

Cambios en propiedades mecánicas, cristalinas y térmicas en la zona de doble fluencia

Angel Manzur, L. David Cruz y Salvador Gaona
Departamento de Física. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
Apartado Postal 55-534, 09340 México, D. F. e-mail: amg@xanum.uam.mx

1. Resumen

El fenómeno de doble fluencia fue estudiado en muestras de polietileno lineal de baja densidad. Las muestras extruidas fueron deformadas uniaxialmente a una rapidez de 10 mm/min. El grado de cristalinidad y el tamaño de cristal en estado liberado (obtenido después de quitar la tensión) se calcularon usando dispersión de rayos X. También, la cristalinidad residual y la temperatura de fusión fueron calculadas usando calorimetría de barrido diferencial. La cristalinidad y las propiedades térmicas, como función de la elongación, presentaron alrededor del segundo punto de fluencia un notorio decremento seguido de un incremento. El tamaño de cristal mostró un incremento en la elongación donde la cristalinidad mostró el decremento. Estos resultados alrededor del segundo punto de fluencia son interpretados como la fusión parcial de cristales seguida de recristalización

2. Introducción

El punto de fluencia en polímeros (también llamado de cedencia) se asocia con el máximo local que presentan las curvas esfuerzo-deformación. Aquí se produce la deformación permanente del material. Ocurre un cambio en la morfología cristalina: una estructura esferulítica se transforma en una fibrilar [1]. Algunos polímeros semicristalinos sometidos a deformación uniaxial, bajo ciertas condiciones experimentales de rapidez de deformación, temperatura y cristalinidad, presentan el fenómeno de doble fluencia [2-3], el cual se manifiesta por la aparición de dos máximos locales en la curva esfuerzo-deformación (σ - ϵ). El primero es dominante bajo condiciones extremas de baja temperatura, alta rapidez de deformación o alta cristalinidad; el segundo lo es en las condiciones extremas opuestas. Como consecuencia de la deformación, en la región donde aparece el fenómeno de doble fluencia se presentan varios mecanismos, tales como cristalinidad inducida por la deformación, fragmentación de lamelas, fusión y recristalización [4].

Aquí se presentan resultados experimentales que relacionan los cambios producidos en algunas propiedades mecánicas, cristalinas y térmicas en la zona de doble fluencia. Se determinó el cambio de cristalinidad, en función de la deformación uniaxial a la que fueron sometidas muestras extruidas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), utilizando la técnica de rayos

X a ángulo grande (WAXS) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Se discute la relación que guardan entre sí algunas propiedades cristalinas y térmicas con la historia mecánica que las muestras conservan después de haber sido eliminado el esfuerzo aplicado.

3. Condiciones experimentales

El polímero LLDPE producido por Dow Chemical (Dowlex 2101) tiene índice de fluidez de 1.6 dg/min y densidad de 0.924 g/cm³. Se obtuvieron cintas de 1.7 mm de espesor extruidas a 150 °C y a 70 rpm. De las cintas se cortaron las muestras con la forma estándar para las pruebas de tensión con un ancho central de 7.5 mm. La deformación uniaxial fue realizada a 25 °C en una máquina Instron (modelo 4502). La distancia pinza-pinza se fijó en 27.0 mm. Cada espécimen fue deformado con una rapidez de 10 mm/min hasta elongaciones predeterminadas en la zona donde la doble fluencia ocurre.

Los espectros (WAXS) se obtuvieron con un goniómetro horizontal (Philips, modelo PW 1380/60). La radiación Cu K α fue generada a 30 kV y 20 mA. La posición angular (2θ) fue barrida a 1 °/min en el intervalo de 5 a 35°. Las mediciones se registraron en la dirección ecuatorial. Se hizo una corrida en estado tenso y una segunda corrida después de quitar el esfuerzo. Enseguida se obtuvieron los termogramas de DSC (TA Instruments, modelo 2920). Después de restar la dispersión de fondo y suavizar cada espectro, se hizo la deconvolución con funciones lorentzianas para separar las contribuciones amorfa y cristalina en el intervalo angular de 15.0 a 27.5°. La cristalinidad con DSC se obtuvo en el intervalo entre 50 y 135 °C.

4. Resultados y discusión

4.1 Esfuerzo-deformación. La Figura 1 muestra la curva esfuerzo-deformación donde la región de la doble fluencia aparece antes de la deformación de 100 %. El primer punto de fluencia se produce alrededor de $\epsilon=20$ %; al continuar la deformación, la segunda fluencia, que se manifiesta como un hombro más ancho que la primera fluencia, se presenta alrededor de $\epsilon=50$ %.

4.2 Propiedades cristalinas. Para correlacionar los cambios de las propiedades mecánicas con los cambios de la cristalinidad (Φ_{WAXS}), ésta fue examinada como función de la elongación. Los espectros WAXS presentan los picos característicos de la estructura ortorrómbica típica de polietileno. Como efecto del nivel de deformación, los valores de Φ_{WAXS} varían; se correlacionan

con las propiedades mecánicas principalmente después de la primera fluencia y en la zona de la segunda fluencia (Figura 2).

Después de la primera fluencia (en $\varepsilon > 30\%$) la cristalinidad muestra decrementos significativos debido dos causas. Primero, el decremento puede estar asociado a la fragmentación de lamelas cristalinas, iniciando la transformación parcial del material en una estructura fibrilar [5]. Esta fragmentación a su vez puede causar descristalización. Los valores del tamaño medio de cristal (L_{110}) asociados al pico (110) también cambian en diferentes niveles de deformación. L_{110} tuvo incrementos en esta región hasta alrededor de $\varepsilon = 40\%$, misma donde Φ_{WAXS} disminuye. L_{110} aumenta debido a la fragmentación lamelar. Segundo, el decremento está asociado a la fusión parcial de los cristales más pequeños o menos perfectos [4].

En la zona de la segunda fluencia ($\varepsilon \sim 50\%$), la cristalinidad tiene un incremento y luego un decremento final. El incremento sólo puede estar asociado a una recrystalización. El decremento final puede estar asociado con el acuellamiento, donde puede ocurrir aumento de temperatura.

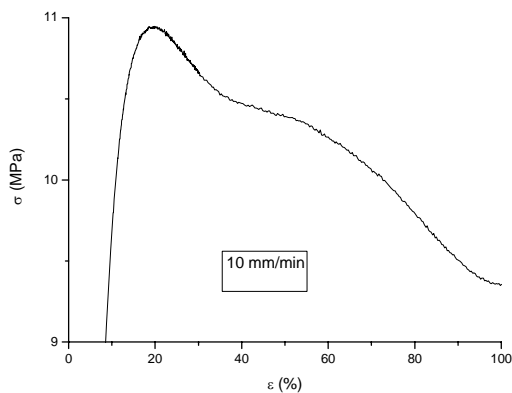


Figura 1. Curva esfuerzo-deformación.

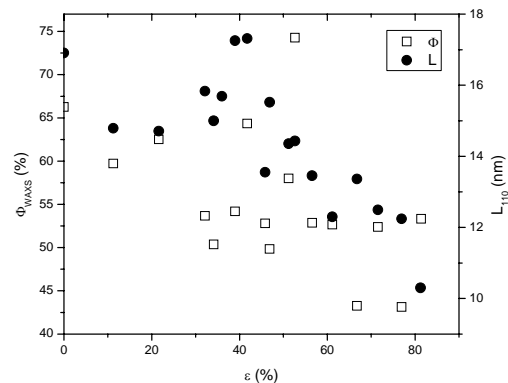


Figura 2. Cristalinidad y tamaño de cristal en función de la deformación.

4.3 Propiedades térmicas. El grado de cristalinidad (Φ_{DSC}) y la temperatura de fusión, calculados a partir de los termogramas, como función de la deformación se muestran en la Figura 3. Ambas cantidades tuvieron un decremento significativo en una deformación alrededor del 45 % y después aumentan. Estos resultados refuerzan la interpretación de fusión de cristales seguida de recrystalización.

La aparición de la segunda zona de fluencia en la curva σ - ε está estrechamente relacionada al incremento de la cristalinidad (Φ_{WAXS} y Φ_{DSC}). El esfuerzo a la fluencia para polietileno lineal aumenta con el grado de cristalinidad [6]. Por tanto, el incremento de la cristalinidad debe ser la causa de la formación de la segunda fluencia.

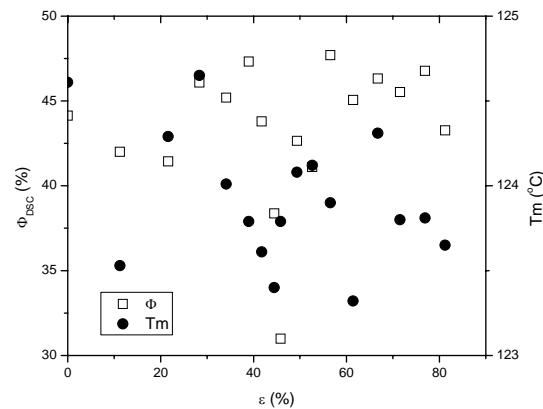


Figura 3. Cristalinidad y temperatura de fusión en función de la deformación.

5. Conclusión.

La cristalinidad que perdura después de quitar el esfuerzo (obtenida por WAXS y por DSC), en la región de la segunda fluencia, presenta un decremento seguido de un incremento. El tamaño de cristal y la temperatura de fusión también presentan cambios notorios en la misma región. Este comportamiento es asociado a la fusión parcial de cristales seguida de recristalización.

6. Referencias

1. Ward, I. M. Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd ed.; Wiley: New York, 1990.
2. Popli, R.; Mandelkern, L. J Polym Sci, Pt B, Polym Phys 1987, 25, 441.
3. Seguela, R.; Rietsch, F. J Mater Sci Lett 1990, 9, 46.
4. Manzur, A.; Rivas, J. I. J Appl Polym Sci 2007, 104, 3103.
5. Gaucher-Miri, V.; Séguéla, R. Macromolecules 1997, 30, 1158.
6. Kennedy, M. A.; Peacock, A. J.; Mandelkern, L. Macromolecules 1994, 27, 5297.