplazo de las de vidrio. La columna del Elmiskop 101 (Fig. 22) está constituida por un cañón emisor de electrones térmicos, un sistema de iluminación con doble condensador, un dispositivo anticontaminación, un portamuestra enfriable hasta -130°C , un dispositivo electromagnético para deflexión del haz, un objetivo, una lente intermedia, un proyector y una pantalla fluorescente provista de cámara fotográfica. El segundo condensador, el objetivo y la lente intermedia están equipados con astigmatadores electromagnéticos para corrección del astigmatismo axial. El proyector está provisto de dos piezas polares intercambiables que permiten magnificar 10 a 100 veces, respectivamente la imagen sobre la pantalla fluorescente. La resolución garantizada es de 5 \AA y la máxima magnificación obtenible es de 250.000 aumentos. El voltaje de aceleración de electrones es seleccionable entre 40, 60, 80 y 100 kV. El microscopio opera con un vacío normal de 5×10^{-5} Torr ($1 \text{ Torr} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 133,322 \text{ N m}^{-2} \text{ (SI)}$) que minimiza la fuerte dispersión de electrones producida

por el aire.

El dispositivo anticontaminación trabaja con un reservorio de Nitrógeno líquido, de manera tal de reducir la concentración de gases residuales que reaccionan con los radicales libres generados por la interacción de los electrones y la muestra polimérica, lo cual sumado a un alto voltaje de aceleración y al hecho que el espécimen es mantenido a una temperatura baja, conlleva a una velocidad de degradación del polímero sensiblemente aminorada.

viii. Para operar el Elmiskop 101 se fija la apertura del segundo condensador en 20 micrones, de manera de ceñir el bombardeo del espécimen a un área muy pequeña y de minimizar la influencia de la aberración esférica de dicho condensador en la forma del haz electrónico. El potencial de aceleración se lleva a 100 kV y la temperatura de la muestra a -70°C . Se selecciona una zona delgada del espécimen, utilizando la microscopía de campo claro, que brinda la imagen directa del mismo. Hecho esto, se desexcita la lente intermedia para obtener la figura de difracción correspondiente. En el caso en que la misma resulte nítida, se reduce rápidamente la corriente del haz, actuando sobre el cilindro Wehnelt. Se fotografía la figura de difracción con tiempos de exposición de hasta 5 minutos, dada la comprobada estabilidad del sistema. En estas condiciones no es conveniente utilizar la pieza polar debido a que algunas reflexiones meridionales del PE sobrepasan los límites

de las placas fotográficas que utiliza el equipo.

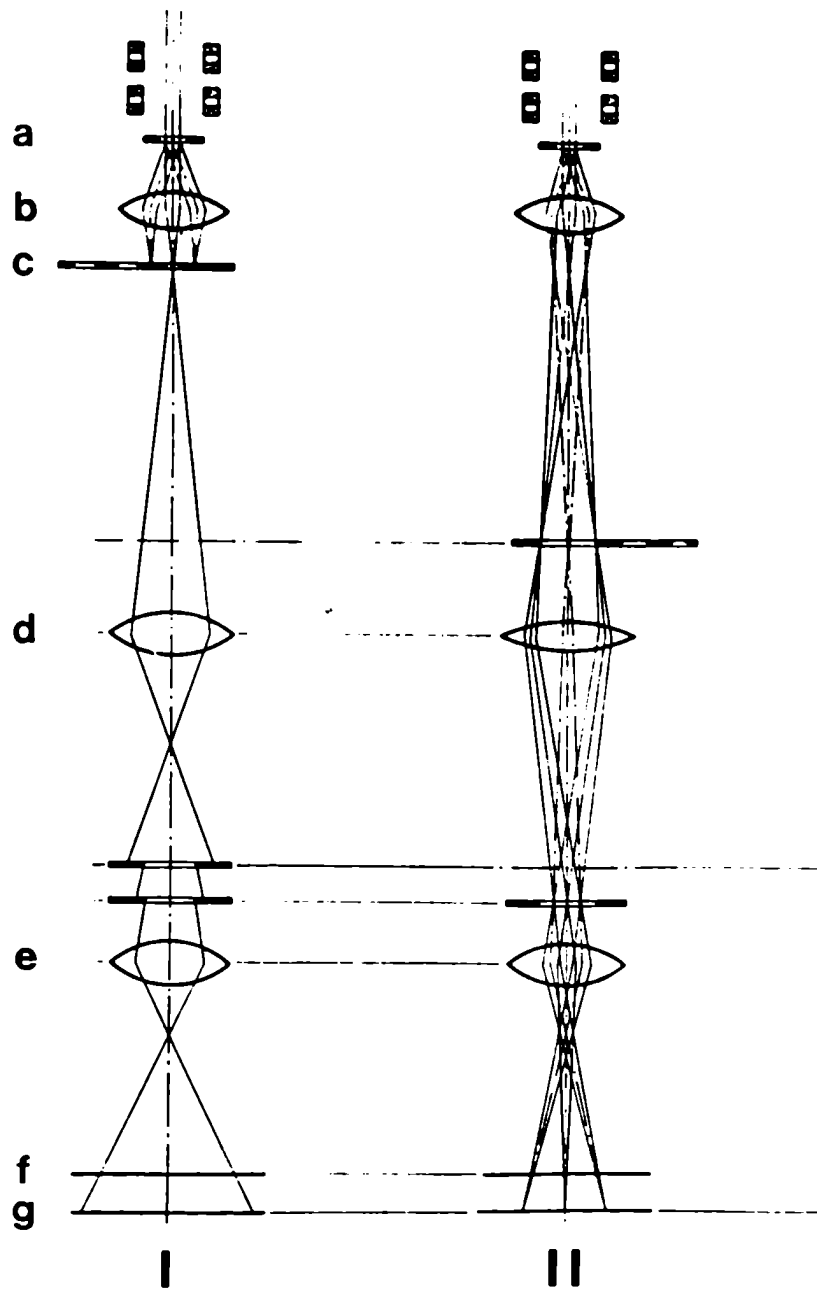


Fig. 22: Formación de imágenes en el microscopio electrónico de transmisión. (I) Imagen de campo claro. (II) Difracción electrónica. a: espécimen, b: objetivo, c: sistema de apertura del objetivo (apertura de contraste), d: lente intermedia, e: proyector, f: pantalla fluorescente, g: placa fotográfica.

Las dimensiones de las figuras de difracción obtenidas siguiendo el procedimiento viii. fueron las mínimas compatibles con el poder de resolución de la emulsión fotográfica de las placas empleadas (Kodak lantern slides- medium grade).

Los perfiles de las reflexiones meridionales del PEAD, así como el de la sustancia utilizada como patrón (mica), se obtuvieron por microdensitometría.

El principio de operación del Microdensitómetro de doble haz Joyce Loeb1 se basa en un sistema por el cual dos haces luminosos provenientes de una misma fuente de luz que pasan a través del espécimen y de una cuña óptica, respectivamente, son recibidos en forma alternada por un fotomultiplicador. Si los dos haces tienen diferente intensidad, el fotomultiplicador emite una señal que, amplificada, da la orden a un servo motor para que mueva un atenuador óptico de manera de anular dicha diferencia. De esta forma se obtiene un sistema de balance nulo, en el cual, la posición del atenuador óptico registra, en todo momento, la densidad óptica, D , del espécimen. El principio expuesto se ilustra esquemáticamente en la Fig. 23, en donde A es la fuente común de luz, (B, C, D) indica uno de los caminos del haz y (FG) el otro. H es un motor sincrónico que deja pasar alternativamente uno u otro haz. J es el ancho del espécimen a recorrer (en este caso una reflexión cristalográfica) y K la cuña óptica. La posición de esta última, a la cual es solidaria la pluma que grafica sobre el tablero de registro, está controlada de la siguiente manera: la señal del fotomultiplicador E

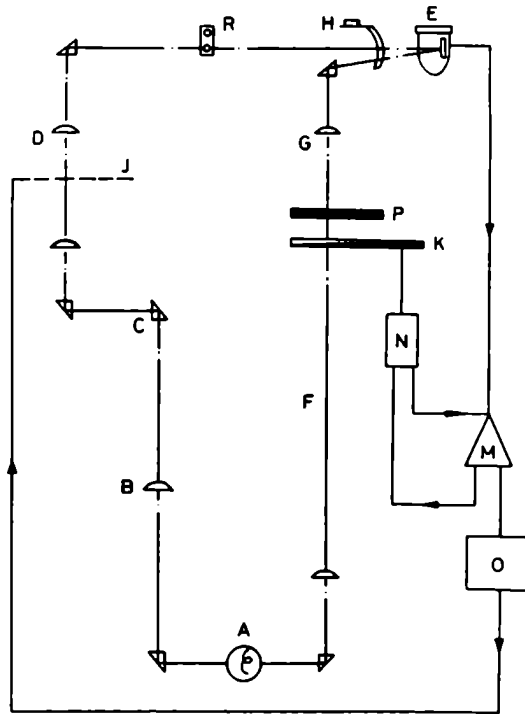


Fig. 23: Esquema del funcionamiento del microdensitómetro Joyce Loebel MK III CS .

alimenta al amplificador M, el cual actúa sobre el servomotor N. La servoestabilidad y la sensibilidad se alcanzan mediante una señal de retroalimentación, que proviene de un generador de velocidades acoplado al servomotor N y que actúa sobre el amplificador. El plato portaplaca (las reflexiones a medir están fotografiadas en dichas placas) es desplazado por la acción de otro servomotor O a una velocidad proporcional a la velocidad de cambio de densidad óptica, de manera que para el mínimo aumento de D la velocidad es máxima y viceversa. El plato portapla-

ca y el tablero de registro están conectados mecánicamente a través de un brazo de palanca metálico, que asegura una completa sincronización y que mediante el cambio de la posición de su punto de apoyo, permite variar la relación de avance de éste respecto de aquél entre 1 y 250. La posición del atenuador óptico y por lo tanto la de la pluma se modifica con la cuña P, que se encuentra en el camino del haz de referencia y que se opera manualmente para fijar la posición de la línea de base. R es un filtro que se coloca para controlar la intensidad del haz proveniente del espécimen. Cabe destacar, que la conversión de la lectura densitométrica del espécimen en densidad óptica, se logra a través de la cuña K, sin ningún tipo de conversor electrónico digital. La resolución que puede alcanzar el equipo es de 1 micrón para las distancias, en tanto que el máximo valor de D registrable es de 2. El equipo viene provisto de diferentes cuñas y filtros que pueden intercambiarse rápidamente. Las cuñas utilizadas para cumplimentar el presente trabajo fueron las identificadas A 731 y C 459 con derivadas 0,024 D/cm y 0,070 D/cm respectivamente.

Para evaluar D_{002} es necesario conocer previamente la constante de difracción del microscopio electrónico, que es igual al producto de la distancia aparente l entre el espécimen y la placa fotográfica y la longitud de onda λ de los electrones al potencial utilizado. Dicha constante se pudo determinar mediante la obtención de diagramas de Au microfotografiados en condiciones experimentales similares a las de los especímenes de

PEAD. El producto $l \cdot \lambda$ resulta (68, 69) ser igual a $r_{hkl} \cdot d$, donde r_{hkl} en este caso, se calculó midiendo la distancia en mm (en la placa fotográfica) entre la reflexión (111) del Au y el haz primario, y d es 2,355 Å-reflexión (111) del Au-. Los valores del ancho experimental a la altura media δ_{exp} de las reflexiones meridionales del PE se calcularon dividiendo el ancho en mm correspondiente a la mitad de la intensidad de los perfiles obtenidos, por el producto de la constante de difracción y la magnificación utilizada en el barrido microdensitométrico. Dada la naturaleza gaussiana de los perfiles estudiados (pág. 195), el ancho de difracción a la altura media δ_{dif} (originado exclusivamente por la difracción del espécimen polimérico), que es inversamente proporcional a D_{002} , se pudo calcular mediante:

$$\delta_{dif}^2 = \delta_{exp}^2 - \delta_{inst}^2$$

donde δ_{inst} es el ancho instrumental a la altura media correspondiente a un cristal de un tamaño superior a los 1.000-2.000 Å (de modo tal que el ensanchamiento del perfil medido está originado exclusivamente por el instrumento).

En una red que presenta distorsión (paracristalina) de segunda especie, (g_{II}), cada punto se correlaciona en cuanto a su posición, exclusivamente con sus vecinos más cercanos, en vez de hacerlo con el conjunto de los puntos de la red. El g_{II} está relacionado con δ_{dif} (expresado en unidades de espacio recíproco) mediante la ecuación:

$$\delta_{\text{dif}}^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{\pi^4 \cdot g_{\text{II}}^4 \cdot m^4}{q^2}$$

la cual es válida (69) para perfiles gaussianos y cuando $\pi^4 g_{\text{II}}^4 \ll 1$ (m es el orden de la reflexión y q es el valor del período repetitivo a lo largo de una dirección; en el caso del eje c del PE, $q = 2,54 \text{ \AA}$).

Como puede observarse de la ecuación anterior, para el cálculo de g_{II} a lo largo del eje c , es necesario contar, al menos, con dos reflexiones meridionales. De la representación gráfica de δ_{dif}^2 en función de m^4 , se puede calcular ε y g_{II} a partir de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta, respectivamente.

3.7. Calorímetro diferencial de barrido - Planímetro digital

Para la medición de las entalpías molares y las temperaturas de fusión de las distintas muestras de PEAD y el cálculo del porcentaje de cristalinidad de las mismas, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-2C marca Perkin-Elmer, acompañado con los siguientes equipos auxiliares:

- Una balanza con precisión hasta la centésima de miligramo
- Un registrador analógico X-Y de laboratorio
- Una herramienta que sella el portamuestra, doblando sus bordes hacia adentro

- Un planímetro digital marca Carl Zeiss Inc. modelo Kontron MOP-3.

La CDB es una técnica que registra la energía necesaria para anular la diferencia de temperatura entre el espécimen y una muestra de referencia, en la medida en que ambas son sometidas a una velocidad controlada de enfriamiento o calentamiento. En el caso de fusión, el espécimen y la referencia se calientan mediante elementos calefactores controlados individualmente. Cuando se produce un efecto térmico en el espécimen, debe entregarse a este último en cada instante de tiempo dt , una cantidad de calor adicional ΔQ , para mantener la igualdad de temperaturas. La potencia diferencial $d(\Delta Q)/dt$ entregada por el elemento calefactor correspondiente al espécimen, es registrada en la ordenada de un gráfico, que en abscisas lleva indicada la temperatura programada.

El DSC-2C utilizado trabaja en un intervalo de temperaturas desde 50°C hasta 725°C . La unidad puede operarse cumpliendo programas de calentamiento y enfriamiento lineales, así como de modo isotérmico. Las velocidades de aumento controlado de temperatura son seleccionables en forma discreta desde 0,1 hasta $160^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El enfriamiento puede realizarse en forma controlada a una velocidad máxima de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en forma no controlada a $160^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El intervalo de temperatura se puede extender, hasta 25°C con un baño de agua e hielo colocado en el reservorio del equipo, y hasta -40°C , -70°C y -170°C con

distintos sistemas opcionales de enfriamiento. El DSC-2C posee indicación digital de temperatura en incrementos de $0,1^{\circ}\text{C}$, atmósfera dinámica o estática de Nitrógeno, Helio u otro gases activos o inertes, y una sensibilidad calorimétrica independiente de la temperatura, ajustable en forma discreta desde $0,1$ mcal/seg hasta 100 mcal/seg. La línea de base posee gran estabilidad y la precisión en la medición calorimétrica y de temperatura es de $\pm 0,5\%$ y $\pm 0,1\%$ respectivamente.

El equipo se operó con muestras de $6-9$ mg en el caso de determinaciones de entalpías molares de fusión, y de $2-3$ mg en las de puntos de fusión. Tanto en el caso de los extrudados como en el de los especímenes no deformados, se puso particular cuidado de ensayar pequeños trozos del material representativos de las muestras. La estabilidad de la línea de base se verificó y eventualmente corrigió para cada conjunto de muestras medidas. La velocidad de calentamiento de los especímenes fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el intervalo de sensibilidad de 0 a 10 mcal/seg. Para la calibración del eje de abscisas y del área de fusión fue utilizado un patrón de Indio (Punto de Fusión: $156,6^{\circ}\text{C}$, ΔH de fusión: $6,8$ cal/g). Todas las muestras de polietileno fueron barridas en las mismas condiciones (atmósfera de Nitrógeno dinámica, portamuestra de Aluminio, portamuestra de referencia vacío) desde 87°C a 167°C . La línea de base del pico de fusión se determinó extrapolando la línea c (Fig. 24) hasta encontrar la curva, transcurrida la fusión. Se encontró que consistentemente para todas las muestras, $d(\Delta Q)/dt$ comenzaba a ser distinto de

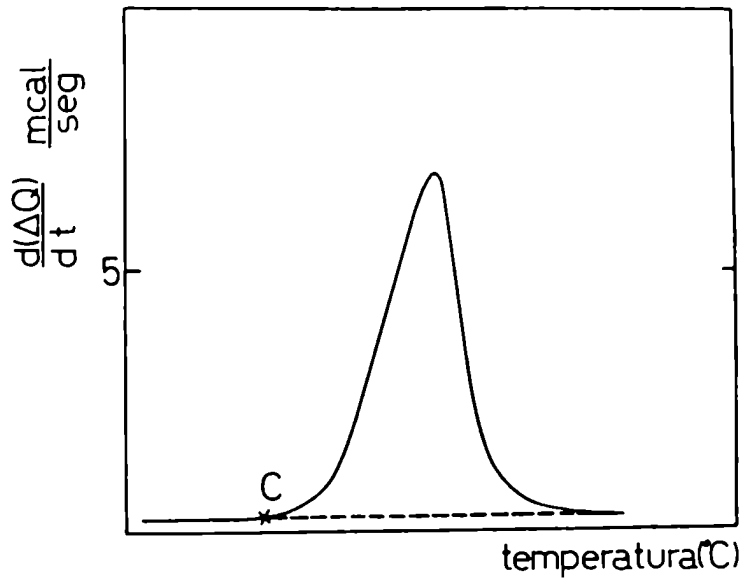


Fig. 24: Trazado de la línea de base en la curva obtenida por CDB. El área bajo el pico corresponde a la entalpía molar de fusión .

cero a 110°C. El área bajo la curva se determinó mediante la utilización del planímetro digital, que permitió una precisión en la determinación de la misma mejor al 1%.

A partir de las entalpías molares de fusión, se calculó el porcentaje de cristalinidad, X_c , de las distintas muestras utilizando la ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_a - \Delta H}{\Delta H_a - \Delta H_c}$$

donde ΔH es la entalpía molar de fusión del espécimen y ΔH_c y

ΔH_a son respectivamente las entalpías molares de fusión de la fase cristalina y amorfa. En el presente trabajo se supuso que ΔH_c es igual a 69 cal/g (70) y ΔH_a es igual a cero, ésto es, no es necesario entregar energía alguna para fundir la fase amorfa.

3.8. Microscopio electrónico de barrido

Para la obtención de fotografías de muestras no deformadas y deformadas por EES, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 505. La microscopía de barrido se basa en el monitoreo continuo mediante detectores, de las señales producidas por una serie de fenómenos tales como retrodispersión de electrones de alta energía, electrones secundarios de baja energía, luz visible (cátodoluminiscencia), etc., originados en la interacción de un haz electrónico de 5-10 nm de diámetro con la superficie del espécimen que es barrida en forma continua. La señal del detector es amplificada y usada para modular el brillo de un tubo de Rayos catódicos cuyo haz barre una pantalla de visión directa, sincrónicamente con el haz electrónico que incide sobre la muestra. Se establece así una correspondencia entre cada punto de la superficie y de dicha pantalla. La microscopía de barrido se caracteriza por lograr una profundidad de campo 300 a 600 veces mayor que la del microscopio óptico.

El SEM 505 admite muestras de 85 mm x 67 mm x 50 mm y tiene

posibilidades de realizar traslaciones X-Y e inclinaciones de hasta 25° . Opera con un sistema de alto vacío con bomba difusora de recuperación veloz . La presión normal de trabajo es de 5×10^{-6} Torr. La alta tensión variable entre 1 y 30kV, es regulable en forma continua por un sistema controlado electrónicamente. El equipo utilizado está provisto de dos monitores de visión directa y un fotomonitor. La magnificación es regulable por pasos múltiples de dos entre 16x y 240.000x, en el visor directo. Un sistema de TV Zoom magnifica además, en forma continua las cantidades anteriores desde 1 hasta 8 veces. La resolución garantizada observable en los monitores es de 50 A°.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con las siguientes unidades y sistemas:

- Una unidad múltiple SDR de partición de imágenes, generadora de caracteres alfanuméricos y para efectuar rotaciones de barrido en forma continua desde 0° a 360°.
- Un sistema detector Multifunción (MFD) basado en transmisores de luz de fibra óptica provistos ya sea de centelleadores para el caso de electrones retrodispersados o de lentes para el caso de cátodoluminiscencia, una llave óptica y un sistema preamplificador-fotomultiplicador. Se cuenta además con un detector de electrones transmitidos, para el caso de especímenes delgados.
- Un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X-Edax-

Philips 9100/60.

- Un espectrómetro de microsonda de Rayos X por dispersión de longitudes de onda Microspec WDX-2A.
- Una platina de tracción y calentamiento combinados RAITH K.G., con 500kgf de carga máxima, y
- Una metalizadora iónica Edwards, Modelo S 150 A con cátodo de Oro.

La preparación de las muestras originales de distintas morfologías, consistió en primer lugar, en el enfriamiento durante 10 minutos de las mismas en un recipiente que contenía Nitrógeno líquido. Luego fueron extraídas e inmediatamente golpeadas con un martillo, con el fin de fracturarlas en forma frágil a través de planos cristalográficos susceptibles de clivaje, seleccionándose especímenes de dimensiones no superiores a los 4 mm. Para evitar el deterioro producido por el haz electrónico, los mismos se montaron sobre el portamuestra que contenía abundante pintura de plata; de ésta manera el calor pudo disiparse más fácilmente y fueron accesibles mayores aumentos. Por último, se realizó el sombreado con Oro de las muestras, las cuales fueron introducidas en la cámara del SEM 505.

En el caso de los extrudados, éstos fueron cortados longitudinalmente con una cuchilla, y de ahí en más la técnica se-

guida fue idéntica a la anterior.

3.9. Máquina de ensayos Universales Instron

Para la medición del módulo de elasticidad E y la resistencia a la tracción, y para realizar el ensayo de relajación de tensiones de los extrudados, se utilizó una máquina de ensayos Universales Instron, Modelo 1125, con 10.000 kgf de capacidad, velocidades de traviesa variables entre 5×10^{-5} mm/min y 1.000 mm/min, cámara de temperatura que cubre el intervalo entre -75°C y 205°C , impresora de datos y reómetro capilar. El equipo cuenta además con el sistema Microcon II, basado en un microprocesador que está diseñado para adquirir datos y parámetros del ensayo a realizar y seleccionar los resultados arrojados por el mismo.

Para la determinación de E, los extrudados (de aproximadamente 12 cm de largo) fueron tensionados longitudinalmente, sujetándose sus extremos con un sistema autoclavante de mordazas cuneiformes (Fig. 25).

En el caso de los especímenes de menor diámetro, se utilizaron mordazas de caras planas, mientras que para los extrudados de diámetro mayor, se recurrió a las mordazas con geometría cónica. En todas las determinaciones, fue utilizado el extensómetro (Fig. 26) de 25mm de separación y deformación máxima 10% (Catálogo N° 2602-002), previamente calibrado mediante un calibrador de alta magnificación (Catálogo N° 2602-004), que

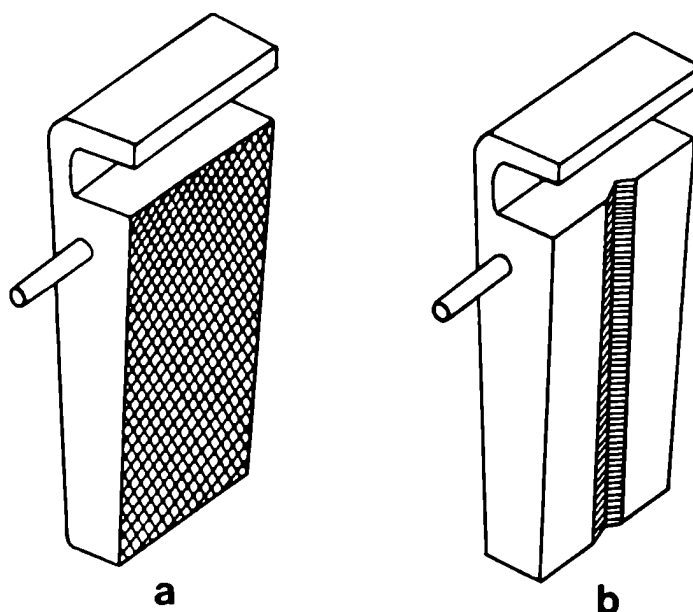


Fig. 25: Mordazas utilizadas para la sujeción de las muestras en la medición de E. a: cara plana, b: cara cónica .

permitted desentenderse del problema del deslizamiento en mordaza y detectar con gran precisión pequeñas deformaciones unidireccionales. El valor de E fue obtenido en el intervalo de deformaciones de 0,03 al 0,05%, programando al Microcon II en el sistema CHORD que censa el módulo entre dos puntos prefijados de deformación (Fig. 27). De las mediciones realizadas se concluyó que no es conveniente fijar el límite inferior de deformación en 0%, debido a un reacomodamiento de mordazas que puede falsear el valor de los resultados finales. La velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ fue de $2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$, a excepción de los casos en que fue escogida como variable de estudio. La velocidad de tra-

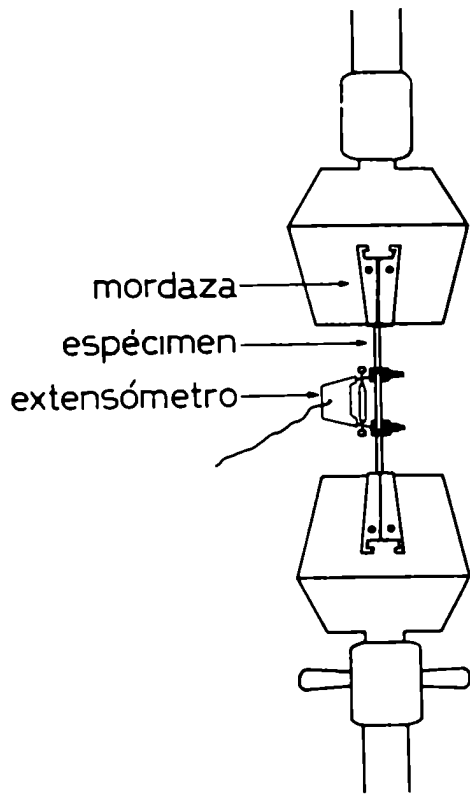


Fig. 26: Extensómetro utilizado para la medición de la deformación durante el traccionamiento del espécimen .

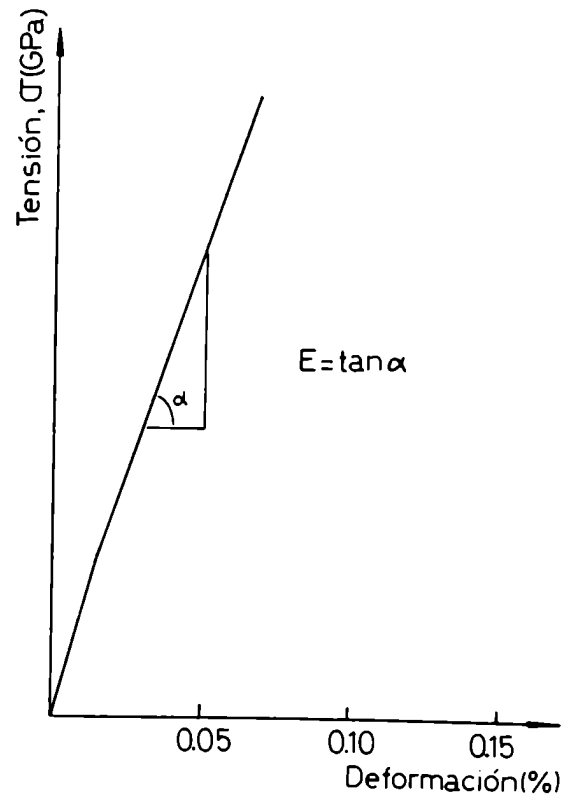


Fig. 27: Curva típica de tensión-deformación de los extrudados ensayados. A muy bajas deformaciones existe un reacomodamiento de mordazas .

viesas v , fue fijada de acuerdo a la longitud entre mordazas, L_m de cada extrudado, según la ecuación:

$$v = L_m \cdot \dot{\gamma}$$

La celda de carga utilizada fue de 500 kgf y el ensayo se realizó por triplicado; no se detectó deterioro de los extrudados, a juzgar por los valores obtenidos en las sucesivas mediciones de E.

En la medición de la resistencia a la tracción de las muestras, se utilizó el sistema anteriormente mencionado de mordazas autoclavantes, pero con el fin de evitar el resbalamiento durante el ensayo y fundamentalmente reducir al mínimo el deterioro de los especímenes, se sujetó al extrudado con mordazas fabricadas ad-hoc (Fig. 28) con las siguientes características:

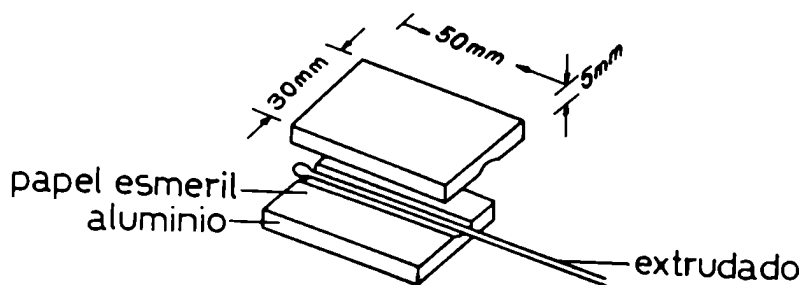


Fig. 28: Mordazas utilizadas para traccionar hasta rotura las muestras ultraorientadas .

Están construídas en Aluminio (71) y poseen en su cara interior en contacto con el extrudado, papel esmeril N° 320 pegado sobre la superficie bien pulida del metal con adhesivo de cianoacrilato. La ranura central semicilíndrica posee 2 ó 3 mm

de diámetro, dependiendo del extrudado a ensayar. Este último ha sido además fundido en sus extremos con el fin de brindar un elemento adicional opuesto al deslizamiento. El conjunto es lo suficientemente delgado como para poder ser sujetado por las mordazas de cara plana.

La velocidad de deformación utilizada fue de $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en el caso en que el largo de los extrudados lo permitió (18 cm), fueron utilizados los extensómetros de 25 mm de separación y 10 y 50% de máxima deformación. A pesar de las precauciones tomadas a que se ha hecho mención, sólo un 40% de los extrudados no rompió en mordaza.

El ensayo de relajación de tensiones fue realizado en el intervalo de temperatura de 25 a 125°C, con la ayuda de la cámara de temperatura y del sistema de mordazas neumáticas de la máquina Instron (Fig. 29). Las mordazas utilizadas fueron del mismo tipo que las del ensayo de resistencia a la tracción (Aluminio y papel esmeril) pero más delgadas (3 mm) y algo más cortas (4 mm). Los extrudados fueron estirados a una velocidad de traviesa de 0,5 mm/min hasta soportar una fuerza de 10 kgf momento en el cual la traviesa se detuvo (en la práctica se recurrió al artificio de dejar a la traviesa en funcionamiento, pero a una velocidad de $5 \times 10^{-5} \text{ mm/min}$, con lo cual se pudo aprovechar la información del Microcon II y adquirir los datos de fuerza en forma impresa, simplemente pulsando la tecla correspondiente cada 5 seg.) y se midió la relajación de la fuerza a

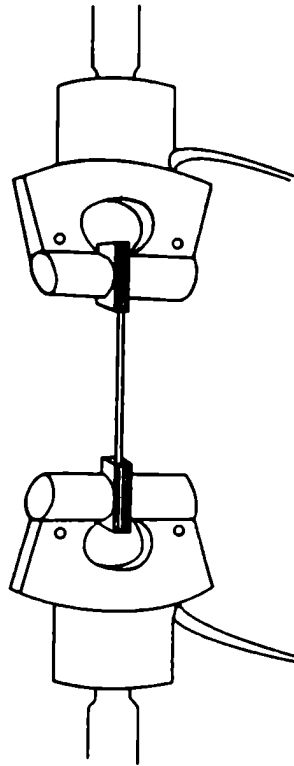


Fig. 29: Sistema de mordazas neumáticas utilizado en el ensayo de relajación de tensiones .

lo largo del tiempo. La termostatación a cada temperatura llevó aproximadamente 15 minutos.

En la medición de la resistencia a la tracción de filamentos de PEAD de 300 μm de diámetro, realizada para comparar el proceso convencional de estiramiento con la EES, se utilizó un singular dispositivo de sujeción de la muestra, que consistió en el empleo de un par de arandelas comercialmente utilizadas en llaveros. Convenientemente arrollado el filamento, se logra

el efecto de aumentar la fuerza de cierre de dicha arandela cuanto mayor es la tensión.

3.10. Columna de gradiente de densidades

Con el fin de medir el valor de D_m de las distintas muestras del polímero en estudio, se utilizó el método del gradiente de densidades, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D-1505. La columna utilizada está fabricada totalmente en vidrio (Fig. 30), posee una altura de 130 cm y un diámetro interior de

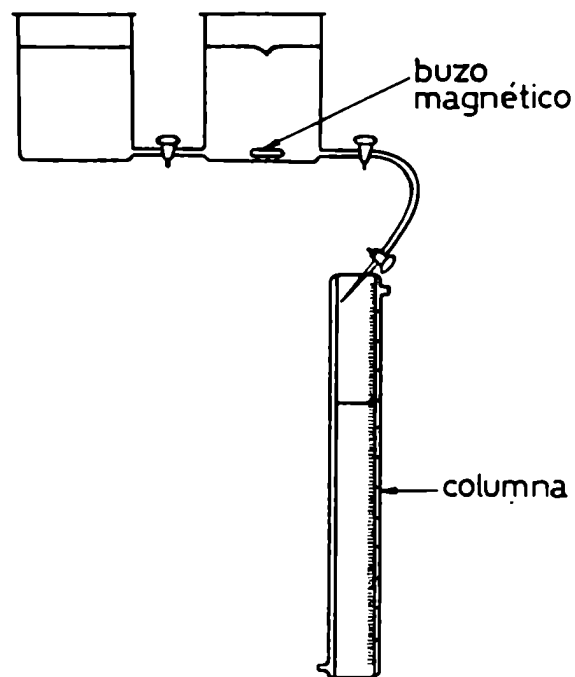


Fig. 30: Esquema de la columna de gradiente de densidades .

4 cm, y está graduada con marcas circunferenciales que evitan

errores de paralaje en la medición. Posee una camisa exterior de vidrio, a través de la cual puede hacerse circular fluido para fijar la temperatura a la cual se desea realizar el llenado y posterior medición de las muestras. En el caso del presente trabajo, la columna de gradiente de densidades se montó en una sala acondicionada con 50% de humedad relativa y 23°C, razón por la cual, la camisa, sólo ocupada por aire, sirvió para amortiguar cualquier eventual cambio transitorio de temperatura en dicho recinto. Los patrones de densidad (72) utilizados fueron calibrados en el Departamento de Física del INTI, Orden de Trabajo N° 41454830, según la cual las densidades de los mismos son:

Color	Identificación dada por el vendedor	Densidad (g/cm ³)
ámbar pálida	0,95	0,95000
azul	0,96	0,96001
verde	0,97	0,96983
amarillo	0,98	0,98002
ámbar	0,99	0,98915
azul	1,00	1,00035

Incertidumbre: 0,00006 g/cm³.

El gradiente de densidades se armó mediante el uso de dos

vasos de precipitados de 2.000 cm³ de capacidad interconectados entre sí; uno de ellos contenía 1.600 cm³ de alcohol comercial 96% y el otro (agitado con un buzo magnético y del cual salía una conexión que goteaba por las paredes de la columna) 1.600 cm³ de una solución de glicerol 1% en agua, cuya densidad era mayor que la del patrón identificado 1,00 de color azul. El coeficiente de correlación lineal entre la densidad (medida con la ayuda de los patrones) y la altura en el gradiente fue para todas las columnas armadas mayor o igual a $R = 0,998$.

Para la medición de las muestras originales, y con el fin de obtener un valor de densidad representativo de los tochos cilíndricos (la densidad en el centro es superior a la de la superficie, pág. 119), los mismos fueron cortados transversalmente, con una sierra, en secciones de aproximadamente 4 mm de espesor y éstas a su vez subdivididas en mitades o cuartos. Por último, se eliminó todo tipo de imperfección que hubiera quedado en la superficie de los especímenes, donde hubieran podido quedar atrapadas eventuales burbujas de aire.

En el caso de las muestras extrudadas, éstas fueron cortadas transversalmente con una cuchilla, en cilindros de aproximadamente 4-6 mm de largo, y luego cuidadosamente pulidas en sus extremos mediante el uso de papel esmeril.

Mediante un empleo cuidadoso de la columna, se pudo medir hasta cuarenta especímenes en un solo armado de la misma. La lectura final se realizó transcurridas 24 horas de colocadas las muestras, ya que es un tiempo más que suficiente para que aque-

llas logren su ubicación final en el gradiente. La desviación normal que se logró en la medición de las densidades de las distintas muestras fue de $1,0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Si bien existen métodos para vaciar la columna de las muestras ya medidas, dejándola libre para nuevas determinaciones, se prefirió el armado de varias columnas, ya que se lo consideró un procedimiento más seguro y que tan sólo lleva un día de trabajo.

3.11. Torsiómetro

Para la medición del módulo de torsión G de los extrudados, se utilizó un torsiómetro Zwick (73) Modelo 5201. Un esquema del equipo se muestra en la Fig. 31. El mismo utiliza para el registro de las oscilaciones, película de papel sensible a la luz de lámpara de halógeno Oscilloscript D (74), de 120 mm de ancho, 31,5 m de largo y perforado a ambos lados. El equipo posee accesorios para mediciones del decremento logarítmico Λ y G a temperaturas variables entre -60 y 250°C y para frecuencias entre 0,1 y 10 Hz. Cuenta con accesorios para ensayar probetas cilíndricas, de tipo tubular y películas, de 60 mm de largo. Para probetas cilíndricas los diámetros son variables entre 1,5 y 5,5 mm. Con el fin de obtener el registro adecuado en la película y dada la frecuencia de oscilación característica de cada material, es posible variar la velocidad de filmación desde 5 hasta 100 mm/seg e imprimir distintos momentos de inercia para torsionar la muestra. Para probetas cilíndricas, G se calcula según:

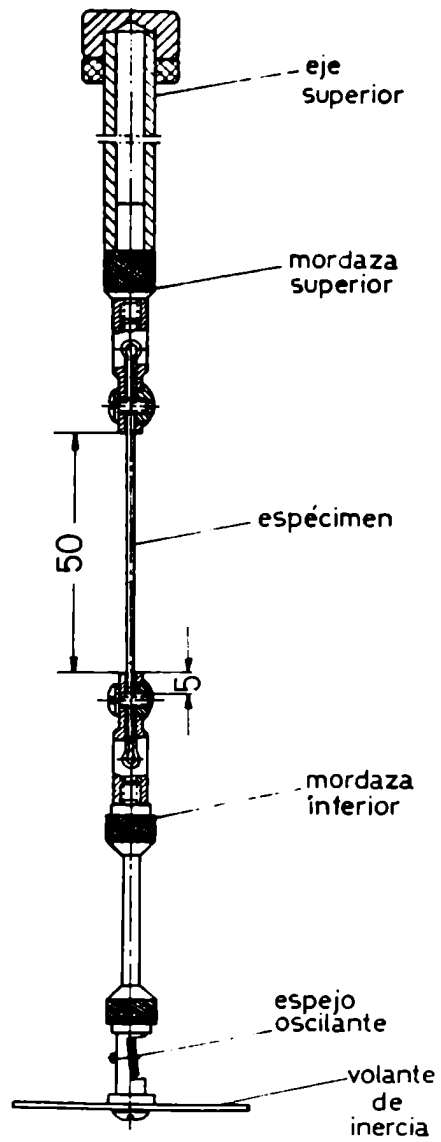


Fig. 31: Esquema del torsiómetro. El haz de luz incide sobre el espejo oscilante y al reflejarse imprime la película de papel sensible.

$$G = I \cdot f^2 \cdot F'_g \cdot Fd \text{ (din cm}^{-2}\text{)}$$

donde:

- I ($\text{g}\cdot\text{cm}^2$) es el momento de inercia, el cual puede adoptar valores de 9,1, 138 y 550, de acuerdo a las distintas masas de los volantes de inercia que posee el equipo.
- f (s^{-1}) es la frecuencia de la oscilación amortiguada, calculable como v'/T , donde v' es la velocidad de filmación y T es el período de oscilación medido en mm (Fig. 32).

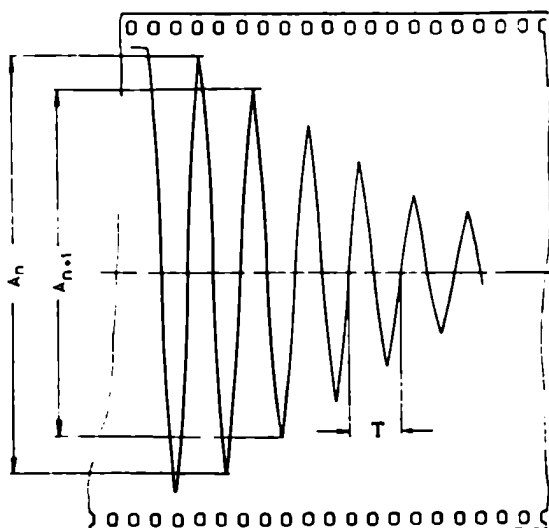


Fig. 32: Registro de una oscilación amortiguada típica .

- F'_g (cm^{-3}) es un factor que depende de las dimensiones de la probeta, calculable de acuerdo a:

$$F'_g = \frac{8 \cdot \pi \cdot L_m}{r_o^4}$$

///

donde: L_m : longitud entre mordazas del espécimen

r_o : radio de la probeta

- Fd es un factor que depende de Λ , siendo: $Fd = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2} + 1$,
donde Λ es calculable como el logaritmo natural de la
relación entre las amplitudes de las oscilaciones en los
instantes t' y $t'+T'$ (T' es el período medido en seg),
esto es,

$$\Lambda = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}}$$

Para el cálculo más preciso de Λ , dado que la amplitud A
de la oscilación amortiguada responde a la ecuación:

$$A = A_o \cdot e^{-Bt'}$$

siendo B el coeficiente de amortiguamiento, resulta:

$$\Lambda = \ln \frac{A(t')}{A(t'+T')} = B \cdot T'$$

por lo cual es calculable de la pendiente de la curva $\ln A$ vs.
 t'/T' . En todos los casos se midieron al menos cinco valores
de amplitud y el coeficiente de correlación de la curva mencio-
nada fue siempre mayor a R : 0,997.

La $\text{tg } \delta$ (75) se calculó de acuerdo a la ecuación:

$$\text{tg } \delta = \frac{\Lambda \cdot 4\pi}{4\pi^2 - \Lambda^2} = \frac{\Lambda}{\pi}$$

3.12. Espectrómetro de IR

Las mediciones del porcentaje de cristalinidad por IR, se realizaron con un espectrómetro Perkin-Elmer modelo 577. El mismo utiliza un sistema de doble haz y registra transmitancia lineal vs. longitud de onda lineal. La óptica del equipo consiste en un monocromador $f/5$, dos redes y un sistema óptico de reflexión que emplea espejos planos y paraboloides. La escala de número de onda varía entre 4.000 cm^{-1} y 200 cm^{-1} , siendo la precisión $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ en el intervalo $4.000-2.000\text{ cm}^{-1}$ y de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ en el comprendido entre 2.000 cm^{-1} y 200 cm^{-1} . El barrido puede realizarse en tiempos seleccionables de 6, 15, 60, 120 y 560 minutos. La precisión en la medición de la transmitancia es de 1%; la escala de ordenadas puede, además, expandirse hasta cinco veces.

La celda unitaria del polietileno contiene segmentos de la cadena macromolecular cuyas vibraciones en el intervalo de longitudes de onda del IR están acopladas en forma débil por fuerzas intermoleculares. Consecuentemente, las "vibraciones normales" de la celda unitaria se presentan en el espectro IR como dobletes agudos, uno de cuyos picos corresponde a las vibraciones en fase de las cadenas, y el otro a las vibraciones desfasadas 180° . El espectro del PE amorfo, observable manteniendo fundido al polímero o en soluciones de bajo peso molecular en cloroformo, difiere del anterior en el hecho que desaparecen los mencionados dobletes, aparece un número de nuevas bandas (1.303 cm^{-1} , 1.353 cm^{-1} , 1.369 cm^{-1} , etc.) como consecuencia de

reglas de selección menos restrictivas en cadenas no planares orientadas al azar, y desaparece entre otras la banda de rotación de 731 cm^{-1} que es reemplazada por una ubicada a 720 cm^{-1} .

El cálculo del porcentaje de cristalinidad realizado en el presente trabajo, se vale del desarrollo de Hendus y Schnell (76), quienes propusieron un método de autocalibración, utilizando la banda amorfa de 1.303 cm^{-1} y la cristalina de 1.894 cm^{-1} , asignada ésta última como combinación de las de 1.168 cm^{-1} y 731 cm^{-1} . El porcentaje de cristalinidad se determinó midiendo la relación de densidades ópticas D de las bandas de 1.894 cm^{-1} y 1.303 cm^{-1} en el espectro de las muestras y usando la ecuación:

$$\text{Porcentaje de cristalinidad} = 100 D / (D + K/A)$$

donde K y A son los coeficientes de extinción de las fases cristalina y amorfa, cuyos valores calculados por dichos investigadores son de 6,1 y $16,4 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

En lo que hace a la parte experimental, cabe destacar que la preparación de pastillas de BrK con 1-3% de polvo de la muestra de polímero, resultó en espectros de muy baja resolución. El corte con micrótopo también resultó infructuoso debido a la fragilidad de los especímenes. Por último se recurrió al cuidadoso pulido de las muestras con tela esmeril y posteriormente con cuchilla, hasta obtener películas de aproximadamente 300 micrones de espesor, 25 mm de largo y 15 mm de ancho, las cuales permitieron resolver satisfactoriamente el problema. Los especímenes fueron barridos por triplicado a velocidades correspondien

tes a 15 minutos de barrido completo de la escala. El valor de D se calculó mediante la medición de la intensidad I_0 incidente sobre la muestra (medida entre 0% de transmitancia y la línea de base), de la intensidad transmitida I (medida entre 0% de transmitancia y el máximo del pico de absorción) y la aplicación de la ecuación $D = \log_{10} I_0/I$. El espesor de las muestras ensayadas fue apropiado para obtener espectros en la región de porcentajes de transmitancia entre 20 y 60%, lo cual evitó los conocidos problemas de resolución a altos y bajos valores de dicho parámetro (77). Las líneas de base de las bandas amorfas y cristalinas se trazaron en los intervalos $1.269-1.321 \text{ cm}^{-1}$ y $1.848-1.928 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

3.13. Estufa-Baño de aceite de siliconas

El templado de los extrudados y de las muestras no deformadas se realizó colocando especímenes de aproximadamente 2 cm de largo en recipientes individuales de vidrio adecuadamente identificados, los cuales fueron mantenidos en estufa a $120 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 450 horas. Finalizado dicho período de tiempo, no se observó oxidación apreciable en la superficie de los especímenes.

Para evaluar la contracción de los extrudados cilíndricos de distinta morfología, se rebajó con cuchilla el espesor de los mismos hasta lograr un valor de $0,6 \pm 0,1 \text{ mm}$. Las muestras a ensayar, de largo $L_1: 11,6 \pm 0,2 \text{ mm}$ se sumergieron en un baño de aceite de siliconas a $180 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 120 segundos, luego de lo cual se retiraron y dejaron enfriar. El ensayo se realizó por quintuplicado. Con la medición de la longitud de la muestra

contraída, L_i , se calculó el porcentaje de contracción según:

$$\% \text{ Contracción} = \frac{L_i - L_f}{L_i} \cdot 100$$

3.14. Difractómetro de Rayos X con goniómetro vertical. Radiación: CuK α (Ni)

Para la determinación de los parámetros de la celda unitaria de especímenes originales y el estudio de la variación de la intensidad del halo amorfo durante el templado de las muestras extrudadas, se utilizó un goniómetro vertical Philips 1050/25 con detector proporcional. El generador de potencia constante fue un Philips PW 1730 con tubo de Cobre de 2,0 kW.

El goniómetro opera como una cámara de enfoque asimétrico de radio variable. La Fig. 33-I muestra la geometría de la técnica difractométrica. En la Fig. 33-II se puede observar que el radio r del círculo de enfoque (A) es una función del ángulo θ entre el plano del espécimen (B) y el haz primario (C). Dado que éste último está fijo, existe una relación de velocidades de rotación en un mismo sentido, de 1:2, entre la del portamuestras y la de la ranura de recepción (F) solidaria con el detector (D). Dicho de otro modo, el eje de la línea focal (E) y el de la ranura de recepción deben estar a igual distancia del eje del goniómetro (G). Como puede observarse, además, la proyección del espécimen en el plano del círculo de enfoque es un segmento que es tangente en su punto medio a dicho círculo. La ranura de divergencia (H) permite reducir el ángulo existente entre la su-

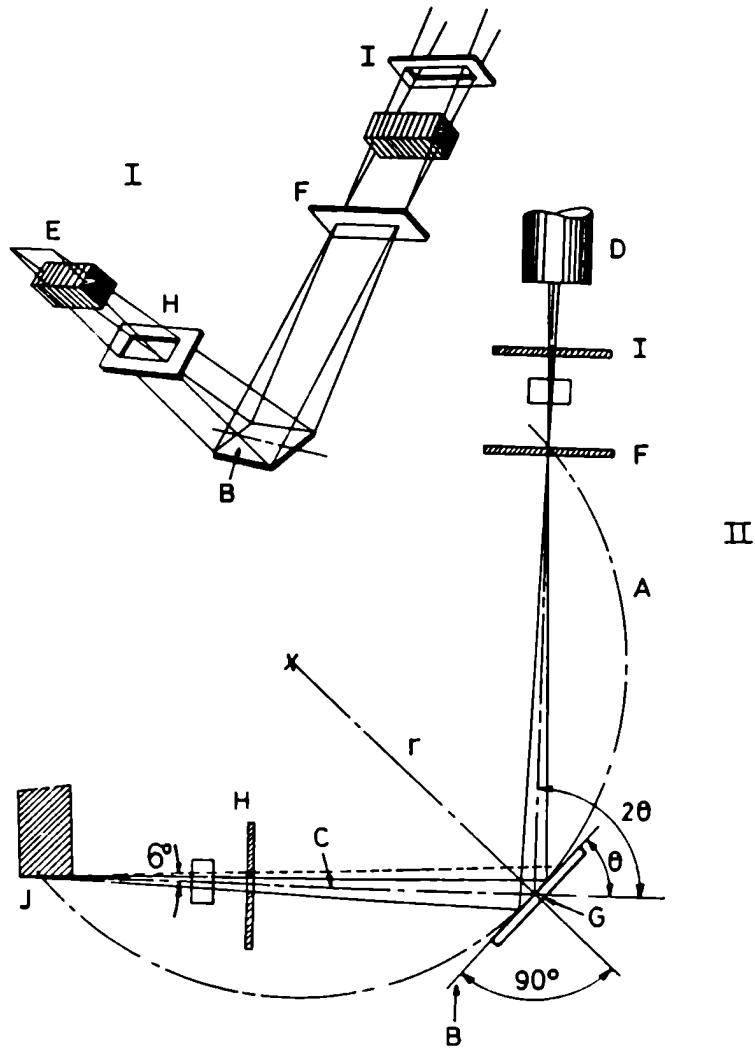


Fig. 33: Goniómetro vertical. I. Geometría del método. II.

Diagrama en el plano del círculo de enfoque. H, F e I son las ranuras de divergencia, recepción y dispersión respectivamente.

perficie del ánodo (J) y el centro del haz primario, que normal-

mente es de 6° . De esta forma se logra aumentar la resolución, aunque en detrimento de la intensidad.

El goniómetro utilizado está provisto de ranuras, tanto de dispersión como de divergencia de 1° y 4° y ranuras de recepción de 0,1 mm y 0,2 mm. El detector proporcional con tubo de Xenon es particularmente sensible en el intervalo de 2,3 a $1,5 \text{ A}^\circ$ (para las líneas de Cr, Fe, Cu y Co) y va montado sobre el brazo del goniómetro. Este último está controlado por un "Motor Control" PW 1394/01 que permite direccionarlo hacia arriba, hacia abajo y con oscilaciones entre límites inferior y superior. El barrido (entre 0° y $199,99^\circ - 2\theta$) puede realizarse en forma continua, a $1/8$, $1/4$, $1/2$, 1, 2 ó $4^\circ 2\theta/\text{min}$. La reproducibilidad en el posicionamiento del goniómetro es mejor que $0,001^\circ (2\theta)$. La exactitud en la lectura del ángulo es de $0,01^\circ$. La velocidad máxima de desplazamiento del goniómetro desde cualquier valor del ángulo 2θ , hasta la posición preestablecida para iniciar el barrido es de $1.000^\circ/\text{min} (2\theta)$.

Los diagramas de difracción de las muestras no deformadas fueron obtenidos con las siguientes condiciones experimentales:

- Dimensiones del espécimen: $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ (los mismos fueron cortados con sierra, de los tochos cilíndricos y prolijamente pulidos hasta alcanzar el espesor indicado).
- Generador de Rayos X: 40 kV, 20 mA

- Ranura de divergencia: 1°
- Ranura de recepción: 0,2 mm
- Ranura de dispersión: 1°
- Barrido continuo en el intervalo de 2θ entre 6° y 80°
- Velocidad de barrido: $1^\circ/\text{min}$ (2θ)
- Calibración del eje de abscisas: se realizó con polvo de Silicio
- Eje de ordenadas: cuentas cada 2 segundos, escala: 10^3

Para el caso de las muestras extrudadas, las condiciones experimentales fueron básicamente las mismas, a excepción de la disposición de los especímenes en el portamuestras, que se efectuó formando una empalizada con varios trozos de extrudado de 10 mm de largo, sobre la cual incidió el haz de Rayos X como indica la Fig. 34.

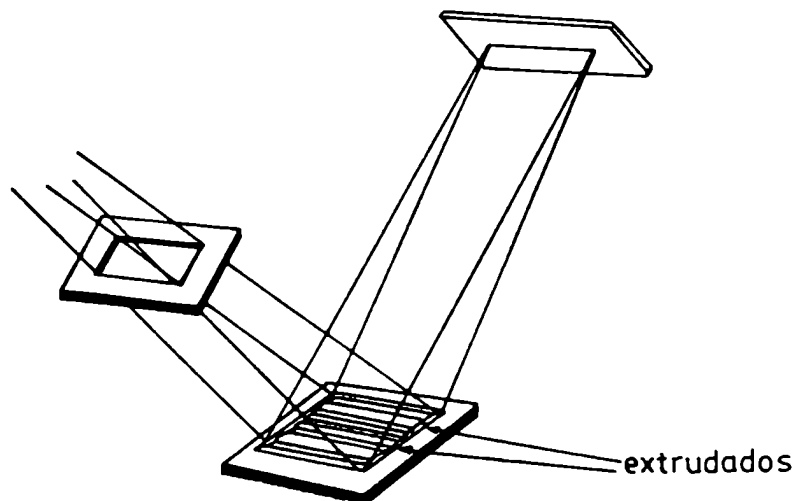


Fig. 34: Geometría de difracción utilizada en la obtención de diagramas del ecuador de especímenes orientados .

El cálculo de los parámetros de la celda unitaria de los especímenes no deformados se realizó midiendo el ángulo 2θ de las reflexiones de los diagramas de difracción. Las reflexiones (010), (110), (200), (210), (020) y (120) no fueron tomadas en cuenta para el cálculo, debido a la baja precisión involucrada en su medición (pág. 176). Mediante el programa de computación BMDPAR (78) de regresión lineal, alimentado con la variable independiente $\text{sen}^2\theta$ y las dependientes h^2 , k^2 y l^2 , se obtuvieron los valores que figuran entre corchetes en la siguiente ecuación y que están inversamente relacionados a los parámetros a , b y c de la celda unitaria ortorrómbica del PE:

$$\text{sen}^2\theta = h^2 \left[\frac{(a^\# \lambda)^2}{2} \right] + k^2 \left[\frac{(b^\# \lambda)^2}{2} \right] + l^2 \left[\frac{(c^\# \lambda)^2}{2} \right]$$

donde $a^\#$, $b^\#$ y $c^\#$ son los parámetros de la red recíproca y corresponden en este caso a las respectivas inversas de los parámetros reales. El programa permite también calcular la desviación normal de estos últimos. Se tomó como criterio desechar las reflexiones para las cuales la diferencia entre el valor observado y predicho de $\text{sen}^2\theta$ fuera mayor en módulo a $1,1 \times 10^{-3}$.

La densidad cristalográfica D_x se calculó (79) según:

$$D_x (\text{g/cm}^3) = \frac{56,10776/6,02295 \cdot 10^{23}}{a(\text{Å}) \cdot b(\text{Å}) \cdot c(\text{Å}) \cdot 10^{-24}}$$

dado que la celda unitaria del PE contiene dos unidades repeti-

tivas (56,10776 g/mol) -ver esquema de la estructura ortorrómica del PE en el Apéndice A de esta Tesis.

3.15. Equipo de Rayos X con cámaras Weissenberg y plana. Radiación: $CoK\alpha(Fe)$

Para la determinación de los parámetros de la celda unitaria, el \bar{D}_{002} y el grado de orientación de los cristales en muestras extrudadas de PE, se utilizó una cámara Weissenberg modelo 3.11.2, mientras que para la evaluación de la isotropía de especímenes originales se recurrió al uso de una cámara plana.

La cámara Weissenberg empleada cuenta con un microscopio de 50 X, telescopio y sistema de autocolimación con foco fijo. El generador de Rayos X utilizado en este caso, fue el Philips 1010 con un tubo de Cobalto de 1,2 kW. La película fotográfica fue de 130x160 mm, marca Structurix D7.

La cámara Weissenberg está diseñada para registrar fotográficamente reflexiones originadas en oscilaciones o rotaciones de cristales. La película fotográfica es cilíndrica y va ubicada alrededor del espécimen, siendo su eje coincidente con el eje de rotación del cristal. El radio del cilindro es de 57,3/2 mm, de modo tal que el ángulo θ en grados es aproximadamente igual a la distancia en mm desde el centro de la película (punto de incidencia del haz primario) hasta la reflexión correspondiente.

En cuanto a la determinación de las dimensiones de la celda unitaria de especímenes extrudados, los parámetros a y b se obtuvieron midiendo las correspondientes reflexiones ecuatoriales, mientras que el valor de c (coincidente con la dirección de extrusión) se obtuvo a partir de la reflexión meridional (002). El ecuador se fotografió con la siguiente técnica experimental:

El espécimen cuidadosamente rebajado con una cuchilla, hasta un diámetro de 0,5 mm, se montó, según muestra la figura 35, en una cabeza de goniómetro normalizada A.C.A. (80). Como patrón interno se colocaron sobre la muestra varias gotas del

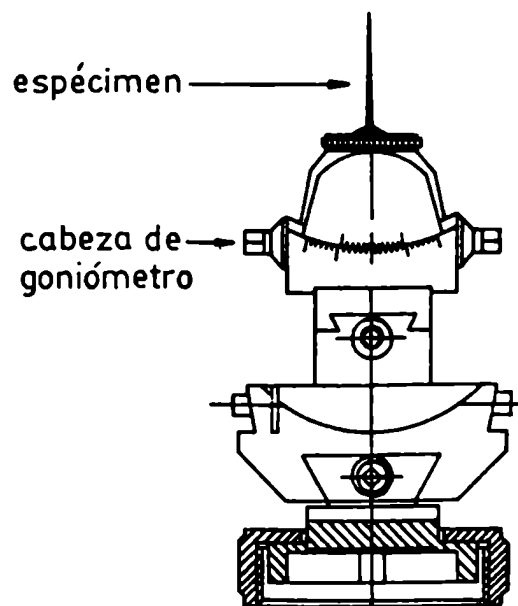


Fig. 35: Montaje del espécimen para fotografiar el ecuador .

sobrenadante de una dispersión en acetona de α -cuarzo finamente

dividido (tamaño de partícula menor de 30 micrones), previamente agitada y dejada decantar durante 1/2 hora para eliminar las partículas de mayor diámetro. La verificación de la alineación del espécimen se realizó según el procedimiento indicado a continuación:

- Se fotografía el ecuador, haciendo incidir los Rayos X en forma perpendicular al eje de rotación de la cabeza de goniómetro, durante 3 horas.
- Se rota el cristal 90° , desplazándose la cámara Weissenberg en forma perpendicular al haz de Rayos X, para evitar superposiciones.
- Se fotografía nuevamente el ecuador.
- Revelada la fotografía se trazan líneas que pasan por ambos ecuadores, no debiendo diferir ambas en más de $0,5^\circ$; de lo contrario se corrige la alineación.

Las figuras de difracción del ecuador se obtuvieron con 45 horas de exposición, colimador de 300 micrones, 30 kV y 26 mA y haciendo oscilar el espécimen $\pm 80^\circ$. La medición de la posición de las reflexiones se realizó con ayuda de un comparador visual provisto de un vernier. Las reflexiones (112) y (211) del α -cuarzo se utilizaron para conocer la posición ab-

soluta de las reflexiones del polímero.

Con el fin de fotografiar el meridiano, el extrudado cuidadosamente rebajado con una cuchilla, hasta un diámetro de 0,5 mm, se montó en una cabeza de goniómetro normalizada A.C.A. según muestra la Fig. 36. Para mantener el capilar de vidrio y

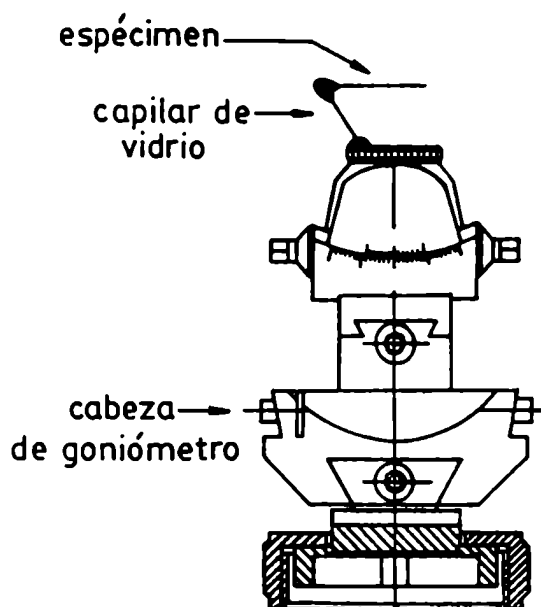


Fig. 36: Montaje del espécimen para fotografiar el meridiano.

la muestra en la posición indicada, se utilizó resina epoxídica de curado rápido. El colimador del haz primario utilizado, fue de 300 micrones. La alineación del espécimen se realizó con la ayuda del microscopio del goniómetro Weisseberg, y consistió en disponer el haz de Rayos X perpendicular a la fibra y al

eje de rotación de la misma (Fig. 37). Alineada la fibra, se ubicaron las reflexiones meridionales (002) y (00 $\bar{2}$), ya sea rotando la cabeza de goniómetro 44,6°, en forma horaria o antiho-

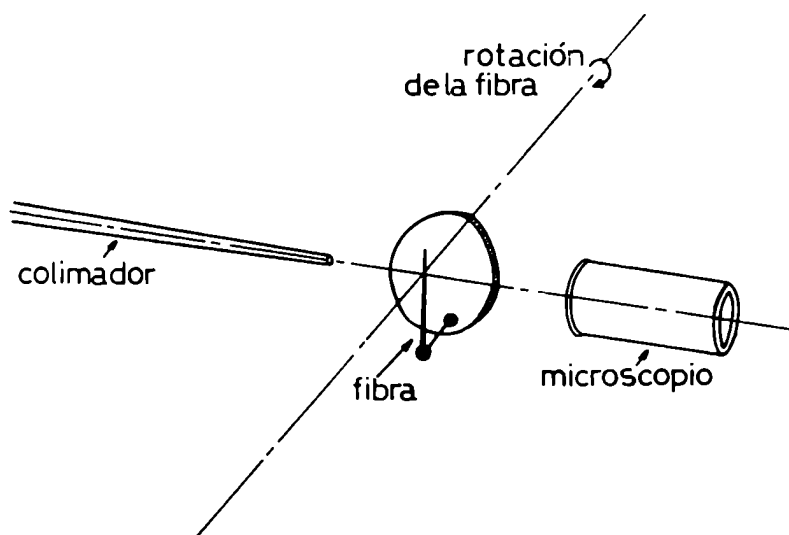


Fig. 37: Alineación de la fibra. Al rotar la cabeza de goniómetro, la zona enfocada del espécimen, no debe variar su posición .

raria. Con ambas posiciones como centro, el espécimen se hizo oscilar $\pm 2^\circ$ en forma automática. La exposición a la radiación de Cobalto (30 kV y 26 mA) se llevó a cabo durante un número de oscilaciones variables entre 2.000 y 2.500 para cada una de dichas posiciones. También en este caso, el uso de α -cuarzo como patrón interno, permitió, mediante la medición de sus reflexiones (211) y (112), conocer la posición absoluta de la reflexión meridional (002) del PE.

Conocidas las posiciones de las reflexiones ecuatoriales y meridionales se determinó el valor de los parámetros a , b y c y el de la celda unitaria de los especímenes extrudados, siguiendo el mismo procedimiento computacional empleado para las muestras no estiradas (pág. 179). En este caso las reflexiones (010), (110), (200) y (210) no se tuvieron en cuenta para el cálculo debido a la baja precisión involucrada en su medición.

Para conocer los valores \bar{D}_{002} de las distintas muestras, se utilizaron las fotografías de las reflexiones meridionales obtenidas y se siguió el mismo procedimiento de cálculo descrito en pág. 105.

La medición del grado de orientación de los especímenes extrudados se efectuó barriendo microdensitométricamente la extensión azimutal de las reflexiones meridionales (002) y (00 $\bar{2}$). Se tomó como medida de la orientación (81) el ángulo α formado por el punto de incidencia del haz primario y el segmento que corresponde a la altura media de la curva obtenida en el barrido azimutal de dichas reflexiones (Fig. 38).

Para la evaluación de la isotropía de los especímenes originales, se empleó una cámara plana, con película fotográfica cuadrada Structurix D7 de 9,5 mm de lado. Las condiciones experimentales utilizadas en este caso fueron: 30 kV, 26 mA, colimador de 500 micrones y tiempo de exposición de 12 horas. El espesor de las muestras sometidas a la radiación de Co fue de 1 mm.

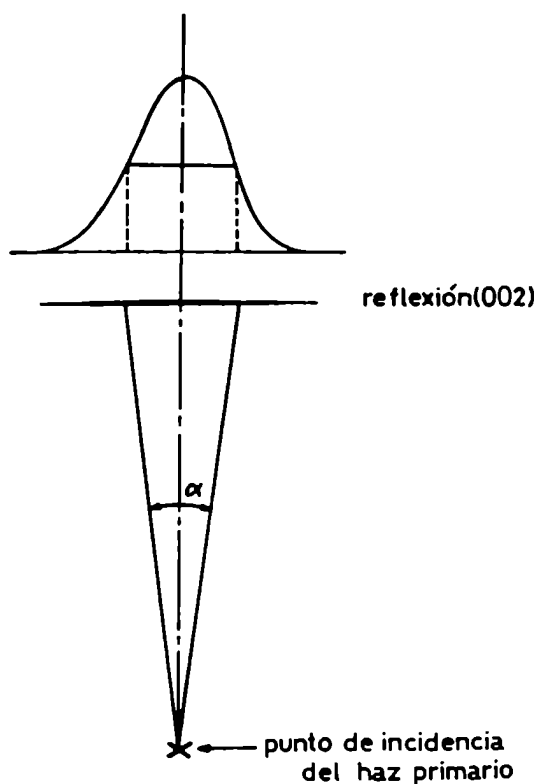


Fig. 38: Determinación del ángulo α mediante el barrido microdensitométrico a lo largo de la dirección azimutal de la reflexión (002) del PE .

3.16. Equipo de Rayos X con cámara Weissenberg. Radiación:
CuK α (Ni)

Para la determinación precisa por difracción de Rayos X del valor de \bar{D}_{002} en especímenes orientados, se registró la reflexión meridional (002), mediante la utilización de un goniómetro Weissenberg Stoe y un generador de Rayos X Kristalloflex

IV con tubo de Cobre de 2,7 kV. La técnica experimental fue idéntica a la utilizada (pág. 101) en la obtención del valor del parámetro c en muestras extrudadas (en este caso, debido a que la radiación utilizada fue de Cobre, la reflexión (002) se encuentra a un ángulo de Bragg de $37,4^\circ$ en vez de $44,6^\circ$). El colimador utilizado, originalmente de 800 micrones fue modificado para 70 micrones con el fin de mejorar la resolución del método, mediante la colocación en su extremo de una pequeña pieza cilíndrica perforada con ese diámetro; ésta fue fijada al colimador con resina epoxídica de curado rápido. Para evitar reflexiones sobreexpuestas, la exposición a la radiación (30 kV y 40 mA) se llevó a cabo durante un número de oscilaciones, variables entre 3.000 y 9.000, dependiendo del grado de orientación de los cristales en el espécimen. Las reflexiones meridionales (002) obtenidas fueron barridas microdensitométricamente en forma similar a las de microdifracción electrónica (pág. 66). El ancho instrumental se determinó a partir de la reflexión (211) del α -cuarzo. Comprobada la naturaleza gaussiana de los perfiles en estudio (pág. 195), δ_{dif} (expresado en mm, correspondientes a la placa fotográfica) pudo calcularse en forma sencilla (pág. 195), y \bar{D}_{002} se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer (82) con $K = 1$, que en este caso resulta:

$$\bar{D}_{002} (\text{Å}) = \frac{57,3 \text{ mm} \cdot 1,5405 \text{ Å}}{2 \cdot \delta_{\text{dif}} (\text{mm}) \cdot \cos 37,4^\circ}$$

3.17. Equipo de Rayos X con cámara Kratky de pequeño ángulo.

Radiación: CuK α (Ni)

Para la medición de L y \bar{D}_{002} de muestras extrudadas de PE, fue utilizada una cámara Kratky de Rayos X de pequeño ángulo. La radiación difractada fue registrada con un contador de centelleo por pulsos Siemens C 71249 de alta discriminación. El mismo está montado sobre un goniómetro, comandado por un sistema de barrido electromecánico por pasos EWS 03 conectado a la unidad central de procesos. Esta última está dotada de impresora gráfica. El generador de Rayos X utilizado fue un Kristalloflex IV con tubos de Cu de 1,8 y 2,7 kV.

La cámara de pequeño ángulo utilizada, lleva el nombre de su primer diseñador, Kratky (83), quien resolvió el problema de la dispersión parásita, mediante el dispositivo esquematizado en la Fig. 39. La dispersión parásita o secundaria se produce cuando el haz de Rayos X encuentra en su camino ranuras o bordes, generándose, en nuevas direcciones una radiación tanto

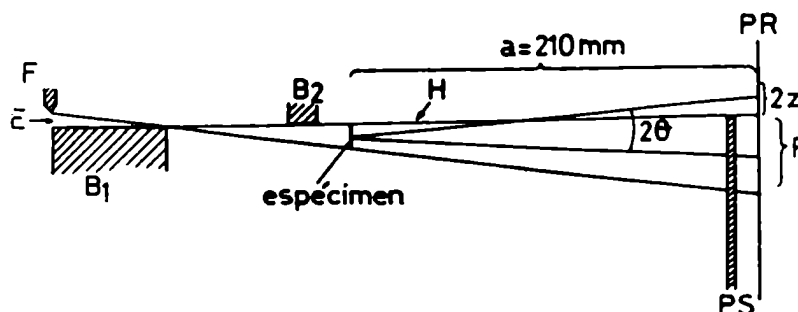


Fig. 39: Sistema de colimación de la cámara Kratky (corte longitudinal).

o más intensa que la dispersada por la propia muestra, lo que imposibilita cualquier medición de alta resolución de especímenes de débil poder dispersante.

El haz de Rayos X, que ingresa por la ranura de entrada E, no es puntual sino plano, representándose en la Fig. 39, su proyección sobre la hoja del papel. La colimación del haz se logra mediante tres elementos constitutivos a saber, dos bloques B_1 y B_2 y un borde F, todos también dispuestos perpendiculares al plano de la hoja. El punto clave en la eliminación de la dispersión parásita, se basa en que el plano definido por la superficie pulida superior de B_1 coincida exactamente con el de la superficie inferior de B_2 . Dicho plano se suele denominar sección principal H. El ancho de la ranura de entrada E está determinada por la distancia entre el borde F y la sección principal H. Es fácil ver que no debería haber dispersión parásita por arriba de dicha sección. En realidad, la hay aunque muy débil, debido a imperfecciones mecánicas. La dispersión producida por la muestra se mide por encima de la sección principal H, al transpasar la ranura de salida 2z. Como consecuencia del diseño asimétrico de la cámara utilizada, la radiación dispersada por el espécimen puede ser registrada exclusivamente de un lado del haz primario, dado que por debajo de la sección principal H, la dispersión parásita es muy fuerte. El punto cero de la curva de dispersión debe entonces determinarse mediante la medición del perfil del haz primario P; para ello se coloca un atenuador que evita la saturación del contador de centelleo líquido. El

contador va montado sobre un goniómetro que se posiciona automáticamente a lo largo del plano PR, siendo comandado por el sistema de barrido electrónico (EWS 03), que registra el valor de la abscisa de la curva medida. El sistema cuenta con siete programas concatenados, en cada uno de los cuales puede fijarse el número de pasos a medir (variables entre 1 y 50) y el intervalo de medición (variable entre 5 micrones y 4 mm), de modo tal que pueden registrarse hasta 350 puntos del perfil de difracción en estudio. El EWS 03 está provisto además de una protección PS para el contador, para el caso en que el goniómetro entre en la región del haz primario.

La reproducibilidad en el posicionamiento automático del goniómetro es de 1 micrón. Cuanto más pequeñas son las ranuras de entrada E y de salida 2z y mayor la distancia entre ellas, mejor es la resolución angular, esto es, mayor el espaciado de Bragg obtenible. En las condiciones experimentales se trabajó con una resolución de 1.430 \AA° , determinada por el empleo de sendas ranuras con los siguientes valores de apertura y ancho:

	apertura (micrones)	ancho (mm)
ranura de entrada E	60	10
ranura de salida 2z	150	1

Durante la medición se trabajó con vacío en forma continua, pa-

ra disminuir la dispersión producida por el aire, que como se sabe aumenta, con el ángulo de Bragg. Esto fue particularmente necesario en el caso de mediciones a ángulos grandes, en el registro de la reflexión (002).

Para la determinación del valor de L , los extrudados cilíndricos fueron seccionados longitudinalmente mediante el uso de una cuchilla, obteniéndose especímenes de 1 mm de espesor y aproximadamente 15 mm de largo. Los cortes correspondientes al centro del extrudado fueron seleccionados con preferencia y dispuestos uno al lado del otro, en forma de empalizada, en el portamuestra de la cámara Kratky, con la ayuda de plastilina. La estrategia de conteo fue de cuentas cada 20 segundos y mediciones cada 20 micrones a lo largo de PR, para obtener la ordenada y abscisa, respectivamente, de la correspondiente curva de difracción. La radiación utilizada fue de $\text{Cu K } \alpha (\lambda = 1,5405 \text{ \AA})$, con filtro de Níquel, operándose el generador con 30 kV y 40 mA. La posición del haz primario fue determinada cada cinco muestras ensayadas, comprobándose la invariabilidad de su posición. Tampoco fueron detectados cambios en la alineación de la cámara, ya que dos especímenes medidos con una diferencia de tiempo de cuatro meses, sólo difirieron en el valor de la posición del máximo de difracción en un 1,5%. Si \underline{M} es la distancia de un punto de la curva de difracción, medida desde el centro del haz primario en el plano de registro PR y \underline{a} es la distancia de la muestra a dicho plano (ver Fig. 39), el ángulo 2θ es con una muy buena aproximación igual a M/a . El espaciado de Bragg, es igual a L ,

en el caso en que M corresponda al máximo de la curva de difracción $M_{\text{máx}}$, resultando entonces:

$$L = \lambda \cdot a / M_{\text{máx}}$$

Con el fin de medir y registrar el perfil de la reflexión meridional (002), en condiciones de máxima resolución, se modificó la cámara Kratky de pequeño ángulo, disponiéndola con una configuración novedosa (Fig. 40) no registrada en la bibliografía (84).

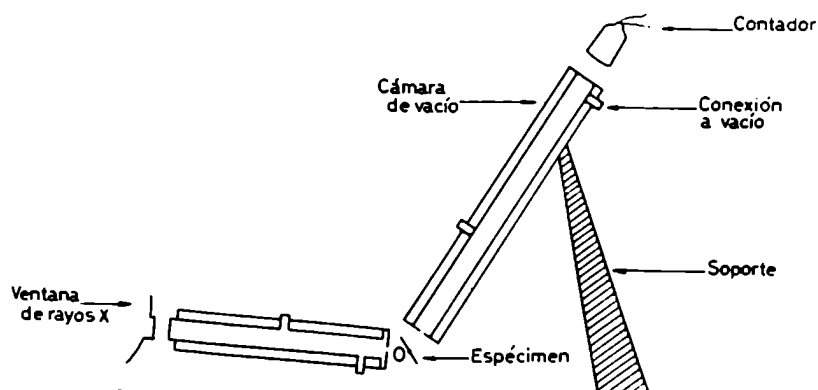


Fig. 40: Cámara Kratky modificada para mediciones a ángulos grandes .

Los especímenes se montaron en un portamuestra de PTFE fabricado ad-hoc, de la misma manera que en el caso anterior

(en forma de empalizada). Dicho portamuestra fue diseñado para poder girar sobre un eje cuya proyección en el plano del papel se indica con O. Con la ayuda de un transportador, se lo hizo rotar hasta $43,4^\circ$ respecto de la vertical. Resulta claro, que al ser emitidos los Rayos X con un ángulo de 6° respecto de la horizontal, el ángulo de incidencia sobre la muestra siguió siendo de $37,4^\circ$ como en el caso de Rayos X de gran ángulo (pág. 105). Dado que la cámara de vacío puede pivotear sobre el armazón en forma de U de la cámara Kratky, ésta se levantó y fijó con un soporte, de manera de ubicarse formando un ángulo de $37,4^\circ$ con la muestra. En esas condiciones ($2\theta = 74,8^\circ$), sin la ranura 2z, fue posible fotografiar la reflexión (002) y mejorar incluso el centrado de la misma. Para registrar el perfil con el contador de centelleo, se colocó nuevamente la ranura 2z y se lo desplazó en el plano de papel de la Fig. 40, en sentido perpendicular a la cámara de vacío, registrándose la intensidad dispersada por la muestra en 20 posiciones diferentes. La estrategia de conteo fue de segundos para un determinado número de cuentas y cada barrido se repitió varias veces para evaluar los errores originados en las fluctuaciones del haz primario. Para la determinación de \bar{D}_{002} , se midió el perfil de la reflexión (211) de una muestra de cuarzo ($2\theta = 70,96^\circ$) y se siguió el mismo procedimiento de cálculo utilizado que en el caso de Rayos X de gran ángulo (pág. 105). Debido a la orientación de los especímenes y al alto valor de 2θ , no se realizaron correcciones por la divergencia del haz primario.

4. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en lo que hace a la preparación de muestras de diferentes morfologías, al proceso de ultraorientación de las mismas y al conjunto de métodos físico-químicos, mecánicos y cristalográficos utilizados para caracterizar los especímenes orientados. A su vez, conjuntamente con la descripción de los resultados se realiza la discusión de los mismos.

4.1. Obtención de diferentes morfologías mediante la cristalización a distintas presiones y temperaturas.

En la Fig. 41 se muestran los resultados correspondientes a la cristalización de las muestras identificadas de ahora en más con los números 2, 3, 4 y 5, realizada según el Procedimiento I descrito en la pág. 46. El punto de quiebre de la curva presión vs. tiempo indica el comienzo de la cristalización. La pendiente desciende bruscamente debido a que la contracción que acompaña el cambio de estado, hace disminuir la reacción ejercida por el polímero sobre el pistón que avanza a una velocidad constante. La presión P_c correspondiente a cada uno de los puntos de quiebre, depende de la respectiva temperatura T_c a que haya sido comprimido el polímero fundido (Tabla III). La cristalización continúa, como puede apreciarse, a ΔT crecientes en el tiempo hasta alcanzar P_f , presión final preestablecida a la cual

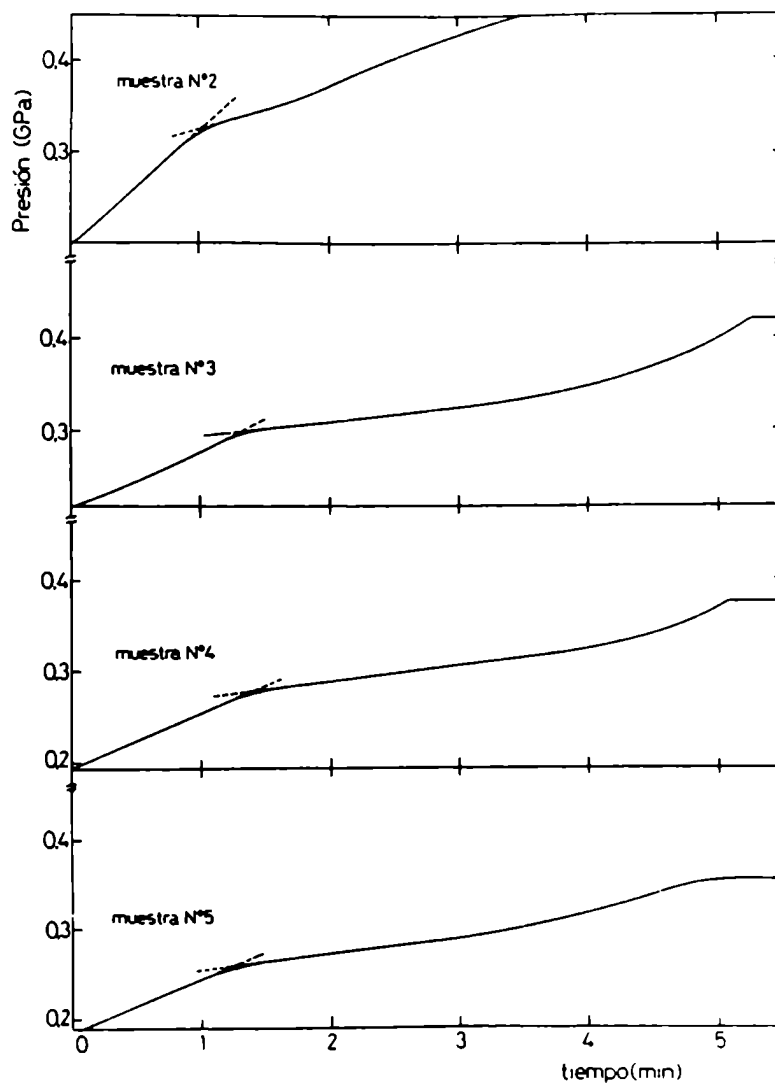


Fig. 41: Variación de la presión con el tiempo durante la cristalización a temperatura constante de las muestras Nos.2,3, 4 y 5. El pistón desciende a una velocidad constante de $v=0,5$ cm/min.

el polímero termina de solidificar. En el lapso de tiempo que media entre P_c y P_f , el punto de fusión del material aumenta, como se verá más adelante, 21 a 28°C por encima de la correspondiente T_{ce} .

Las muestras identificadas de ahora en más A, B y N° 1, también solidificadas por el procedimiento I, fueron cristalizadas con altos valores de ΔT , dada la velocidad con que se aplicó la fuerza sobre el polímero fundido. Prácticamente, se puede considerar que la presión a la que comenzó la cristalización, fue la presión P_f .

Muestra	Procedimiento	T_c (°C)	P_c (GPa)	P_f (GPa)	ΔT (°C)
A	I	220	-----	0,527	20,8
B	I	211	-----	0,493	22,2
N° 1	I	201	-----	0,484	30,1
N° 2	I	195	0,325	0,448	27,6
N° 3	I	190	0,299	0,420	27,1
N° 4	I	185	0,277	0,376	22,2
N° 5	I	180	0,259	0,352	20,8
N° 6	II	160	0,162	-----	-----
N° 7	II	135	0,058	-----	-----

Tabla III: Condiciones de cristalización de las distintas muestras de PEAD. El valor de ΔT surge de calcular la diferencia de presiones (medida en temperatura) entre P_{ce} y P_f .

Las muestras identificadas en lo sucesivo N° 6 y N° 7 fueron solidificadas según el Procedimiento II descrito en pág. 48. En las Figuras 42 y 43 se muestran sendas curvas de cristalización ocurridas a las correspondientes presiones P_c . Las temperaturas T_c indicadas en la Tabla III corresponden al punto de inflexión de dichas curvas.

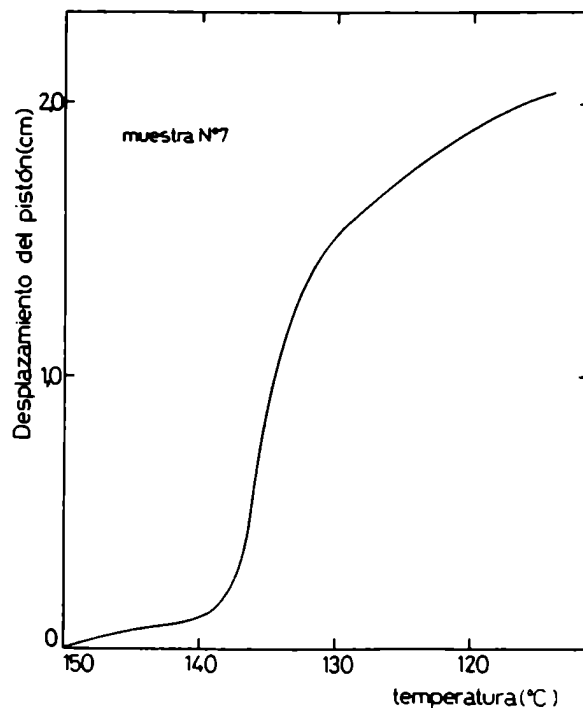
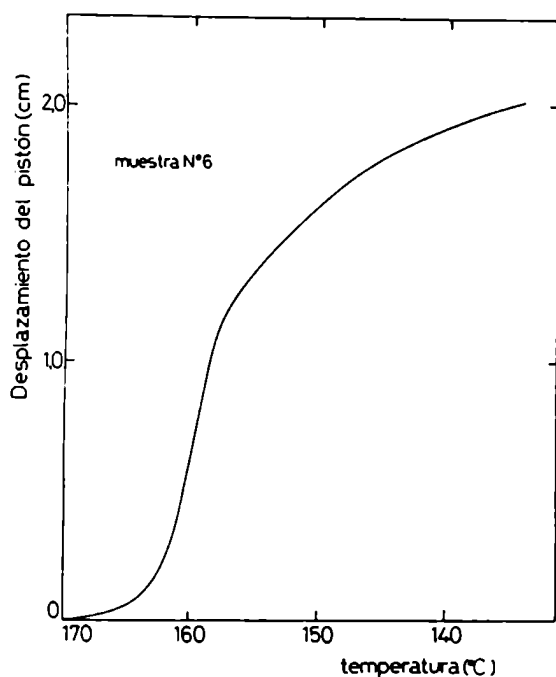


Fig. 42: Desplazamiento del pistón en función de la temperatura para la cristalización a presión constante de la muestra N° 6.

Fig. 43: Desplazamiento del pistón en función de la temperatura para la cristalización a presión constante de la muestra N° 7.

Los datos del conjunto de pares de valores (T_c , P_c) obtenidos experimentalmente han sido volcados en el gráfico de la Fig. 44 y resultaron quedar alineados en una recta de pendiente 224°C/GPa y de coeficiente de correlación $R = 0,9995$. Dicha recta se ubica entre las dos de la Fig. 18, lo que indica que los pares de valores (T_c , P_c) corresponden a los de equilibrio (T_{ce} , P_{ce}) y que por lo tanto el reómetro capilar puede utili-

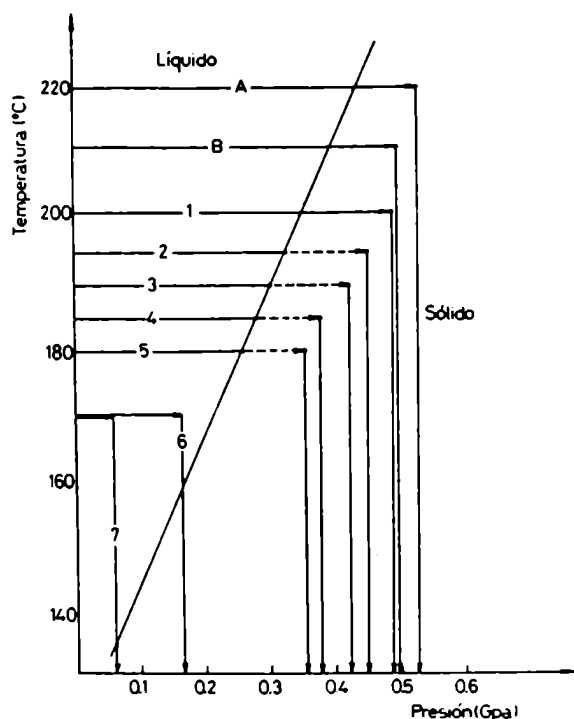


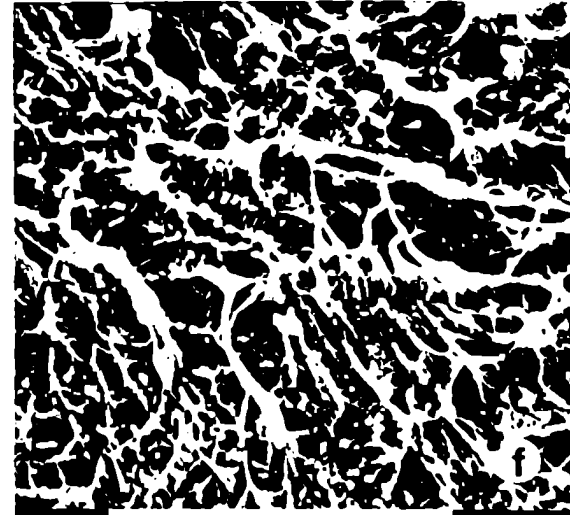
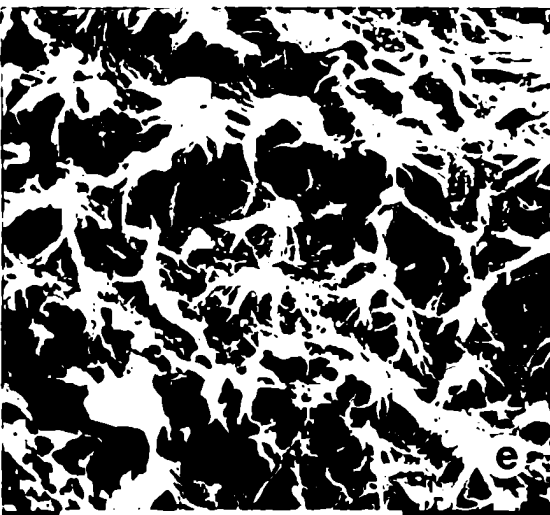
Fig. 44: Caminos seguidos durante la cristalización de las muestras A, B y Nos. 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7. Las A, B y N° 1 fueron cristalizadas haciendo descender el pistón a gran velocidad hasta alcanzar P_f . En el caso de las Nos. 2, 3, 4 y 5 el pistón descendió a $v = 0,5$ cm/min, de manera que se pudieron detectar los respectivos puntos de quiebre (que resultaron coincidir con la curva de equilibrio). Las muestras N° 6 y N° 7 fueron cristalizadas a P_c constante y los puntos de inflexión de las correspondientes curvas de cristalización, también resultaron alineados con la curva de equilibrio.

///

zarse satisfactoriamente como dilatómetro. La pendiente de la recta se utilizó, entonces, para calcular el ΔT (Tabla III) de los puntos situados a la presión Pf.

Los procedimientos utilizados en la preparación de las distintas muestras, han perseguido el fin de disponer de diferentes morfologías de PE variables entre la de CCE (muestras A, B y N° 1) y la de CCP (muestras N° 6 y N° 7). Las Nos. 2, 3, 4 y 5, cristalizadas a una velocidad constante de descenso del pistón, han permitido cubrir la franja intermedia.

En la Fotografía I se ilustra la superficie de fractura de las muestras A, B y Nos. 1, 2, 4 y 7 analizadas por microscopía electrónica de barrido (pág. 76). Las tres primeras poseen, respectivamente, un promedio de espesor de lamela de 500, 320 y 280 nm (téngase en cuenta que para el peso molecular promedio ponderal del PEAD utilizado, $\bar{M}_w = 59.000$, el espesor de una lamela constituida por moléculas dispuestas en forma extendida sería de 530 nm -si el cálculo se realizara con el peso molecular promedio numérico, $\bar{M}_n = 19.000$, el valor sería de 170 nm). Las muestras que contienen CCE son fácilmente fracturables debido a que estos son susceptibles de clivajes por planos cristalográficos, y al bajo contenido de fase amorfa (pág. 131). La muestra N° 2 presenta claramente una transición; en ella pueden observarse con poca nitidez estratos de CCE, cuyo espesor no puede llegar a evaluarse pues la fractura de la superficie es viscoelástica y dificulta la medida. Las muestra N° 4 y N° 7 contienen una fractura netamente viscoelástica originada en los



Fotografía I. Microscopio de barrido. Superficie de fractura de las muestras A(a), B(b), N°1 (c), N°2 (d), N° 4 (e) y N°7 (f). La muestra N°2 marca una transición entre la fractura frágil y la viscoelástica. La escala corresponde a 10 micrones.

crecientes contenidos de fase amorfa (si bien la preparación de los especímenes se realizó a bajas temperaturas, no pudo lograrse una fractura frágil de la fase no cristalina). En el caso de la muestra N° 7 el ancho de las lamelas pudo evaluarse a través de mediciones de L (pág. 185).

Existen dos tipos de inhomogeneidades en los tochos correspondientes a las muestras A-7:

- Burbujas de aire que aparecen en la zona inferior de los mismos.
- Diferencia de propiedades en el sentido radial, originadas en la baja conductividad térmica del polímero (la zona central es la que disipa más lentamente el calor liberado en la cristalización).

El primer punto se ha solucionado utilizando exclusivamente las 2/3 partes superiores del tocho, en donde no existe burbuja alguna. El segundo inconveniente no pudo salvarse, pero siempre se ha tenido la precaución de promediar la muestra en su conjunto al evaluar cualquier propiedad física o mecánica. Las Fotografías VI y VII (pág. 200) ilustran las figuras de difracción (pág.103) de las muestras N° 1 y N° 7, que indican que no existe orientación preferencial de los cristales al solidificar, esto es, todas las muestras cristalizadas en las condiciones expuestas son isotrópicas.

4.2. Ultraorientación de polietileno

La técnica de extrusión continua (pág. 55) de PE sólido (Lupolen 6021 DX) desarrollada en el presente trabajo, sirvió para poner a punto con éxito un método de producción de varillas ultraorientadas con maquinaria convencional de procesamiento de plásticos. Con los especímenes extrudados se realizaron oportunamente estudios de difracción electrónica y de Rayos X a pequeño ángulo (pág. 110).

Para el estudio de la influencia de la morfología en la ultraorientación del PE, se recurrió a la técnica de EES (pág. 49) ampliamente desarrollada y utilizada por Porter (59) en la Universidad de Massachusetts. El material (Alathon 7050) no es sometido a los esfuerzos de corte de un tornillo sinfín como en el caso anterior, sino forzado a pasar exclusivamente por una boquilla cónica y por ende sometido a la acción de gradientes longitudinales y transversales como se indica en la Fig. 45.

Los gradientes longitudinales son probablemente los más efectivos en producir el ordenamiento unidireccional de las moléculas. Dicho proceso puede visualizarse, haciendo una analogía con los fluidos y considerando la aceleración que sufre el extremo B de una molécula polimérica aislada, respecto de su otro extremo A. Si bien los gradientes transversales aportan también a la orientación molecular, son probablemente responsables además (al menos así sucede en los fluidos) de la rotación de las moléculas. La presión ejercida sobre el tocho de PE para

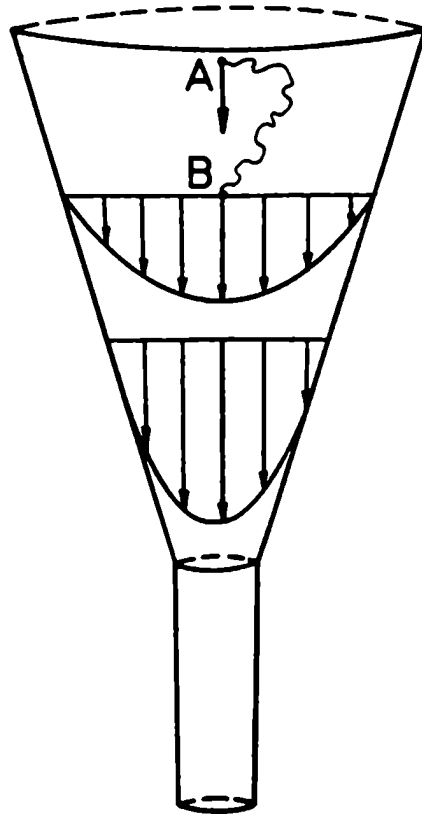


Fig. 45: El extremo B de una molécula polimérica está acelerado respecto del A (gradiente longitudinal). En el centro de la boquilla dicho efecto es máximo (gradiente transversal).

forzarlo a pasar a través de la boquilla cónica, no se compone solamente de los gradientes longitudinales y transversales sino también de un tercer factor, relevante en el caso de los sólidos, que es la fricción con las paredes de la boquilla.

Las morfologías extrudadas en estado sólido fueron las identificadas con los Nos. 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, y el diseño de ex-

periencias en lo referente a temperatura y RND fue el indicado en la Tabla IV .

Temperatura de extrusión, t (°C)	Muestra N°	RND
76	2,4,6,7	3,0-5,8-7,0-9,0-11,7-13,5
93	1,3*,5	4,0-5,8-7,0-11,7-16,0-18,0
106	2,4,6	4,0-7,0-11,7-16,0-23,0-25,0
125	1,3,5,7	4,0-7,0-11,7-25,0-30,1-36,0

Tabla IV: Valores de RND a que se realizó la EES. Se emplearon cuatro diferentes temperaturas de extrusión. El conjunto de los extrudados obtenidos corresponde al vol. I de la Fig. 16.

(*) Se realizaron además sobre esta muestra, extrusiones a RND 1,5 y 2,6.

Como puede observarse, a medida que aumenta t, son accesibles mayores valores de RND debido a la mayor movilidad molecular en las zonas amorfas y a la mayor deformabilidad de los cristales poliméricos.

En la Tabla V y Fig. 46 se detallan y grafican respectivamente los valores de presión de extrusión para el conjunto de

Muestra N°	t(°C)	RND	P(GPa)	v(cm/min)	Muestra N°	t(°C)	RND	P(GPa)	v(cm/min)
2	76	3,0	0,032	0,05	3	93	1,5	0,013	0,05
4	76	3,0	0,029	0,05	3	93	2,6	0,021	0,05
6	76	3,0	0,027	0,05	1	93	4,0	0,035	0,05
7	76	3,0	0,029	0,05	3	93	4,0	0,032	0,05
2	76	5,8	0,061	0,05	5	93	4,0	0,032	0,05
4	76	5,8	-----	0,05	1	93	5,8	0,055	0,05
6	76	5,8	0,066	0,05	3	93	5,8	0,049	0,05
7	76	5,8	0,064	0,05	5	93	5,8	0,044	0,05
2	76	7,0	0,089	0,05	1	93	7,0	0,064	0,05
4	76	7,0	0,081	0,05	3	93	7,0	0,071	0,05
6	76	7,0	0,073	0,05	5	93	7,0	0,058	0,05
7	76	7,0	0,072	0,05	1	93	11,7	0,099	0,05
2	76	9,0	0,125	0,05	3	93	11,7	0,095	0,05
4	76	9,0	0,125	0,05	5	93	11,7	0,113	0,05
6	76	9,0	0,105	0,05	1	93	16,0	0,140	0,05
7	76	9,0	0,113	0,05	3	93	16,0	0,174	0,05
2	76	11,7	0,163	0,05	5	93	16,0	0,172	0,05
4	76	11,7	0,145	0,05	1	93	18,0	0,187	0,02
6	76	11,7	0,152	0,05	3	93	18,0	0,198	0,02
7	76	11,7	0,148	0,05	5	93	18,0	0,275	0,02
2	76	13,5	0,221	0,02					
4	76	13,5	0,270	0,02	1	125	4,0	0,013	0,05
6	76	13,5	0,308	0,02	3	125	4,0	0,012	0,05
7	76	13,5	0,280	0,02	5	125	4,0	0,014	0,05
					7	125	4,0	0,013	0,05
2	106	4,0	0,026	0,05	1	125	7,0	0,030	0,05
4	106	4,0	0,023	0,05	3	125	7,0	0,028	0,05
6	106	4,0	0,022	0,05	5	125	7,0	0,031	0,05
2	106	7,0	0,047	0,05	7	125	7,0	0,029	0,05
4	106	7,0	0,044	0,05	1	125	11,7	0,040	0,05
6	106	7,0	0,042	0,05	3	125	11,7	0,039	0,05
2	106	11,7	0,078	0,05	5	125	11,7	0,039	0,05
4	106	11,7	0,072	0,05	7	125	11,7	0,037	0,05
6	106	11,7	0,064	0,05	1	125	25,0	0,090	0,05
2	106	16,0	0,130	0,05	3	125	25,0	0,107	0,05
4	106	16,0	0,118	0,05	5	125	25,0	0,112	0,05
6	106	16,0	0,108	0,05	7	125	25,0	0,141	0,05
2	106	23,0	0,216	0,05	1	125	30,1	0,108	0,05
4	106	23,0	0,304	0,05	3	125	30,1	0,139	0,05
4	106	23,0	0,194	0,02	5	125	30,1	0,176	0,05
6	106	23,0	0,231	0,02	7	125	30,1	0,183	0,05
2	106	25,0	0,216	0,02	1	125	36,0	0,128	0,05
4	106	25,0	0,239	0,02	3	125	36,0	0,231	0,05
6	106	25,0	0,213	0,01	5	125	36,0	0,166	0,02
					7	125	36,0	0,210	0,02

Tabla V: Presión de extrusión, P, para el conjunto de muestras EES a distintas t, RND y velocidades de pistón v.

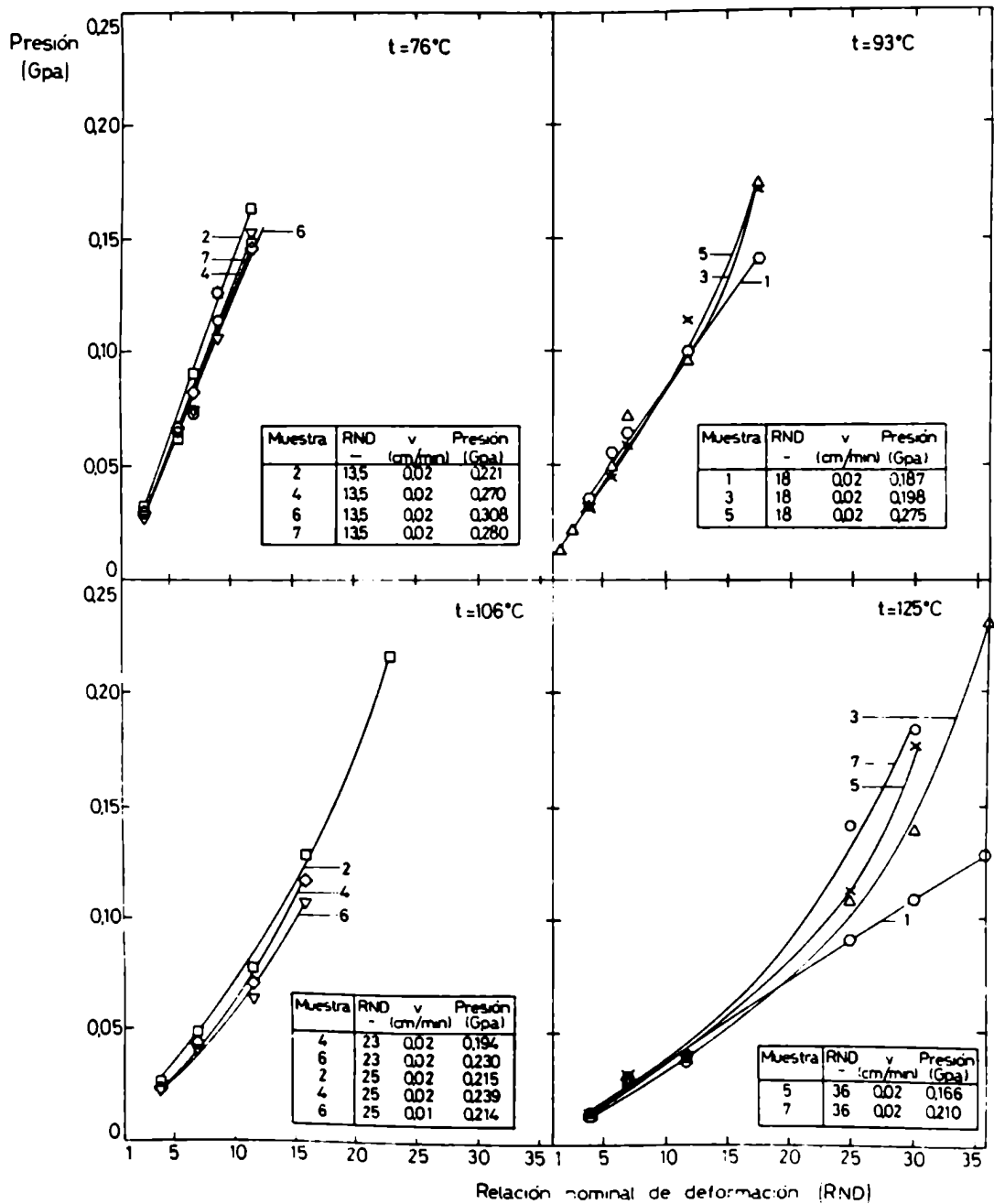
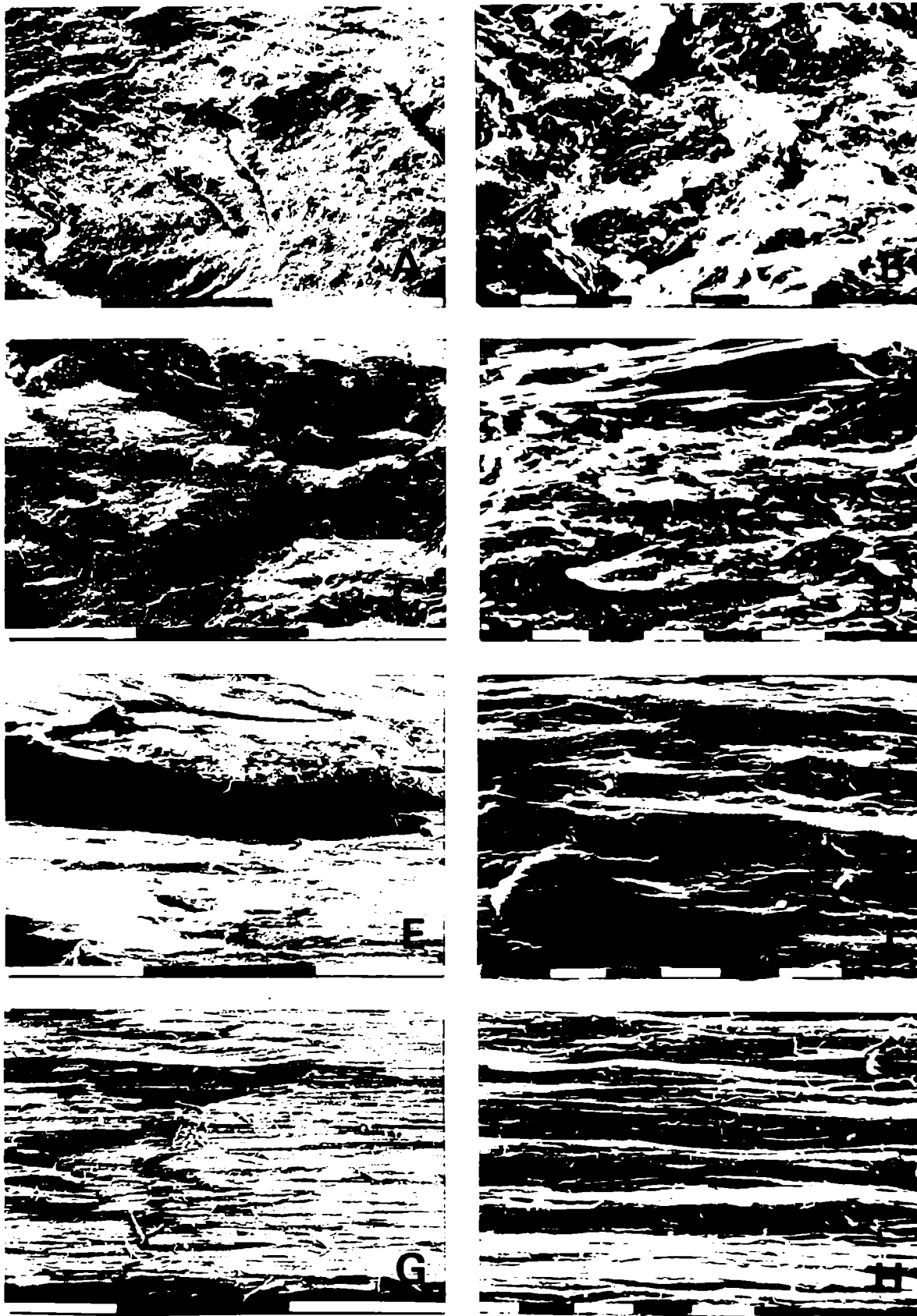


Fig. 46: Curvas de presión de extrusión vs. RND para distintos valores de t y diferentes morfologías. (Esta representación gráfica no pretende indicar ningún tipo de análisis viscosimétrico, siendo exclusivamente fenomenológica). Los símbolos que en los gráficos se usan para identificar a las muestras están detallados en la lista de símbolos que precede al texto.

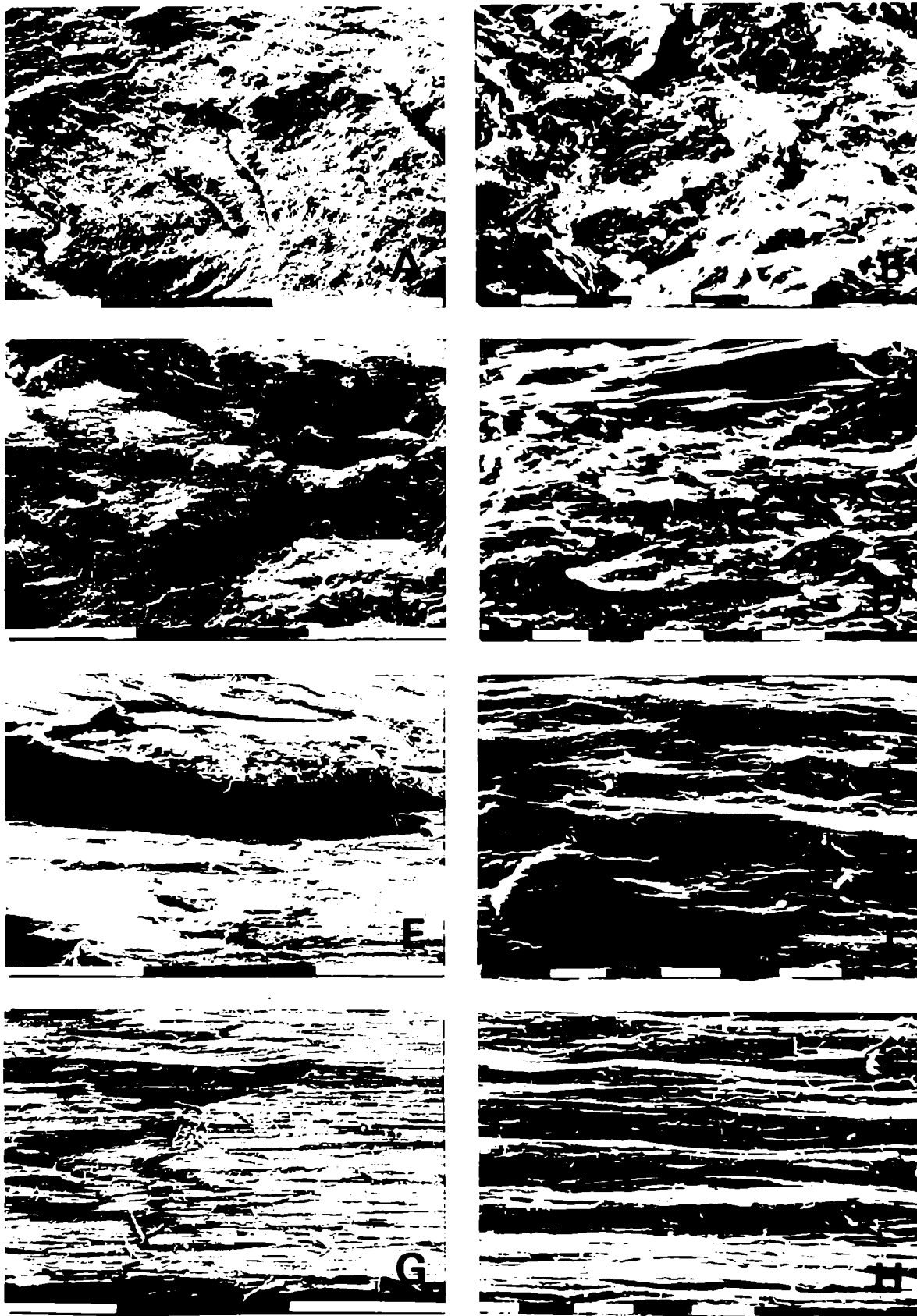
las muestras. En la pág.126 se ilustra la Fotografía II de microscopía de barrido de especímenes extrudados a 93°C, a distintos valores de RND y correspondientes a la muestra N° 3. La Fotografía IV (pág. 144) corresponde a extrudados de las muestras Nos.1,3, 5 y 7 con RND 16,0, que poseen una transparencia apreciablemente distinta siendo la N° 1 la más opaca. Sin bien la diferencia es atribuible a la morfología, un análisis que permita elucidar el fenómeno de la transmisión de la luz, requeriría un estudio aparte, en el tema de la interacción de la luz con los distintos elementos morfológicos (85).

De los resultados expuestos y de la práctica experimental, surgen las siguientes conclusiones:

- La deformación plástica empieza a producirse a bajas RND. En la Fotografía II para RND = 2,6 aparecen ya, claros signos de anisotropía del material. A RND de 11,7 se encuentra ya completamente formada una estructura fibrilar.
- Para bajas RND y particularmente a valores de t de 76°C, 93°C y 106°C, la presión de extrusión de muestras con mayor ancho de lamela es levemente superior, lo que es esperable debido a su reducido contenido de fase amorfa. Sin embargo, para altas RND, la situación se invierte: las muestras con ancho de lamela menor son las que mayor presión requieren para mantener la extrusión a un determinado valor de v. Esto indica, que los gradientes que actúan sobre el polímero (en el caso de



Fotografía II. Microscopio de barrido. Muestra N°3, extrudada a $t = 93^{\circ}\text{C}$. A, C, E y G corresponden a valores de RND de 1,5 , 2,6 , 4,0 y 11,7 , respectivamente. La escala representa 1 mm. B, D, F y H corresponden a las mismas RND, pero el aumento es mayor (X 1.010). La escala representa 10 micrones.



Fotografía II. Microscopio de barrido. Muestra N°3, extrudada a $t = 93^{\circ}\text{C}$. A, C, E y G corresponden a valores de RND de 1,5 , 2,6 , 4,0 y 11,7 , respectivamente. La escala representa 1 mm. B, D, F y H corresponden a las mismas RND, pero el aumento es mayor (X 1.010). La escala representa 10 micrones.

contener éste CCE) no están operando al menos en su totalidad.

- La presión de extrusión, en la mayoría de los casos varía exponencialmente con la RND. Este comportamiento, que además de los polímeros semicristalinos es propio de los metales (86) no aparece tan claramente en los gráficos, particularmente en el de $t = 76^{\circ}\text{C}$. La razón se basa en que a $v = 0,05$ cm/min y a altas RND, la presión es tan alta que por un lado se está en el límite de resistencia mecánica del pistón y por otro se obtienen extrudados que presentan, o bien fracturas a 45° , o bien el fenómeno de atascamiento-deslizamiento; estos factores han obligado a reducir v a $0,02$ cm/min y en algunos casos a $0,01$ cm/min, no apareciendo, por lo tanto, en las curvas el valor de presión correspondiente a $0,05$ cm/min.
- La muestra N° 1 a $t = 125^{\circ}\text{C}$, sin embargo, guarda una relación lineal entre la presión de extrusión y la RND. Este comportamiento peculiar, se corresponde, como se verá más adelante, con los valores mecánicos obtenidos en los extrudados de dicha muestra.

4.3. Medición de D_m

Los resultados de la medición del valor de D_m , por el método de la columna de gradiente de densidades (pág. 83), de las muestras no deformadas (D_{mi} , i : inicial) se detallan en Tabla VI.

Muestra	D_{mi} (g/cm ³)
A	0,992
B	0,991
1	0,990
2	0,985
3	0,984
4	0,982
5	0,977
6	0,973
7	0,972

Tabla VI: D_{mi} de las muestras A-7. Precisión: 0,001 g/cm³.

En la Tabla VII y la Fig. 47 se detallan y grafican respectivamente los valores de D_m para el conjunto de las muestras EES a distintas t y RND. De los mismos, resulta claro que la transformación de la morfología inicial en una estructura fibrilar procede con una disminución abrupta de la D_m en los primeros estadios de la deformación (obsérvese, que para la muestra N° 3, a $t = 93^\circ\text{C}$, el citado fenómeno se produce entre RND de 1,5 y 2,6). Dicho fenómeno es más pronunciado a valores de t más bajos (en donde el efecto del templado es menor) y para las muestras de mayor D_{mi} . Puede observarse, que las muestras con menor D_{mi} presentan un mínimo y un posterior aumento de la D_m , el cual

Muestra N°	t (°C)	RND	D _m (g/cm ³)	Muestra N°	t (°C)	RND	D _m (g/cm ³)
2	76	3,0	0,979	3	93	1,5	0,985
4	76	3,0	0,976	3	93	2,6	0,975
6	76	3,0	0,968	1	93	4,0	0,982
7	76	3,0	0,967	3	93	4,0	0,976
2	76	5,8	0,976	5	93	4,0	0,970
4	76	5,8	0,973	1	93	5,8	0,981
6	76	5,8	0,964	3	93	5,8	0,976
7	76	5,8	0,964	5	93	5,8	0,969
2	76	7,0	0,975	1	93	7,0	0,979
4	76	7,0	0,972	3	93	7,0	0,976
6	76	7,0	0,964	5	93	7,0	0,970
7	76	7,0	0,964	1	93	11,7	0,981
2	76	9,0	0,975	3	93	11,7	0,975
4	76	9,0	0,972	5	93	11,7	0,967
6	76	9,0	0,964	1	93	16,0	0,978
7	76	9,0	0,964	3	93	16,0	0,974
2	76	11,7	0,975	5	93	16,0	0,970
4	76	11,7	0,972	1	93	18,0	0,978
6	76	11,7	0,965	3	93	18,0	0,972
7	76	11,7	0,964	5	93	18,0	0,971
2	76	13,5	0,975				
4	76	13,5	0,969	1	125	4,0	0,987
6	76	13,5	0,964	3	125	4,0	0,981
7	76	13,5	0,964	5	125	4,0	0,977
				7	125	4,0	0,970
2	106	4,0	0,979	1	125	7,0	0,984
4	106	4,0	0,970	3	125	7,0	0,981
6	106	4,0	0,969	5	125	7,0	0,976
2	106	7,0	0,977	7	125	7,0	0,970
4	106	7,0	0,970	1	125	11,7	0,984
6	106	7,0	0,969	3	125	11,7	0,979
2	106	11,7	0,972	5	125	11,7	0,975
4	106	11,7	0,971	7	125	11,7	0,972
6	106	11,7	0,969	1	125	25,0	0,983
2	106	16,0	0,976	3	125	25,0	0,979
4	106	16,0	0,971	5	125	25,0	0,976
6	106	16,0	0,970	7	125	25,0	0,974
2	106	23,0	0,971	1	125	30,1	0,983
4	106	23,0	0,971	3	125	30,1	0,978
6	106	23,0	0,970	5	125	30,1	0,977
2	106	25,0	0,976	7	125	30,1	0,976
4	106	25,0	0,971	1	125	36,0	0,983
6	106	25,0	0,972	3	125	36,0	0,978
				5	125	36,0	0,977
				7	125	36,0	0,976

Tabla VII: Valores obtenidos de D_m para el conjunto de muestras EES a distintas t y RND.

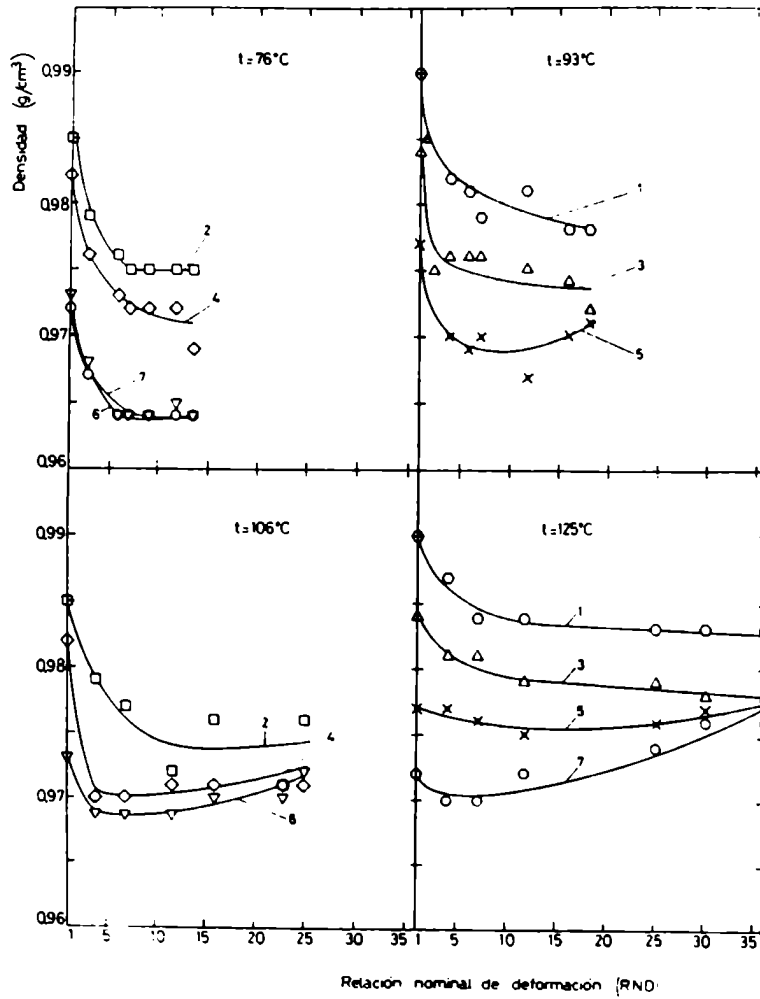


Fig. 47: Curvas de D_m vs. RND para el conjunto de morfologías 1-7 extrudadas a distintas t .

llega incluso a superar, en el caso de $t = 125^\circ C$, el correspondiente valor de la muestra no deformada. Dado que la "recuperación" no ocurre en las muestras de mayor D_{mi} , las cuales presentan un descenso monótono, resulta evidente que dicho comporta-

miento desigual debe atribuirse a la morfología, y en particular a uno de los elementos constituyentes de la misma, la fase amorfa, que se encuentra en proporciones crecientes en las muestras de menor D_{mi} . Los resultados obtenidos confirmarían que la fase amorfa es la responsable de uno de sendos efectos contrapuestos y superpuestos que configuran la aparición del mínimo de D_m observado, aquel que hace aumentar dicho parámetro con la RND. Tal como sucede en los elastómeros (87), el ordenamiento unidireccional de las moléculas produce, entonces, un aumento de la D_a (Densidad de la fase amorfa) con la RND. Queda claro que la ventaja, en el presente análisis, de contar con morfologías de diferente D_{mi} , respecto de trabajos anteriores (pág. 29) reside en el hecho de poder estudiar la modificación de la posición del mínimo observado al variar el contenido de la fase amorfa.

4.4. Medición del porcentaje de cristalinidad por CDB

Los resultados de las determinaciones del porcentaje de cristalinidad por CDB (pág. 70) de las muestras no deformadas se detallan en la Tabla VIII.

Muestra N°	Porcentaje de cris- talinidad (%)
A	97
B	95
1	92
2	90
3	89
4	87
5	82
6	78
7	77

Tabla VIII: Porcentaje de cristalinidad de las muestras originales

En la Fig. 48 se ilustran las curvas de fusión de las muestras Nos. 1, 3, 5 y 7. La posición de los picos y hombros de fusión correspondientes a dichas muestras, así como el número de experiencias realizadas en su determinación se exponen en la Tabla IX. Los picos de fusión principales de las muestras N° 1 y N° 7 se corresponden con los del CCE y CCP respectivamente. El hombro de 126,9°C de la muestra N° 1 se ha atribuido a fracciones de PE de bajo peso molecular que pueden haber sido segregadas durante la cristalización, y subsecuentemente cristalizado durante el enfriamiento (88). Los dos picos principales de la muestra N° 3 podrían sugerir la existencia de dos fracciones de lamelas de cadena extendida de distinto espesor (89).

Muestra N°	Tipo de máximo	Temperatura (°C)	N° de experiencias
1	Pico principal	140,0 [±] 0,8	10
	Hombro	126,9 [±] 0,4	9
3	Pico principal	139,2 [±] 0,7	12
	Pico principal	135,0 [±] 1,0	12
5	Hombro	137,6 [±] 1,0	9
	Pico principal	134,1 [±] 0,6	12
7	Pico principal	134,8 [±] 0,7	14

Tabla IX: Temperatura correspondiente al máximo de los hombros y picos de fusión que aparecen en el barrido por CDB de las muestras originales Nos. 1, 3, 5 y 7. En la columna de la derecha se indica la cantidad de determinaciones realizadas para cada muestra.

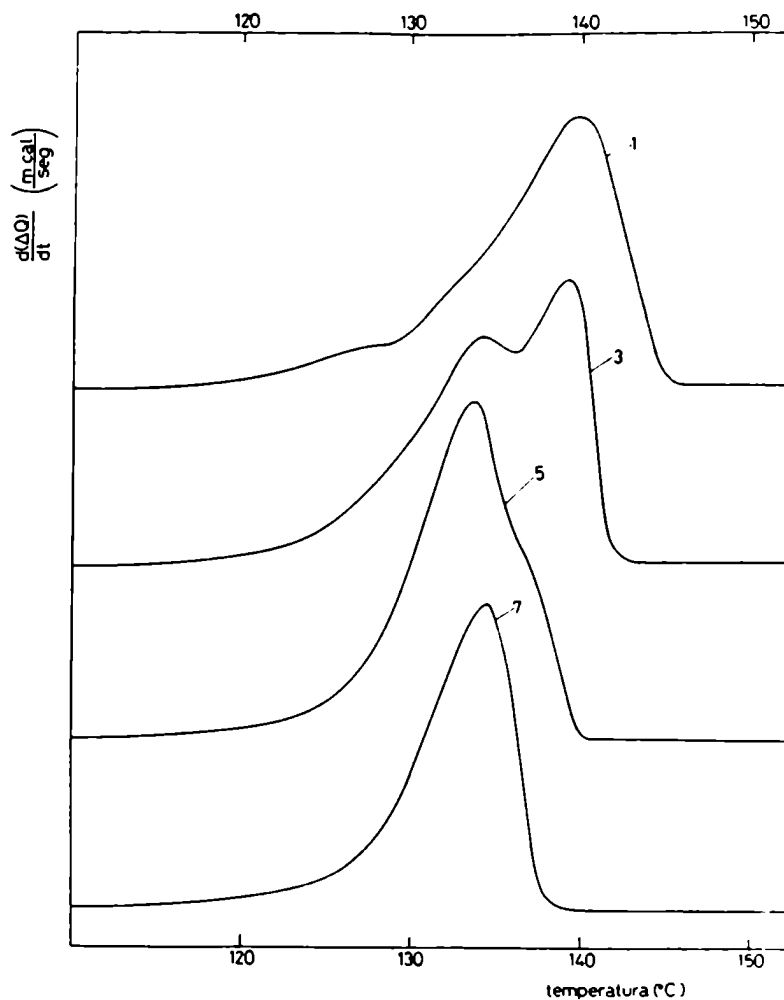


Fig. 48: Curvas de fusión de las muestras no deformadas Nos.1,3, 5 y 7.

En la Tabla X y la Fig. 49 se detallan y grafican, respectivamente, los valores del porcentaje de cristalinidad para el conjunto de las muestras EES a distintas t y RND. En las Tablas XI y XII se detallan los resultados del análisis de la variación:

Muestra N°	t(°C)	RND	Porcentaje de cristalinidad	Muestra N°	t(°C)	RND	Porcentaje de cristalinidad
2	76	3,0	86	3	93	1,5	89
4	76	3,0	81	3	93	2,6	83
6	76	3,0	77	1	93	4,0	87
7	76	3,0	77	3	93	4,0	85
2	76	5,8	86	5	93	4,0	78
4	76	5,8	82	1	93	5,8	--
6	76	5,8	76	3	93	5,8	83
7	76	5,8	76	5	93	5,8	80
2	76	7,0	88	1	93	7,0	86
4	76	7,0	84	3	93	7,0	83
6	76	7,0	77	5	93	7,0	77
7	76	7,0	76	1	93	11,7	87
2	76	9,0	87	3	93	11,7	85
4	76	9,0	85	5	93	11,7	78
6	76	9,0	76	1	93	16,0	87
7	76	9,0	76	3	93	16,0	81
2	76	11,7	85	5	93	16,0	79
4	76	11,7	83	1	93	18,0	87
6	76	11,7	78	3	93	18,0	84
7	76	11,7	78	5	93	18,0	82
2	76	13,5	88				
4	76	13,5	84	1	125	4,0	89
6	76	13,5	78	3	125	4,0	87
7	76	13,5	77	5	125	4,0	84
				7	125	4,0	78
2	106	4,0	79	1	125	7,0	89
4	106	4,0	83	3	125	7,0	--
6	106	4,0	81	5	125	7,0	82
2	106	7,0	77	7	125	7,0	79
4	106	7,0	82	1	125	11,7	91
6	106	7,0	82	3	125	11,7	88
2	106	11,7	79	5	125	11,7	85
4	106	11,7	87	7	125	11,7	81
6	106	11,7	82	1	125	25,0	88
2	106	16,0	83	3	125	25,0	89
4	106	16,0	83	5	125	25,0	89
6	106	16,0	82	7	125	25,0	84
2	106	23,0	83	1	125	30,1	91
4	106	23,0	84	3	125	30,1	89
6	106	23,0	87	5	125	30,1	88
2	106	25,0	83	7	125	30,1	83
4	106	25,0	86	1	125	36,0	92
6	106	25,0	85	3	125	36,0	89
				5	125	36,0	89
				7	125	36,0	86

Tabla X: Valores obtenidos del porcentaje de cristalinidad para el conjunto de muestras EES a distintas t y RND.

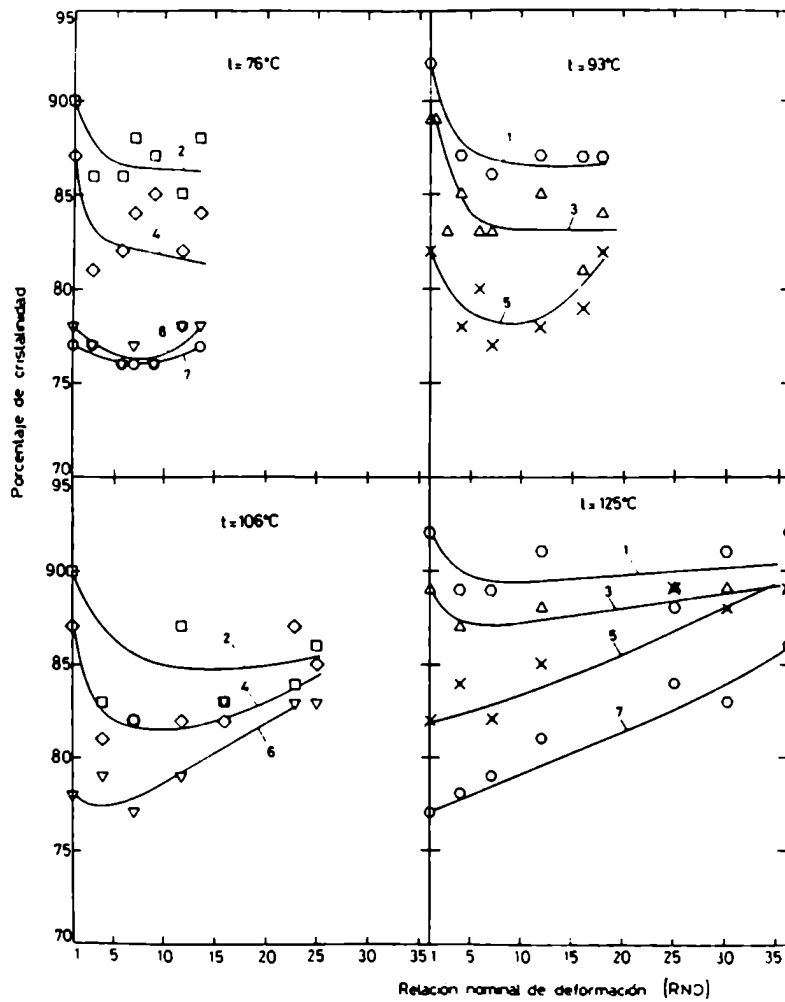


Fig. 49: Curvas de porcentaje de cristalinidad vs. RND para el conjunto de morfologías 1-7 extrudadas a distintas t .

de la posición del máximo del pico de fusión con la EES. El mismo se ha ceñido exclusivamente a las muestras N° 1 y N° 7.

De la Fig. 49 surge claramente que la destrucción de la

t = 93°C			t = 125°C		
RND	Temperatura del pico ppal. de fusión(°C)	Variación (°C)	RND	Temperatura del pico ppal. de fusión(°C)	Variación (°C)
1,0	140,0	----	1,0	140,0	----
4,0	137,5	-2,5	4,0	137,2	-2,8
5,8	-----	----	7,0	138,9	-1,1
7,0	136,9	-3,1	11,7	137,8	-2,2
11,7	138,9	-1,1	25,0	138,3	-1,7
16,0	137,2	-2,8	30,1	138,3	-1,7
18,0	139,1	-0,9	36,0	138,3	-1,7

Tabla XI: Muestra N° 1. Variación de la temperatura del máximo del pico principal de fusión de las muestras EES respecto del de la muestra no deformada.

t = 76°C			t = 125°C		
RND	Temperatura del pico ppal. de fusión(°C)	Variación (°C)	RND	Temperatura del pico ppal. de fusión(°C)	Variación (°C)
1,0	134,8	----	1,0	134,8	----
3,0	134,3	-0,5	4,0	136,4	+1,6
5,8	134,5	-0,3	7,0	136,2	+1,4
7,0	135,7	+0,9	11,7	136,4	+1,6
9,0	136,1	+1,3	25,0	141,6	+6,8
11,7	136,1	+1,3	30,1	138,3	+3,5
13,5	135,7	+0,9	36,0	138,6	+3,8

Tabla XII: Muestra N° 7. Variación de la temperatura del máximo del pico principal de fusión de las muestras EES respecto del de la muestra no deformada.

morfología inicial y la consiguiente formación de una estructura fibrilar, procede con una disminución del porcentaje de cristalinidad en los primeros estadios de la deformación. Dicho descenso es más pronunciado a t más bajas y para muestras de mayor porcentaje de cristalinidad inicial. La muestra N° 1 correlativamente con esta disminución de su fracción cristalina, presenta un descenso pequeño pero sistemático del punto de fusión de los cristales. A medida que analizamos muestras de menor porcentaje de cristalinidad inicial, en las curvas de la Fig. 49, se observa la existencia de un mínimo y un posterior aumento del ΔH de los extrudados. En el caso de la muestra N° 7 y para una t : 125°C, el mínimo ha desaparecido y se presenta un aumento monótono, acompañado además por un incremento del punto de fusión cristalino (Tabla XII).

¿Cómo se compatibiliza este último resultado con el correspondiente a la variación de D_m , para la misma muestra?.

Mientras que la D_m mide el efecto producido por las dos fases, el porcentaje de cristalinidad (siempre suponiendo $\Delta H_a=0$) detecta exclusivamente a la fase cristalina. Se ha propuesto que el aumento de la D_m con la RND, en la muestra en cuestión, se origina en el incremento del valor de la D_a . El aumento observado de ΔH puede deberse o bien a un proceso de templado y recristalización de la fase no cristalina durante el barrido calorimétrico (o sea, tratarse de un "artefacto" del método utilizado), o bien al hecho que la fase amorfa no solo aumente su D_a , sino que además parte de ella cristalice durante la deformación

unidireccional.

La determinación del porcentaje de cristalinidad es, sin duda, menos precisa que la de la D_m (obsérvese la dispersión de datos en la Fig. 49); sin embargo, en el presente trabajo ha servido para certificar que el descenso de la D_m observado en los extrudados no se debe ni a microburbujas de aire ni a fisuras en el material.

Dos observaciones adicionales confirman, más aún, las hipótesis formuladas:

- i. En la medición (pág.188) del valor de L de muestras con alto valor de D_m , no ha sido observado ningún tipo de dispersión atribuible al aire (en realidad no se ha observado ningún máximo de difracción).
- ii. Durante la EES, se produce un extrudado con una superficie (RND)^{1/2} veces mayor (considerando despreciable, a los fines del cálculo, el cambio de densidad) que el tocho original. Dada la presión involucrada en el proceso, esta nueva superficie (que se forma en contacto con las paredes internas de la boquilla) está totalmente libre de microburbujas de aire.

4.5. Medición del porcentaje de cristalinidad por espectrometría de IR

En la Tabla XIII se detallan los valores calculados (pág.

90) del porcentaje de cristalinidad por IR de las muestras no deformadas. La muestra Q fue obtenida fundiendo gránulos de PEAD (Alathon 7050) entre dos portaobjetos de vidrio y enfriando el preparado rápidamente en agua fría. La Fig. 50 corresponde al espectro de absorción de las muestras extremas A y Q. Como puede observarse en el mismo, la banda de absorción del PE amorfo de 1.303cm^{-1} desaparece casi totalmente para la muestra de mayor cristalinidad.

Muestra	Porcentaje de cristalinidad
N°	(%)
A	97
B	94
1	93
2	93
3	90
4	90
5	84
6	71
7	69
Q	61

Tabla XIII: Porcentajes de cristalinidad obtenidos de los espectros de IR de las muestras originales. La precisión es del 3%.

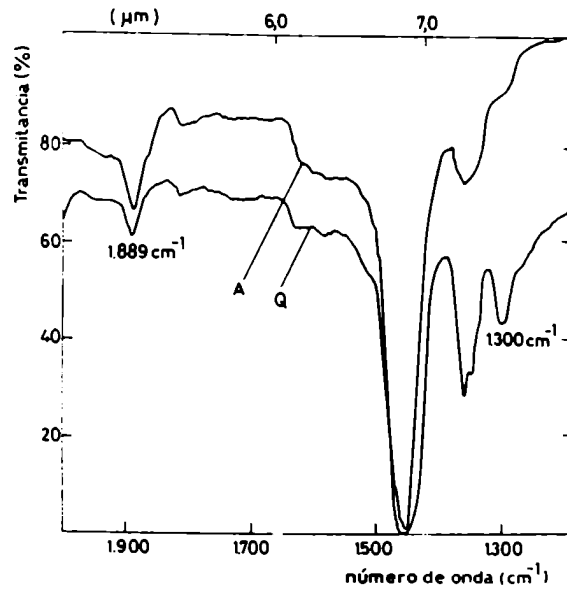


Fig. 50: Espectro de absorción en el IR de las muestras A y Q. Banda de absorción del PE amorfo: 1.303 cm^{-1} . Banda de absorción del cristal de PE: 1.894 cm^{-1} . El espectro de la muestra A ha sido desplazado artificialmente hacia arriba con el fin de evitar superposiciones.

4.6. Determinación del diámetro de los extrudados

En las Tablas XIV y XV se detallan los valores obtenidos en la medición de los diámetros del conjunto de los especímenes extrudados a RND 7,0 y 11,7, respectivamente. A su vez dichos datos fueron utilizados para confeccionar los gráficos de las Figs. 51 y 52.

Muestra N°	t(°C)	Diámetro (mm)
2	76	3,588 [±] 0,001
4	76	3,595 [±] 0,003
6	76	3,607 [±] 0,003
7	76	3,611 [±] 0,002
1	93	3,568 [±] 0,003
3	93	3,570 [±] 0,003
5	93	3,580 [±] 0,002
2	106	3,558 [±] 0,002
4	106	3,569 [±] 0,002
6	106	3,575 [±] 0,002
1	125	3,535 [±] 0,002
3	125	3,538 [±] 0,003
5	125	3,546 [±] 0,002
7	125	3,552 [±] 0,002

Tabla XIV: Diámetro de extrudados obtenidos para distintas morfologías y t, a una RND de 7,0.

Muestra N°	t(°C)	Diámetro (mm)
2	76	2,840 [±] 0,003
4	76	2,844 [±] 0,002
6	76	2,854 [±] 0,001
7	76	2,856 [±] 0,002
1	93	2,823 [±] 0,003
3	93	2,828 [±] 0,003
5	93	2,837 [±] 0,002
2	106	2,815 [±] 0,002
4	106	2,820 [±] 0,001
6	106	2,826 [±] 0,002
1	125	2,795 [±] 0,002
3	125	2,796 [±] 0,003
5	125	2,805 [±] 0,002
7	125	2,806 [±] 0,002

Tabla XV: Diámetro de extrudados obtenidos para distintas morfologías y t, a una RND de 11,7.

El diámetro de los extrudados está relacionado con el hinchamiento de los especímenes que emergen de la boquilla de extrusión. Si bien una medición del hinchamiento requeriría una determinación "in situ", el diámetro del extrudado medido a temperatura ambiente (pág. 57) guarda valiosa información acerca de: i. la influencia de la morfología inicial, e ii. la in-

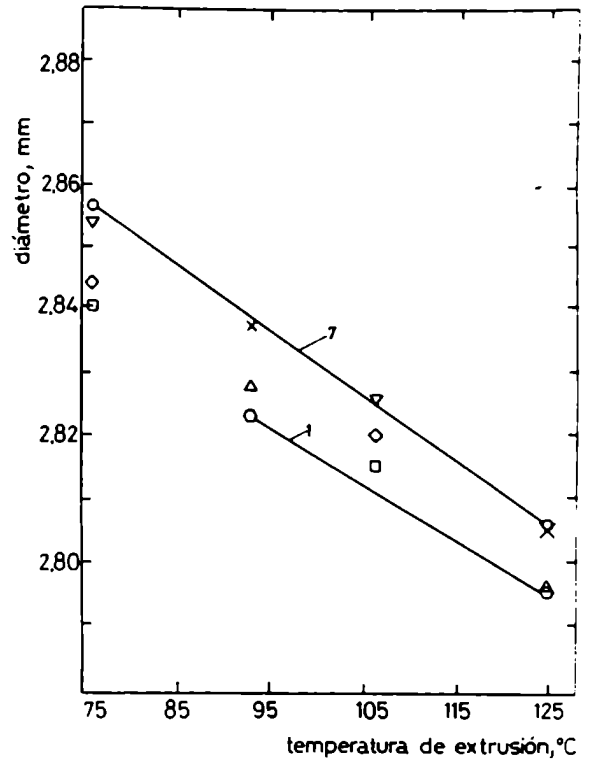
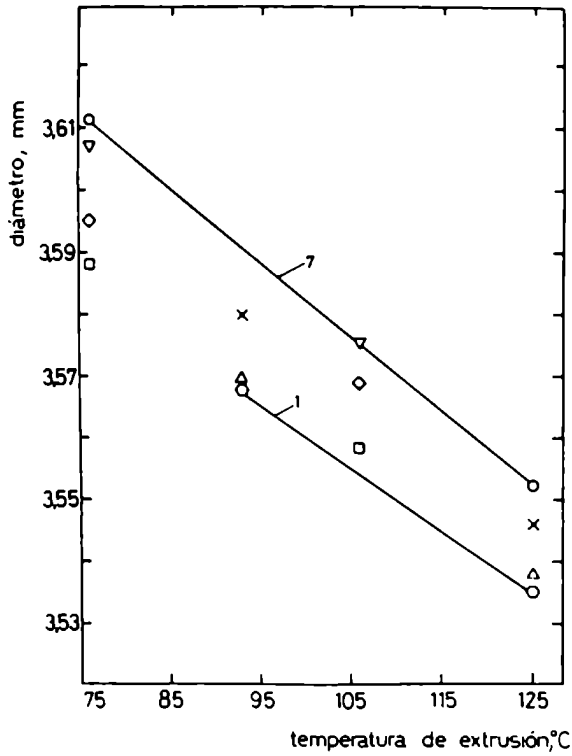


Fig. 51: Variación del diámetro de los extrudados (RND = 7,0) en función de la temperatura de extrusión t , para distintas morfologías (de ellas, sólo se han indicado la N° 1 y la N° 7).

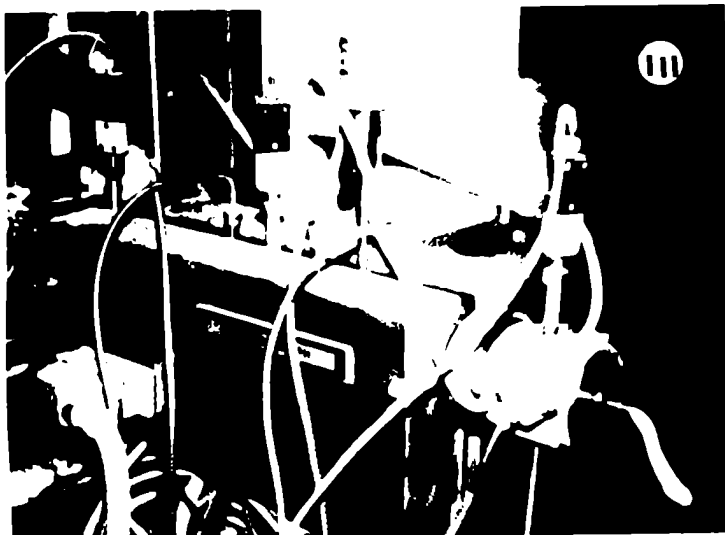
Fig. 52: Variación del diámetro de los extrudados (RND = 11,7) en función de la temperatura de extrusión t , para diferentes morfologías (de ellas, sólo se han indicado la N° 1 y la N° 7).

fluencia de la temperatura, en el hinchamiento a la salida de la boquilla.

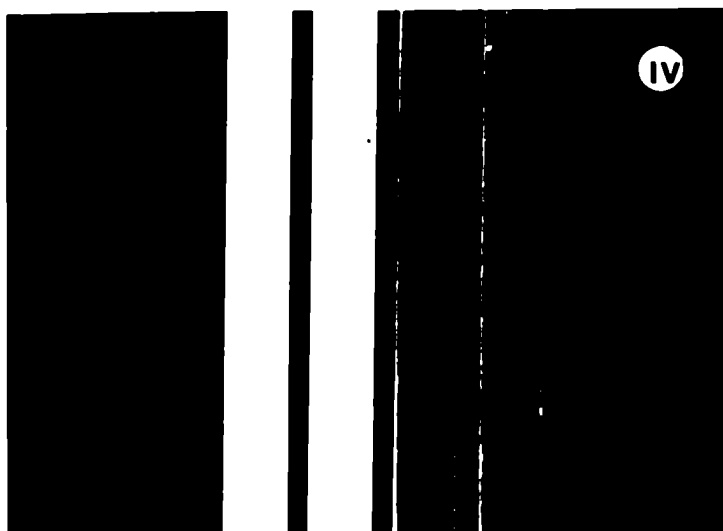
Para todas las t y RND, los extrudados con mayor D_m , presentan sistemáticamente un diámetro menor. La extrusión de mor-

fologías de CCE, con muy bajos contenidos de fase amorfa procede, entonces, con una cohesión pobre entre los bloques cristalinos, los cuales son además sometidos a clivajes (y consecuente deslizamiento de los bloques de lamelas) a lo largo de planos cristalográficos (pág.167), resultando una recuperación elástica menor a la salida de la boquilla. La influencia del contenido de la fase amorfa en el hinchamiento de los extrudados, queda además evidenciada por el descenso lineal del diámetro con la temperatura de extrusión; esta última contribuye fundamentalmente a incrementar las características viscosas y, consecuentemente, reducir la elasticidad de la fase no cristalina, responsable de la recuperación a la salida de la boquilla.

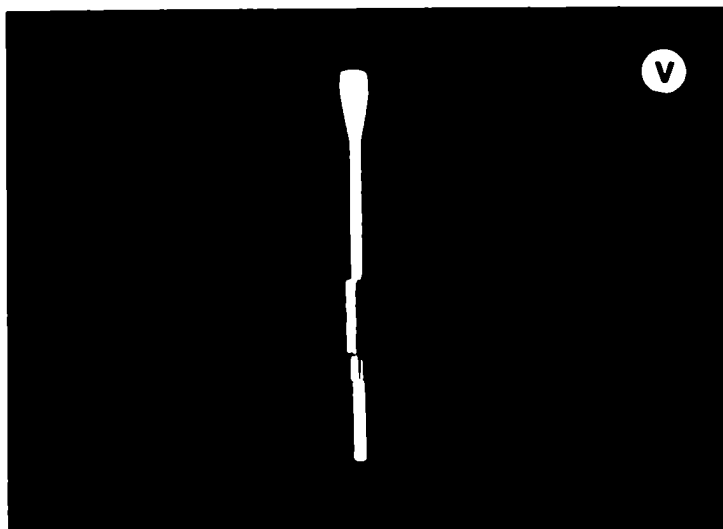
En la Fotografía V, se muestra un extrudado con su zona cónica, correspondiente a la muestra N° 1, $t=93^{\circ}\text{C}$ y con una RND de 5,8. Para obtener la fotografía se ha detenido la extrusión y quitado el accesorio roscado C (pág.44). Queda claro que para este tipo de morfología, se ha podido desplazar la boquilla a lo largo del extrudado, lo que demuestra el hinchamiento nulo que existe durante el proceso (la fase continúa en este tipo de muestras es indudablemente la cristalina). La misma experiencia no pudo realizarse con muestras de mayor contenido de fase amorfa, procesadas en idénticas condiciones. Cabe destacar, que en bibliografía (45) se informa acerca de una disminución monótona del hinchamiento para valores crecientes de la RND. Para muestras de PE conteniendo CCP, con $\bar{M}_w=101.450$ y $\bar{M}_n=6.180$, extrudadas a 100°C , el hinchamiento llega a ser nulo recién para



Fotografía III. Extrusiógrafo Brabender utilizado para la extrusión continua en estado sólido de PEAD.



Fotografía IV. Extrudados de PEAD con RND: 16,0 ($t=106^{\circ}\text{C}$). De izquierda a derecha muestras Nos. 1, 3, 5 y 7.



Fotografía V. Extrudado con su zona cónica. El hinchamiento es nulo, ya que la boquilla (RND=5,8) se ha podido desplazar a lo largo del extrudado. La separación completa no se pudo realizar, debido a que el extremo del extrudado posee RND menores a 5,8 (estado transiente).

valores de RND de 15.

4.7. Templado de muestras extrudadas y no deformadas

En la Tabla XVI se muestran los resultados de la variación de la D_m de las muestras no deformadas, producida por el templado durante 450 horas y a 120°C. La Tabla XVII indica, asimismo, el cambio sufrido en las mismas condiciones experimentales, por los especímenes extrudados. Es conocido el hecho que el templado de muestras isotrópicas origina un ordenamiento de los cristales y un pasaje de segmentos de la fase amorfa a la cristalina, detectable por el aumento del porcentaje de cristalinidad y del valor de L (90).

Muestra N°	D_m antes del templado (g/cm ³)	D_m después del templado (g/cm ³)	Diferencia (g/cm ³)
1	0,990	0,991	+ 0,001
2	0,985	0,985	+ 0,000
5	0,977	0,979	+ 0,002
6	0,973	0,975	+ 0,002

Tabla XVI: Variación de D_m producida por el templado (pág. 92) en muestras no deformadas.

Del análisis de los datos se concluye que el templado produce una variación de la D_m mucho mayor en las muestras extruda-

t (°C)	Muestra N°	RND	D _m del extrudado sin templar (g/cm ³)	D _m del extrudado templado (g/cm ³)	Diferencia (g/cm ³)
76	2	3,0	0,979	0,984	+0,005
	2	5,8	0,976	0,984	+0,008
	2	7,0	0,975	0,984	+0,009
	2	9,0	0,975	0,984	+0,009
	2	13,5	0,975	0,983	+0,008
	7	5,8	0,964	0,978	+0,014
	7	7,0	0,964	0,978	+0,014
	7	9,0	0,964	0,978	+0,014
	7	13,5	0,964	0,977	+0,013
93	1	4,0	0,982	0,986	+0,004
	1	7,0	0,979	0,983	+0,004
	1	18,0	0,978	0,984	+0,006
	5	4,0	0,970	0,978	+0,008
	5	7,0	0,970	0,978	+0,008
	5	18,0	0,971	0,977	+0,006
106	2	4,0	0,979	0,983	+0,004
	2	16,0	0,976	0,981	+0,005
	2	25,0	0,976	0,981	+0,005
	6	4,0	0,969	0,977	+0,008
	6	16,0	0,970	0,977	+0,007
	6	25,0	0,972	0,978	+0,006
125	1	7,0	0,984	0,986	+0,002
	1	11,7	0,984	0,986	+0,002
	1	25,0	0,983	0,986	+0,003
	1	30,1	0,983	0,985	+0,002
	1	36,0	0,983	0,985	+0,002
	7	7,0	0,970	0,977	+0,007
	7	25,0	0,974	0,980	+0,006
	7	30,1	0,976	0,981	+0,005
	7	36,0	0,976	0,981	+0,005

Tabla XVII: Variación de D_m producida por el templado en muestras extrudadas.

das que en las originales (isotrópicas); en aquellas, a su vez, el mayor cambio se presenta en los extrudados de menores t y porcentaje de cristalinidad. Resulta llamativo, que como resultado del templado de los extrudados, tanto de la muestra N° 7 como de la N° 1, con historias térmicas diferentes, se converja a un valor común de D_m , dicho de otro modo, que dicha densidad final pueda obtenerse por distintos caminos. Sin embargo, este resultado experimental no implica, bajo ningún aspecto, que la morfología de ambas muestras templadas sea la misma. Por el contrario, los extrudados de la muestra N° 1 están constituidos por cristales de gran tamaño con un cierto grado de imperfección y una fase amorfa originada durante la EES difícil de reorganizar, mientras que los de la muestra N° 7 cuentan con un mayor porcentaje de fase amorfa que se ha reordenado y finalmente cristalizado durante el templado. Correspondientemente con esta interpretación, la Fig. 53 muestra sendos diagramas de difracción de Rayos X (pág. 96) de gran ángulo de la muestra N° 7 extrudada a $t = 76^\circ \text{C}$ y con RND de 7,0 antes y después de templar. La intensidad del halo amorfo, $2\theta = 19,2^\circ$ (91), se reduce apreciablemente y a su vez, el tamaño lateral de los cristales, inversamente proporcional al ancho medio de los picos de difracción, aumenta considerablemente. El valor de L resulta también afectado por el templado de las muestras (pág. 189): en los casos en que éste aparece (morfologías de baja D_m) se observa un incremento del mismo, lo que es atribuible a un aumento del tamaño de los cristales a lo largo de la dirección de extrusión.

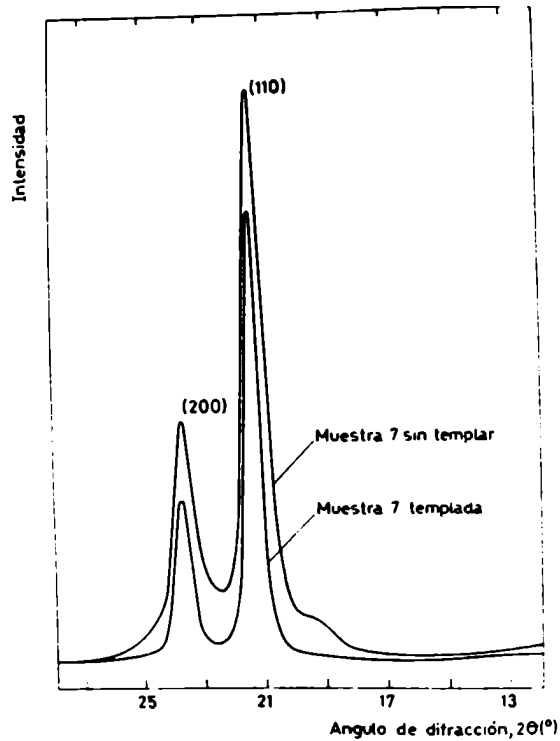


Fig. 53: Diagramas de difracción (ecuador) correspondientes a la muestra N° 7 templada y sin templar.

En síntesis, del estudio del templado de especímenes extrudados se concluye que durante el mismo cristalizan regiones amorfas, preexistentes y generadas durante la EES, en otras palabras, se reorganizan en forma de cristales regiones que habían quedado desordenadas en el proceso de destrucción de la macroestructura lamelar original. Asimismo, se observa un aumento del tamaño y de la perfección de los cristales poliméricos.

El presente análisis debería completarse con un estudio

de la acción de las fuerzas retráctiles de origen entrópico que pueden producir, durante el templado, una disminución de la orientación de la fase amorfa a lo largo de la dirección de extrusión. La D_m no es una propiedad particularmente sensible a la orientación de las fases constitutivas del material. Mediciones de birrefringencia (92) podrían permitir obtener conclusiones acerca de cambios de orientación en las regiones amorfas.

4.8. Determinación del porcentaje de contracción de los extrudados

En las Tablas XVIII y XIX se detallan los resultados correspondientes al porcentaje de contracción (pág. 93) del conjunto de extrudados obtenidos con RND de 7,0 y 11,7 respectivamente.

Para precisar el significado de los valores obtenidos en el ensayo de contracción, se estudió el comportamiento de un caucho "ideal" en las mismas condiciones experimentales. A tal fin, se sometió a una probeta de polietileno entrecruzado HDPEX (pág. 35) de 5 cm de largo entre mordazas, a una relación de estiramiento de alrededor de 350% a 80°C, luego de lo cual la misma fue dejada enfriar, conservando en esas condiciones la deformación alcanzada, en forma permanente. Cuando el espécimen fue calentado nuevamente a 180°C durante 2 minutos, sin ejercer fuerza alguna sobre sus extremos, recuperó totalmente (al menos dentro del error experimental de la medición) la forma de la

Muestra N°	t(°C)	% Contracción	Muestra N°	t(°C)	% Contracción
2	76	47 [±] 3	2	76	47 [±] 3
4	76	57 [±] 2	4	76	55 [±] 2
6	76	69 [±] 3	6	76	71 [±] 2
7	76	66 [±] 1	7	76	68 [±] 2
1	93	47 [±] 3	1	93	47 [±] 3
3	93	52 [±] 2	3	93	52 [±] 2
5	93	55 [±] 2	5	93	66 [±] 4
2	106	47 [±] 3	2	106	47 [±] 3
4	106	55 [±] 2	4	106	47 [±] 3
6	106	64 [±] 1	6	106	66 [±] 2
1	125	50 [±] 3	1	125	47 [±] 3
3	125	44 [±] 3	3	125	50 [±] 5
5	125	47 [±] 3	5	125	54 [±] 3
7	125	66 [±] 1	7	125	64 [±] 2

Tabla XVIII: Porcentaje de contracción de extrudados de distintas t y morfologías obtenidos con una RND de 7,0.

Tabla XIX: Porcentaje de contracción de extrudados de distintas t y morfologías obtenidos con una RND de 11,7.

probeta original. A los efectos prácticos, si bien el porcentaje de gel del polímero es del 70%, puede considerarse al material como un elastómero "ideal", con una recuperación del 100% de su longitud y forma inicial; la memoria que presenta el HDPEX se origina en que la entidad química, que en este caso es toda la muestra, retorna al estado termodinámicamente más estable,

cuando la movilidad molecular queda permitida por la agitación térmica. En este caso, el ensayo de contracción sirve entonces para evaluar cuán afin es el estiramiento, dicho de otro modo, si la deformación macroscópica se ha producido también en la misma extensión, a nivel molecular. Un porcentaje de recuperación del 100%, o equivalentemente para este caso un porcentaje de contracción del 71%, $((3,5 \times 5 - 5)/3,5 \times 5) \times 100$, significa que el estiramiento se produjo con una deformación totalmente elástica, no habiendo existido por lo tanto deformación viscosa, durante el proceso.

En el caso de los extrudados de polietileno lineal, la entidad química es cada molécula individual, la cual pasa alternativamente por zonas amorfas y cristalinas de modo tal que dentro de cualquier elemento de volumen microscópico elegido al azar, no puede individualizarse una dada molécula. Los resultados obtenidos pueden interpretarse sobre la base de este modelo de la interpenetración de segmentos y el de las dos fases. Los cristales se funden, entonces, con un desplazamiento de su centro de gravedad provocado por el cambio de conformación de la fase amorfa que los interconecta, la cual pasa de una morfología altamente anisotrópica en la dirección de extrusión, a la de ovillo estadístico, netamente isotrópica. Sin embargo, por no tratarse de un elastómetro "ideal", el resultado del ensayo de contracción es altamente dependiente de la geometría del espécimen, así como de las condiciones experimentales. Más aún, se trata de un ensayo de naturaleza empírica al cual se le pone fin antes de llegar al equilibrio, ya que si ésto ocurriera, es

decir, si el calentamiento se continuase durante más tiempo a 180°C, se obtendría finalmente, por acción de la tensión superficial, una esfera de polímero fundido. Surge entonces claramente que sólo son estrictamente comparables valores de % de contracción correspondientes a una misma RND (pues los especímenes, además de tener el mismo L_i , tienen el mismo ancho), y que el cociente entre las longitudes medidas del espécimen antes de ser extrudado y después de contraído, no permite calcular -como se sugiere en (93)- un porcentaje de recuperación con un significado físico válido para evaluar cuantitativamente la relación entre la deformación elástica y la viscosa, durante la EES.

De los valores obtenidos se observa que los porcentajes de contracción menores los presentan sistemáticamente las muestras de mayor D_m . La temperatura de extrusión no parece además, tener una influencia importante, al menos en el intervalo estudiado. El menor porcentaje de contracción de las muestras de mayor D_m y menor contenido de fase amorfa se corresponde con una menor interconexión entre las zonas cristalinas. Resulta explicable también que en dichas muestras sea observable una expansión transversal menor, como resultado final del ensayo de contracción, que en las de mayor contenido de fase amorfa.

4.9. Medición de E

Los resultados de la medición (pág. 77) de E ($\dot{\gamma} = 2 \times 10^{-5}$

seg⁻¹) del conjunto de los extrudados se detallan en la Tabla XX y las curvas correspondientes de E vs. RND están graficadas en la Fig. 54.

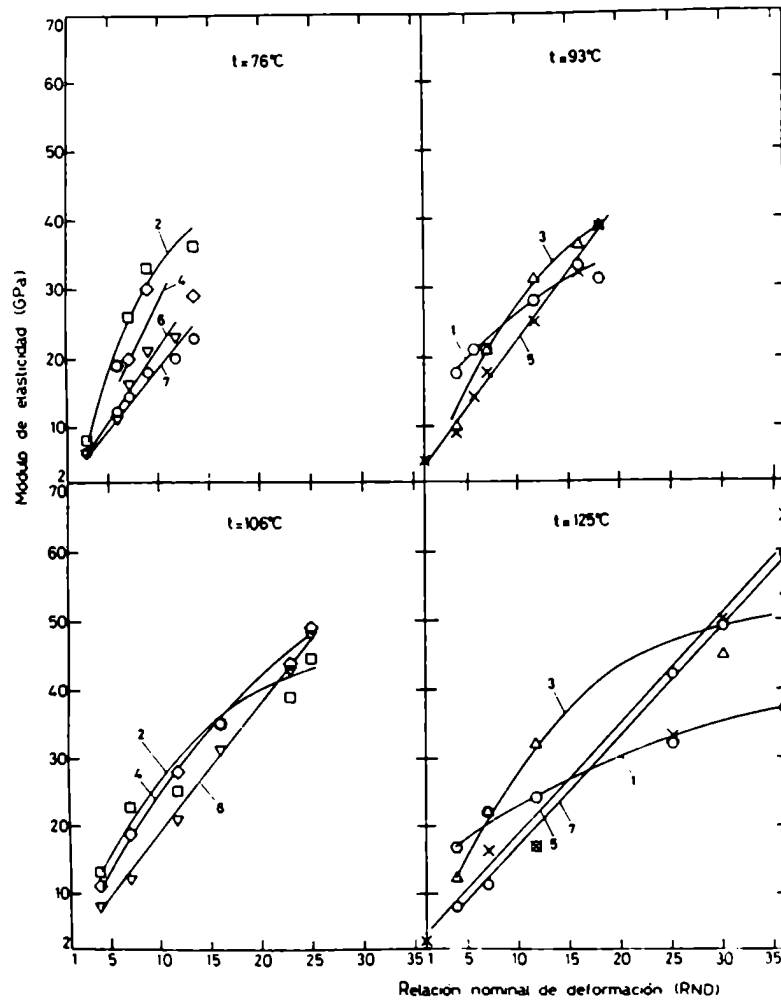


Fig. 54: Curvas de E vs. RND para el conjunto de morfologías 1-7 extrudadas a distintas t.

De los mismos surgen las siguientes conclusiones:

///

Muestra				Muestra			
N°	(°C)	RND	E (GPa)	N°	(°C)	RND	E (GPa)
2	76	3,0	8	5	93	1,0	3
4	76	3,0	-	1	93	4,0	17
6	76	3,0	6	3	93	4,0	10
7	76	3,0	6	5	93	4,0	9
2	76	5,8	19	1	93	5,8	21
4	76	5,8	19	3	93	5,8	--
6	76	5,8	11	5	93	5,8	14
7	76	5,8	12	1	93	7,0	21
2	76	7,0	26	3	93	7,0	21
4	76	7,0	20	5	93	7,0	17
6	76	7,0	16	1	93	11,7	28
7	76	7,0	14	3	93	11,7	31
2	76	9,0	33	5	93	11,7	25
4	76	9,0	30	1	93	16,0	33
6	76	9,0	21	3	93	16,0	36
7	76	9,0	18	5	93	16,0	32
2	76	11,7	--	1	93	18,0	31
4	76	11,7	--	3	93	18,0	39
6	76	11,7	23	5	93	18,0	39
7	76	11,7	20				
2	76	13,5	36	5	125	1,0	3
4	76	13,5	29	1	125	4,0	17
6	76	13,5	--	3	125	4,0	12
7	76	13,5	23	5	125	4,0	--
				7	125	4,0	8
2	106	4,0	13	1	125	7,0	22
4	106	4,0	11	3	125	7,0	22
6	106	4,0	8	5	125	7,0	16
2	106	7,0	23	7	125	7,0	11
4	106	7,0	19	1	125	11,7	24
6	106	7,0	12	3	125	11,7	32
2	106	11,7	25	5	125	11,7	17
4	106	11,7	28	7	125	11,7	17
6	106	11,7	21	1	125	25,0	32
2	106	16,0	35	3	125	25,0	--
4	106	16,0	35	5	125	25,0	33
6	106	16,0	31	7	125	25,0	42
2	106	23,0	38	1	125	30,1	--
4	106	23,0	44	3	125	30,1	46
6	106	23,0	43	5	125	30,1	50
2	106	25,0	44	7	125	30,1	49
4	106	25,0	49	1	125	36,0	37
6	106	25,0	48	3	125	36,0	54
				5	125	36,0	65
				7	125	36,0	59

Tabla XX: Valores obtenidos de E para el conjunto de muestras EES a distintas t y RND.

- Las muestras de menor D_m presentan una variación lineal de E con la RND.
- Para valores de la RND de hasta aproximadamente 7,0, el valor de E es sistemáticamente mayor para las muestras de mayor D_m .
- Para valores de la RND superiores a 7,0 - 11,7, las muestras de mayor D_m no mantienen una linealidad sino que por el contrario decaen apreciablemente (ver particularmente las muestras N° 1 y N° 3 extrudadas a $t = 125^\circ\text{C}$).

Dos son los modelos más estudiados (sin contar el correspondiente a los gases) que arriban a una expresión macroscópica de la relación entre la tensión aplicada σ y la deformación γ elástica, pero que se corresponden con estructuras químicas completamente diferentes: el del caucho "ideal" y el del sólido cristalino. En los cauchos la deformación elástica puede llegar a valores del orden del 100-200% mientras que en los cuerpos cristalinos (metales, por ejemplo) ésta no llega generalmente al 1%. Esta diferencia de comportamiento se debe a que también los mecanismos de deformación son de naturaleza distinta.

Para entender el mecanismo en los metales (94) es necesario recordar que los átomos en un cristal metálico ocupan sitios de la red y se encuentran separados entre sí a distancias determinadas por el juego de fuerzas de atracción y de repulsión de corto alcance. Las Figs. 55 (a) y (b) representan respectivamente

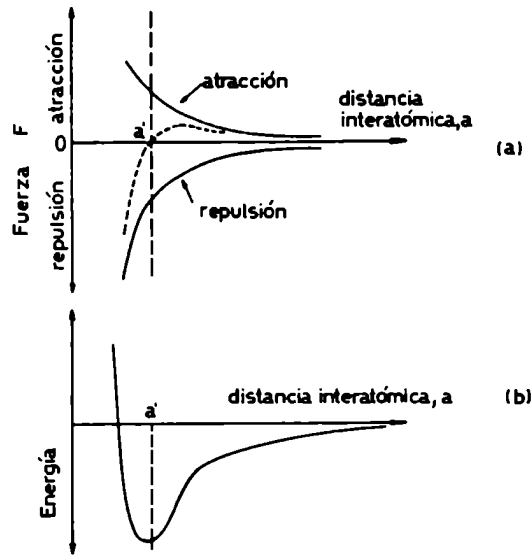


Fig. 55: Distancias interatómicas. (a) La distancia $a = a'$ es aquella a la cual las fuerzas de atracción igualan a las de repulsión. (b) La menor energía potencial corresponde a $a = a'$.

te esas fuerzas y la energía de la unión de dos átomos en función de la distancia entre los mismos; la distancia de equilibrio, que corresponde a un mínimo en la curva de energía, es a' . Si se aplica una fuerza F , la distancia entre átomos será $a + \Delta a$. Cuando se deja de aplicar la fuerza, los átomos vuelven a su posición de equilibrio y no se introduce ninguna deformación permanente en el cristal. La ley de Hooke no es sino la expresión macroscópica de lo que ocurre en la escala atómica.

En la Fig 55 (a) la pendiente de la curva resultante para el valor de $a = a'$ es precisamente E.

Sin embargo, la representación gráfica de la relación $\sigma : f(\gamma)$ es una recta en la región elástica (ver Fig. 27) y en la Fig. 55 (a) es una curva que eventualmente puede considerarse una función sinusoidal para valores de $F > 0$ y $\frac{dF}{da} > 0$. Esta aparente contradicción tiene su explicación. En efecto, para deformaciones muy pequeñas la función sinusoidal difiere muy poco de la función lineal, esto es,

$$F = E \cdot \text{sen } \gamma \approx E \cdot \gamma \quad , \text{ siendo } \gamma = \Delta a/a$$

En el caso de un caucho ideal la deformación isotérmica de la red tridimensional, caracterizada por un peso molecular promedio numérico de la cadena hidrocarbonada entre puntos de entrecruzamiento, M_c , es de naturaleza puramente entrópica (95), es decir, se produce sin variación de la energía interna. Esta particularidad queda ratificada por la aparición de la temperatura absoluta T en la relación $\sigma f(\gamma)$:

$$\sigma = \frac{D_m \cdot k \cdot N_A \cdot T}{M_c} (\gamma - 1/\gamma^2)$$

donde:

k : constante Boltzmann

N_A : número de Avogadro

Para altos valores de deformación, resulta que la constante de

proporcionalidad es "equivalente" al módulo de elasticidad o de Young, el cual posee un claro sentido físico-químico.

En el caso de nuestros extrudados en estado sólido el módulo de elasticidad no puede ser conceptualizado más que cualitativamente, entre otras complicaciones por tratarse de un material compuesto por dos fases, las cuales poseen sendos grados de orientación dentro del espécimen.

En primer lugar analicemos el aumento lineal del módulo de Young con la RND. De acuerdo a lo postulado por Peterlin (96) dicha relación queda establecida por:

1. El incremento de la adhesión transversal entre fibrilas y microfibrilas con la alineación de la fase cristalina en la dirección del estiramiento.
2. La continuidad longitudinal producida como consecuencia de la paralelización de una fracción del material perteneciente a la fase amorfa, las denominadas moléculas vinculantes, que conectan los elementos fibrilares.

Los ensayos realizados agregan un dato adicional importante a dicho modelo: el porcentaje de cristalinidad juega un papel relevante en el valor del módulo de Young, sobre todo a bajas RND. Esto indica que durante la aplicación de la fuerza entre los extremos del espécimen son preferentemente desplazados de su posición de equilibrio los elementos estructurales de la

fase amorfa. Sin embargo la existencia de dicha fase, cuyo valor de E es mucho menor que la de la fase cristalina, es la que permite al material desarrollar el flujo viscoso necesario para producir la deformación plástica de la estructura fibrilar formada. Resulta claro que las muestras que poseen escasa cantidad de dicha fase no pueden cumplir eficientemente esta última etapa que conduce a la ultraorientación del polímero. Esto queda evidenciado en el ensayo de módulo de elasticidad que demuestra que al aumentar la RND, no mejora sensiblemente la continuidad longitudinal de los cristales, debido a que están insuficientemente ligados por la fase amorfa.

La curva de E vs. RND posee una pendiente apenas mayor para las muestras que han sido extrudadas a una menor t. La diferencia es más apreciable cuando se compara con muestras extrudadas a temperaturas bien cercanas al punto de fusión (97), y es atribuible a una mayor relajación de la fase amorfa durante el estiramiento.

El presente análisis evidencia que el comportamiento de las muestras extrudadas de PE muestra algunos aspectos similares a cada uno de los dos modelos antes descritos (claro está que, en este caso, la unión química que soporta la fuerza aplicada no es de tipo metálica sino covalente). Por un lado, los especímenes presentan un límite elástico que no supera el 0,1% (pág. 166) de deformación, por lo cual se asemejan a los sólidos cristalinos; pero por otro lado, la fase más sensible al módulo de Young es la no cristalina, que se encuentra conectan-

do regiones ordenadas "duras", que podrían asemejarse a los puntos de entrecruzamiento del caucho "ideal".

4.10. Determinación de la influencia de $\dot{\gamma}$ en el valor del módulo de elasticidad de extrudados con diferentes RND y morfologías iniciales

Se estudió, en primer lugar, la influencia de $\dot{\gamma}$ en muestras con distintas RND. El módulo de elasticidad se midió por triplicado a 2×10^{-5} , 20×10^{-5} y 100×10^{-5} seg^{-1} , en extrudados de la muestra N° 7 obtenidos a $t = 125^\circ\text{C}$ (Tabla XXI). Los datos de dicha tabla fueron volcados en el gráfico semilogarítmico de la Fig. 56, donde después de verificada (97) la linealidad entre E y el $\log \dot{\gamma}$ se calculó la pendiente de la recta $E(\log \dot{\gamma})$ y su coeficiente de correlación lineal R.

El módulo de Young de los materiales viscoelásticos es mayor a menor temperatura y a mayor $\dot{\gamma}$, debido a que en esas condiciones, el movimiento viscoso de segmentos moleculares se realiza con mayor dificultad (98, 99, 58). La frecuencia natural del movimiento de segmentos poliméricos que migran a nuevas posiciones es una función altamente dependiente de la temperatura y sigue la ley establecida por Williams, Landel y Ferry (100) que postula una equivalencia entre la velocidad de deformación y la temperatura.

En la presente investigación, el aumento observado de la pendiente de E vs. $\log \dot{\gamma}$ para RND crecientes, puede atribuirse

Muestra N°	RND	t (°C)	E (GPa)			Pendiente (GPa)	R	Variación relativa
			$\dot{\gamma}=2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$	$\dot{\gamma}=20 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$	$\dot{\gamma}=100 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$			
7	4,0	125	7,60 [±] 0,51	9,45 [±] 0,32	10,94 [±] 0,39	1,96	0,999	0,26
7	7,0	125	10,64 [±] 0,73	13,32 [±] 0,10	16,19 [±] 0,38	3,23	0,993	0,30
7	11,7	125	17,28 [±] 0,66	20,16 [±] 0,84	22,88 [±] 0,32	3,27	0,996	0,19
7	30,1	125	43,63 [±] 1,53	51,89 [±] 1,55	56,81 [±] 3,69	7,79	0,999	0,18
7	36,0	125	58,56 [±] 1,15	65,27 [±] 1,91	71,85 [±] 1,67	7,75	0,995	0,13

-161-

Tabla XXI: Módulo de elasticidad de extrudados con distintas RND, para tres diferentes valores de $\dot{\gamma}$. En las últimas columnas se detallan los valores de R y la pendiente de la recta E(log $\dot{\gamma}$), y la variación relativa, definida como el cociente entre dicha pendiente y el valor de E a $\dot{\gamma} = 2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$.

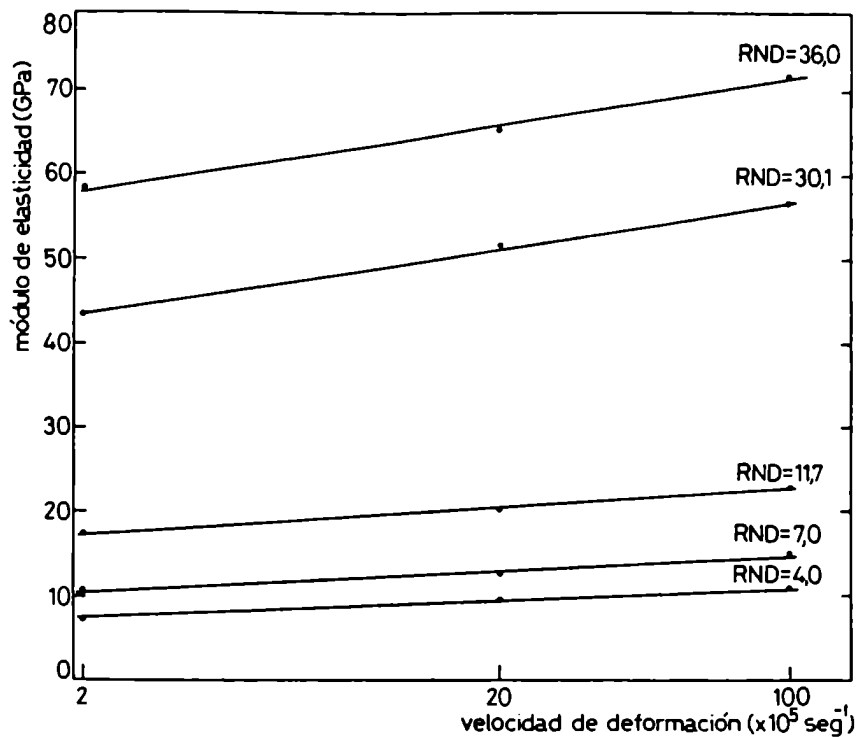


Fig. 56: Influencia de $\dot{\gamma}$ en el valor de E de muestras con diferentes RND.

a que los movimientos viscosos en las zonas amorfas están mucho más impedidos en especímenes en donde el componente no cristalino está altamente orientado en la dirección de la deformación.

Analícemos ahora, cuál es la diferencia entre un líquido viscoso y un sólido elástico sometidos a un estiramiento uniaxial. En el caso de un líquido, la tensión depende solamente de la velocidad de deformación, es decir de cuán rápidamente está siendo deformado en ese instante. En cambio, en el caso

de un sólido, la tensión depende exclusivamente de la cantidad de deformación. En otras palabras, un sólido elástico ideal no debería presentar variación de E con distintos valores de $\dot{\gamma}$.

Los resultados obtenidos se ajustan a estos conceptos. En efecto, si la variación absoluta de E se hace relativa al módulo -por ejemplo, dividiendo la pendiente por el valor de E para $\dot{\gamma} = 2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ - se obtienen entonces los valores de la última columna de la Tabla XXI, los que muestran que la variación relativa de E es más relevante en el caso de las RND más bajas. Como conclusión, puede inferirse que los extrudados con más altos valores de RND poseen un mayor carácter de sólido elástico, debido no tanto a un aumento de la cristalinidad (ver pág. 134) sino al mayor grado de orientación de las regiones amorfas.

En segundo término, para determinar la influencia de $\dot{\gamma}$ en el módulo de elasticidad de extrudados, en todo el espectro de morfologías, se seleccionaron muestras con RND de 7,0 y 16,0 extrudadas a 125 y 106°C, respectivamente (Tabla XXII).

El análisis del comportamiento de los cuatro primeros especímenes indica que la pendiente de E vs. $\log \dot{\gamma}$ es en general la misma, a excepción de la muestra N° 1, de mayor D_m , que presenta una pendiente algo menor. La variación relativa es menor en la muestra N° 1 y mayor en la N° 7, lo cual es totalmente consistente con una mayor cantidad de fase amorfa en el caso de esta última. Los últimos dos datos de la Tabla XXII, completan el análisis anterior. Obsérvese que dado que ambas muestras presentan un valor de E parecido, la diferencia de comportamien-

Muestra N°	RND	t (°C)	E (GPa)			Pendiente (GPa)	R	Variación relativa
			$\dot{\gamma}=2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$	$\dot{\gamma}=20 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$	$\dot{\gamma}=100 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$			
1	7,0	125	21,69 \pm 0,21	24,01 \pm 1,28	25,60 \pm 0,83	2,30	1,000	0,11
3	7,0	125	21,83 \pm 0,09	24,63 \pm 0,20	28,19 \pm 1,04	3,68	0,985	0,17
5	7,0	125	15,82 \pm 0,17	19,33 \pm 0,31	21,69 \pm 0,63	3,46	1,000	0,22
7	7,0	125	10,64 \pm 0,73	13,32 \pm 0,10	16,19 \pm 0,38	3,23	0,993	0,30
2	16,0	106	34,52 \pm 0,14	37,40 \pm 0,68	38,59 \pm 1,32	2,43	0,991	0,07
6	16,0	106	31,11 \pm 2,43	34,77 \pm 0,77	40,52 \pm 2,36	5,41	0,974	0,17

Tabla XXII: Módulo de elasticidad de extrudados con distinta morfología, para tres diferentes

valores de $\dot{\gamma}$. En las últimas columnas se detallan los valores de R y la pendiente de la recta E(log $\dot{\gamma}$), y la variación relativa, definida como el cociente entre dicha pendiente y el valor de E a $\dot{\gamma} = 2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$.

to originado en la morfología, surge directamente de la comparación de las respectivas pendientes. Cabe destacar, que la menor variación relativa, entre todos los datos analizados, la presenta la muestra N° 2 extrudada a 106°C y con RND = 16,0, dado que la misma combina una menor cantidad de fase amorfa y una alta orientación de la misma.

Por último se hace notar que se intentó realizar un análisis similar al anterior con extrudados de la muestra N° 1 con RND=36,0, pero los mismos sufrieron excesivo deterioro en las sucesivas determinaciones, originado en las razones expuestas en pág. 167.

4.11. Medición de la resistencia a la tracción de extrudados

En la Tabla XXIII se detallan los valores obtenidos de la tensión, elongación y energía al punto de fluencia de extrudados traccionados (pág. 80) a una velocidad de deformación de $8,3 \times 10^4 \text{ seg}^{-1}$. Los casos en que no aparecen los valores de elongación y energía, corresponden a aquellos en que no se han podido utilizar extensómetros en el ensayo, debido a la insuficiente longitud de la muestra disponible.

Los mayores valores de tensión, elongación y energía al punto de fluencia, los presentan sistemáticamente las muestras de menor D_m . La Fig. 57 muestra dos comportamientos marcadamente diferentes correspondientes a especímenes de distinta morfología: el de la muestra N° 1 extrudada a 93°C con RND = 11,7 y

Muestra			Tensión al	Elongación al	Energía al
N°	t (°C)	RND	punto de	punto de	punto de
			fluencia (MPa)	fluencia (%)	fluencia (J)
1	---	1,0	7	0,2	0,03
	93	11,7	80	0,6	0,09
	93	16,0	118	2,2	0,46
	93	18,0	106	1,0	0,14
	125	25,0	46	0,1	0,01
	125	30,1	47	0,1	0,01
2	76	9,0	82	1,0	0,24
	76	13,5	110	---	----
	106	16,0	141	---	----
	106	23,0	184	1,8	0,39
	106	25,0	185	1,2	0,20
3	93	7,0	108	---	----
	93	11,7	131	1,8	0,58
	93	16,0	177	2,5	0,74
	93	18,0	210	2,7	0,84
	125	7,0	56	---	----
	125	11,7	88	---	----
	125	25,0	194	1,6	0,30
	125	30,1	183	1,2	0,17
4	76	9,0	103	1,9	0,58
	76	11,7	139	4,3	1,50
	76	13,5	163	---	----
	106	11,7	134	2,2	0,70
	106	16,0	198	---	----
	106	26,3	252	2,5	0,72
	106	25,0	234	1,5	0,34
5	93	11,7	145	7,0	2,58
	93	16,0	223	4,9	1,87
	93	18,0	241	6,0	2,18
	125	7,0	105	7,9	3,50
	125	11,7	144	4,2	1,50
	125	25,0	293	4,6	1,43
	125	30,1	324	3,4	0,92
	125	36,0	233	2,5	0,39
6	76	5,8	77	11,3	4,50
	76	11,7	159	6,1	2,50
	76	13,5	156	---	----
	106	16,0	194	5,3	1,56
	106	23,0	268	---	----
	106	25,0	329	4,1	1,36
7	76	13,5	173	6,5	2,40
	93	2,6	18	7,5	1,60
	125	25,0	365	5,4	2,07
	125	30,1	301	3,3	----

Tabla XXIII: Valores de tensión, elongación y energía al punto de fluencia para el conjunto de muestras EES a distintas t y RND.

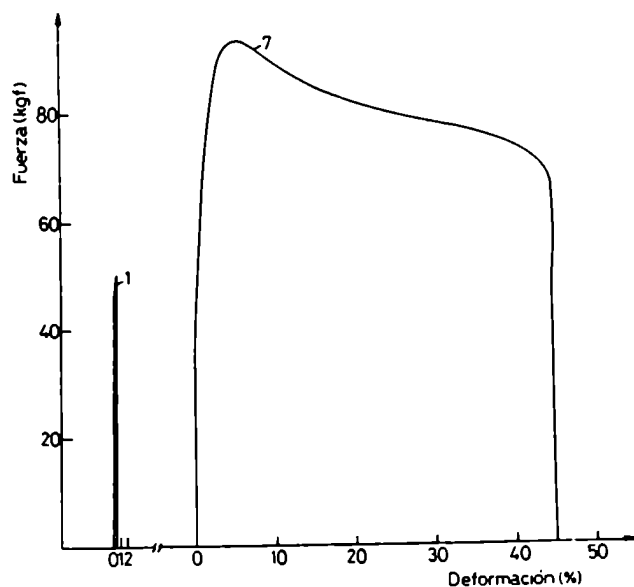


Fig. 57: Fuerza vs. deformación en extrudados de la muestra N° 1 ($t = 93^{\circ}\text{C}$, $\text{RND} = 11,7$) y N° 7 ($t = 76^{\circ}\text{C}$, $\text{RND} = 13,5$) Obsérvese que el valor de E de la muestra N° 1 es mayor al de la N° 7 (pág. 154).

el de la N° 7 extrudada a 76°C con $\text{RND} = 13,5$. La primera rompe en forma frágil y el valor de la tensión al punto de fluencia coincide con el de la resistencia a la rotura, la segunda, en cambio, muestra una clara deformación plástica a continuación del punto de fluencia, presentando inclusive estricciones, aunque con una reducción de área no tan importante como la observable en el estiramiento de especímenes isotrópicos; con esta comparación queda bien ejemplificada la necesidad de la existencia de la fase amorfa en la deformación plástica de la estructura

fibrilar, ya que en definitiva, salvando las importantes diferencias experimentales, el traccionamiento de cualquiera de estas últimas dos muestras es "asimilable" a la obtención de mayores valores de RND mediante la EES.

En cuanto a la RND, la tensión al pico de fluencia aumenta consistentemente con el incremento de la misma, si bien para valores de la RND mayores a 25 no se produce una mejora apreciable. Dado que la resistencia a la tracción está fundamentalmente relacionada con la orientación y cantidad de moléculas vinculantes y la adhesión transversal interfibrilar, resulta explicable el aumento observado de la tensión al punto de fluencia con la RND, sobre todo para las muestras de mayor contenido de fase amorfa. Los extrudados con RND mayores a 25 presentan microfrazas que se generan y/o ponen de manifiesto en el ensayo de tracción y no permiten alcanzar valores más altos de la tensión de fluencia.

El presente análisis intenta comparar el comportamiento a la tracción de muestras EES y dirimir finalmente diferencias de comportamiento de las distintas morfologías. Sin embargo, no se dispone aún de una interpretación microscópica de esta propiedad mecánica "última". El valor de la resistencia a la tracción teórico del PE calculado en base a la mecánica cuántica es de 19 GPa, estando las muestras EES aún muy lejos del valor predicho. Cabe destacar, que un filamento de PEAD comercial de 300 micrones de diámetro, ensayado en las mismas condiciones (pág. 82) que aquellas, arrojó valores de E y resistencia a la tracción de 2,2 GPa y 274^{+11} MPa respectivamente, lo que indica

que si bien el proceso de EES sirve para obtener altos módulos de Young, no permite superar inconvenientes relacionados con imperfecciones y tensiones internas del material, que son los que causan la falla del mismo.

4.12. Ensayo de relajación de tensiones

En la Fig.58 se muestra el resultado del ensayo de relajación de tensiones (pág. 81) realizado sobre la muestra N° 7 extrudada a 106°C y con RND = 23. La relajación de la tensión σ aplicada al espécimen no concuerda, a ninguna de las temperaturas ensayadas, con el clásico modelo de Maxwell ($\sigma = \sigma(t' = 0)e^{-(E/\eta)t'}$, η : viscosidad, t' :tiempo), lo cual es esperable para una muestra de características fibrilar (101). Es interesante destacar

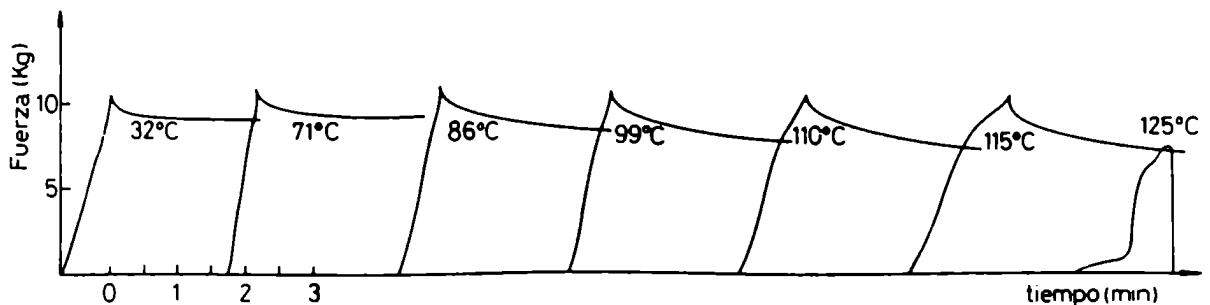


Fig. 58: Ensayo de relajación de tensiones. A 125°C el material falla.

que a temperaturas mayores de 85-90°C, se observa una mayor relajación del material, lo cual indica por un lado una coincidencia con la temperatura a la cual varía sensiblemente la $\text{tg } \delta$ en ensayos de tipo dinámicos (50) y por otro, la relevancia de la fase amorfa en las propiedades tensiles del extrudado. Este último hecho, queda ratificado por la rotura del espécimen a temperaturas alrededor de 10°C inferiores al punto de fusión de la fase cristalina.

4.13. Medición de G

Los resultados de la medición de G y de $\text{tg } \delta$ del conjunto de las muestras EES se detallan en la Tabla XXIV .

El ensayo dinámico de torsión (pág. 86) consiste en que en cualquier instante en que la amplitud de oscilación no sea nula, el volante de inercia está produciendo un giro de cada sección transversal de la barra, un cierto ángulo respecto de la situada más arriba. El ángulo de torsión τ es constante a lo largo del espécimen, con lo cual el ángulo total de rotación de la base inferior respecto de la superior es simplemente igual al producto $\tau \cdot L_m$. Además, dado que la muestra es cilíndrica, la deformación se produce exclusivamente en planos perpendiculares al eje de la misma, por lo cual la torsión no va acompañada de variación de volumen (102), es decir, representa una deformación puramente de corte.

La exactitud del método de medición está influenciada por

Muestra N°	f (s ⁻¹)	tg δ	G (GPa)	Muestra N°	f (s ⁻¹)	tg δ	G (GPa)	Muestra N°	f (s ⁻¹)	tg δ	G (GPa)	Muestra N°	f (s ⁻¹)	tg δ	G (GPa)					
Temperatura de ensayo: 22,5-0,6°C																				
2	3,0	0,46(a)	0,071	0,85	1	4,0	0,40(a)	0,041	1,25	2	4,0	0,39(a)	0,043	1,24	1	4,0	0,41(a)	0,047	1,41	
4	3,0	-----	-----	-----	3	4,0	0,37(a)	0,052	1,06	4	4,0	0,37(a)	0,048	1,06	3	4,0	0,39(a)	0,043	1,26	
6	3,0	0,43(a)	0,049	0,70	5	4,0	0,35(a)	0,048	0,96	6	4,0	0,37(a)	0,053	1,04	5	4,0	0,37(a)	0,046	1,07	
7	3,0	0,43(a)	0,044	0,68	Temperatura de ensayo: 20,4-0,2°C															
2	7,0	0,43(b)	0,042	1,13	1	7,0	0,47(b)	0,034	1,35	2	7,0	0,47(b)	0,044	1,39	1	7,0	0,48(b)	0,046	1,50	
4	7,0	0,42(b)	0,052	1,04	3	7,0	0,44(b)	0,033	1,18	4	7,0	0,44(b)	0,050	1,17	3	7,0	0,45(b)	0,052	1,31	
6	7,0	0,40(b)	0,045	0,93	5	7,0	0,42(b)	0,038	1,08	6	7,0	0,43(b)	0,054	1,16	5	7,0	0,43(b)	0,056	1,16	
7	7,0	0,40(b)	0,055	0,94	Temperatura de ensayo: 22,7-1,2°C															
2	11,7	0,28(b)	0,049	1,21	1	11,7	0,30(b)	0,036	1,42	2	11,7	0,31(b)	0,045	1,48	1	11,7	0,31(b)	0,049	1,62	
4	11,7	0,27(b)	0,054	1,13	3	11,7	0,28(b)	0,030	1,26	4	11,7	0,29(b)	0,048	1,32	3	11,7	0,30(b)	0,043	1,50	
6	11,7	0,26(b)	0,055	1,02	5	11,7	0,28(b)	0,034	1,17	6	11,7	0,28(b)	0,056	1,25	5	11,7	0,29(b)	0,049	1,31	
7	11,7	0,26(b)	0,053	1,00	Temperatura de ensayo: 25,0-0,3°C															
2	13,5	0,23(b)	0,051	1,23	1	18,0	0,69(c)	0,022	1,44	2	25,0	0,51(c)	0,049	1,54	1	36,0	0,40(c)	-----	1,84	
4	13,5	0,22(b)	0,069	1,04	3	18,0	0,69(c)	0,020	1,41	4	25,0	0,52(c)	0,058	1,54	3	36,0	0,39(c)	-----	1,70	
6	13,5	0,22(b)	0,068	1,01	5	18,0	0,67(c)	0,021	1,31	6	25,0	0,51(c)	-----	1,50	5	36,0	-----	-----	-----	
7	13,5	0,21(b)	0,048	0,99																

Tabla XXIV: Valores de G y tg δ para el conjunto de morfologías 1-7 extrudadas a distintas t y RND. (a) Volante de inercia: 52 g. Momento de inercia: 550 gcm². (b) Volante de inercia: 19 g. Momento de inercia: 138 gcm². (c) Volante de inercia: 10,5 g. Momento de inercia: 9,1 gcm².

una serie de factores enumerados a continuación:

- Existe una pequeña contribución del aire en la amortiguación del volante de inercia.
- La medición de L_m y r_o (radio de la probeta cilíndrica) constituye probables fuentes de error.
- El hecho que la muestra no sea totalmente rectilínea produce irregularidades en la curva de oscilación amortiguada.
- El valor de Λ es sensible a la temperatura de ensayo, particularmente en las regiones de transición del polímero.

Algunos de estos inconvenientes han podido ser superados o minimizados, por ejemplo, comparando en lo posible muestras ensayadas con el mismo volante de inercia, midiendo L_m y r_o con gran precisión (pág. 57) -observése que G es inversamente proporcional a la cuarta potencia de r_o -, y obteniendo Λ por un procedimiento más preciso (pág. 89), desechando incluso algunos valores de poca confiabilidad.

De los resultados obtenidos (Tabla XXIV) surgen claramente las siguientes conclusiones:

- i. Las muestras de mayor D_m presentan sistemáticamente un G mayor.
- ii. G aumenta con la temperatura de extrusión.
- iii. G aumenta con la RND.

iv. Dentro del error experimental no existe una correlación significativa entre la $\text{tg } \delta$ y la temperatura de extrusión, la RND y la morfología.

La rigidez de la vinculación de una sección transversal de la probeta de torsión respecto de su inmediata inferior está relacionada con la cantidad y el tamaño de los cristales que pertenecen simultáneamente a sendas secciones. Este razonamiento permite explicar no solamente el punto i. sino además el ii., debido a que la D_m y el porcentaje de cristalinidad también aumenta con la temperatura de extrusión, en forma sistemática, para muestras de la misma D_{mi} (págs. 129 y 134). Para interpretar el punto iii. consideraremos dos casos extremos hipotéticos: en uno, las fibrilas constituyentes del material están orientadas en forma perpendicular al eje de la muestra y en el otro en forma paralela. Dado que las fibrilas paralelas al espécimen representan un impedimento para el giro relativo de secciones transversales adyacentes, una respecto de la otra, es evidente que el menor valor de G correspondería al primer caso. Entonces, el punto iii. podría explicarse, considerando que en los extrudados en estudio, la orientación preferencial de los cristales en la dirección del eje de la muestra aumenta con la RND (pág. 193). En cuanto a iv., los resultados obtenidos coinciden con los de Crissman y Zapas (103) quienes también encuentran una constancia de la $\text{tg } \delta$ con la frecuencia f e incluso además con la temperatura a la que se realiza el ensayo. De este último paráme-

tro se esperaba la mayor sensibilidad de la $\text{tg } \delta$ dado que podría evidenciar relajaciones de las fase amorfa.

4.14. Determinación de D_x en muestras no deformadas y EES

En la Tabla XXV se detallan los ángulos de Bragg de las reflexiones (hkl) obtenidas difractométricamente (pág. 95) de las muestras no deformadas. La Fig. 59 corresponde al difractograma de una de ellas, la muestra N° 4. La Tabla XXVI indica los valores de D_x de las muestras A-7, obtenidos de los parámetros a, b y c de la celda unitaria ortorrómbica del PE, que a su vez se calcularon a partir de los ángulos de Bragg de las

Muestra N°	D_x (g/cm ³)	a (A°)	b (A°)	c (A°)
A	0,988 [±] 0,002	7,426 [±] 0,007	4,932 [±] 0,004	2,548 [±] 0,001
B	1,000 [±] 0,002	7,418 [±] 0,006	4,930 [±] 0,004	2,546 [±] 0,001
1	1,002 [±] 0,004	7,400 [±] 0,009	4,925 [±] 0,005	2,550 [±] 0,003
2	0,998 [±] 0,003	7,410 [±] 0,006	4,947 [±] 0,005	2,545 [±] 0,001
3	1,002 [±] 0,002	7,406 [±] 0,007	4,928 [±] 0,003	2,546 [±] 0,002
4	1,002 [±] 0,002	7,420 [±] 0,007	4,922 [±] 0,004	2,546 [±] 0,001
5	1,001 [±] 0,003	7,422 [±] 0,009	4,923 [±] 0,005	2,547 [±] 0,002
6	1,003 [±] 0,003	7,413 [±] 0,008	4,925 [±] 0,007	2,544 [±] 0,002
7	1,000 [±] 0,003	7,417 [±] 0,007	4,930 [±] 0,004	2,547 [±] 0,002

Tabla XXVI: Muestras no deformadas A-7. Valores de D_x y de los parámetros a, b y c de la celda unitaria.

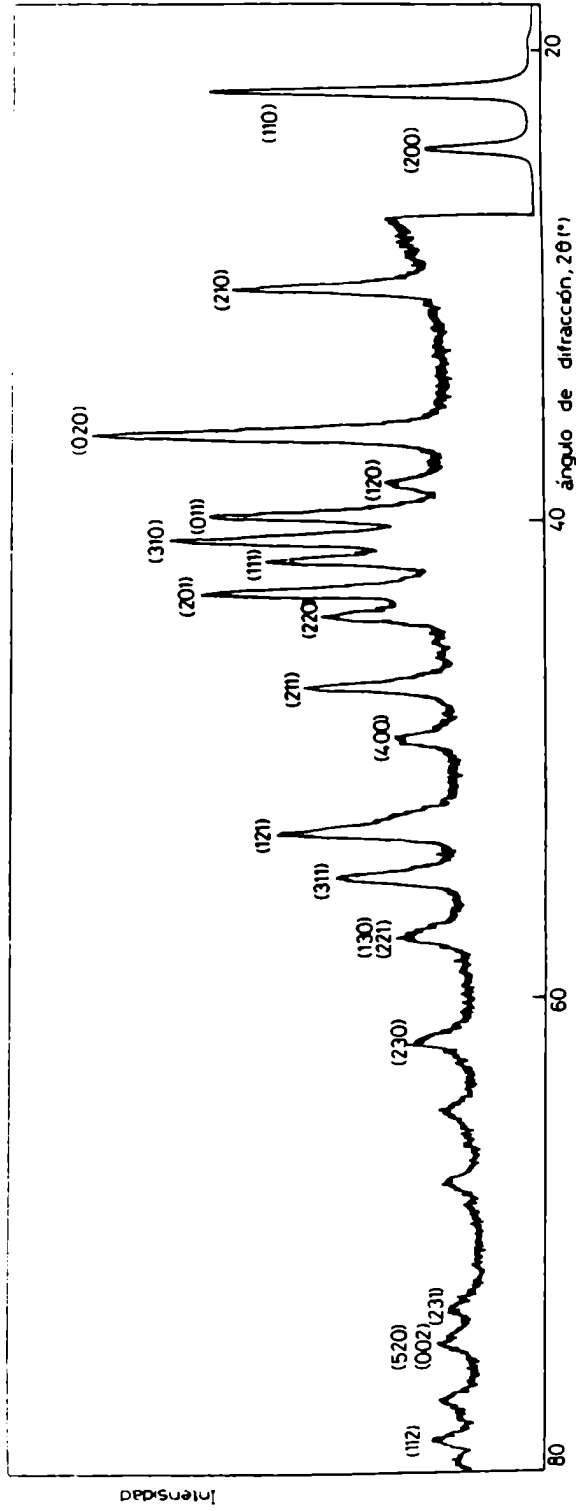


Fig 59: Diagrama de difracción correspondiente a la muestra N° 4 no deformada. Para el cálculo de los parámetros de la celda unitaria, sólo se tomaron en cuenta las reflexiones que aparecen indexadas en el diagrama, a partir de la (011) hacia valores crecientes de 2θ .

Reflexión	Semiángulo de difracción, $\theta(^{\circ})$								
	MUESTRAS								
(hkl)	A	B	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7
(011)	19,9050	19,9350	19,9150	19,9350	19,9300	19,9250	19,9450	19,9550	19,9350
(310)	20,3950	20,4350	20,4000	20,4500	20,4250	20,4350	20,4400	20,4615	20,4400
(111)	20,8450	20,8600	20,8500	20,8450	20,8750	20,8850	20,8800	20,9065	20,8600
(201)	21,5500	21,5600	21,5550	21,5450	21,5875	21,6000	21,5700	21,5625	21,5610
(220)	21,9900	22,0125	22,0400	22,0300	22,0250	22,0500	22,0650	22,0625	22,0140
(211)	23,4850	23,5250	23,5050	23,5350	23,5150	23,5400	23,5600	23,5625	23,5270
(400)	24,5750	24,6025	24,6200	24,6300	24,5850	24,6050	24,6175	24,6190	24,6160
(121)	26,5000	26,5275	26,5200	26,5450	26,5350	26,5900	26,5750	26,5575	26,5290
(311)	27,5000	27,4650	27,5300	27,5200	27,4925	27,5000	27,5075	27,5425	27,4640
(130)	28,6800	28,6750	28,7700	28,7500	28,7275	28,7650	28,7275	28,7725	28,6790
(221)	*****	*****	28,7700	28,7500	*****	28,7650	28,7275	28,7725	*****
(230)	30,8900	30,9080	-----	*****	30,8850	30,9300	30,9675	*****	30,9115
(231)	36,4800	36,5125	-----	36,4500	36,5275	36,5500	36,5350	*****	36,5110
(520)	37,2000	37,2500	-----	37,2300	-----	37,2500	37,2175	37,2675	37,2510
(002)	37,2000	37,2500	-----	37,2300	-----	37,2500	37,2175	37,2675	37,2510
(112)	39,2700	39,2750	-----	39,3000	-----	39,2950	39,3000	39,3225	39,2310

Tabla XXV: Semiángulos de difracción de las reflexiones (hkl) correspondientes a muestras

no deformadas A-7. Radiación: $\text{CuK } \alpha(\text{Ni})$.

(*****): reflexiones desechadas por poseer un alto error al ejecutarse el programa BMDPAR.

(-----): reflexiones no medidas.

reflexiones (hkl) mediante el programa BMDPAR (78). Si bien para el cálculo de los parámetros hubiera sido conveniente utilizar el conocido procedimiento matemático de extrapolación a $\theta = 90^\circ$ (104), la aplicación del mismo no condujo a buenos resultados debido a que las reflexiones medidas distan mucho de dicho valor del ángulo de Bragg.

La Fig. 60 confirma (105) que el valor de D_x de la celda unitaria del PE es independiente de D_m , dicho de otro modo, D_x no depende del espesor de la lamela del polímero. La densidad cristalográfica promediada de todas las determinaciones realizadas es de $1,001 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, coincidiendo la misma plenamente con los datos de bibliografía (106). Asimismo los valores pro-

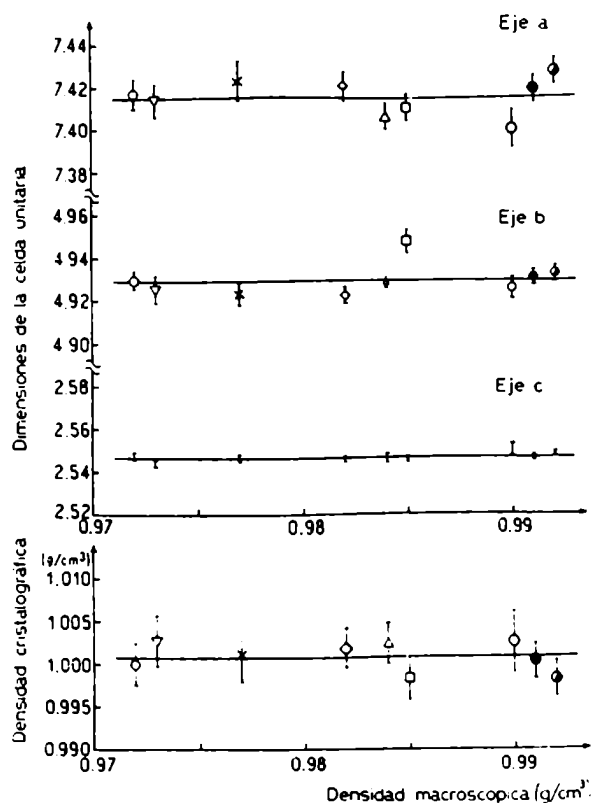


Fig. 60: D_x y parámetros de la celda unitaria en función de D_m .

mediados de los parámetros, $a = 7,415 \text{ \AA}$, $b = 4,929 \text{ \AA}$ y $c = 2,547 \text{ \AA}$, se ajustan muy bien a los clásicos valores de Zugenmaier y Cantow (107), $a = 7,418 \text{ \AA}$, $b = 4,945$ y $c = 2,545 \text{ \AA}$.

En la Tabla XXVII se detallan los ángulos de Bragg de las reflexiones ecuatoriales obtenidas fotográficamente con cámara Weisseberg (pág. 99) de las muestras extrudadas. La utilización en este caso de radiación de Co ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$), que posee una longitud de onda mayor a la del Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), contribuyó a mejorar la precisión en la determinación del valor de los parámetros a y b , dado que la funcionalidad de ésta con el ángulo de Bragg responde a la $\cotg \theta$ (108). Los valores consignados en la Tabla XXVII corresponden a 7 especímenes EES de distintas morfologías, t y RND; los mismos fueron seleccionados de modo tal de cubrir el conjunto de las variables en estudio. La RND y t se indicarán en los sucesivo entre paréntesis, de manera tal que, por ejemplo, el 1(36,0-125) corresponde al espécimen de la muestra N° 1 con una RND de 36,0 y extrudada a 125°C . Las Fotografías VIII y IX (pág. 200) muestran las figuras de difracción del ecuador de los extrudados 1(11,7-125) y 7(36,0-125).

La determinación de la posición de la reflexión meridional (002) se realizó en forma precisa, esto es, la exposición fotográfica fue lo suficientemente prolongada como para que aparecieran nítidamente las reflexiones (211) y (112) del α -cuarzo (patrón interno), en el caso de las muestras 1(11,7-125) y 7(36,0-125), obteniéndose los valores de 2θ de $44,6524^\circ$ y $44,6821^\circ$ respectivamente. Las Fotografías X y XI (pág. 200) muestran las figuras de difracción meridionales de los extrudados

Reflexión	Semiángulo de difracción, $\theta(^{\circ})$											
	E X T R U D A D O S											
(hk0)	1 (11,7-125)	1 (36,0-125)	7 (11,7-125*)	7 (36,0-125)	7 (11,7-93)	2 (11,7-76)	7 (11,7-76)	7 (11,7-76)				
(020)	21,1873	21,2582	21,2029	21,2602	21,2769	21,1756	21,1862					
(300)	21,1873	21,2582	21,2029	21,2602	*****	21,1756	21,1862					
(120)	-----	22,4190	22,4195	-----	-----	-----	-----					
(310)	23,8419	23,8669	23,8719	23,9067	23,8335	23,9030	23,8350					
(220)	25,7578	25,7911	25,7713	25,8258	25,7447	25,7964	25,7409					
(400)	-----	28,8574	-----	28,7483	28,8212	28,9771	28,7806					
(320)	*****	-----	30,7741	30,8429	30,7902	-----	30,7898					
(130)	33,8095	33,8065	33,8156	33,9285	-----	33,8483	33,8147					

Tabla XXVII: Semiángulo de difracción de reflexiones (hk0) de muestras EES en distintas condiciones. Radiación: $\text{CoK } \alpha(\text{Fe})$. (*****): reflexiones desechadas por poseer un alto error al ejecutarse el programa BMDPAR. Las reflexiones (120), (320) y otras (-----) no pudieron ser medidas en muchos casos debido a su baja intensidad (por ejemplo, salvando las distancias por tratarse de una muestra isotrópica, en la Fig. 59 la reflexión (320) aparece como un hombro de la (121)).

(*) La reflexión (210) de esa muestra aparece a $2\theta = 17,5036^{\circ}$.

1(36,0-125) y 7(36,0-125).

La Tabla XXVIII indica los valores de Dx de los 7 extrudados en estudio, obtenidos de los parámetros a, b y c de la celda unitaria ortorrómbica del PE, que a su vez se calcularon a partir de los ángulos de Bragg de las reflexiones (hk0) y (001), mediante el programa BMDPAR. Para el cálculo el valor obtenido del parámetro c de la muestra 7(36,0-125) se hizo extensivo al resto de las muestra N° 7; correspondientemente el del extrudado 1(11,7-125) se utilizó para el 1(36,0-125) y 2(11,7-76). La diferencia entre ambos valores, como puede observarse, es mínima.

Muestra	Dx (g/cm ³)	a (A°)	b (A°)	c (A°)
1(11,7-125)	0,997 [±] 0,002	7,426 [±] 0,006	4,942 [±] 0,002	2,545 [±] 0,001
1(36,0-125)	0,999 [±] 0,001	7,412 [±] 0,003	4,940 [±] 0,002	2,545 [±] 0,001
7(11,7-125)	0,999 [±] 0,001	7,420 [±] 0,005	4,941 [±] 0,002	2,544 [±] 0,001
7(36,0-125)	1,002 [±] 0,003	7,424 [±] 0,008	4,925 [±] 0,005	2,544 [±] 0,001
7(11,7-93)	0,999 [±] 0,003	7,424 [±] 0,006	4,939 [±] 0,006	2,544 [±] 0,001
2(11,7-76)	1,002 [±] 0,003	7,397 [±] 0,010	4,939 [±] 0,006	2,545 [±] 0,001
7(11,7-76)	0,998 [±] 0,002	7,428 [±] 0,005	4,941 [±] 0,003	2,544 [±] 0,001

Tabla XXVIII: Muestras EES. Valores de Dx y de los parámetros a, b y c de la celda unitaria.

En las Figs. 61 y 62 se grafica Dx y el parámetro a (que sería el más proclive a presentar modificaciones) en función de la RND para muestras extrudadas N° 1 y N° 7 respectivamente. El valor de RND=1 que aparece en dichos gráficos corresponde al promedio obtenido de las muestras no deformadas (pág. 178).

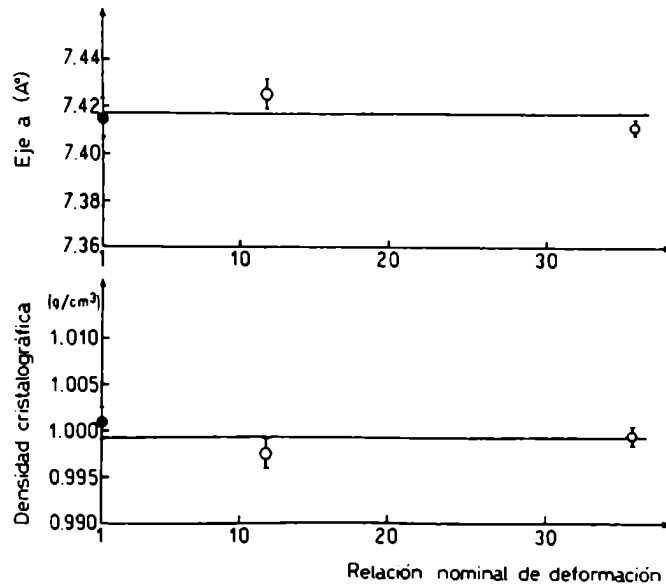


Fig. 61: Dx en función de RND para extrudados de la muestra N° 1.

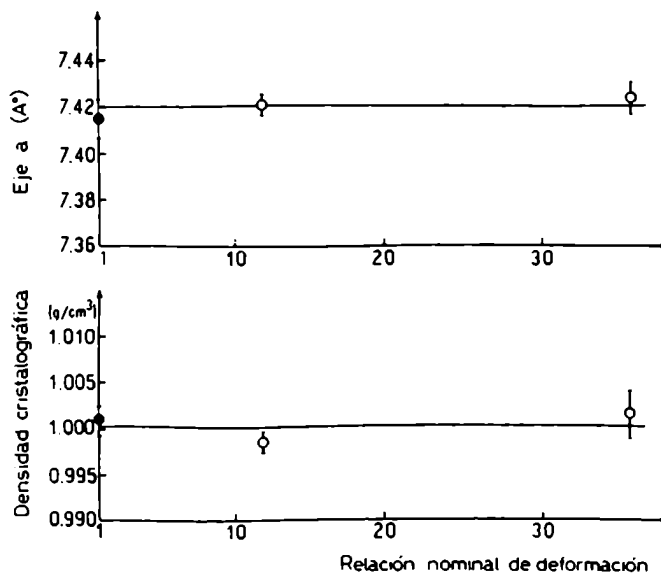


Fig. 62: Dx en función de RND para extrudados de la muestra N° 7.

Resulta claro que, dentro del error experimental, no existe variación de las dimensiones de la celda unitaria con la RND ni con la morfología. Lo mismo ocurre con la temperatura de extrusión, Fig. 63, en donde varias morfologías con RND = 11,7 resultan poseer la misma D_x , independientemente de t .

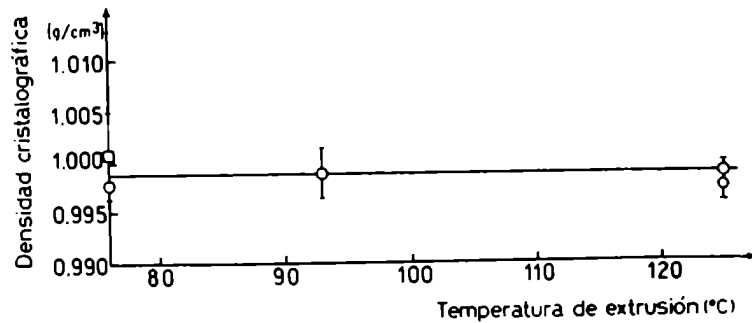


Fig. 63: D_x en función de t para distintas morfologías (RND = 11,7).

En bibliografía, Glenz (52) informa acerca de una expansión de la celda unitaria en especímenes de PE con distintos grados de deformación, fundamentalmente originada en la variación de las dimensiones del parámetro a , desde $7,42 \text{ \AA}$ en muestras no estiradas hasta $7,48 \text{ \AA}$ en estiradas 25 veces. Del mismo modo, Adams (109) postula un aumento de $0,07 \text{ \AA}$ de $7,40 \text{ \AA}$ a $7,47 \text{ \AA}$, para RND de 1 a 36 respectivamente. Las reflexiones medidas en dichos trabajos poseen un elevado error, que ha sido reducido en el presente desarrollo experimental, al utilizar un elevado número de reflexiones independientes con ángulos de Bragg siempre mayores a 20° . En nuestro caso la disper-

sión de los valores obtenidos en la medición de las muestras no deformadas, puede haberse originado en factores tales como la divergencia vertical del haz primario y en diferencias de temperatura en la medición de los distintos especímenes (el coeficiente de expansión térmica (110) del parámetro α es $22 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ a 30°C). Del mismo modo en las muestras extrudadas debe agregarse a las posibles fuentes de error mencionadas, la originada en la medición del radio de la cámara Weisseberg. Sin embargo, la dispersión total es comparable con la desviación normal de cada medida individual y no es observable ninguna tendencia de variación de Dx con la morfología, la RND ni la temperatura de extrusión.

Como conclusión surge que si bien es cierto que los gradientes de velocidades durante la EES no solamente deforman los espaciados intermoleculares sino también ángulos y en menor medida distancias de unión, al desaparecer la fuerza aplicada sobre el polímero se recupera instantáneamente la configuración cristalina inicial.

4.15. Medición de L

En la Fig. 64 se ilustran las curvas (pág.106) correspondientes al "largo período" de muestras N° 7 extrudadas a 125°C con distintas RND. Como puede observarse, los máximos de intensidad más nítidos se ubican en la región intermedia de RND de 7,0-11,7. Para RND más bajas las curvas muestran un máximo menos

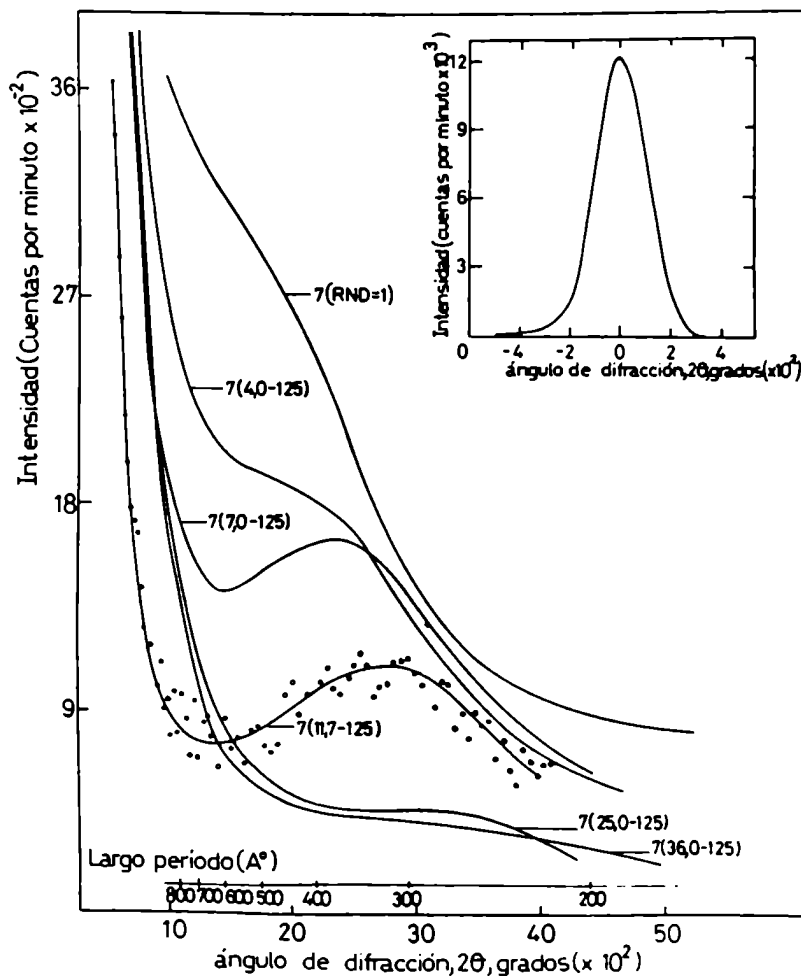


Fig. 64: Dependencia experimental de la intensidad con el ángulo de difracción a lo largo de la dirección meridional, en la región de Rayos X de pequeño ángulo. El máximo de las curvas corresponde a L. En el caso de la muestra 7(11,7-125) se indican las intensidades detectadas por el equipo para cada valor de 2θ , con el fin de mostrar la dispersión de los puntos. En el ángulo superior derecho se ilustra el perfil del haz primario, obtenido para fijar la posición absoluta de la escala de abscisas.

pronunciado y particularmente para la muestra de RND = 1,0 tan sólo se observa un hombro, cuya escasa resolución es probablemente el resultado del barrido meridional de una reflexión circular, característica de especímenes sin orientación preferencial (111). Si recordamos ahora que una condición necesaria para la aparición de L es la existencia de una diferencia de densidad electrónica entre las regiones amorfas y cristalinas (D_{ea} y D_{ex} respectivamente, en electrones/ Å^3) que se suceden regularmente en el caso del PE a lo largo del eje c, resulta explicable el hecho que para RND altas el máximo pierda intensidad debido a la comprobada desaparición gradual de fase amorfa (pág. 135) a la temperatura de extrusión de 125°C, combinada con el aumento de su densidad D_a . Este último fenómeno está originado (52) en el incremento de la alineación de las cadenas y conduce a una disminución del contraste dado por $(D_{ex} - D_{ea})^2$. De tanto o mayor peso aún es la explicación de Slutsker (112) quien sugiere una fractura de bloques cristalinos por acción de los esfuerzos de corte presentes en la deformación del polímero. Como se observa en la Fig. 65 dichos bloques quedan desplazados uno respecto del otro, lográndose una distribución más uniforme de los esfuerzos mecánicos en cada sección transversal del espécimen, a expensas de la regularidad en el ordenamiento de las regiones cristalinas.

Lo que sin duda sorprende de la Fig. 64 es la disminución de L con la RND. La sucesión de valores 431, 367, 327 y 269 Å° para RND 4,0, 7,0, 11,7 y 25,0 respectivamente puede explicar-

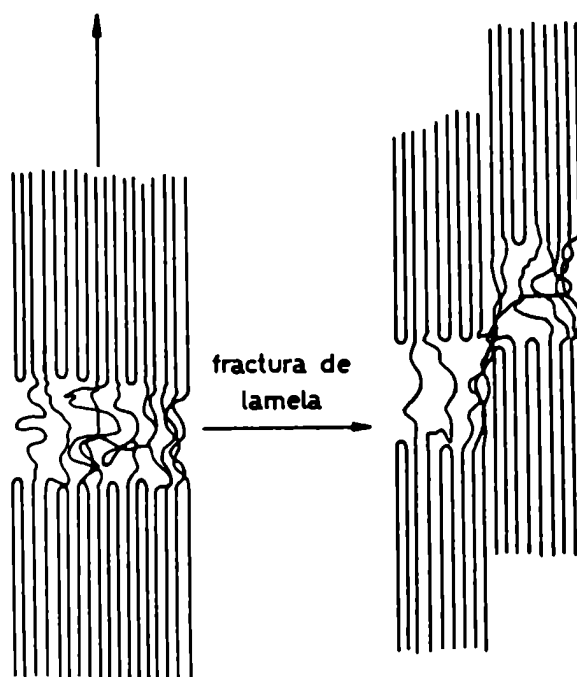


Fig. 65: Cuarteado longitudinal de un bloque cristalino. La flecha vertical indica la dirección de extrusión.

se o bien por un desplazamiento de la fase amorfa hacia las regiones laterales, producido por la compresión a que es sometido el material en la EES, o bien por un acentuado incremento de la distorsión paracristalina de la macrored. El mismo fenómeno ha sido informado por otros autores sin una interpretación concluyente (113).

La Fig. 66 (I) indica que muestras de diferentes morfologías con la misma RND de 11,7, presentan un máximo de difracción

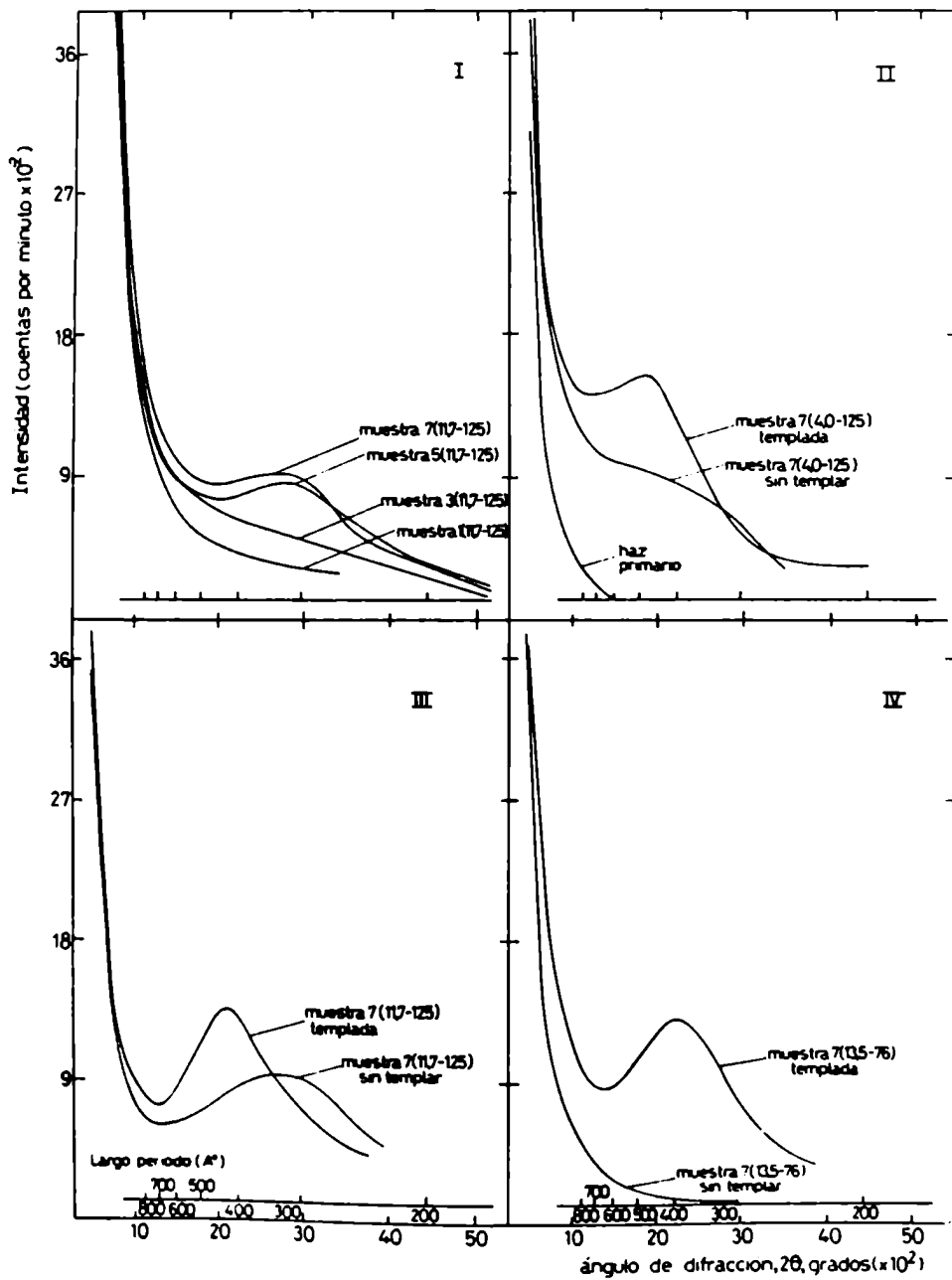


Fig. 66: Influencia de la morfología (I) y del templado (II, III y IV) en la aparición y ubicación del máximo de L. En (II) se indica la dispersión producida por el haz primario cuando no se coloca la muestra en estudio.

solamente en el caso en que el material de partida está constituido por CCP.

Dado que los cristales se orientan menos efectivamente en los especímenes de mayor D_m (pág. 193), podría esperarse en el caso de las muestras N° 1 y N° 3 que la región de "largos períodos" más nítidos pudiera aparecer desplazada hacia RND mayores. Sin embargo, extrudados de las morfologías N° 1 y N° 3 con RND de 25 no muestran dicho máximo. La interpretación de tales ausencias debe buscarse entonces en:

- i. El análisis del fenómeno que origina el máximo.
- ii. El origen y el proceso de deformación de cada tipo de muestra.

En cuanto a i., para un sistema de dos fases, el poder dispersante (114) que posibilita la aparición del máximo correspondiente a L es:

$$(D_{ex} - D_{ea})^2 w_c \cdot w_a, \quad \text{con } w_c + w_a = 1$$

donde w_c y w_a son las correspondientes fracciones en volumen de las fases cristalinas y amorfas. Las muestras Nos. 1, 3, 5 y 7 de la Fig. 66 (I) poseen un porcentaje de cristalinidad de 91, 88, 85 y 81% respectivamente (pág. 134). Las N° 3 y N° 5 por ejemplo, no difieren mucho en su contenido cristalino, por lo cual la ausencia del máximo de L en la primera de ellas, puede adjudicarse sólo parcialmente a un menor poder dispersante. La

diferencia en el mecanismo de deformación (ii.) de las muestras N° 3 y N° 5 reside en que en esta última, la estructura fibrilar formada durante la EES posee una periodicidad y una alternancia de las fases amorfas y cristalinas, mientras que en la primera, las regiones desordenadas, que son, en parte, producto de la destrucción de la propia fase cristalina, no pueden reorganizarse de modo de generar la alternancia regular necesaria para la aparición de L; esto se debe a las dificultades de sus movimientos originados en el "aspecto" de los cristales que deben ser movilizados a tal fin. Observese la coincidencia en la interpretación de estos resultados con los del templado de muestras extrudadas (pág. 147).

En la Tabla XXIX se detallan los resultados referidos a la modificación, con el templado, de la posición del máximo de difracción de Rayos X a pequeños ángulos de distintos especímenes EES. En la Fig. 66 II, III y IV se ilustra tal corrimiento en el caso de la mayoría de dichas muestras.

Muestra	L, antes del templado (A°)	Tiempo de templado (hs)	L, después del templado (A°)	Aumento de L con el templado (A°)
7(4,0-125)	431	450	483	52
7(7,0-125)	367	450	426	59
7(11,7-125)	327	86	394	70
7(11,7-125)	327	450	426	102
7(13,5-76)	---	450	390	---

Tabla XXIX: Valores de L obtenidos antes y después del templado de extrudados.

El análisis de los valores obtenidos y de los gráficos de la Fig. 66 conduce a las siguientes conclusiones:

- El templado aumenta el valor de L y reduce el ancho medio de la reflexión.
- Coincidentemente con los datos de la bibliografía (115), L aumenta linealmente con el logaritmo del tiempo de templado.
- En la muestra 7(13,5-76) se observa la aparición del máximo correspondiente a L, inexistente en el extrudado original.

El aumento irreversible de L con el templado se atribuye a la migración de defectos a lo largo de la cadena (116), a la fusión parcial y subsecuente recristalización de segmentos y fundamentalmente a la autodifusión de cada molécula a lo largo de su esqueleto hidrocarbonado, que contribuye a aumentar el tamaño de las regiones cristalinas dispuestas a lo largo del eje c (Fig. 67). Los fenómenos postulados contribuyen también a mejorar la alternancia, periodicidad y perfección de la macrored, como resultado de lo cual se angosta el perfil del máximo de difracción.

En cuanto a la muestra 7(13,5-76), la aparición del máximo correspondiente a L, debe vincularse a otros resultados que surgen como consecuencia del templado de extrudados similares. La muestra 7(11,7-76) por ejemplo, no sólo incrementa su D_m du-

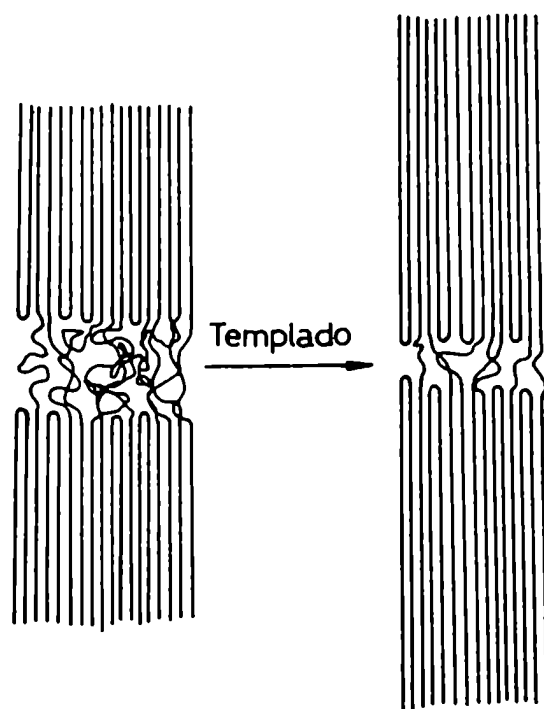


Fig. 67: Aumento de L debido al movimiento de reptación de las moléculas, cuando la muestra es sometida a un templado.

rante el templado a 120°C , de $0,964$ a $0,978$ g/cm^3 , sino también aumenta considerablemente el tamaño lateral de sus cristales (pág. 147). La extrusión a 76°C procede, entonces, con una gran desorganización de la macroestructura original: la energía térmica suministrada es insuficiente para una adecuada deformación viscosa de la fase amorfa (la viscosidad de la misma desciende exponencialmente con la temperatura), los tiempos de relajación son altos y por ende la D_m se reduce de $0,972$ a $0,964$ g/cm^3 ,

destruyéndose parte de las regiones cristalinas. Sin embargo, el templado posterior a una temperatura 44°C por encima de la de extrusión permite reordenar la macrored, de modo tal de re-disponer en forma alternada zonas cristalinas y amorfas. Todo sucede como si el templado permitiera reorganizar una estructura efectivamente deformada (obsérvese el valor de E -pág. 154)- o la orientación de los cristales -pág. 193-) pero en la cual la fase amorfa subyace en un estado tal, que está altamente imposibilitada de reordenarse.

4.16. Determinación del grado de orientación de los cristales

El grado de orientación de los cristales (pág.103) en la dirección de extrusión, evaluado mediante la determinación del ángulo α , brinda información acerca del diferente comportamiento de las morfologías de CCE y CCP durante la EES (Tabla XXX).

En las Fotografías X y XI, que muestran respectivamente la reflexión (002) de los extrudados 1(36,0-125) y 7(36,0-125) pueden observarse a simple vista las diferentes aperturas de los arcos meridionales. Asimismo, las figuras de difracción de las muestras no deformadas N° 1 y N° 7, ilustradas en las Fotografías VI y VII indican la isotropía del material original.

De los resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

Las muestras con morfología inicial de CCE presentan una orientación de sus cristales menor que las de CCP. Sin duda, y

Muestra	α (°)
1 (11,7-125)	16,5 [±] 1,4
1 (36,0-125)	18,2 [±] 1,3
7 (11,7-125)	9,5 [±] 0,5
7 (36,0-125)	5,0 [±] 0,1
7 (11,7-93)	6,4 [±] 0,1
2 (11,7-76)	17,3 [±] 0,3
7 (11,7-76)	7,0 [±] 0,5

Tabla XXX: Valor de α del conjunto de las muestras EES.

en concordancia con otros autores (89), el intervalo de RND en el cual los cristales fundamentalmente se orientan, es el que media entre la RND = 1 y 11,7. Sin embargo, las muestras de morfología de CCP sobrellevan aún más el alineamiento de los cristales, de modo tal que el mínimo valor del ángulo α medido corresponde al extrudado 7(36,0-125). Las muestras con CCE, en cambio, no mejoran la orientación más allá de RND = 11,7. Si bien es imaginable lo complicado que resulta orientar un cristal de un ancho de lamela del orden de los 2.800 Å, otra de las razones que aportan a la dilucidación del último fenómeno citado es que para mejorar la orientación unidireccional de los cristales es necesario que exista una cierta cantidad de fase amorfa que interconecte las regiones cristalinas; los ex-

trudados con morfología inicial de CCE pueden pensarse como constituidos por dominios cristalinos con un bajo grado de interconexión, los cuales son sometidos a la acción de gradientes de velocidades, en forma individual, durante la EES.

Por último, cabe destacar que a mayores temperaturas de extrusión -muestra 7(11,7-125)-, la recristalización de regiones cristalinas y los bajos tiempos de relajación de moléculas de la fase amorfa que son sometidas a la acción de los gradientes longitudinales, conspiran contra una efectiva orientación de los cristales a lo largo del eje c. Concordante con esta explicación, muestras N° 7 extrudadas a temperaturas más bajas y a RND = 11,7, resultan tener un grado de orientación algo mayor.

4.17. Determinación de \bar{D}_{002}

Mediante el uso de una cámara Weisseberg con radiación de Cu y colimador de 70 micrones se fotografiaron (pág.103) las reflexiones meridionales (002) del PEAD, correspondientes a muestras con distintas t, RND y morfologías iniciales. Con el fin de corregir el ensanchamiento instrumental de las reflexiones obtenidas experimentalmente, se utilizó el perfil densitométrico de la reflexión (211) del α -cuarzo (patrón interno). Haciendo uso del procedimiento iterativo de Rollet y Higgs (117) -el programa de computación utilizado se adjunta en el Apéndice del presente trabajo de Tesis- se realizó la desconvolución del perfil experimental $P_{exp}(2\theta)$ obtenido microdensitométricamente, cu-

ya expresión es:

$$P_{\text{exp}}(2\theta) = P_{\text{dif}}(2\theta) \overset{\frown}{P_{\text{inst}}}(2\theta)$$

donde $P_{\text{dif}}(2\theta)$ y $P_{\text{inst}}(2\theta)$ son respectivamente los perfiles de difracción e instrumental y el signo $\overset{\frown}$ indica la convolución entre ambos. De este modo, se obtuvo el perfil $P_{\text{dif}}(2\theta)$ que es el originado exclusivamente por la difracción del espécimen polimérico. Dado que el valor de \bar{D}_{002} obtenido de reemplazar en la ecuación de Scherrer el ancho integral de $P_{\text{dif}}(2\theta)$ no difiere prácticamente del calculado al reemplazar en cambio δ_{dif} , que se obtiene fácilmente suponiendo perfiles gaussianos ($\delta_{\text{dif}} = (\delta_{\text{exp}}^2 - \delta_{\text{dif}}^2)^{\frac{1}{2}}$), se recurrió por simplicidad a esta última forma de cálculo. Asimismo, ya que los resultados obtenidos utilizando condiciones experimentales distintas (es decir, cambiando por radiación de Co (pág. 101) y colimador de 300 micrones) no difirieron dentro del error experimental de los obtenidos con las condiciones originales, se promediaron para cada tipo de muestra los valores correspondientes a ambas determinaciones.

Los valores de \bar{D}_{002} se detallan en la Tabla XXXI.

Resultan sorprendentes los extremadamente bajos valores de \bar{D}_{002} , en especial en el caso de la muestra N° 1, sobre todo si se tiene en cuenta que la observación con microscopio de barrido de dicha morfología (en el estado no deformado) permite distinguir cristales de hasta 2.800 Å. En la muestra N° 7 se ob-

Muestra	\bar{D}_{002} (Å)	δ_{dif}^* (mm)
1 (11,7-125)	113 [±] 3	0,49
1 (36,0-125)	111 [±] 7	0,51
7 (11,7-125)	123 [±] 9	0,45
7 (36,0-125)	150 [±] 10	0,37
7 (11,7-93)	105 [±] 8	0,53
2 (13,5-76)	107 [±] 4	0,52
7 (13,5-76)	105 [±] 1	0,53

Tabla XXXI: Valores de \bar{D}_{002} de extrudados. En la columna de la derecha figuran los correspondientes valores de δ_{dif} (mm) medidos sobre la película fotográfica de la cámara Weissenberg (para el cálculo se consideró radiación de Cu).

(*) El valor de δ_{inst} de la reflexión (211) del cuarzo es de 0,22 mm o equivalentemente 0,22° del semiángulo de difracción.

serva un cierto aumento de \bar{D}_{002} con la RND y otro aún más leve con la temperatura de extrusión. Dicho incremento, informado también para este tipo de morfología por otros autores (40, 109), es consistente, al menos en forma cualitativa, con el conjunto de los modelos moleculares de polímeros semicristalinos ultraorientados, que postulan puentes intercristalinos (50)

o una estructura fibrilar deformada plasticamente (48).

A juzgar por los valores obtenidos de \bar{D}_{002} , las muestras N° 1 y N° 2, de altos valores de D_m , no mostrarían ser sensible a la RND ni a la temperatura de extrusión. Sin embargo, tales conclusiones son prematuras y probablemente erróneas, por lo cual es conveniente de ahora en adelante centrar la discusión en las razones que conducen a los bajos valores observados de \bar{D}_{002} .

Wu, Simpson y Black (118) sugieren que el valor de \bar{D}_{002} obtenido, como en nuestro caso por difracción de Rayos X, no es un parámetro sensible a la ultraorientación del PE. Dichos autores, quienes informan de bajos e invariables valores de \bar{D}_{002} concluyen que dado que éstos son sensiblemente menores a los correspondientes a L, queda planteado una incógnita no solamente en cuanto a la validez de la fórmula de Ward (pág. 28), sino a las razones físicas de tales resultados.

Desde dicha publicación hasta la fecha, se ha avanzado considerablemente. Por un lado White (119) postuló que en muchos casos, el arqueado de los cristales es el causante del ensanchamiento de los perfiles de difracción. Sherman (120), sobre la base de dichos argumentos, comprobó en su Tesis Doctoral, que en especímenes ultraorientados de PEAD (Alathon 7050), el tamaño de los cristales obtenido por microscopía de campo oscuro es sensiblemente superior al proveniente del análisis por microdifracción electrónica de la reflexión (002).

Además del arqueado de los cristales, existen otros dos factores que seguramente han impedido en nuestro caso obtener mayores valores de \bar{D}_{002} :

- i. La existencia de un valor de g_{II} distinto de cero.
- ii. La baja resolución del método empleado.

El primer factor se analiza a partir de los resultados de microdifracción electrónica (pág. 202).

En cuando a ii. la resolución del método fotográfico de Weissenberg, no es desde ya particularmente alta. Como intento de mejorarla, se apeló a la difractometría, construyendo una empalizada similar a la de la Fig. 34 (pág. 96), pero girando los extrudados 90° en el plano del portamuestras. Las condiciones experimentales fueron: ranuras de divergencia y dispersión: 4° , velocidad de barrido $1^\circ/\text{min}$, radiación: $\text{CuK } \alpha(\text{Ni})$, perfil instrumental: reflexión (331) del Si con un ancho a la altura media de $0,33^\circ(2\theta)$. Sin embargo, los resultados obtenidos, por ejemplo, en el caso de la muestra 7 (36,0-125) arrojaron valores similares a los anteriores.

Haciendo una visión retrospectiva, un método valedero, que posee una resolución de alrededor de 800 \AA y que fue desarrollado como parte del presente trabajo de Tesis, pero con anterioridad a la preparación del conjunto de extrudados de distintas morfologías, es el que se describe en pág. 110. En dicho caso (84) los valores obtenidos de \bar{D}_{002} son de 400 \AA , aunque el peso molecular del PEAD utilizado en dicha oportunidad (Lupolen 6021 DX) fue algo mayor (pág. 35). Dicha técnica experimental no pudo ser implementada posteriormente para los extrudados

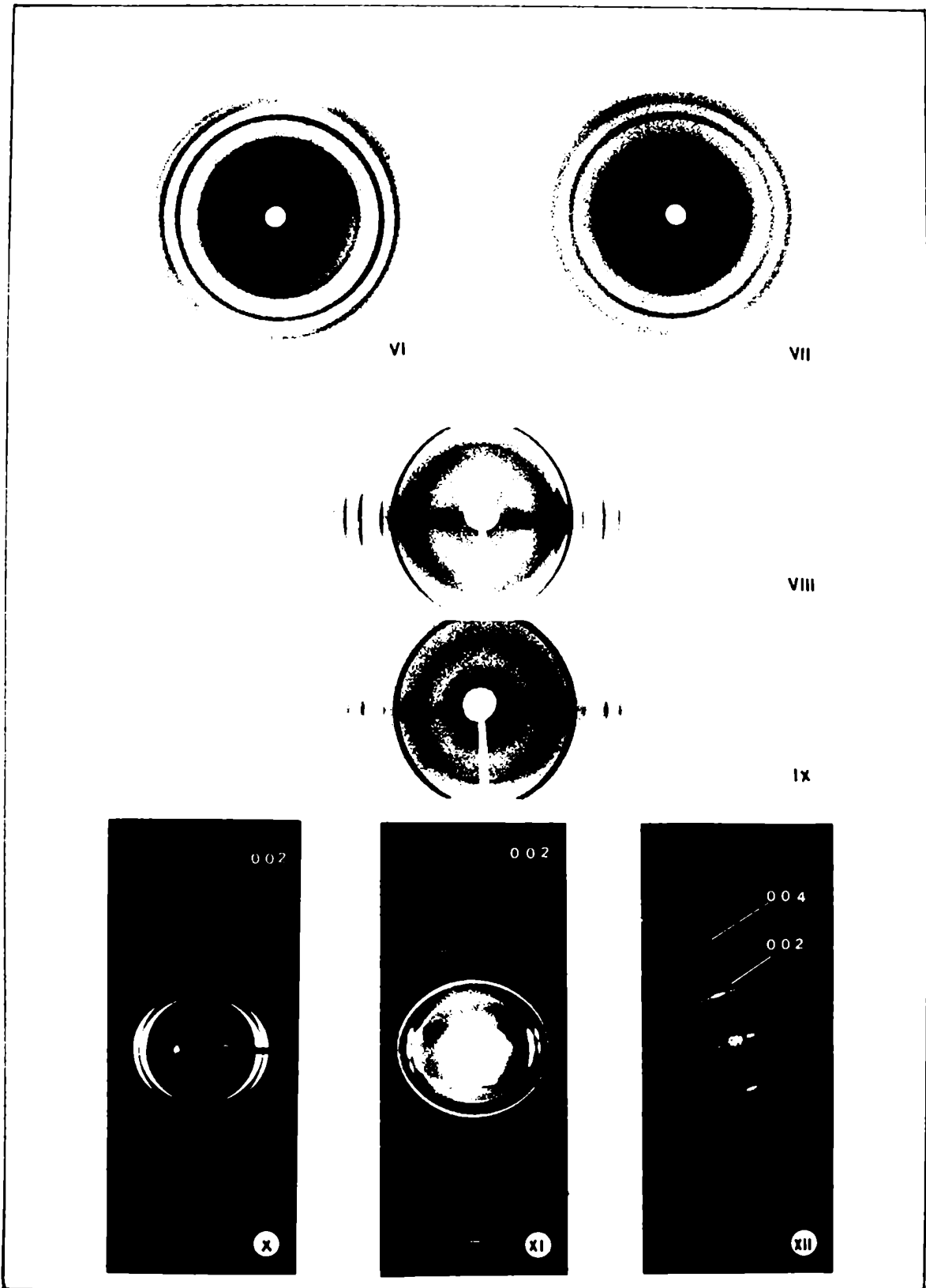
de PEAD Alathon 7050 debido a problemas con el funcionamiento del generador de Rayos X.

4.18. Determinación de D_{002} , g_{II} y ϵ

Como resultado del desarrollo de una secuencia de técnicas experimentales, realizadas en el presente trabajo de Tesis (pág. 68), se pudieron evaluar los valores de D_{002} de microfibrilas de un preparado obtenido por ataque con ácido nítrico y posterior disgregación de una muestra de PEAD (Lupolen 6021 DX) extrudada en estado sólido en forma continua (pág.120). Las distintas figuras de difracción obtenidas de dicha muestra, son similares a las que se ilustran en la Fotografía XII (pág. 200). El barrido densitométrico de la reflexión (002) de las mismas permitió obtener perfiles como el indicado en la Fig. 68.

Para disponer de un valor de δ_{inst} , se microfotografiaron en las mismas condiciones experimentales que los especímenes poliméricos, figuras de difracción de mica y el haz primario de electrones, barrido sobre la placa fotográfica en forma tal de generar un trazo continuo. El barrido densitométrico perpendicular al trazo del haz primario es el que generó los perfiles más angostos y fue utilizado, por lo tanto, para calcular δ_{dif} , haciendo la suposición de curvas gaussianas. En la Tabla XXXII se detalla el conjunto de valores calculados de D_{002} .

Es importante destacar que en algunos casos, el valor de δ_{exp} es menor que el δ_{inst} , lo cual indica por un lado, que se



Fotografías VI y VII :Muestras no deformadas N°1 y N°7 respectivamente.Cá-
mara plana.

Fotografías VIII y IX:Ecuador.Muestras 1(11,7-125) y 7(36,0-125) respecti-
vamente.Cámara Weissenberg.

Fotografías X y XI :Meridiano.Muestras 1(36,0-125) y 7(36,0-125) respec-
tivamente.Cámara Weissenberg.

Fotografía XII :Meridiano:reflexiones (002) y (004) . Muestra
1(36,0-125).Microdifracción electrónica.

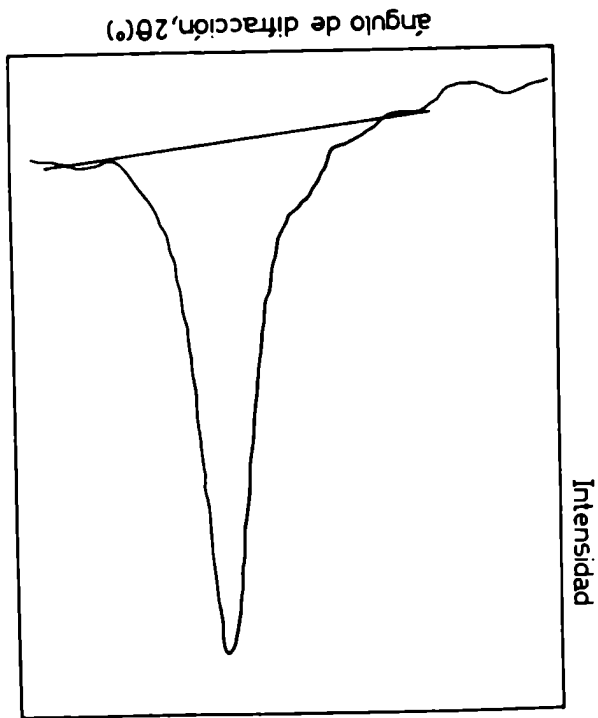


Fig. 68: Perfil de difracción electrónica, $P_{exp}(2\theta)$, de la reflexión (002).

Reflexión	D_{002} (Å)
(002)	68
	71
	76
	76
	148
	152

Tabla XXXII: Valores de D_{002} de microfibrillas de PEAD ultra-rientadas.

está trabajando en el límite de la resolución del método y que por otro, existen cristales de gran tamaño. La conclusión más relevante de este análisis de microdifracción electrónica es que existe una distribución de tamaños de cristales en el espécimen ultraorientado. Sin embargo, la relativamente baja resolución del método no permite arribar a conclusiones cuantitativas: obsérvese por ejemplo, que el promedio (121) ponderal D_{002} de la distribución de tamaños D_{002} de cristales de la Tabla XXXII, esto es:

$$\frac{\frac{n_1}{D_1} \frac{n_2}{D_2}}{\frac{n_1}{D_1} + \frac{n_2}{D_2}}$$

que en este caso es de 112 Å, es apreciablemente menor al valor de 308 Å. ($L = 400 \text{ Å}$, $X_c = 0,77$ (84)) obtenidos por Rayos X de gran ángulo y mediciones de densidad para la misma muestra (pág. 198).

El valor de g_{II} en la dirección (001) se evaluó en la muestra I (36,0-125) -PEAD Alathon 7050- ya que la misma debido a su bajo contenido de fase amorfa, mostró una gran facilidad de disgregación al ser dispersada en alcohol etílico con el homogeneizador Bühler (en este caso no se recurrió al ataque con ácido nítrico). Para calcular g_{II} es necesario contar, al menos, con dos órdenes de la misma reflexión meridional del PE (pág. 70), esto es, la (002) y (004) ya que la (001) y (003) están

///

sistemáticamente ausentes.

De un primer análisis de las figuras de microdifracción

obtenidas, se pudo concluir que es dificultoso fotografiar la

reflexión (004) sin que la (002) resulte estar sobreexposta;

este fenómeno, que es una consecuencia directa del mayor tiem-

po de exposición necesario para obtener la reflexión de mayor

orden, es detectable fácilmente por el hecho que en una misma

figura de difracción, el valor de δ_{exp} de una reflexión (004)

es casi siempre menor que el de la reflexión (002). Por ejem-

pio, en la fotografía XII se ilustra un caso típico en el cual

la reflexión (002) se encuentra sobreexposta mientras que la

(004) no lo está. Esta dificultad fue sorteada con la siguiente

estrategia experimental:

- Se fotografían un conjunto de reflexiones (004) en distintas

zonas de la grilla del microscopio.

- En forma independiente y con menores tiempos de exposición,

se fotografían un conjunto de reflexiones (002).

- Se elige entre todas las reflexiones (004), la de menor δ_{exp}

y se hace lo propio con el conjunto de las (002).

- Las dos reflexiones seleccionadas son utilizadas para el cal-

culo de θ_{II} .

///

///

$$g_{II} = 0,026 \quad Y \quad E = 400 \text{ \AA} .$$

Entonces, utilizando el haz primario para evaluar δ_{inst} y con los valores $\delta_{exp(002)} = 0,01738 \text{ \AA}^{-1}$ y $\delta_{exp(004)} = 0,04486 \text{ \AA}^{-1}$ resulta, aplicando la ecuación de la pág. 70:

$$r_{io} \text{ es: } 0,013478 \text{ \AA}^{-1} .$$

Tabla XXXIII: Valores de δ_{exp} (en Angstroms recíprocos) de varias reflexiones meridionales. δ_{inst} (haz primario)

Reflexión	$\delta_{exp} (\text{\AA}^{-1})$
(004)	0,11580
(004)	0,08720
(004)	0,04486
(002)	0,03539
(002)	0,02654
(002)	0,01738

En la Tabla XXXIII se detallan los valores δ_{exp} de reflexiones meridionales (002) y (004). Cabe destacar que los 6 casos que aparecen en dicha Tabla fueron seleccionados entre 40 reflexiones fotografiadas.

///

Ahora bien, en polímeros altamente cristalinos, ¿cuáles son los factores que causan las desviaciones observadas en las diversas propiedades, respecto de las calculadas en forma teórica?

Y es el que confiere propiedades sobresalientes a los polímeros semicristalinos. Posee un arreglo tridimensional que difracta los rayos X el estado cristalino (105). Este último es inelástico y muy rígido de elasticidad alrededor de cinco órdenes de magnitud menor que responde sino a un líquido de alta viscosidad, posee un módulo distribuidos en forma aleatoria. El estado amorfo, que no conformación estadística. Los centros de masa de las moléculas también están En el primero de ellos, las cadenas individuales adoptan una estructura.

i. El estado amorfo caracterizado por un desorden molecular y ii. El estado cristalino caracterizado por una regularidad estructural.

De acuerdo a la conformación de cada molécula polimérica individual y a la organización relativa de una respecto de las otras, las macromoléculas pueden existir en dos estados:

5.1. El polímero semicristalino: un material compuesto

5. CONCLUSIONES

///

rica o experimental para la celda unitaria. Límites por el momento, al caso de especímenes isotrópicos. Un simple análisis conduciría a optar por si las causas se encuentran en la red cristalina o alternativamente en el exterior de la misma. Dado que no existe variación de las dimensiones de la celda unitaria del PE para muestras de distintos grados de cristalinidad (pág. 183), uno podría inferir que las imperfecciones del cristal no son las principales causantes de las desviaciones observadas, por lo cual, la explicación debería encontrarse fundamentalmente afuera de la red cristalina. Consecuentemente habrá que poner énfasis en la fase amorfa, aunque sin dejar de considerar completamente la contribución de la fase cristalina y de la región interfacial que las separa. En definitiva, se trata de describir un material compuesto cuyas propiedades dependen no solamente de las características y de las masas relativas de los dos componentes sino también de la distribución, tamaño, forma y orientación de las respectivas fases y de la energía y naturaleza de las interacciones entre ambas. Las causas de esta complicada organización molecular, que generalmente no representa estados de equilibrio termodinámico, se deben buscar por un lado en la estructura catenaria de las moléculas de polímero y por otra en la naturaleza y condiciones de los procesos de solidificación y tratamientos subsiguientes. La competencia entre estos efectos y la diversidad de matrices que originan dan lugar a la organización estructural que se pretende describir.

///

Los trabajos realizados por diversos investigadores en el tema de la ultraorientación de polietileno, recalcan la necesidad de la existencia de CCE que den continuidad longitudinal al extrudado o a la fibra obtenida (122). En el presente estudio, se pone de manifiesto que la ultraorientación puede concretarse en forma efectiva, siempre y cuando exista cierta cantidad crítica de polímero amorfo en el espécimen original. Considere-

ros

5.2. El rol del estado amorfo en la ultraorientación de políme-

ros
cristalina y la amorta.
presponga una transición gradual y no abrupta entre la fase trones) para encarar el análisis de una región intermedia que instrumentales (a excepción del método de la dispersión de neutrones) Sin embargo queda claro que aún no existen herramientas la resultante de la contribución de cada una de las fases. esta dificultad, ya que cada propiedad puede ser analizada como tación del modelo de las dos fases permite superar, en parte, dades de cada región individual de la masa polimérica. La aceptación tan sólo un promedio de la distribución de las propiedades son valores numéricos de un índice escalar que representa físicamente, el tamaño de los cristales, el módulo de elasticidad, etc., cristalinidad, tales como la densidad, el porcentaje de cristalinidad, los parámetros con que se cuenta para encarar dicha descripción, Como se ha visto en el desarrollo del presente trabajo de

///

muestras.

es además un valor pequeño comparado con el de otro tipo de punto de fluencia, no aumenta considerablemente con la RND, y a la rotura, que en este caso coincide con la tensión al terconexión entre bloques cristalinos. Más aún, la resistencia a la rotura de RND no se mejora satisfactoriamente la in-tamiento lineal (pág. 153). Esto indica que al acceder a un valor definitivamente inferior al esperado según el comportamiento lineal con la RND, sino que por el contrario tiende a que el módulo de elasticidad en dicha región no aumente en ii. Dicha sugerencia puede aceptarse cabalmente, al comprobarse

rico, no se llevan a cabo al menos en forma completa. Los cuales es necesario entregar energía al sistema polimérico, para re que ciertos procesos propios de la ultraorientación, para de extrusión y la RND deja de ser exponencial lo cual sugiere de extrusión: 125°C), la relación (pág. 124) entre la presión i. Por encima de aproximadamente una RND = 11,7 (temperatura

guientes efectos concatenados en los extrudados finales: en los tochos iniciales de este tipo de muestra, produce los siguientes efectos concatenados en los extrudados finales: polímero amorfo (y el gran espesor de las lamelas) existente diferencial de barrido y 93% según IR. La pequeña proporción de 0,990 g/cm³, 92% de cristalinidad obtenida según calorimetría mos por ejemplo la muestra N° 1, con densidad macroscópica de

En la Fig. 69 se detalla en forma cualitativa el diferente

5.3. Ultraorientación de morfologías de CCE y CCF

- tas RND.
- ción de valores óptimos de módulo de elasticidad para al-
- atribuibles al estado amorfo y están ligadas a la obten-
- peración de la densidad original son fundamentalmente
- la EES es prácticamente nula. La recuperación y aún la su-
- do por calorimetría diferencial de barrido) originada en
- (o equivalentemente el porcentaje de cristalinidad obteni-
- estos especímenes para recuperar la pérdida de densidad
- plado de los extrudados, queda claro que la habilidad de
- una temperatura de extrusión alta o con un posterior tem-
- Nº 1. Si bien el descenso no es tan abrupto en el caso de
- ma monótona con la RND para los extrudados de la muestra
- v. La densidad macroscópica, por otro lado, desciende en for-
- proporcionada por la fase amorfa.
- dímetro) y a la falta de lubricación viscosa entre éstos,
- lamelas debido a su tamaño, al "aspecto" (relación largo/
- ficultad para inducir la paralelización de los bloques de
- para RND mayores a 11,7 (pág. 193), lo cual sugiere la di-
- iv. La orientación de los cristales prácticamente no mejora
- nextión (pág. 150) entre regiones ordenadas.
- iii. La menor contracción de los especímenes ultraorientados
- de la muestra Nº 1 ratifica también dicha menor interco-

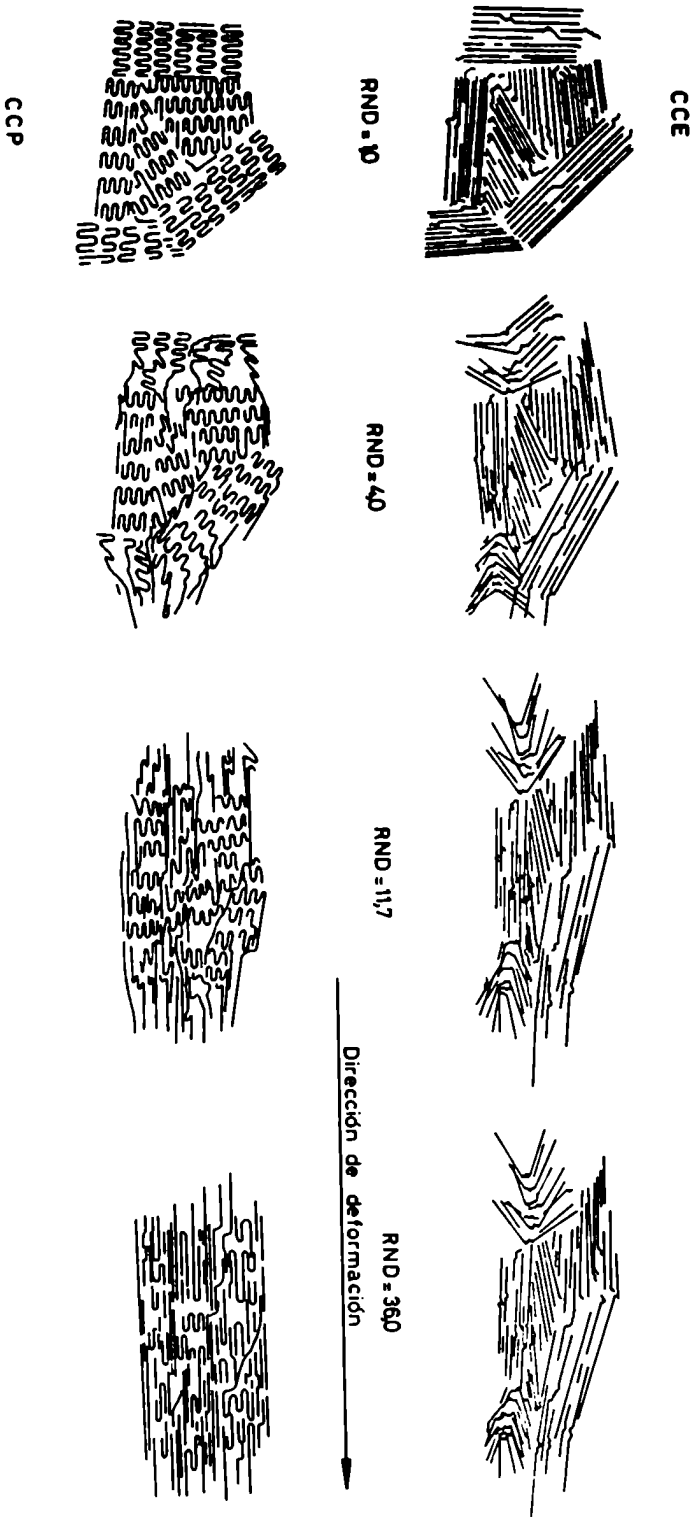


Fig. 69: Esquema sugerido para la ultraorientación de morfologías de CCE y CCP.

tipo de deformación que sufren las muestras con morfologías originales de CCE (N° 1) y CCP (N° 6 y N° 7). En el esquema, que ilustra el estado no deformado y tres etapas sucesivas de deformación a $t = 125^{\circ}\text{C}$, los CCE se han dibujado (para la $\text{RND} = 1,0$) con una longitud aproximadamente 10 veces mayor a los de CCP, lo que se corresponde con el valor de 2.800 \AA de terminado para los primeros por microscopía de barrido y de 332 \AA ($L = 431 \text{ \AA}$ y porcentaje de cristalinidad por CDB: 77%) de los últimos. El esquema de deformación se ajusta a los resultados obtenidos en la medición de las distintas propiedades físicoquímicas, mecánicas y cristalográficas determinadas en el desarrollo experimental, ya que:

- En ambos casos, la D^m disminuye (pág. 130) como resultado de la destrucción de la macroestructura lamelar original, pero en el caso de la morfología de CCP el reordenamiento unidireccional de las regiones amorfas origina un aumento de la D^a y por consiguiente D^m pasa por un mínimo, se recupera e incluso supera el valor de D^{m1} (observar la desaparición de pliegues a $\text{RND} = 36,0$ respecto de $\text{RND} = 1,0$). En el caso de los CCE, la fase amorfa original y la generada en la EES (observar el quiebre de los cristales y el hecho que algunas moléculas sean arrancadas de la posición que ocupan en zonas cristalinas) no puede reorganizarse con facilidad por lo cual D^m disminuye en forma monótona (las regiones amorfas generadas siguen estando presentes a $\text{RND} = 36,0$).

- La formación de una estructura de tipo fibrilar es común a

constituyendo entre otros un fiel reflejo de lo expuesto la
 embargo, la morfología sigue siendo fundamentalmente diferente
 se alcanza una densidad macroscópica similar (pág. 146). Sin
 tado del templado de extrudados conteniendo ya sea CCE o CCP
 ve mucho más impedida. Es interesante destacar que como resul-

la morfología de la muestra N° 1 (CCE) dicha reorganización se
 cristalina. Debido al "aspecto" (relación largo/diámetro) y a
 en consecuencia se produce un incremento de su perfección

las muestras N° 6 y N° 7 aumenta su D^m y período de pliegue y
 inferirse que al suministrar energía térmica a las lamelas de
 caso de menores temperaturas de extrusión. Del esquema puede
 cuando se trata de muestras con CCP y más relevante aún en el

cos cambios en la D^m mientras que su efecto es importante
 - El templado de especímenes con morfologías de CCE produce po-

menor para la misma RND y nulo para $RND = 5,8$.

cristalina y el hinchamiento (pág. 141) es comparativamente

címenes conteniendo CCE la fase continua es, en cambio, la
 muestras N° 6 y N° 7 es consecuentemente mayor. En los espe-
 la morfología de CCP, el hinchamiento durante la EES de las
 - Dado que la fase amorfa está presente en mayor proporción en

fusión algo menor que la muestra no deformada).

caso (los extrudados con CCE poseen, en cambio, un punto de
 transformación ocurrida es mucho más profunda en este último
 de los cristales en extrudados conteniendo CCP indica que la

ambas morfologías, pero el aumento del punto de fusión (pág136)

- El análisis del comportamiento del módulo de elasticidad es algo más complejo, ya que para valores de RND menores a 11,7, es mayor, como se ha visto, en los extrudados con CCE debido a su mayor D^m y porcentaje de cristalinidad. Para valores mayores a RND = 11,7 la situación se invierte pues los CCF presentan una deformación plástica de la estructura fibrilar (las paredes de las microfibrillas se enriquecen en cristales después

- que los correspondientes a la de CCE. cimientos con morfología de CCF resultan más cortos y más anchos cuadrada de dicho número. Como consecuencia de esto, los espes- tituyentes de las mismas, acaba siendo proporcional a la raíz originalmente proporcional al número de segmentos (123) cons- léculas vinculantes a lo largo de la dirección de extrusión, centros de gravedad. En dicho proceso, la dimensión de las mo- tales en proceso de fusión a un desplazamiento mayor de sus una conformación de ovillo estadístico y obligan a los cris- bloques cristalinos, pasan de una conformación extendida a bio, en el caso de CCF las moléculas vinculantes que conectan sa interconexión por intermedio de regiones amorfas. En cam- giones cristalinas mantienen su individualidad y tienen esca- CCE se contraen menos que las de CCF pues en aquellas las re- una de las que efectivamente fue ensayada. Las muestras con siguiente manera: consideremos el caso de la RND 11,7, que es - El ensayo de contracción (pág. 150) puede visualizarse de la diferente transparencia que presentan dicha muestras (pág.125).

gados) tal como lo plantea Peterlin (48), mientras que los CCE casi no pueden ir más allá de una cierta paralelización de los elementos morfológicos en la dirección de extrusión (observar la pequeña variación entre $RND = 11,7$ y $RND = 36,0$.

- Para valores de $RND = 7,0$ (una situación intermedia entre RND de $4,0$ y $11,7$) el resultado del estudio de la variación de E con demuestra que los extrudados con CCE presentan un comportamiento que se asemeja más al del sólido elástico (pág. 161), lo cual es compatible con un menor contenido de fase amorfa. Con las consideraciones hechas hasta el momento, resulta lógico inferir, en consonancia con lo observado experimentalmente, que si ambas muestras se someten a la tracción, la elongación a la rotura de los extrudados con CCE será muy baja mientras que los especímenes conteniendo CCF serán mucho más deformables.

- La aparición de un máximo de Rayos X a pequeños ángulos es

únicamente posible en el caso de las muestras N° 6 y N° 7, ya que la alternancia y periodicidad de las regiones amorfas y cristalinas están ausentes en el caso de la muestra N° 1. El perfil de dicho máximo es más nítido a $RND = 11,7$, para des- pues virtualmente desaparecer a $RND = 36,0$ (aunque tal como se ha discutido esto no significa que hayan desaparecido los CCF).

- Por último, el valor de α (pág. 193) es claramente menor en la

///

relación entre los módulos E y G y el coeficiente de Poisson μ :
 Para un material isotrópico y homogéneo, se cumple la conocida
 $(0,2-0,7 \text{ seg}_{-1})$ como para poder suponer condiciones estáticas.
 trabajo experimental a una frecuencia lo suficientemente baja
 El módulo de torsión G ha sido determinado en el presente
 es algo mayor.

proyección netamente superior y consecuentemente su valor de G
 largo de la dirección de deformación, presentan sin embargo, una
 encuentran en extrudados de la muestra N° 1 tan orientados a lo
 una respecto de la otra. Por lo tanto, si bien los CCE no se en-
 menor impedimento para el giro relativo de secciones adyacentes
 nor continuidad a lo largo del espécimen, lo que redundada en un
 observar que las muestras con morfología de CCP tienen una me-
 los cristales sobre el eje del extrudado cilíndrico, es fácil
 principio sencillo de explicar. Si proyectamos la longitud de
 (pág. 171) respecto de los que contienen CCP (Fig. 70) es en
 de G observado experimentalmente en los extrudados con CCE
 Sobre la base del esquema sugerido en 5.3., el mayor valor

5.4. Relación entre los módulos de elasticidad y de torsión

los cristales, correspondiendo el mínimo valor de α a $RND=36,0$.
 en cambio, presentan un aumento monótono de la alineación de
 apreciables entre RND de 11,7 y 36,0. Las muestras N° 6 y N° 7,
 se ha comprobado experimentalmente no se producen mejoras
 muestra N° 1 cuando ésta es sometida a deformación; más aún, como

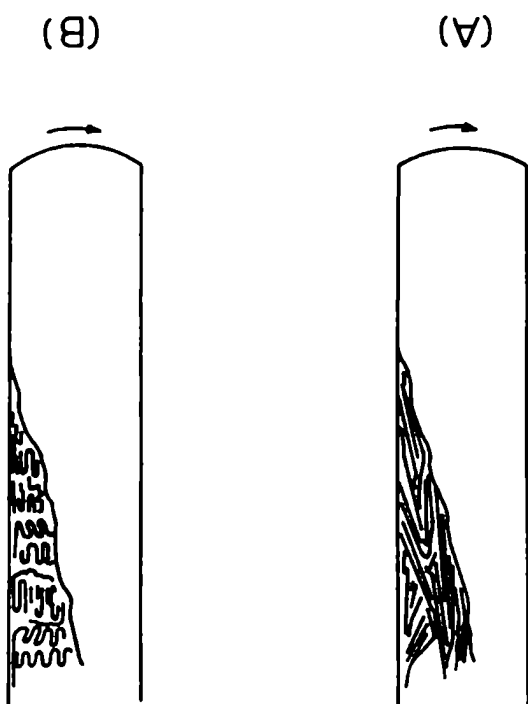
///

Tomando el caso de la muestra N° 5 no deformada, con $E = 3,0$ GPa y un valor de G extrapolado en forma lineal a $RND = 1,0$ de $0,9$ GPa, resulta $\mu = 0,67$. El hecho que dicho valor supere al máximo teóricamente alcanzable por un material homogéneo ($\mu = 0,5$) es debido, muy probablemente al error involucrado fundamentalmente en la medición de E . Obsérvese que para la muestra

$$E = 2G(1 + \mu)$$

tidos a torsión.

Fig. 70: Extrudados con morfologías de CCE (a) y CCP (b) sometidos a torsión.



///

Fischer y Schmidt corroboraron (124) que efectivamente existe

densidad de la fase cristalina. Para el estado no deformado preguntarse ahora si la densidad cristalográfica coincide con la temperatura de extrusión. Siguiendo con el razonamiento, cabe mente que la densidad cristalográfica no varía con la RND ni con censo de la D^m ? En esta investigación se ha probado fehaciente- del polímero. ¿Cuál es entonces el fenómeno que provoca el des- de la fase amorfa aumenta durante la deformación unidireccional Existe una coincidencia generalizada en sostener que la densidad por el contrario dicho descenso continúa en forma monótona (CCE). se produce un mínimo y un posterior aumento de la D^m (CCP), o los primeros estadios de la deformación. En etapas posteriores densidad macroscópica del material original descendiende durante En el presente trabajo de Tesis se ha comprobado que la

orientación

una "fusión" de los cristales como paso previo a la ultra-

5.5. La deformación de la macroestructura original procede con

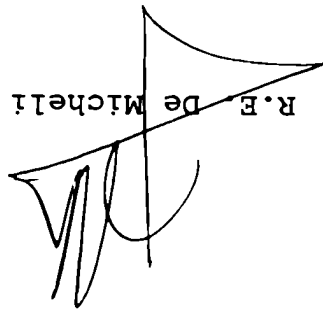
análisis escapa al presente desarrollo.

mismo posee, su significado físico es difícil de precisar y sus propiedades en el sentido longitudinal y transversal que el material ultraorientado, y más específicamente de las diferen- dicho cociente es claramente una medida de la anisotropía del no deformado, hasta 38,0 para RND = 36,0 ($t = 125^\circ\text{C}$). Si bien en cuestión, la relación E/G aumenta desde 3,3, en el estado

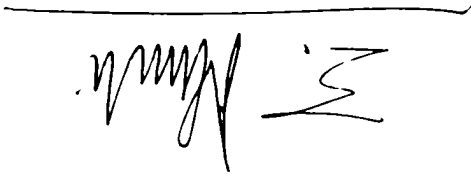
una coincidencia entre D_x y el valor extrapolado a $L \rightarrow \infty$ de la densidad macroscópica de distintos especímenes del material templados durante periodos crecientes de tiempo. En el caso de nuestros extrudados con distintas morfologías tal extrapolación no fue posible de realizar con las técnicas empleadas, ya que el valor de L solamente se pudo detectar en especímenes con CCP. Sin embargo, podría esgrimirse el siguiente argumento: "dado que para una D_{m1} tan elevada como $0,990 \text{ g/cm}^3$ se produce un descenso hasta $0,978 \text{ g/cm}^3$ para una $RND = 18,0$ y $t = 93^\circ\text{C}$, en el caso de deformar por EES un cristal idealmente perfecto de $D_{m1} = 1,001 \text{ g/cm}^3$, también obviamente se observaría un descenso de su densidad". La cuestión a resolver sigue siendo si esto último significa que la D_x coincida o no en el caso de los extrudados, con la densidad de la fase cristalina. La confusión puede aumentar si se trae a colación el hecho que el valor de g_{II} en la dirección (001), tal como se ha medido experimentalmente, es distinto de cero y más aún si se tiene en cuenta que es esperable un valor marcadamente mayor de dicho parámetro de distorsión si se lo determina en las direcciones coincidentes con los ejes a y b. La clave para responder a los interrogantes planteados es que D_x no varía con la RND y por lo tanto, aunque g_{II} sea distinto de cero, la red paracristalina no resulta expandida (dentro de la precisión del método experimental empleado) en extrudados con distintos grados de deformación (ver Apéndice C). Por lo tanto, la única forma de explicar el descenso observado de D_m y el que hipotéticamente ocurriría en el caso de un cristal

perfecto, es postulando que se produce una pérdida de cristali-
nidad o "fusión" de los elementos cristalinos durante la EES. En
tonces, manteniéndonos en el marco del modelo de las dos fases
se concluye que también en el caso de los extrudados, la Dx coinci-
de con la densidad de la fase cristalina. Si bien la "fusión"
de regiones cristalinas ha sido corroborada recientemente por
técnicas de dispersión de neutrones (125), es conveniente recal-
car que el término empleado no es estrictamente aceptable al me-
nos desde el punto de vista termodinámico, debido a la no rever-
sibilidad del proceso en cuestión.

R.E. De Micheli



E.M. Macchi



BIBLIOGRAFIA

- (1) Hermann, K., Gerngross, O. and Abitz, W., Biochem. Z., 228, 409 (1930); Gerngross, O., Hermann, K. and Linderman, R., Kolloid.-Z., 60, 276 (1932).
- (2) Hermann, K., Gerngross, O. and Abitz, W., Z. Physik. Chem. B, 10, 371 (1930).
- (3) Gell, P.H., C&EN, Aug 16, pag. 72 (1965).
- (4) Bunn, C.W. and Alcock, T.C., Trans. Faraday Soc., 41, 317 (1945).
- (5) Till, P.H., J. Polym. Sci., 24, 301 (1957).
- (6) Keller, A., Phil. Mag., 2, 1171 (1957).
- (7) Fischer, E.W., Z. Naturforsch., 12a, 753 (1957).
- (8) Macchi, E.M., An. Assoc. Quim. Argent., 73(3), 329 (1985).
- (9) Gell, P.H., Anderson, F.R., Wunderlich, B. and Arakawa, T., J. Polym. Sci. A, 2, 3707 (1964).
- (10) Palmer, R.P. and Cobbold, A.J., Makromol. Chem., 74, 174 (1964).
- (11) Williams, T., Blundel, D.J., Keller, A. and Ward, I.M., J. Polym. Sci. A2, 6, 1613 (1968).
- (12) Bassett, D.C., Principles of Polymer Morphology, Cambridge

///

(13) Capiati, N.J. and Porter, R.S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, Ed., 15, 1427 (1977).

(14) Bixler, H.J. and Michaels, A.S. en 53rd National Meeting, American Institute of Chemicals Engineers, Pittsburgh (1964), Preprint 32d.

(15) Peterlin, A., *Makromol. Suppl.*, 3, 215 (1979).

(16) Mead, W.T., Zachariades, A.E., Shimada, T. and Porter, R.S., *Macromolecules*, 3, 473 (1979).

(17) Capaccio, G. and Ward, I.M., *Nature*, 243, 143 (1973).

(18) Meinel, G., Peterlin, A. and Sakaoku, K. en *Analytical Calorimetry*, Porter, R.S. and Johnson, J.F. eds., Plenum Press, New York (1968), pag 15.

(19) Meinel, G. and Peterlin, A., *J. Polym. Sci. B*, 5, 197 (1967).

(20) Pennings, A.J. and Kiel, A.M., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 206, 160 (1965).

(21) Wunderlich, B., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 5, 568 (1968).

(22) Imada, K., Yamamoto, T., Shigematsu, K. and Takayanagi, M., *J. Mater. Sci.*, 6, 537 (1971).

- (23) Peterlin, A., *J. Mater. Sci.*, 6, 490 (1971).
- (24) Riley, J.L. en Polymer Processes, Schildknecht, C.F. ed., Interscience Publishers, New York (1956), cap. XVIII.
- (25) Schaeffgen, J.R., Bair, T.I., Ballou, J.W., Kwolek, S.L., Morgan, P.W., Panar, M. and Zimmerman, J., en Ultra-High Modulus Polymers, Ciferri, A. and Ward, I.M. eds., Applied Science Publishers, London (1979), pag. 182.
- (26) Gill, R.M., Carbon Fibers in Composite Materials, Ilife Books, London (1972).
- (27) Shindu, A., Fujii, R. and Sengoku, M. and Japanese Bureau of Industrial Technics, Jap. Pat. 4405/1962 (13.6.62).
- (28) Andrews, J.M. and Ward, I.M., *J. Mater. Sci.*, 5, 411 (1970).
- (29) Sakurada, I., Ito, T. and Nakamae, K., *J. Polym. Sci. C*, 15, 75 (1966).
- (30) Shimanouchi, T., Asahina, M. and Enomoto, S., *J. Polym. Sci.*, 59, 93 (1962).
- (31) Gibson, A.G., and Ward, I.M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 2015 (1978).
- (32) Southern, J.H. and Porter, R.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2305 (1970).
- (33) Zachariades, A.E., and Porter, R.S., *J. Polym. Sci., Polym.*

///

Let. Ed., 17, 277 (1979).

(34) Perkins, W.G. and Porter, R.S., J. Mater. Sci., 12, 2355 (1977).

(35) Griswold, P.D. and Cuculo, J.A., J. Appl. Polym. Sci., 22, 163 (1978).

(36) Zachariades, A.E., Griswold, P.D. and Porter, R.S., Polym. Eng. Sci., 18, 861 (1978).

(37) Watts, M.P.C., Zachariades, A.E. and Porter, R.S. en Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 3, Shen, M. ed., Plenum Press, New York (1979), pag. 297.

(38) Arridge, R.G.C., Barham, P.J. and Keller, A., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 389 (1977).

(39) Zwiñenburg, A. and Pennings, A.J., Colloid Polym. Sci., 254, 868 (1976).

(40) Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M. and Porter, R.S., Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 26, 347 (1983).

(41) Kobayashi, K., en Polymer Single Crystals, Gell, P.H. ed., Wiley, New York (1963), pag. 473.

(42) Peterlin, A. en Man-Made Fibers, Science and Technology, Mark, H.F., Atlas, S.M. and Cernia, E. eds., John Wiley, New York (1967), pag. 283.

(43) Peterlin, A., en Adv. Polymer Sci. Eng., Pae, K.D., Morrow, D.R. and Chen, Y. eds., Plenum Press, New York (1972), pag. 1.

(44) Takayanagi, M., Imada, K. and Kajiyama, T., J. Poly. Sci. C, 15, 263 (1966).

(45) Capaccio, G., Gibson, A.G. and Ward, I.M. en Ultra-High Modulus Polymers, Ciferri, A. y Ward, I.M. eds., Applied Science Publishers, London (1979), cap. 1.

(46) Fischer, E.W. and Goddar, H., J. Polym. Sci. C, 16, 4405 (1969).

(47) Clark, E.S. and Scott, L.S., Polym. Eng. Sci. 14, 682 (1974).

(48) Peterlin, A. en Ultra-High Modulus Polymers, Ciferri, A. y Ward, I.M. eds., Applied Science Publishers, London (1979), cap. 10.

(49) Prevorsek, D.C., Harget, P.J., Sharma, R.K. and Reimschuessel, A.C., J. Macromol. Sci., B8, 127 (1973).

(50) Gibson, A.G., Davies, G.R. and Ward, I.M., Polymer, 19, 683 (1978).

(51) Hosemann, R., Loboda-Cackovic, J. and Cackovic, H., J. Polym. Sci., Symp., 42, 563 (1973).

(52) Glenz, W., Morosoff, N. and Peterlin, A., J. Polym. Sci.,

Polym. Lett. Ed., 9, 211 (1971).

(53) Fischer, E.W., Goddar, H. and Schmidt, G.F., J. Polym. Sci. A2, 7, 37 (1969).

(54) Pereira, J., Tesis Doctoral, IMA, Universidad Federal de Rio de Janeiro (1983).

(55) De Candia, F., Russo, R., Vittoria, V. and Peterlin, A., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20, 269 (1982).

(56) Caplati, N.J., Kojima, S., Perkins, W.G. and Porter, R.S., J. Mater. Sci., 12, 334 (1977).

(57) Van Hutten, P.F., Koning, C.E., Smook, J. and Pennings, A.J., Polym. Communications, 24, 237 (1983).

(58) Canfield, D.L.M., Ward, I.M., Woods, D.W., Buckley, A., Pierce, J.M. and Wesley, J.L., Polym. Communications, 24, 130 (1983).

(59) Zachariades, A.E., Mead, W.T. and Porter, R.S., Chem. Revs., 80, 351 (1980).

(60) ASEA KABEL AB, P.O.Box 42 108, S-126. 12 Stockholm, Suecia.

(61) Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Vol. 2, Academic Press, New York (1976), pag. 252.

(62) Calvert, P.D. and Uhlmann, D.R., J. Polym. Sci. A2, 10, 1811 (1972).

- (63) Farrel, C.J. and Keller, A., J. Mater. Sci., 12, 966 (1977).
- (64) Takayanagi, M. en Deformation and Fracture of High Polymers, Kausch, H.H., Hassell, J.A. and Jaffee, R.I. eds., Plenum Press, New York (1972).
- (65) Ito, M., comunicación personal.
- (66) EDMUND BÜHLER, 7400 Tübingen, Reutlinger Str. 6, Postfach 1223, Rep. Alem.
- (67) Melby, L.R., Macromolecules, 11, 50 (1978).
- (68) Fischer, E.W. and Goddar, H. en Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, Mark, H.F., Gaylord, N.G. and Bikales, N.M., eds., Wiley-Interscience, New York (1966), pag. 647.
- (69) Macchi, E.M., Appl. Polym. Symp., 28, 763 (1976).
- (70) Wunderlich, B. and Cormier, C.M., J. Polym. Sci. A2, 5, 987 (1967).
- (71) Caplati, N.J. and Porter, R.S., J. Mater. Sci., 10, 1671 (1975).
- (72) SGA SCIENTIFIC INC., Park Sq. Bldg. 31 St. James Avenue, Boston, Mass. 02116, EE.UU.
- (73) ZWICK GMBH & CO., D-7900 Ulm., Postfach 4350, Rep. Fed. Alem.

- (74) AGFA-GEVAERT AG., Röntgen-Fachabteilung. 5090 Leverkusen-Bayerwerk, Rep. Fed. Alem.
- (75) Turner, S., Mechanical Testing of Plastics, The Plastic Institute, London (1973), pag. 59.
- (76) Hendus, H. and Schnell, G., Kunststoffe, 51, 69 (1961).
- (77) Tadokoro, H., Structure of Crystalline Polymers, John Wiley, New York (1979), pag. 208.
- (78) Fortram Program, BMDPAR, Derivative free non linear regression. Department of Biomathematics, University of California, Los Angeles, C.A. 90024. EE.UU.
- (79) Burger, M.J., Crystal Structure Analysis, J. Wiley, New York (1960), pag. 242.
- (80) Acta Cryst., 9, 976 (1956).
- (81) Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York (1969), pag. 262.
- (82) Klug, H.P. and Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Procedures, J. Wiley, New York (1954), pag. 491.
- (83) Kratky, O. en Small Angle X-Ray Scattering, Glatter, O. and Kratky, O., eds., Academic Press, London (1983), pag. 53.
- (84) Macchi, E.M. and De Micheli, R.E., Polym. Eng. Sci., 22,

///

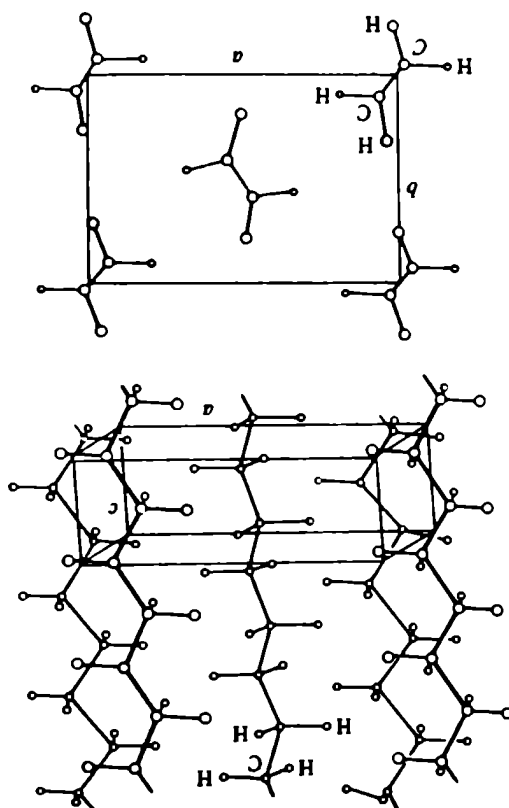
- (95) Treolar, L.R.G., The Physics of Rubber Elasticity,
 PMTM/A-54, CNEA-AC 5/84, Buenos Aires (1984).
- (94) Vasallo, D. y Comas, S., Introducción a la Metalurgia,
 Mater. Sci., 15, 426 (1980).
- (93) Watts, M.P.C., Zachariades, A.E. and Porter, R.S., J.
 (92) Stein, R.S., J. Polym. Sci. A2, 7, 1021 (1969).
- (91) Corradini, P., Instituto Lombardo (Rend. Sc.) 91, 889
 (1957).
- (90) Kovacs, A.J., Straupe, C. and Gonthier, A., J. Polym.
 Sci. C, 59, 31 (1977).
- (89) Chuah, H.H. and Porter, R.S., J. Polym. Sci., Polym. Phys.
 Ed., 22, 1353 (1984).
- (88) Prime, R.B. and Wunderlich, B., J. Polym. Sci. A2, 7,
 2061 (1969).
- (87) Treolar, L.R.G., The Physics of Rubber Elasticity,
 Clarendon Press, Oxford (1975), pag. 21.
- (86) Avitzur, B., Metal Forming Processes and Analysis, Mc
 Graw-Hill (1968).
- (85) Tadmore, Z. and Gogos, C.G., Principles of Polymer
 Processing, John Wiley, New York (1979), pag. 48.
 836 (1982).

- Clarendon Press, Oxford (1975), pag. 115.
- (96) Peterlin, A., Pure and Appl. Chem., 39, 239 (1974).
- (97) Capiati, N.J. and Porter, R.S., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13, 1177 (1975).
- (98) Tobolsky, A.V. and Mark, H.F., Polymer Science and Materials, Wiley-Interscience, New York (1971), pag. 291.
- (99) Daniel, I.M. en Testing of Polymers, Brown, W.E. ed., Interscience Publishers, New York, vol. 4 (1969), pag. 332.
- (100) Ferry, J.D., Viscoelastic Properties of Polymers. 3th Edition, J. Wiley, New York (1980), pag. 287.
- (101) Schmitz, J.V. en Testing of Polymers, Brown, W.E. ed., Interscience Publishers, New York, vol. 2 (1966), pag. 29.
- (102) Landau, L.D. y Lifshitz, E.M., Teoría de la elasticidad, Reverte, Barcelona (1969), pag. 95.
- (103) Crissman, J.M. and Zapas, L.J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 1685 (1977).
- (104) Lipson, H., and Steeple, H., Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns, Mac Millan, London Cap. 6.
- (105) Mandelkern, L. en Physical Properties of Polymers, Mark, J.E., Eisenberg, A., Graessley, W.W., Mandelkern, L. and Koenig, J.L. eds., American Chemical Society, Washington,

- (106) Brandrup, J., Immergut, E.H., Polymer Handbook, J. Wiley, New York (1975).
- (107) Zugenmaier, V.P. und Cantow, H.J., Kolloid Z. u Z. Polymere, 230, 229 (1968).
- (108) Klug, H.P. and Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Procedures, J. Wiley, New York (1954), pag. 441.
- (109) Adams, W.W., Briber, R.M., Sherman, E.S., Porter, R.S. and Thomas, E.L., Polymer, 26, 17 (1985).
- (110) Swan, P.R., J. Polym. Sci., 56, 403 (1962).
- (111) Kakudo, M. and Kasai, N., X-Ray Diffraction by Polymers, Kodansha Ltd., Tokyo (1972), pag. 404.
- (112) Slutsker, L.I. and Utevskiĭ, L.E., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 805 (1984).
- (113) Kanamoto, T., Fujimatsu, S., Tsuruta, A., Tanaka, K. and Porter, R.S., Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 24, 185 (1981).
- (114) Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York (1969), pag. 293.
- (115) Balta-Calleja, F.J. and Peterlin, A. en Plastic Deformation of Polymers, Peterlin, A. ed., Marcel Dekker Inc., New York (1971).

- (116) Reneker, D.H., J. Polym. Sci., 59, 539 (1962).
- (117) Rollet, J.S. and Higgs, L.A., Proc. Phys. Soc., 79, 87 (1962).
- (118) Wu, W., Simpson, P.G. and Black, W.B., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 751 (1980).
- (119) White, J.R., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 387 (1978).
- (120) Sherman, E.D., Thesis Doctoral, Universidad de Massachusetts Amherst, Masschusetts 01003, EE.UU.
- (121) Buchanan, D.R., McCullough, R.L. and Miller, R.L., Acta Cryst., 20, 922 (1966).
- (122) Peterlin, A., Polym. Eng. Sci., 16, 126 (1976).
- (123) Flory, P.J., Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, New York (1969), cap. I.
- (124) Fischer, E.W. and Schmidt, G.F., Angew. Chem., 74, 551 (1962).
- (125) Wignall, G.D. and Wu, W., Polym. Commun., 24, 354 (1983).
- (126) Bunn, C.W., en Fibers from Synthetic Polymers, Hill, R. ed., Elsevier, Amsterdam (1953), pag. 240.

La estructura ortorrómbica del PE (126) .



Apéndice A: Celda unitaria del polietileno

///

- La primera convolución da un resultado: CONV, que difiere de EXP, de modo tal que el próximo valor de DIF a convolucionar se obtendrá con la siguiente "regla del tres":

valor de EXP.

- Dado que se necesita encontrar DIF de modo tal que convolucionado con INST produzca EXP, habrá que comenzar con algún valor de DIF. Usualmente se empieza dando a DIF el

"puro" se procede de la siguiente manera:

esto es, el perfil correspondiente al espécimen polimérico grama DESCINV es conocer DIF (y su correspondiente área),

un cristal de gran tamaño. Debido a que el objetivo del procedimiento, mediante el barrido densitométrico de reflexiones de

minarse realizando una experiencia independiente de la anterior, dos perfiles que denominaremos DIF e INST. INST puede deter-

tervalo fijo (FACTOR). EXP es una convolución entre otros tensidades para valores de abscisas incrementados en un in-

un vector EXP mediante la lectura de las correspondientes intensidades para valores de abscisas incrementados en un intervalo fijo (FACTOR). EXP es una convolución entre otros

de la Fig. 68. Dichos perfiles se representarán a través de barridas densitométricamente, generándose perfiles como los

tiene una figura de difracción, cuyas reflexiones pueden ser o de electrones de un espécimen polimérico orientado, se obtiene una figura de difracción, cuyas reflexiones pueden ser

1. Fundamentos: En una experiencia de difracción de Rayos X

Apéndice B: Programa DESCINV

///

- Lectura de datos: Se leen EXP e INST con los respectivos

3. Análisis de DESCONV (FORTRAN IV)

- Durante el cálculo se trabaja con vectores normalizados, para lo cual la subrutina NORM divide cada uno de los elementos del vector por el mayor de ellos.

- El número de elementos de EXP y de INST debe ser impar, y además el número de elementos de EXP debe ser mayor o igual que el de INST.

- Deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones:

2. Observaciones

- Se realizan así, sucesivas iteraciones o CICLOS hasta que el valor de RESTO definido como $(EXP - CONV) \times 100$, sea menor que un cierto porcentaje predeterminado, es decir el valor de DIF hay convergido (esto generalmente sucede en la cuarta o quinta iteración).

EXP -----	Para obtener
$\frac{CONV}{DIF \times EXP}$	Se utilizará
CONV -----	Si para obtener
DIF	Se utilizará

///

Para clarificar dicha fórmula suponemos que el vector

$$\text{CONV}(I) = \text{DIF}(M) * \text{KINST}(D-I+M) + \text{CONV}(I)$$

se realiza la convolución mediante el cálculo:

viamente detallada "regla del tres". Dentro de dicho DO produce en cada ciclo un nuevo valor de DIF según la pre-

$$\text{DO } 40L = 1, \text{CICLOS}$$

El lazo de DO detallado como:

ción de DIF con KINST, se supone que DIF coincide con EXP. cero. A continuación, para comenzar el cálculo de convolu-

Y cuyos (2XD - E - 1) / 2 primeros y últimos elementos son resultando un nuevo vector KINST con P = 2XD - 1 elementos, el vector INST, agregando ceros a los costados del mismo, - Cálculo y normalización de DIF: Primeramente se modifica

tina NORM.

- Normalización de EXP e INST: Se realiza mediante la subru-

comentarios.

- Impresión de vectores EXP e INST: No es necesario hacer

de correr cada programa.

lores de FACTOR y CICLOS se ingresan por la terminal antes números de elementos constituyentes D y E. Además, los va-

DIF posee cinco elementos y el KINST nueve (obsérvese que el INST correspondiente debería poseer 3 elementos). El CONV(1) será el primer elemento del vector convolución y corresponderá a la suma de los productos de los elementos de los vectores DIF y KINST apareados según:

Elemento N°

		1
		2
		3
		4
		5
1		6
2		7
3		8
4		9
5		

o sea:

$$\begin{aligned} \text{CONV}(1) &= \text{DIF}(1) \times \text{KINST}(5) \\ &+ \text{DIF}(2) \times \text{KINST}(6) \\ &+ \text{DIF}(3) \times \text{KINST}(7) \\ &+ \text{DIF}(4) \times \text{KINST}(8) \\ &+ \text{DIF}(5) \times \text{KINST}(9) \end{aligned}$$

El CONV(2) corresponderá al apareamiento:

///

///

KINST DIF

figuracion de nuestro ejemplo sera:
produce un nuevo apareamiento. De este modo, la ultima con-

DO 30I = 1,D

se concluye el calculo de un nuevo elemento de CONV, mien-
tras que cada nuevo valor de I de la sentencia:

DO 30M = 1,D

Como puede observarse al completar el lazo de DO:

KINST DIF

///

Cuando se haya completado el número de CICLOS indicado, se normaliza el vector DIF obtenido por este procedimiento iterativo de desconvolución y se calcula el vector RESTO.

- Cálculo del área normalizada de EXP, KINST y DIF: Se obtiene de los distintos vectores por medio de la subrutina SUPNOR, que produce una integración de los perfiles mediantes la regla trapezoidal (dada la poca importancia de los extremos, SUPNOR realiza simplemente la suma de los elementos del vector). Luego, el valor arrojado por SUPNOR se multiplica por el de FACTOR.

Finalmente se imprimen los vectores con sus correspondientes áreas.

```

PROGRAM DESCONV
REAL INST(99),FACTOR,KINST(99)
INTEGER D,E,G,F,P,CICLOS,Q
DIMENSION EXP(99),DIF(99),CONV(99),RESTO(99)
C
LECTURA DE DATOS
OPEN (UNIT=50,NAME='DATVEC.DAT',STATUS='OLD')
OPEN (UNIT=60,NAME='DATVEC.LIS',STATUS='NEW')
READ(50,*) D,(EXP(I),I=1,D)
READ(50,*) E,(INST(J),J=1,E)
TYPE *,'INGRESE CICLOS'
ACCEPT 100,CICLOS
TYPE *,'INGRESE FACTOR'
ACCEPT 101,FACTOR
C
IMPRESION DE VECTORES EXP E INST
WRITE(60,102)
WRITE(60,133)(EXP(I),I=1,D)
WRITE(60,104)
WRITE(60,133)(INST(J),J=1,E)
WRITE(60,106)
WRITE(60,107) CICLOS
WRITE(60,108)
WRITE(60,109) FACTOR
C
NORMALIZACION DE LOS VECTORES EXP E INST
CALL NORM(D,EXP)
CALL NORM(E,INST)
WRITE(60,110)
WRITE(60,133)(EXP(I),I=1,D)
WRITE(60,111)
WRITE(60,133)(INST(J),J=1,E)
C
NORMALIZACION DEL VECTOR DIF Y CALCULO DE RESTO
G=(2*D-E-1)/2
F=(2*D+E-1)/2
P=2*D-1
DO 20K=1,P
IF(K-G)15,15,13
IF(K-F)14,14,15
KINST(K)=INST(K-G)
GO TO 20
KINST(K)=0
CONTINUE
DO 25J=1,D
DIF(J)=EXP(J)
DO 40L=1,CICLOS
WRITE(60,555)
FORMAT(' ',CICLO NUMERO ',I2)
DO 30I=1,D

```

```

CONV(I)=0.
DO 30M=1,D
CONV(I)=DIF(M)*KINST(D-I+M)+CONV(I)
CONTINUE
DO 40N=1,D
DIF(N)=DIF(N)*EXP(N)/CONV(N)
CONTINUE
DO 50 K=1,D
RESTO(K)=(EXP(K)-CONV(K))*100
CONTINUE
DO 50 K=1,D
IF(CONV(K).EQ.0)GO TO 50
RESTO(K)=(EXP(K)-CONV(K))*100
CONTINUE
CALL NORM(D,DIF)
WRITE(60,112)
WRITE(60,133)(DIF(I),I=1,D)
WRITE(60,113)
WRITE(60,133)(RESTO(J),J=1,D)
CALCULO DEL AREA NORMALIZADA DE EXP,KINST Y DIF
CALL SUPNOR(D,EXP,SUMEXP)
CALL SUPNOR(P,KINST,SUMINST)
CALL SUPNOR(D,DIF,SUMDIF)
SUMEXP=SUMEXP*FACTOR
SUMINST=SUMINST*FACTOR
SUMDIF=SUMDIF*FACTOR
WRITE(60,114)
WRITE(60,173)SUMEXP
WRITE(60,115)
WRITE(60,173)SUMINST
WRITE(60,116)
WRITE(60,173)SUMDIF
STOP
FORMAT(I3)
FORMAT(F8.0)
FORMAT('0',10X,'EL VECTOR EXP ES:')
FORMAT('0',10X,'EL VECTOR INST NORMALIZADO ES:')
FORMAT('0',10X,'CICLOS:')
FORMAT(/11X,I2)
FORMAT('0',10X,'FACTOR:')
FORMAT(/8X,F6.0)
FORMAT('0',10X,'EL VECTOR EXP NORMALIZADO ES:')
FORMAT(/49(F6.2,1X)/)
FORMAT('0',10X,'EL VECTOR INST NORMALIZADO ES:')
FORMAT('0',10X,'EL VECTOR DIF NORMALIZADO ES:')
FORMAT('0',10X,'EL VECTOR RESTO ES:')
FORMAT('0',10X,'EL AREA NORMALIZADA DE EXP ES:')
FORMAT(/10X,F9.5)
FORMAT('0',10X,'EL AREA NORMALIZADA DE INST ES:')
FORMAT('0',10X,'EL AREA NORMALIZADA DE DIF ES:')
END

```



```

SUBROUTINE DE NORMALIZACION
C
SUBROUTINE NORM(N,A)
DIMENSION A(99)
BMAX=A(1)
DO 10J=2,N
IF(BMAX-A(J))5,5,10
BMAX=A(J)
CONTINUE
IF(BMAX.EQ.0)60 TO 100
DO 50J=1,N
A(J)=A(J)/BMAX
CONTINUE
RETURN
100
END

SUBROUTINA DE CALCULO DEL AREA NORMALIZADA DE UN VECTOR
C
SUBROUTINE SUPNOR(N,A,SUM)
DIMENSION A(99)
SUM=0.
DO 60J=1,N
SUM=SUM+A(J)
CONTINUE
RETURN
60
END

```

idad de largo alcance eventualmente se pierde, no existiendo co-

En el caso de la distorsión de segunda especie, la periodi-

la forma de los perfiles.

intensidad del continuo, sin modificación de la posición ni de

disminución de la intensidad del pico cristalino y aumento de la

ciones térmicas para la aproximación del vibrador armónico:

funcionalmente idéntico al producido por el efecto de las vibra-

po de distorsión sobre el diagrama de difracción es formal y

es independiente del punto de referencia. El efecto de este ti-

red ideal y cuya "fluctuación" (ancho medio de la distribución)

ción gaussiana, cuyo valor medio coincide con los puntos de la

un punto de la red real se describe por una función de distribu-

corridos desde un origen arbitrario. La probabilidad P de hallar

alcanse, es decir, son independientes del número n de puntos re-

la red ideal. Tales desplazamientos mantienen el orden de largo

plazamientos de los puntos de la red real con respecto a los de

Las distorsiones de primera especie se originan por des-

rogante planteado.

lo propio con la de segunda especie y dar respuesta así al inte-

significado de la distorsión de primera especie, para luego hacer

expansión de la celda unitaria. Definiremos en primer lugar, el

la existencia de un valor de g_{II} distinto de cero no origina una

En este ítem se trata de especificar bajo que circunstancias

da unitaria.

Apéndice C: Distorsión de segunda especie y expansión de la cel-

relación más allá de los vecinos inmediatos (Pr depende ahora del punto de referencia y está definida en principio sólo para el vecino más cercano). La probabilidad de encontrar un punto de la red a una dada distancia de la posición ideal de un segundo vecino, es la consecuencia directa de dos eventos consecutivos e independientes, cada uno con su probabilidad Pr. Desde el punto de vista formal, se trata de una convolución de la función probabilidad consigo misma. La probabilidad para terceros vecinos se calcula por un nuevo producto de convolución y así sucesivamente. Si la función probabilidad es "simétrica" (en primera aproximación se trata de funciones de tipo gaussiano) el valor más probable para la correlación n-ésima coincide con la posición correspondiente de la red ideal, como en el caso de la distorsión de primera especie. Si por el contrario, la función de distribución es "simétrica" se observará una dilatación de la red real por efecto de g_{II} . Pero, en ambos casos, dado que la fluctuación o incertidumbre de la posición que describe la pérdida de correlación, está dada por el ancho de la función de distribución, que a su vez es una función de n^2 , se originará un ensanchamiento de las líneas de difracción y una pérdida de correlación a medida que n aumenta.

En resumen, en el caso de un cristal con g_{II} distinto de cero y con una función probabilidad "simétrica", si bien se producirá un ensanchamiento cada vez mayor de las reflexiones con órdenes más elevados, los máximos de los perfiles coincidirán con los de la celda ideal y en consecuencia no se producirá una expansión de la celda unitaria; tal es el caso de las muestras analizadas en el presente trabajo de Tesis.