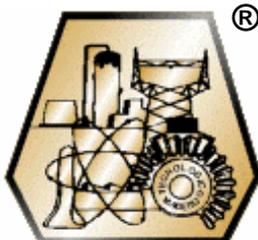




**INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CIUDAD MADERO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



**TESIS**

**“ESTUDIO DEL ENTRECruzAMIENTO EN MEZCLAS DE  
ELASTÓMEROS SEBS CON POLIPROPILENO”**

**Para obtener el grado de:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Presenta:  
ING. JOSÉ MIGUEL LUCAS RODRÍGUEZ**

**Director de Tesis:  
DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA**

**Co-Director de Tesis:  
DR. GABRIEL HERNÁNDEZ ZAMORA**

**Cd. Madero, Tamaulipas**

**Mayo 2013**

"2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano"

Ciudad Madero, Tamps; a 22 de Abril de 2013.

OFICIO No.: U1.311/13  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS

C. ING. JOSÉ MIGUEL LUCAS RODRÍGUEZ  
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ESTUDIO DEL ENTRECruzAMIENTO EN MEZCLAS DE ELASTÓMEROS SEBS CON POLIPROPILENO"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

*"Por mi patria y por mi bien"*

  
M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO  
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta  
Archivo

MYCHC JLRA 'jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx

www.itcm.edu.mx



## DEDICATORIA

Este trabajo y toda mi vida se la dedico a DIOS padre todopoderoso, que cada día me permite realizar mis objetivos, me bendice, me permite vivir y ayuda en mi valiosa vida.

A mi familia: a mi madre Josefina, quien ha sido mi soporte y fortaleza, hermanos: Jorge, Delfino, hermanas: Juana, Rosa y Vero.

A las personas que confiaron en mí y permitir que este trabajo haya sido un éxito.

Siempre vive cada momento de tu vida un milagro divino, recuerda que todo momento en tu vida es importante, acepta con amor lo que te sucede y veras grandes bendiciones y nunca olvides que DIOS siempre te escucha, siempre.

*“Amarás al Señor tu DIOS con todo tu corazón, con toda tu alma, con todas tus fuerzas y con tu mente; y amarás a tu prójimo como a ti mismo”*: Lucas 10:27

*Que el Señor nos dé la fe auténtica por la que uno obedece y se somete a su voluntad. Obediencia que no es frustración. Todo lo contrario: lleva a la plenitud, a la verdad. “Feliz el hombre que pone en DIOS su confianza”*: Salmo 40.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de la maestría, con número de CVU 387097

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. José Luis Rivera Armenta (DEPI – ITCM), por su asesoría, paciencia y confianza durante la dirección y realización se logro finalizar el proyecto de investigación.

Al M.C. Martha Belem Mendieta García, Ing. Abel Zúñiga Calles, y al Dr. Gabriel Hernández por su apoyo y colaboración en parte del desarrollo de este proyecto.

A los maestros de la DEPI–ITCM, por su apoyo, amistad y asesorías en las diversas dudas que se presentaron durante el transcurso de la investigación. Especialmente a los Doctores Nancy Patricia Díaz Zavala y Ulises Páramo García.

A las empresas Dynasol Elastómeros S.A de C.V al proporcionar los elastómeros y a Indelpro S.A de C.V por facilitar los PP utilizados.

A la M.C. Beatriz Adriana Salazar Cruz por su paciencia y asesoramiento en el manejo del DSC.

Por supuesto que no quisiera dejar pasar la oportunidad de agradecer a mis compañeros de maestría que durante dos años y más nos puso DIOS en este viaje, que día a día, convivimos, platicábamos cada vez que se podía: Gloria, Yarazett, Gustavo, Lucas, Oscar, David....Gracias por conocerlos.

Agradezco a mi DIOS por que sin él no estaría aquí en esta valiosa vida, a mis padres que aunque no se involucraron en mi proyecto, ellos me dieron la vida.

A todos muchas GRACIAS¡....

## RESUMEN

A nivel mundial existe una gran variedad de materiales poliméricos, los cuales son empleados en diversas áreas importantes, tales como la medicina, la industria química, la industria automotriz, la industria eléctrica, etc. Lo cual ha originado que tanto el campo de la investigación como el de desarrollo de procesos y productos sean sumamente extensos y de gran actividad. En los últimos años, estudios realizados en estos campos han tratado de combinar los diversos polímeros con el fin de mejorar sus propiedades.

Combinando la flexibilidad y la rigidez del elastómero sintético con la procesabilidad de los plásticos, los elastómeros combinadas con poliolefinas pueden utilizarse para modificar otros materiales con el fin de mejorar la resistencia al impacto o el rendimiento a temperaturas bajas. Es el modificador preferido para aplicaciones con olefinas termoplásticas (TPE) en la industria de la automoción, así como para los componentes de interiores y diseño de automóviles.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio del entrecruzamiento en mezclas de elastómeros SEBS, SBS con tres diferentes índices de fluidez de polipropileno (PP), usando relaciones de 1.0, 1.25 y 1.5 de SEBS/PP y SBS/PP. Mediante el uso de una cámara de mezclado se elaboraron mezclas vulcanizadas dinámicamente por medio de la adición de peróxido de dicumilo como agente entrecruzante, manteniendo constante la concentración de 1phr (partes por ciento de elastómero) durante todas las mezclas realizadas. Se monitoreó el torque de las mezclas como un indicio del entrecruzamiento. Las propiedades térmicas de las mezclas fueron determinadas a través de las caracterizaciones de análisis dinámico mecánico (DMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); también se determinó la morfología en la interfase y la distribución del refuerzo por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

De los resultados obtenidos, se observó que el torque incrementa en función de la cantidad de elastómero, presentando mayor grado de entrecruzamiento los elastómeros

insaturados. En el DMA se observaron dos fases de transición vítrea que corresponden a la fase elastomérica y a la fase termoplástica, presentando una región más grande de plateau que corresponde a mayor entrecruzamiento en la fase elastomérica; como resultado de la medición con DSC se presentaron dos fases de transición vítrea cuyas temperaturas se elevaron en las mezclas SBS-PP reflejando mayor entrecruzamiento. Con respecto a AFM, las mezclas de relación 1.5-SBS-7523-1phrDCP, relación 1.5-SBS-6331-1phrDCP y relación 1.0-SEBS-7523-1phrDCP morfológicamente son más homogéneas, lo cual significa que tienen mayor grado de entrecruzamiento.

**ABSTRACT**

There is a great variety of polymer materials which are used in different important areas, such as medicine, wire, chemical, automotive and electrical industries among others. This has led to the fact that the area of investigation and the development of process and products are very active. In the last years, studies in these areas have tried to mix and combine several polymers to enhance their properties.

The combination of the flexibility and stiffness of synthetic rubber with the procesability of plastics, rubber with polyolefin can be used to modify other materials in order to enhance either the resistance or the yielding at low temperatures. The objective of this work is to study the dynamically vulcanized polypropylene/styrene-butadiene rubber blends with three different PP melt flow indices, using three different ratios 1, 1.25 and 1.5.

These mixes were dynamically vulcanized in a mixing camera by adding dicumyl peroxide (DCP) as crosslinking agent keeping the concentration DCP at 1 phr (parts per hundred parts of rubber) constant during all the process. It was monitored the torque as a measurement of cross linking. Thermal properties were measured by dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry, whine the morphology at the interface and the reinforcement's distribution were determined by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

According to the results, it was noted that torque increases as the amount of rubber increases, where unsaturated rubber had greater crosslinking. In DMA, it was observed that there are two glass transitions, one corresponding to the to elastomer phase and the other to the thermoplastic phase, here the samples that had greater crosslinkig were those with a larger plateau region. This was also verified by DSC results showing two glass transitions, where the glass-rubber transition was slightly shifted into hotter temperatures. This fact was mainly seen on SBS/PP blends. As final results, thre polymer vulcanized blends (1.5-SBS-7523-1phrDCP, 1.5-SBS-6331-1phrDCP and 1.0-SEBS-7523-1phrDCP) from 36 total blends were more homogeneous measured by AFM.

ÍNDICE

Dedicatoria.....	I
Agradecimientos.....	II
Resumen.....	III
Abstract.....	V
Índice.....	VI
Índice de figuras.....	VIII
Índice de tablas.....	XIII
Introducción.....	1
1. Marco teórico.....	3
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Introducción a la mezcla de polímero.....	7
1.3 Elastómeros Termoplásticos (TPEs).....	7
1.3.1 Clasificación de elastómeros termoplásticos.....	11
1.3.1.1 Elastómeros termoplásticos Estirénicos.....	11
1.3.1.2 Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V).....	12
1.4 Vulcanización.....	13
1.4.1 Vulcanización Dinámica.....	14
1.4.2 Mejoramiento de propiedades por vulcanización.....	16
1.5 Agentes de entrecruzamiento.....	17
1.5.1 Entrecruzamiento por irradiación.....	20
1.5.2 Entrecruzamiento por humedad (reticulación por silano).....	21
1.5.3 Entrecruzamiento por resinas fenolicas.....	22
1.5.4 Entrecruzamiento por peróxido.....	23
1.5.4.1 Características generales de entrecruzamiento de peróxido.....	23
1.5.4.2 Entrecruzamiento de peróxido de elastómeros dienos.....	26
1.5.4.3 Entrecruzamiento de peróxido de elastómeros saturados.....	27
1.6 Peróxido de Dicumilo (DCP).....	29
1.6.1 Propiedades del peróxido de dicumilo.....	30
1.7 Copolímero Estireno-Etileno/Butileno-Estireno (SEBS).....	31
1.8 Copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno).....	33
1.9 Polipropileno (PP).....	34
1.9.1 Tacticidad.....	34
1.9.2 Clasificación.....	35
1.9.3 Propiedades.....	36
1.9.3.1 Propiedades Mecánicas.....	37
1.9.3.2 Propiedades Térmicas.....	37
1.9.4 Aplicación.....	39

---

2. Metodología.....	40
2.1 Materiales.....	40
2.2 Diseño de experimentos.....	42
2.3 Condiciones de procesamiento.....	43
2.4 Caracterización de las mezclas SEBS, SBS/PP.....	44
2.4.1 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	44
2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	45
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
2.4.4 Microscopía Fuerza Atómica (AFM).....	47
3. Resultados y discusión.....	48
3.1 Monitoreo del torque.....	48
3.1.1 Mezclas SEBS/PP.....	48
3.1.2 Mezclas SBS/PP.....	53
3.2 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	56
3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	68
3.4 Microscopía electrónica de barrido.....	71
3.5 Microscopía Fuerza Atómica (AFM).....	74
Conclusión.....	81
Recomendaciones.....	84
Anexo.....	85
Bibliografía.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Marco Teórico

**Figura 1.1** Representación de la deformación elástica al aplicar una fuerza.....8

**Figura 1.2** Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlace covalente (elastómeros reticulares).....11

**Figura 1.3** Idealización ilustrativa de morfologías de la fase de mezclas de TPEs antes y después de la vulcanización dinámica. [Reproducida S. Thomas].....14

**Figura 1.4** Propiedades de vulcanizado en la función de la densidad de entrecruzamiento.....16

**Figura 1.5** Mecanismo de entrecruzamiento por silano.....21

**Figura 1.6** Mecanismo del entrecruzamiento por resinas.....23

**Figura 1.7** Mecanismo de entrecruzamiento de peróxido. P-H = saturado de elastómeros insaturados.....25

**Figura 1.8** Mecanismo de reacción de entrecruzamiento de un elastómero lineal mediante el uso de peróxidos.....27

**Figura 1.9** Reacción de degradación con peróxido que sufre el polipropileno por ruptura  $\beta$ .....28

**Figura 1.10** Mecanismo mediante el uso de un coagente.....29

**Figura 1.11** Formula química del peróxido de dicumilo.....29

**Figura 1.12** Mecanismo de descomposición del peróxido de dicumilo.....30

**Figura 1.13** Estructura química del SEBS.....32

**Figura 1.14** Representación esquemática del SBS.....33

**Figura 1.15** Estructura química del polipropileno.....34

**Figura 1.16** Tacticidad del polipropileno.....35

**Figura 1.17** La transición vítrea,  $T_h$ , y la transición alfa asterisco,  $T_{\alpha}^*$  en una muestra de polipropileno [Menard 2008].....39

**2. Metodología**

*Figura 2.1* Esquema general de la elaboración y caracterizaciones de las mezclas SEBS-PP.....40

*Figura 2.2* Plastógrafo Intellitoque y sus componentes.....43

*Figura 2.3* Equipo Analizador Dinámico Mecánico, DMA.....44

**3. Resultados y discusión**

*Figura 3.1* Comportamiento del torque con respecto al tiempo para M1 y M4.....49

*Figura 3.2* Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M3 y M6.....50

*Figura 3.3* Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M7 y M10.....51

*Figura 3.4* Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M9 My M12.....52

*Figura 3.5* Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M19.....54

*Figura3.6* Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M21.....55

*Figura 3.7* Termograma DMA muestra SEBS-6331 relación 1.5 sin peróxido de dicumilo.....56

*Figura 3.8* Termograma DMA muestra SEBS-6231 relación 1.5 con 1phr DCP.....57

*Figura 3.9* Termograma DMA (Tan delta) muestras M7 (verde), M8 (azul) y M9 (roja).....58

*Figura 3.10* Comparativo de módulos de almacenamiento para muestras SEBS y SBS con 6331 relación 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo .....60

*Figura 3.11* Comparativo de Tan delta para muestras SEBS y SBS con 6331 relación 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo .....61

*Figura 3.12* Comparativo de los módulos de almacenamiento para las mezclas SEBS/PP...62

*Figura 3.13* Comparativo de los módulos de almacenamiento para las mezclas SBS/PP.....62

*Figura 3.14* Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M7, M8 y M9, con esfuerzo de 0.1 MPa.....63

*Figura 3.15* Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M13 a esfuerzos de 0.1 y 1 MPa.....64

<b>Figura 3.16</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M15 a esfuerzos de 0.1 y 1 MPa.....	65
<b>Figura 3.17</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M25, M26 y M27, con esfuerzo de 0.1 MPa.....	66
<b>Figura 3.18</b> Comparativo de cumplimiento creep para las mezclas SEBS/PP.....	66
<b>Figura 3.19</b> Comparativo de cumplimiento creep para las mezclas SBS/PP.....	67
<b>Figura 3.20</b> Termograma de DSC de la muestra M15.....	68
<b>Figura 3.21</b> Termograma de DSC de la muestra M18.....	69
<b>Figura 3.22</b> Termograma de DSC de la muestra M21.....	70
<b>Figura 3.23</b> Micrografía SEM para compuesto M7 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X).....	73
<b>Figura 3.24</b> Micrografía SEM para compuesto M9 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X).....	73
<b>Figura 3.25</b> Micrografía SEM para compuesto M25 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X).....	74
<b>Figura 3.26</b> Micrografía SEM para compuesto M27 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X).....	74
<b>Figura 3.27</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M3.....	76
<b>Figura 3.28</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M19.....	77
<b>Figura 3.29</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M20.....	78
<b>Figura 3.30</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M21.....	79

**Anexo**

**Figura A1.** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M2 (azul) y M5 (café)...84

**Figura A2** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M8 (azul) y M11 (café).84

**Figura A3** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M14.....85

**Figura A4** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M20.....85

**Figura A5** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M23.....86

**Figura A6** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M24.....86

**Figura A7** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M25.....87

**Figura A8** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M26.....87

**Figura A9** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M28.....88

**Figura A10** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M29.....88

**Figura A11** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M31.....89

**Figura A12** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M32.....89

**Figura A13** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M34.....90

**Figura A14** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M35.....90

**Figura A15** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestras M1 (verde), M2 (azul) y M3 (roja).....91

**Figura A16** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestras M7 (verde), M8 (azul) y M9 (roja).....91

**Figura A17** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestra M19 (verde), M20 (azul) y M21 (roja).....92

**Figura A18** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestra SBS-6331 relaciones SBS/PP 1.0, 1.25 y 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo.....92

**Figura A19** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestra SBS-6231 relaciones SBS/PP 1.0, 1.25 y 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo.....93

<b>Figura A20</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M13, M14 y M15, con esfuerzo de 0.1 MPa.....	
<b>Figura A21</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M19, M20 y M21, con esfuerzo de 0.1 MPa.....	94
<b>Figura A22</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M31, M32 y M33, con esfuerzo de 0.1 MPa.....	94
<b>Figura A23</b> Comportamiento de módulo de almacenamiento para M25, M26 y M27.....	95
<b>Figura A24</b> Comportamiento de tan delta para M25, M26 y M27.....	95
<b>Figura A25</b> Comportamiento de módulo de almacenamiento para M31, M32 y M33.....	96
<b>Figura A26</b> Comportamiento de tan delta para M31, M32 y M33.....	96
<b>Figura A27</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M19, M20 y M21, con esfuerzo de 1 MPa.....	97
<b>Figura A28</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M25, M26 y M27, con esfuerzo de 1 MPa.....	97
<b>Figura A29</b> Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M31, M32 y M33, con esfuerzo de 1 MPa.....	98
<b>Figura A30</b> Micrografía SEM para compuesto M19 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X).....	98
<b>Figura A31</b> Micrografía SEM para compuesto M21 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X).....	99
<b>Figura A32</b> Micrografía AFM para la muestra M4 a diferentes escalas.....	100
<b>Figura A33</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M25.....	101
<b>Figura A34</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M26.....	102
<b>Figura A35</b> Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M27.....	103

**ÍNDICE DE TABLAS**

**1. Marco Teórico**

*Tabla 1.1* Temperatura de transición vítrea y cristalina de los principales elastómeros termoplásticos .....9

*Tabla 1.2* Representación esquemática de familias de elastómeros termoplásticos.....12

*Tabla 1.3* Peróxidos para el curado de elastómeros..... 24

*Tabla 1.4* Características generales de peróxidos .....24

*Tabla 1.5* Ventajas y desventajas del entrecruzamiento de peróxido.....25

*Tabla 1.6* Eficiencias relativas de entrecruzamiento de varios polímeros con peróxido de dicumilo .....27

*Tabla 1.7* Temperatura de vida media de la clase de peróxidos alquil..... 31

*Tabla 1.8* Cantidades relativas de productos de descomposición del peróxido de dicumilo .....31

*Tabla 1.9* Propiedades mecánicas del polipropileno.....37

*Tabla 1.10* Propiedades térmicas de polipropilenos homopolímero y copolímero..... 38

**2. Metodología**

*Tabla 2.1* Propiedades físicas de los diferentes grados de polipropileno.....41

*Tabla. 2.2* Propiedades típicas de los diferentes grados de elastómeros.....41

*Tabla 2.3* Propiedades típicas del peróxido de dicumilo.....41

*Tabla 2.4* Diseño experimental SEBS con su identificación..... 42

*Tabla 2.5* Diseño experimental SBS con su identificación.....42

**3. Resultados y discusión**

*Tabla 3.1* Valores de torque para materiales SEBS/PPs.....52

*Tabla 3.2* Valores de torque para materiales SBS/PP.....56

*Tabla 3.3* Valores obtenidos de la  $\Delta H$  y  $T_c$  para la relación 1.5 blanco y entrecruzadas...71

*Tabla 3.4* Valores de rugosidad  $R_a$  y  $R_q$  obtenidos por AFM para diferentes mezclas....80

**Anexo**

*Tabla A1* Valores de rugosidad para M4 a diferentes escalas.....99

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial existe una gran variedad de materiales poliméricos, los cuales son empleados en diversas áreas importantes, tales como la medicina, la industria química, la industria automotriz, la industria eléctrica, etc. Lo cual ha originado que tanto el campo de la investigación como el de desarrollo de procesos y productos, sean sumamente extenso y de mucha actividad.

En los últimos años, estudios realizados en estos campos han tratado de combinar los diversos polímeros con el fin de mejorar sus propiedades y se adapten a las necesidades humanas. Uno de estos casos es el polipropileno, un polímero termoplástico, el cual es uno de los polímeros más versátiles a nivel de procesamiento y aplicaciones finales, pudiendo ser mejoradas sus excelentes propiedades mediante la combinación con otros polímeros; por ejemplo, con un elastómero SEBS, SBS o SEPS, permitiendo extender sus aplicaciones hacia otros niveles, como es el caso de la industria eléctrica, automotriz y electrónica. La fácil procesabilidad de estas mezclas han impulsado el desarrollo creciente de esta área de investigación [Fasce L, 2005].

Sin embargo, el polipropileno posee ciertas desventajas que limitan su aplicación en altas prestaciones cuyas limitaciones se deben a su baja tenacidad a la fractura especialmente cuando es solicitado a bajas temperaturas y en condiciones de impacto, este hecho ha sido la fuerza impulsora de muchos trabajos de investigación y desarrollo.

Una de las soluciones propuestas para extender las aplicaciones del polipropileno a más altas prestaciones consiste en la adición de partículas elastoméricas [Bucknall, 1990]. Si bien, en principio no se conocía cuál era el verdadero papel de la fase elastomérica, ahora se sabe que ésta desempeña un rol fundamental, las partículas promueven mecanismos alternativos de absorción de energía en la matriz que incrementan la tenacidad a la fractura notablemente. Thitithammawong (2007), menciona que la unión de un elastómero con un termoplástico se le conoce como elastómero termoplástico (TPEs).

La familia más extensa de elastómeros termoplásticos (TPEs) son los vulcanizados termoplásticos (TPVs) que han llegado a ser una clase muy útil de elastómeros termoplásticos desde su introducción en 1981.

Los TPVs se caracterizan por las propiedades de los elastómeros vulcanizados, se producen típicamente en un proceso de vulcanización dinámica, donde la fase elastomérica selectivamente se entrecruza durante el mezclado en fundido con la fase termoplástica [Zielinska y col., 2011]. Los elastómeros de utilización más difundida en la modificación del polipropileno son del tipo copolímeros etileno-propileno (EPR y EPDM). Al igual que la gran mayoría de las mezclas poliméricas, las mezclas de polipropileno y este tipo de elastómeros son inmiscibles.

Es por ello que resulta necesaria la utilización de agentes compatibilizantes entre los dos polímeros. Sin embargo, en este trabajo desarrollado, se pretende que las mezclas del copolímero SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) con polipropileno sean miscibles, ayudando la parcialidad de la miscibilidad del etileno y butileno del copolímero SEBS. Con el desarrollo de estos nuevos materiales se hizo este trabajo de investigación, realizándose formulaciones dinámicamente vulcanizadas de elastómero termoplástico con polipropileno, utilizando como agente de entrecruzamiento el peróxido de dicumilo llevándose a cabo en un Plastógrafo Intellitoque Brabender.

En el primer capítulo se presenta el fundamento teórico; así como, conceptos y trabajos previos donde se llevaron a cabo elastómeros termoplásticos en el estudio. El capítulo 2, presenta en detalle la metodología empleada para el procesamiento de las mezclas poliméricas, desde la adquisición de las materias primas, hasta su procesamiento final. Por último, en el capítulo 3, se desarrolla la discusión y conclusión con base a los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización, como lo fue el monitoreo del torque; las propiedades térmicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA); y morfológico-estructurales: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Antecedentes

En los años 50 fue cuando los polímeros termoplásticos de poliuretano aparecieron y los elastómeros termoplásticos (TPEs) se convirtieron comercialmente en una realidad. Durante los años 60, fueron desarrollados los copolímeros de bloque de estireno. Tal es el caso de la producción de mezclas, con características multicomponentes y polifuncionales, procurando la optimización de su desempeño a través del control de algunos aspectos de su procesamiento [Hernández, 1999].

Las mezclas, en particular las poliolefinas (polietileno y polipropileno) formadas con un elastómero, han sido estudiadas con respecto en sus propiedades morfológicas, mecánicas y reológicas, estas últimas en condiciones estrechamente vinculadas con su procesabilidad y siempre con proporciones de elastómero por debajo del 15 % en la matriz poliolefínica [Mcevoy y col., 1997].

Algunos trabajos, por ejemplo Ghaffar (1981), Zhu y col. (1996), consideran concentraciones de elastómero en la mezcla por encima del 15%, pero no analizan lo que sucede cuando la fase del elastómero cambia, de formar dominios discretos a formar dominios continuos dentro de la mezcla (fenómeno de percolación). Por lo anterior, resulta importante extender esos estudios a mezclas que contengan más del 15% de elastómero con el fin de ampliar el conocimiento acerca de la morfología que adopta el elastómero a esas concentraciones dentro de la matriz formada por las mencionadas poliolefinas.

Sengupta y col. (2003), realizaron un estudio comparativo de las propiedades relacionadas a la estructura y morfología de mezclas de elastómeros termoplásticos basadas en SEBS/PP/aceite y EPDM/PP/aceite vulcanizado dinámicamente. Una analogía se encontró en las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de los sistemas hechos en un mezclador interno Brabender y un extrusor de doble husillo corrotativo. La morfología de las mezclas hechas por las dos técnicas fue significativamente diferente. En el caso de

elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), las mezclas hechas en el extrusor tuvieron dominios más pequeños de EPDM, en el caso de SEBS las mezclas hechas en el mezclador Brabender tuvieron más fases co-continuas. El comportamiento de la cristalización del polipropileno isotáctico en las mezclas fue influenciado por el tipo de elastomero. Las mezclas de SEBS/PP cristalizaron en una temperatura más baja que los TPVs. Estas diferencias probablemente se provocaron por diferencias en la capacidad de nucleación de los dos elastómeros.

Las mezclas de PP/SEBS constituyen los elastómeros de mejor desempeño. Los rellenos pueden mejorar su procesabilidad y las propiedades mecánicas de los compuestos; así también, reducir los costos de los materiales. El comportamiento del relleno en estos compuestos es afectado por factores como la distribución del tamaño de partícula, área de superficie, forma, color, y química de la superficie [Utracki, 1989].

Flavia y col. (2006) estudiaron las mezclas de polipropileno y elastómeros termoplásticos (TPEs) de SBS y SEBS, y evaluaron el efecto del elastómero y su concentración en las propiedades del material. Un polipropileno homopolímero y un copolímero al azar propileno-etileno se usaron para evaluar el efecto de la matriz en las propiedades de tensión y morfológicas de las mezclas. La adición de TPEs a polipropileno favoreció al incremento en la resistencia al impacto y la mezcla PP-R/SEBS 10% en peso mostró el mejor balance en resistencia a impacto-rigidez. La morfología de mezclas binarias fue similar a los dominios elastoméricos dispersados en la matriz de polipropileno. El tamaño de los dominios de SEBS fue más homogéneo que en los de SBS, debido a la alta afinidad entre el bloque central poliolefínico etileno-butileno (EB) del SEBS con la fracción amorfa del polipropileno.

Karina y col. (2007) prepararon elastómeros termoplásticos (TPVs) por vulcanización dinámica del etileno-propileno-dieno (EPDM) y dos tipos de poliolefinas: polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (PEBD). Investigaron los efectos de la incorporación de diferentes proporciones de aceite de parafina y de poliolefinas en las propiedades mecánicas de estos compuestos; así como, del tipo de EPDM y de

polipropileno. Los resultados obtenidos permitieron concluir que el aumento de la cantidad de aceite de parafina en las mezclas disminuye el módulo elástico y aumenta la elongación a la rotura. Adicionalmente, se estableció que al aumentar la proporción del polipropileno de mayor peso molecular en las formulaciones se obtiene un incremento en el módulo de Young, la dureza Shore D y el esfuerzo a la rotura. No se observaron variaciones apreciables en la elongación a la rotura de los compuestos con diferentes polipropileno con igual proporción de aceite parafínico. Sin embargo, la mayor elongación a la rotura se encontró para la formulación con el PEBD. Al someter las formulaciones a ensayos de resistencia térmica y de solvente a 150°C, se encontró la pérdida de elasticidad del elastómero en un lapso de 70 horas.

Zielinska y col. (2011) estudiaron dos diazidoformatos: 4,4-isopropilidendifenil azidoformato(4,4 DAF) y tri(etilen glicol)-di(azidoformato) (GDFAF); y un disulfonil azida: 1,3-benzenodisulfonil azida (1,3BDSA) como agentes de entrecruzamiento para termoplásticos vulcanizados dinámicamente polipropileno isotáctico/EPDM, comparándolo con TPVs entrecruzados con peróxido, sólo y en combinación con un coagente.

Concluyeron que los TPVs entrecruzados con 1,3BDSA, el tamaño de las partículas del elastómero EPDM cambian significativamente con la concentración curativa, además los compuestos diazidormatos como agentes de entrecruzamiento se producen buena calidad de TPVs, pero existe una desventaja que su temperatura de descomposición es baja algo por debajo de la temperatura de fundido del polipropileno isotáctico, dando una velocidad de reacción rápida durante el mezclado en fundido del Polipropileno isotáctico/EPDM, sin embargo los compuestos disulfonil azida parecen ser mas adaptables.

Thitithammawong y col. (2007) estudiaron el balance adecuado entre las influencias del grado de entrecruzamiento del caucho y la degradación de la fase del polipropileno en las propiedades reológicas, mecánicas y morfológicas usando la influencia de varios tipos y concentraciones de peróxidos sobre las propiedades de vulcanizados termoplásticos basados en mezclas de Polipropileno y elastómero natural. Concluyendo que los TPVs preparados con peróxido de dicumilo (DCP) o di (terc-butil peroxi isopropil) benceno di

(terc-butil peroxi isopropil) benceno (DTBPIB) muestran un balance general sobre las propiedades comparado a los TPVs entrecruzados con 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butil peroxi) hexane. (DTBPH) o 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butil peroxi) hexano-3 (DTBPHY).

Babu y col. (2010) investigaron la influencia de 1,2-polibutadieno (1,2-PB) como un coagente para vulcanizados termoplásticos PP/EOC (TPVs), con especial referencia al efecto de la concentración de 1,2-PB, observándose que el mejor balance global de las propiedades mecánicas fue a la concentración de 3phr (partes por cien de elastómero) de 1,2-PB. Sin embargo, los valores de la densidad de entrecruzamiento y los módulos gradualmente se incrementaron como una función de la concentración del coagente.

Ciardelli y col. (2000) usaron un mezclador Brabender para hacer la vulcanización, donde estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-butadieno-estireno (SBS), elastómero estireno-butadieno (SBR), poliestireno (PS) y polibutadieno (PB) fueron tratados en el mezclador Brabender variando la temperatura por varios minutos. El polímero residual fue extraído con cloroformo hirviendo. Con respecto a la reacción de funcionalización de SEBS, se realizó en un mezclador Brabender a 220°C operando bajo una atmósfera de nitrógeno.

Por otro lado, en 2010 y 2011 Babu y col., estudiaron tres diferentes secuencias de mezclado fueron estudiados, usando un Haake Rheomix 600s, manteniéndose un tiempo de vulcanización de 4 min constante para todas las pruebas, con una temperatura de 180°C con una velocidad de rotor de 70 rpm:

- (a) Método de premezclado: fundir la mezcla de polipropileno y Copolímero etileno-octeno (EOC) seguido por vulcanización dinámica.
- (b) Método de la fase de la mezcla: el batch master curativo de EOC se agrega en fundido polipropileno.
- (c) Método de adición por separado: el procedimiento del premezclado seguido por la adición de la mitad de Polipropileno (dilución de vulcanizado dinámico). Se concluyó que el método (b), exhibe mejores propiedades mecánicas y morfológicas.

## 1.2 Introducción a la mezcla de polímeros

La definición de mezclas de polímeros se ha descrito en varias formas desde una breve explicación hasta una más específica. Utracki (2002) estableció a la mezcla de polímero como la unión de dos o más especies macromoleculares. Kumar y Gupta notaron que las mezclas de polímeros son una combinación física de dos o más polímeros que se preparan comercialmente por mezclado mecánico. En general, la mezcla de polímeros se puede dividir en pocos tipos de materiales poliméricos a través de varios tipos de composición mecánica o en solución por ejemplo:

- Mezcla plástico-plástico
- Mezcla elastómero-elastómero
- Mezcla elastómero-plástico

En el desarrollo de nuevos materiales poliméricos multifase, el objetivo de combinar las propiedades favorables de cada material individualmente no es una tarea fácil debido a la baja combinatoria de entropía de mezclado, inmiscibilidad de la mezcla, etc., que guiará a un sistema de dos fases, que se caracteriza principalmente por una morfología de fase gruesa e inestable y pobre adhesión interfacial entre las dos fases.

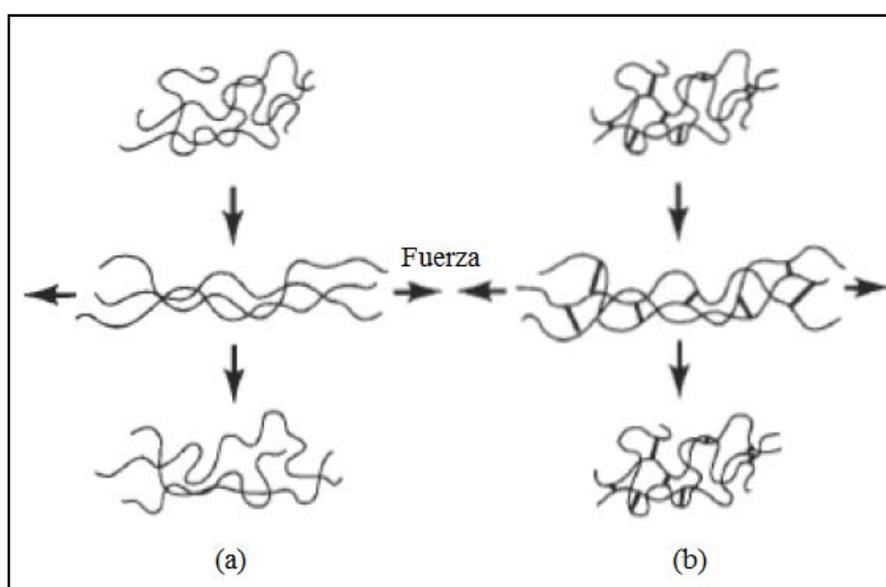
## 1.3 Elastómeros Termoplásticos (TPEs)

Los elastómeros son aquellos polímeros amorfos que se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , que muestran un comportamiento elástico, de ahí esa considerable capacidad de deformación. A temperatura ambiente los elastómeros son relativamente blandos y deformables [Juárez, 2011].

Los elastómeros están formados por largas cadenas de monómeros lineales o ramificadas y entrelazadas tridimensionalmente. La elasticidad proviene de la habilidad de las cadenas para cambiar su posición por sí mismas y así distribuir una cierta tensión aplicada. El enlace covalente asegura que el elastómero retornará a su posición original una

vez deje de aplicarse la tensión, ya que se comparten uno o más partes de electrones de su capa externa, con objeto de formar una molécula o compuesto estable.

En la Figura 1.1 se muestra como las cadenas sufren una deformación elástica al aplicar una fuerza, en a) es cuando un elastómero no contiene enlaces cruzados, la aplicación de una fuerza causa a la vez deformación elástica y plástica; una vez removida la carga, el elastómero queda permanente deformado y en b) es cuando existen enlaces cruzados, el elastómero quizá puede sufrir una deformación elástica grande; sin embargo, al eliminar la carga, el elastómero vuelve a su forma original.



**Figura 1.1** Representación de la deformación elástica al aplicar una fuerza.

Los elastómeros suelen ser normalmente polímeros termoestables pero pueden ser también termoplásticos:

- ✓ Los elastómeros termoestables están constituidos por largas cadenas lineales o ramificadas entrecruzadas. Por lo general, son más resistentes aunque más frágiles que los termoplásticos. Al calentarlos no cambian de forma y siguen siendo sólidos hasta que, por encima de una cierta temperatura, se degradan, son de difícil reciclaje, no solubilizan en solventes.

✓ Los elastómeros termoplásticos (TPEs) están formados por largas cadenas producidas al unir monómeros, generalmente se comportan de manera plástica y dúctil, sus cadenas pueden o no estar ramificadas. Las cadenas se pueden separar mediante la aplicación de un esfuerzo a la tensión, pueden ser amorfos o cristalinos pudiéndose ablandar y fundir al calentarse, son solubles en determinados solventes. Los termoplásticos se pueden reciclar fácilmente. En la Tabla 1.1, se muestra la temperatura de transición vítrea y cristalina de los principales elastómeros termoplásticos.

**Tabla 1.1** Temperatura de transición vítrea y cristalina de los principales elastómeros termoplásticos.

Tipo de elastómero	Fase suave $T_g$ (C°)	Fase rígida $T_g$ o $T_m$ (C°)
SBS	-90	95 ( $T_g$ )
SIS	-60	95 ( $T_g$ )
(SEBS	-55	95 ( $T_g$ ) y 165 ( $T_m$ ) <sup>a</sup>
SIBS	-60	95 ( $T_g$ ) y 165 ( $T_m$ )
Elastómeros poliuretanos	-40 a -60 <sup>b</sup>	190 ( $T_m$ )
Elastómeros poliésteres	-40	185 a 220 ( $T_m$ )
Elastómeros poliamida	-40 a -60 <sup>b</sup>	220 a 275 ( $T_m$ )
Polietileno-polioléfina	-50	70 ( $T_m$ ) <sup>c</sup>
Polipropileno-poli(etileno-polipropileno)	-50	50 a 70 ( $T_m$ ) <sup>c</sup>
Polieterimida-polisiloxano	-60	225 ( $T_g$ )
Polipropileno-elastómero hidrocarbonado <sup>d</sup>	-60	165 ( $T_m$ )
Polipropileno-elastómero nitrilo	-40	165 ( $T_m$ )
PVC-(elastómero nitrilo+DCP)	-30	80 ( $T_g$ ) y 210 ( $T_m$ )
Polipropileno-poli(butilacrilato)	-50	165 ( $T_m$ )
Poliamida o poliéster/elastómero de silicona	-85	225 a 250 ( $T_m$ )

Notas:

- En mezclas que contienen polipropileno
- Los valores son para poliéster y poliéter respectivamente
- Los valores son probablemente el resultado de la longitud corta de polietileno y segmentos de polipropileno
- Los elastómeros butilo, EPDM, EPR, y elastómero natural

Holden, 2011; Drobny, 2007

Un material puede ser clasificado como elastómero termoplástico si cumple las siguientes características:

- 1) Cuando se estira a más de 300% su longitud original, una vez que se cesa el esfuerzo de estiramiento tiene una deformación remanente menor a 150% su longitud original.
- 2) Procesable a altas temperaturas.
- 3) Ausencia de creep significativo.

La diferencia principal entre los elastómeros reticulares (termoestables) y los elastómeros termoplásticos es el grado de entrecruzamiento en sus estructuras. El entrecruzamiento es un factor estructural crítico que contribuye a que el material adquiera altas propiedades elásticas.

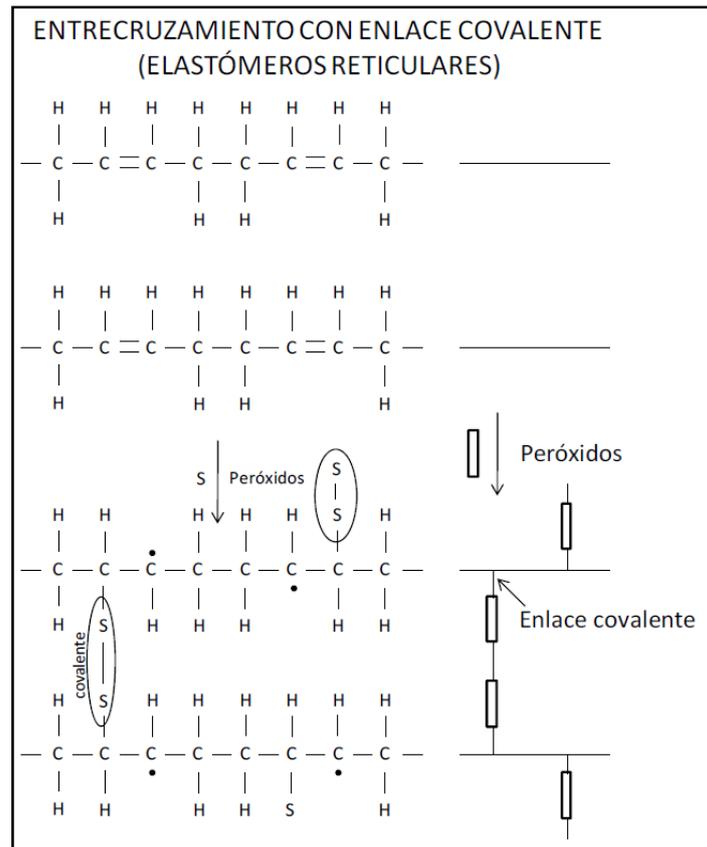
Los elastómeros termoplásticos tienen el potencial de ser reciclables puesto que pueden ser moldeados, extruidos y ser reutilizados como plásticos, pero tienen características elásticas típicas de los elastómeros que no son reciclables debido a sus características termoendurecibles. Los elastómeros termoplásticos se pueden colorear fácilmente por la mayoría de los tipos de tintes. Además de eso, consume menos energía, es posible un control más cercano y la procesabilidad del producto sea buena.

Las desventajas de los elastómeros termoplásticos con respecto al elastómero convencional o a los termoestables son: el precio de las materias primas es relativamente alto, resistencia química y térmica pobre, estabilidad térmica baja y rigidez alta a la compresión.

Los polímeros entrecruzados normalmente, no pueden ser reciclados porque no funden debido a que el entrecruzamiento mantiene unidas las cadenas, impidiendo que el material sea capaz de fluir, los entrecruzamientos normales son covalentes, uniendo químicamente a las cadenas poliméricas en una sola molécula (Figura 1.2).

### 1.3.1 Clasificación de elastómeros termoplásticos

Al elevar la temperatura, los elastómeros termoplásticos se vuelven blandos y moldeables, no variando sus propiedades si se funden y moldean varias veces. Las familias principales se representan en la Tabla 1.2 [Franta y col., 1989].



**Figura 1.2** Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlace covalente (elastómeros reticulares).

#### 1.3.1.1 Elastómeros termoplásticos estirénicos (TPE-S)

Una familia de elastómeros termoplásticos la conforman los copolímeros de bloque estirénicos sobre la base de estireno y butadieno (SBS copolímero de estireno-butadieno o TPE-S).

**Tabla 1.2** Representación esquemática de familias de elastómeros termoplásticos.

T P E	Estirénicos (SBCs o TPE-S)	SBS: Estireno-Butadieno-Estireno
		SEBS: Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno
		SIS: Estireno-Isopreno-Estireno
		SEPS: Estireno-Etileno-Propileno-Estireno
		SEEPS: Estireno-Etileno-Etileno-Propileno-Estireno
	Olefínicos (TPOs o TPE-O)	
	Vulcanizados termoplásticos (TPVs o TPE-V)	
Poliuretano termoplástico (TPUs o TPE-U)		
Copoliésteres (CPOEs o TPE-E)		
Copoliamidas (COPAs o TPE-A)		

### 1.3.1.2 Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V)

La familia de termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V) son mezclas de polipropileno con elastómero reticulado, aceites y rellenos, producidos bajo un proceso desarrollado a finales de los setenta llamado vulcanización dinámica. La reacción de reticulación se realiza de una manera estática después de que el elastómero compuesto ha sido procesado. La morfología de la mezcla resultante es una fase continua de termoplástico reticulado con partículas dispersadas en la fase elastomérica, y por lo tanto se tengan expectativas del mejoramiento de propiedades mecánicas, térmicas y reológicas.

El TPE-V se ha introducido con éxito como sustituto del elastómero con extrusión de perfiles de ventanas, impermeabilizantes del automóvil y fuelles de suspensión. Se utilizan en lugar de elastómeros termoplásticos estirénicos (TPE-S) como materiales de tacto suave cuando se necesita resistencia al aceite, en herramientas eléctricas, por ejemplo. Lo y col. (1996) desarrollaron un elastómeros termoplástico vulcanizado para aplicaciones donde el tacto suave fue una de las características más apreciadas.

La familia de los elastómeros vulcanizados va creciendo constantemente, ya que por su facilidad de proceso y características similares a los elastómeros vulcanizados termoestables son y serán cada vez una opción más adecuada a las necesidades productivas de artículos cada vez más técnicos y de otro tipo de piezas acabadas.

Podemos destacar las principales familias de elastómeros vulcanizados:

- PP + EP(D)M
- PP + NBR
- PP + NR
- PP + Butilo
- PP + SEBS
- PP + SEPS
- PP + SEEPS

#### 1.4 Vulcanización

La vulcanización es un proceso que se realiza a altas temperaturas, en el que se produce una red tridimensional de enlaces entrecruzados con el fin de reducir el deslizamiento de las cadenas poliméricas, y con ello estabilizar la estructura morfológica [Morton-Jones, 1993].

Durante la vulcanización, los polímeros lineales paralelos cercanos constituyen puentes de entrecruzamiento entre sí. El resultado final es que las moléculas elásticas de elastómero quedan unidas entre sí a una mayor o menor extensión. Esto forma un elastómero más estable, duro, más resistente al ataque químico y no pierde la elasticidad natural. También transforma la superficie pegajosa del material en una superficie suave que no se adhiere al metal o a los sustratos plásticos.

Usualmente el entrecruzamiento químico es realizado con azufre, pero existen otras tecnologías como los sistemas basados en *peróxidos*, *silanos*, *en resinas*, *radiación UV*, *rayos gamma etc.* Se suelen usar combinadamente con agentes aceleradores y retardadores.

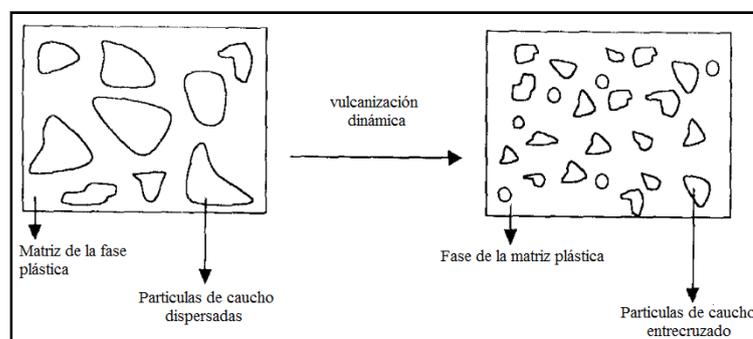
Después que el elastómero ha sido formulado por la adición de apropiados agentes de curado, procesado y formado, este es entonces vulcanizado. Este proceso ocurre en tres etapas: (1) un período de inducción ó scorch; (2) un estado de curado ó de entrecruzamiento; y (3) un estado de reversión ó sobrecurado.

Por otra parte, la velocidad de vulcanización es un factor que depende de varios compuestos, como son: acelerante, activador, tipo de polímero, cantidad del pigmento y materiales necesarios para obtener una composición dada. Sin embargo, la elección de la vulcanización óptima no está normalizada, pudiéndose emplear distintos criterios para su elección. Por lo general, los métodos empleados tienen como base el uso de uno o más de los siguientes criterios: a) la vulcanización que produce el máximo de resistencia a la tracción o poco inferior al máximo cuando éste no está bien definido b) la vulcanización en que se detiene o disminuye el rápido crecimiento del módulo, conocido como reversión; c) la vulcanización que desarrolla el máximo módulo.

Experimentalmente, la vulcanización puede ser realizada de dos formas: estática o dinámica, ambas producen el mismo efecto sobre el caucho. La principal diferencia entre ellas se debe a que la vulcanización estática utiliza un mezclador interno banbury y el mezclador de rodillos para formular el caucho, una prensa hidráulica para vulcanizarlo; mientras que en la vulcanización dinámica la mezcla se realiza en una extrusora.

#### 1.4.1 Vulcanización Dinámica

La vulcanización dinámica es utilizada para realizar el proceso de vulcanización del elastómero durante el mezclado con el polímero termoplástico. Este proceso permite que las mezclas, cuyo contenido presente algún tipo de elastómero, puedan ser procesadas con los métodos tradicionales empleados para los polímeros termoplásticos. La Figura 1.3 muestra el mecanismo esquemático durante la vulcanización dinámica.



**Figura 1.3** Idealización ilustrativa de morfologías de la fase de mezclas de TPEs antes y después de la vulcanización dinámica. [Reproducida S. Thomas]

El proceso de vulcanización dinámica se ha aplicado para muchas combinaciones plástico-elastómero, que puede ser descrito como sigue: el elastómero y el plástico primero se mezclan en fundido en un mezclador interno.

Después del suficiente mezclado en caliente en el mezclador, los agentes de vulcanización se agregan, mientras la vulcanización ocurre durante el mezclado continuo. Es conveniente seguir el progreso de la vulcanización al monitorear el torque de mezclado.

Después de que el torque avance a un valor de torque máximo, el mezclado se puede continuar un poco más largo para mejorar el procesamiento. Después de la descarga del mezclador, así las pequeñas gotas de elastómero se vulcanizan para dar un material de morfología de dominio estable durante el procesamiento en fundido.

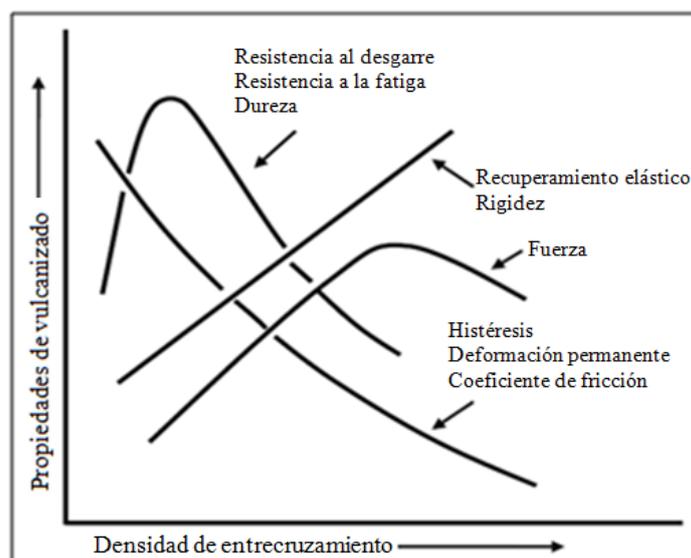
El propósito de la vulcanización dinámica de mezclas elastoméricas termoplásticas elastómero-plástico es para producir composiciones que tengan los siguientes mejoramientos:

- Deformación permanente reducida.
- Propiedades mecánicas mejoradas.
- Resistencia a la fatiga mejorada.
- Mayor resistencia al ataque de los fluidos agresivos, por ejemplo aceites calientes.
- Mayor resistencia al fundido.
- Mayor estabilidad de la morfología de fase.

Por lo tanto, la vulcanización dinámica puede proporcionar composiciones que sean más parecidas al elastomero en sus características de desempeño de uso final. La otra característica atractiva de los vulcanizados termoplásticos es que éstos también se pueden procesar tan fácilmente y rápidamente como los termoplásticos.

### 1.4.2 Mejoramiento de propiedades por vulcanización

En los vulcanizados prácticos, el peso molecular promedio (MW) es aproximadamente de 4,000 a 10,000. La vulcanización de elastómero es un proceso irreversible, las propiedades físicas del elastómero cambia de un estado termoplástico a un estado elástico. Mientras más entrecruzamiento se haya formado, la fuerza y la elasticidad de elastómero vulcanizado se incrementan. La Figura 1.4, muestra el efecto de vulcanización sobre algunas propiedades de vulcanizado.



**Figura 1.4** Propiedades de vulcanizado en la función de la densidad de entrecruzamiento.

Las propiedades físicas y mecánicas tales como resistencia a la tracción, módulos, dureza, resistencia al desgarre y la resistencia a la fatiga; así como la tenacidad, son modificadas después de la vulcanización y éstos cambios son influenciados por la densidad de entrecruzamiento durante la vulcanización. En los elastómeros no vulcanizados, cuando son sometidos a un esfuerzo, las cadenas pueden pasar rápidamente de un cambio a otro y desenredar las cadenas. Por lo tanto el factor a la fractura ocurre en un esfuerzo bajo sin el rompimiento de los enlaces químicos. Mientras que los elastómeros vulcanizados, el entrecruzamiento producido incrementa el peso molecular al crear moléculas ramificadas y

una distribución de peso molecular más amplio. Como resultado, más enredos de la cadena se crean e incrementa la resistencia a la tracción.

### **1.5 Agentes de entrecruzamiento**

En términos de reacciones orgánicas, un proceso de entrecruzamiento puede ser clasificado en reacciones de adición, sustitución, y de eliminación, o puede involucrar dos o incluso todas de las reacciones anteriores. Una reacción de entrecruzamiento puede proceder ya sea por un camino por radicales o por iónico. Varios estudios relacionados a la determinación de los mecanismos de entrecruzamiento y a la estructura de entrecruzamiento se han reportado, entre los cuales se incluyen análisis químico, análisis de RMN de carbono 13 de alta resolución en estado sólido, energía de activación de la vulcanización del caucho natural y determinación de las constantes de la cinética de reacción de entrecruzamiento del elastómero.

Un avance reciente en el campo del entrecruzamiento del elastómero es bastante notable, y claramente sugiere algunas tendencias y directrices futuras para la búsqueda. Por decir, éstos parecen implicar: (1) el entrecruzamiento de azufre y no azufre, (2) el entrecruzamiento de elastómeros saturados e insaturados, (3) el entrecruzamiento de elastómeros especialmente funcionalizados, (4) la comparación de algunas de las ventajas de varios sistemas de entrecruzamiento, (5) el entrecruzamiento por radiación y ultrasónico [Babu y col., 2008, 2010, 2011].

Históricamente hablando, la cura térmica por conducción de calor puede ser llamada la tecnología de primera generación. El entrecruzamiento por bombardeo de electrones, radiación UV y rayos  $\gamma$ , las ondas ultrasónicas etc., pueden ser llamados como tecnología de segunda generación. Entre éstos, el entrecruzamiento de elastómero por métodos ultrasónicos puede convertirse en tecnología de tercera generación [Akiba y col., 1997].

El entrecruzamiento es un proceso de la formación de una estructura de red tridimensional a partir de un polímero lineal por un método físico o químico. Únicamente

los métodos químicos que producen redes covalentemente enlazados; por ejemplo, diferentes geles, se han estudiado. La formación de la estructura de la red es uno de las condiciones esenciales para generar las propiedades elastómericas de los elastómeros. La técnica de entrecruzamiento, por lo tanto, es significativamente importante para la industria del elastómero. Sin embargo, los métodos físicos para la formación de estructuras de redes son igualmente importantes, especialmente en el campo de elastómeros termoplásticos.

Los elastómeros saturados como los insaturados pueden generalmente ser entrecruzados por radicales libres, inducido por:

- ❖ Irradiación.
- ❖ Silanos.
- ❖ Peróxidos.

Se han estado estudiando diferentes agentes de entrecruzamiento diferentes al agente convencional, azufre, como pueden ser peróxidos, resinas de fenol, derivados de silicio, etc.

La vulcanización de azufre es conveniente para ser usada para elastómeros insaturados que consisten de enlaces covalentes en la estructura química. Los elastómeros saturados tales como elastómeros de silicio muestran ineficiencia cuando la cura es en sistemas de azufre. Los peróxidos son otro tipo de agentes de curado, donde enlaces no covalentes de carbono son requeridos para el entrecruzamiento. Por lo tanto, este sistema de curado es conveniente usarse para elastómeros saturados.

La presencia de peróxido en la mezcla produce radicales reactivos sobre la descomposición en temperatura elevada por reacción exotérmica, que se beneficia en los compuestos de elastómero. El peróxido de dicumilo (DCP) también ha sido reportado como agente de curado en vulcanización dinámica [Ciardelli y col. 2000].

Brostow y col. (2010), estudiaron el comportamiento mecánico de varias mezclas vulcanizadas dinámicamente de polipropileno (PP) con elastómero etileno-propileno-dieno (EPDM) de las cuales se examinaron y compararon con aquellas mezclas que no se entrecruzaron. La vulcanización fue llevada a cabo usando dos tipos de peróxidos orgánicos combinados con un coagente de acrilato. El peróxido de dicumilo proporcionó una alta reactividad y mostró una cercanía de la eficiencia de entrecruzamiento de las mezclas para 60/40 y 50/50, casi completamente entrecruzadas si el compuesto contiene 1 o 2% en peso de peróxido de dicumilo.

La variación de polipropileno y la relación de elastómero no tienen una influencia significativa sobre la fricción. Del grupo 60/40 de materiales compuestos, los valores de fricción más bajos se obtuvieron por muestras curadas con 0.5% en peso de peróxido de benzoilo y 1% en peso de peróxido de dicumilo. El desgaste de los materiales compuestos disminuye con el aumento de la concentración del agente de curado. En comparación con peróxido de benzoilo, las muestras curadas con peróxido de dicumilo muestran un menor desgaste [Witold, 2011].

Por otro lado, Thitithammawong y col. (2007), Babu y col. (2008) y Witold y col. (2010), investigaron que los peróxidos más populares son el peróxido de dicumilo y DBPH, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano.

Matheus y col. (2011), prepararon mezclas que exitosamente se llevaron a cabo a través de un proceso de vulcanización dinámica involucrando agentes de entrecruzamiento tal como el peróxido de dicumilo y N,N-m-fenileno-bis maleimida (BMI) en diferentes proporciones. Las mezclas demostraron una excelente resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, que se convierte en útil para diversas aplicaciones potenciales.

Abdou-Sabet y col. (1996) demostraron que las propiedades similares al elastómero de PP/EPDM o PP/elastómero nitrilo (NBR). Los TPVs podrían mejorarse mediante el uso de una resina de curado (fenol dimetilooctil). Se lograron mejoras en la deformación por compresión, resistencia al aceite, y características de procesamiento del material.

López y Kenny (2001) emplearon benceno-1,3-bis (sulfonil) azida como agente entrecruzante para la preparación de TPV. Concluyeron que el grupo sulfonil-azida puede actuar como un agente de entrecruzamiento eficaz para la fase elastomérica y como un agente de acoplamiento entre el elastómero y las fases termoplásticas.

### 1.5.1 Entrecruzamiento por irradiación

Otro tipo de vulcanización sin utilizar azufre es el entrecruzamiento por irradiación. En el entrecruzamiento por irradiación con alta energía, los radicales libres son formados en la cadena del polímero, que se acoplan para formar reticulaciones carbono-carbono, donde el elastómero no contiene agentes de entrecruzamiento; sin embargo, el proceso de producir este tipo de entrecruzamiento generalmente se calienta entre 100-150°C, posteriormente es presionado y luego es irradiado.

Los tipos más comunes de irradiación usados en la industria son gamma y haz de electrones donde la radiación gamma se facilita principalmente con cobalto 60. Las ventajas de usar rayos gamma incluyen: interpenetración profunda de las fuentes de rayos, tecnología simple y tiempos muertos cortos. Sin embargo, la máquina de haz de electrones juega un papel significativo en el procesamiento de materiales poliméricos y diferentes niveles de energía. Este método también es aplicable a algunos polímeros que carecen de grupos funcionales reactivos que inducen al proceso de entrecruzamiento. El entrecruzamiento por radiación de espumas de polímeros ha sido reportado teniendo un valor comercial para amortiguadores de automóviles, aislamiento térmico, flotabilidad de productos para uso marino y artículos deportivos.

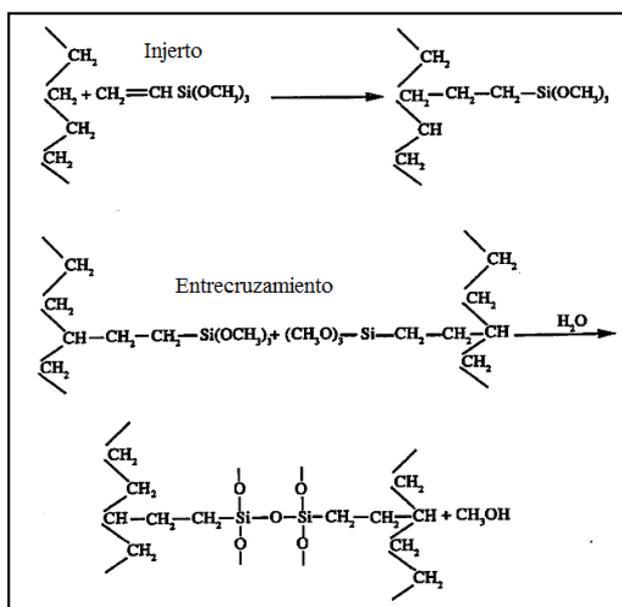
Belgoderi (2002) en su tesis “Análisis del comportamiento de mezclas de polipropileno con estireno-butadieno-estireno (SBS) irradiados con Cobalto 60”, hizo un estudio donde analizó el efecto de la radiación gamma a diferentes dosis integrales sobre la mezcla física de polipropileno/estireno-butadieno-estireno (PP/SBS) a composiciones de 0, 10, 20, 30 y 40 de SBS, concluyó que el polipropileno puro sufre una ruptura de cadenas a medida que se aumenta la dosis de radiación de 0, 25, 50, 100, 627 y 934 kGy, en cuanto a

las mezclas con SBS se infiere que con la presencia del elastómero, la degradación es menor lo cual sugiere que este sirve de escudo a la degradación del polipropileno, además se puede inferir que es posible realizar la vulcanización del elastómero a través de la irradiación gamma.

### 1.5.2 Entrecruzamiento por humedad (reticulación por silano)

El entrecruzamiento por silano también es conocido como entrecruzamiento por humedad. Los compuestos alcoxisilano se usan como agentes de entrecruzamiento junto con el agua. Los silanos llevan grupos funcionales, que son propensos a reaccionar con los elastómeros.

El entrecruzamiento por silano del polietileno usando vinilsilano se muestra en la Figura 1.5. La reacción de entrecruzamiento incluye dos etapas: (1) la reacción de un compuesto de silano con un polímero (injerto); y (2) la condensación de los grupos silanol que se producen por hidrólisis de los grupos alcoxisilil. Éste proceso se utilizó para EPR para la industria del cable. La principal ventaja de éste tipo de cura es la aplicabilidad en temperaturas relativamente bajas [Santosh y col., 2005].



**Figura 1.5** Mecanismo de entrecruzamiento por silano.

Durante el entrecruzamiento con silanos una estructura de red polifuncional se forma, en la cual las cadenas del polímero se entrecruzan por puentes de siloxanos (Si-O-Si). Por ejemplo, en el caso del EPDM, dos etapas se necesitan: (1) las moléculas de organosilanos insaturadas son injertadas sobre la cadena del polímero, previamente activadas con peróxido; (2) la reacción de entrecruzamiento por hidrolisis y condensación resultan en puentes de Si-O-Si entre las cadenas del polímero.

Este tipo de compuestos, entrecruzamiento por silanos, son menos utilizados en la industria de polímeros reticulados, pero ocupan una parte importante en dicha industria. Los compuestos más utilizados son el *tetrametoxisilano*, *trimetiltrimetoxisilano*, *dimetiletetoxisilano*, *difenildietoxisilano*, *mercaptosilanos* y los *aminosilanos*.

### 1.5.3 Entrecruzamiento por resinas fenólicas

El entrecruzamiento por resinas fue descubierto en los cuarentas, ha sido usado por elastómeros insaturados. Los sistemas de curado por resinas extensivamente se utilizan con el elastómero butil para aplicaciones de alta temperatura. Los curados de resinas son más lentos que los curados de azufre donde las temperaturas altas son requeridas.

En la Figura 1.6, se muestra el entrecruzamiento resina fenol del caucho butil que se acelera al agregar iones de benzacarbonio al doble enlace que forma una estructura cíclica o un compuesto no cíclico. Volintu y col (1989) reportaron el entrecruzamiento del elastómero nitrilo con resina formaldehído p-octil fenol formaldehído.

La reacción de entrecruzamiento ocurre a través de los grupos libres de fenol en la presencia de estaño o cloruro de fierro como catalizador. Los vulcanizados son obtenidos con buenas propiedades mecánicas y una resistencia mejorada a la humedad y al calor.

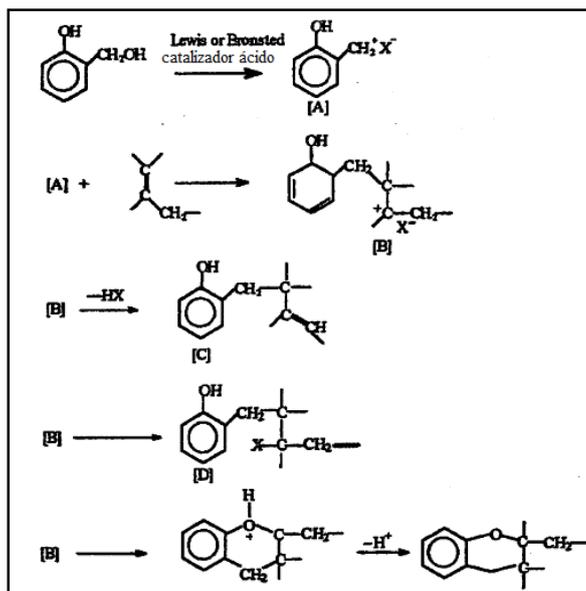


Figura 1.6 Mecanismo del entrecruzamiento por resinas.

#### 1.5.4 Entrecruzamiento por peróxido

Los peróxidos son los más utilizados en la industria de elastómeros termoplásticos reticulados. De entre los más conocidos se destaca al *peróxido de dibenzoilo peróxido de dilaurilo*, *di(terbutilperóxido)-diisopropilbenceno*, *peróxido de dicumilo* y menos utilizados son los *cetoperóxidos*, *alquilperésteres*, *peroxidicarbonatos*, y *cetoperóxidos*.

##### 1.5.4.1 Características generales de entrecruzamiento de peróxido

Una amplia variedad de peróxidos pueden ser usados para entrecruzar la mayoría de los tipos de elastómeros. La importancia de los peróxidos es su capacidad de entrecruzar elastómeros saturados tales como polietileno de baja densidad (PEBD), caucho etileno-propileno (EPR), y siliconas que no pueden ser entrecruzadas con otros tipos de agentes de vulcanización.

Una lista de peróxidos comercialmente disponibles y sus temperaturas de 10h de vida media se muestra en la Tabla 1.3 y en la Tabla 1.4 [Loan, 1967], se muestran cuatro peróxidos más utilizados como agente de entrecruzamiento. En general, los peróxidos

diacil son útiles para el entrecruzamiento de elastómeros de silicona, mientras los peróxidos diaquil y cetal son usados principalmente para dienos y elastómeros etileno-propileno. Comparado con la vulcanización de azufre, el entrecruzamiento de peróxidos es un proceso relativamente simple. Las desventajas y desventajas del entrecruzamiento de peróxido se resumen en la Tabla 1.5.

**Tabla 1.3** Peróxidos para el curado de elastómeros.

Tipo de peróxido	Ejemplos	Vida media 10h (°C)*
<b>Peróxido diacil</b>	Peróxido de dibenzoilo	20-75
	Peróxido di(2,4 diclorobenzoilo)	73
		54
<b>t-alquil peroxiésteres</b>	t-butil perbenzoato	49-107 105
<b>Di-(t-alquil peroxi) cetales</b>	1,1 di-t-butil peroxi-3,3,3-trimetilciclohexano	92-115 96
<b>Peróxidos di-t-alquil</b>	Peróxido di-terbutil	128
	Peróxido dicumilo	115
	2,5-dimetil-2,5-di-(t-butil peroxi) hexano	119

\* La temperatura en la cual el peróxido tiene una vida media de 10 horas.

**Tabla 1.4** Características generales de peróxidos.

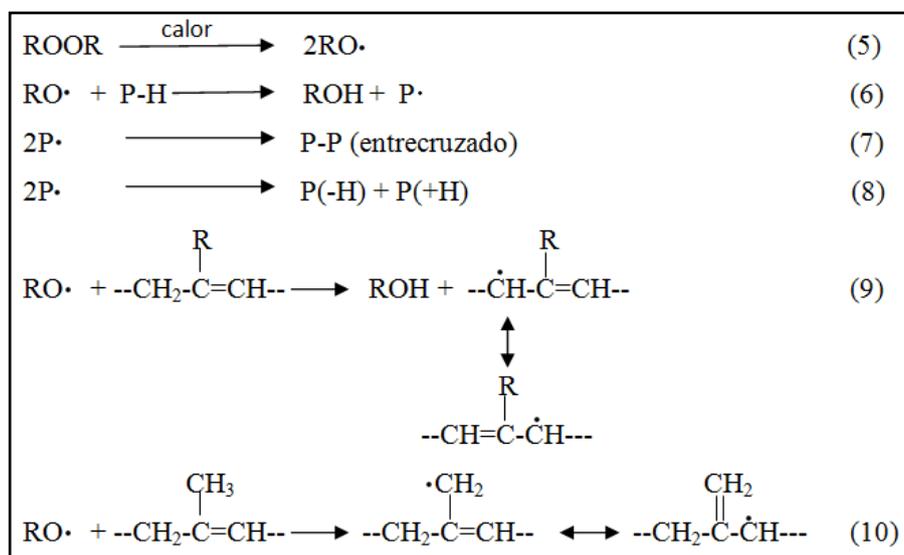
Peróxido	Mw $t_{1/2}$	Temperatura (°C)	Temperatura típica de entrecruzamiento (°C)	Eficiencia de entrecruzamiento <sup>a</sup>
<b>DTBPHY<sup>b</sup></b>	286	194	180	30
<b>DTBPH<sup>c</sup></b>	290	183	170	41
<b>DTBPIB<sup>d</sup></b>	338	185	170	52
<b>DCP<sup>e</sup></b>	270	179	160	50

Nota:

- Eficiencia de entrecruzamiento de los grados puro [Thitithammawong y col, 2007]
- 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butil peroxi) hexano-3
- 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butil peroxi) hexano.
- di (terc-butil peroxi isopropil) benceno.
- peróxido de dicumilo.

Un mecanismo en entrecruzamiento de peróxido se muestra en la Figura 1.7. Las reacciones de entrecruzamiento involucran la descomposición homolítica del peróxido para

producir radicales alcoxi (ecuación 5) seguido por la abstracción del átomo de hidrógeno (ecuación 6); esto indica que los radicales hidrocarbonados predominantemente someten al acoplamiento (ecuación 7) bastante que la disproporcionación (ecuación 8). La reacción de acoplamiento forma entrecruzamientos entre las cadenas del polímero. Para elastómeros polienos, la evidencia experimental indica que el radical primario formado por la descomposición del peróxido abstrae un átomo de hidrogeno desde un carbón alfa a la doble ligadura (ecuación 9). En el elastómero natural, el grupo metil es también reactivo hacia la abstracción del átomo de hidrogeno (ecuación 10).



**Figura 1.7** Mecanismo de entrecruzamiento de peróxido. P-H = saturado de elastómeros insaturados.

**Tabla 1.5** Ventajas y desventajas del entrecruzamiento de peróxido.

Ventajas	Desventajas
Tiempo corto de entrecruzamiento	Agente de entrecruzamiento caro
Composición simple	Baja resistencia mecánica
Buena resistencia al envejecimiento térmico	Entrecruzamiento inhibido por el tipo del ingrediente compuesto
Poco esfuerzo y deformación a la tensión	Cura difícil de aire caliente
Sin contaminación del molde	Necesita curación secundaria de tiempo prolongado de temperatura alta
Transparencia	

Además de las desventajas descritas en la Tabla 1.5, existen varias limitaciones importantes para el entrecruzamiento de peróxido. Los antioxidantes pueden reaccionar con radicales generados por el peróxido, esto puede resultar en una eficiencia de entrecruzamiento reducida para la reacción del entrecruzamiento de peróxido y en la destrucción de los antioxidantes. En general, los antioxidantes del tipo fenólicos reaccionan más fácilmente y reducen la eficiencia del entrecruzamiento más que los antioxidantes del tipo quinolina.

#### **1.5.4.2 Entrecruzamiento de peróxido de elastómeros dienos**

Desde un análisis de la estequiometría del entrecruzamiento de peróxido para el elastómero natural usando peróxido de di-t-butilo y peróxido de dicumilo, Chatterjee y col. (2007), concluyeron que estos peróxidos forman un mol de entrecruzamientos por mol de peróxido y son agentes de entrecruzamiento cuantitativos.

La eficiencia relativa del entrecruzamiento de algunos elastómeros cuando fueron curados con peróxido de dicumilo (DCP) son mostrados en la Tabla 1.6, Para el polibutadieno, la eficiencia del entrecruzamiento es más grande que otros. Una ventaja del uso de peróxido de dicumilo como agente de curado para polidienos es que la red resultante contiene únicamente enlaces carbono-carbono relativamente estable como unidades de unión entre las cadenas, que proporciona entrecruzamientos con estabilidad térmica alta.

Como una consecuencia de esto, los vulcanizados de curado de peróxido tienen deformación de compresión y creep bajos, una reversión alta y una resistencia superior al envejecimiento térmico. Esto es, en contraste a los sistemas de curado de azufre, que consisten de unidades de  $-C(S)_x-C-$  que pueden someter las reacciones a un reajuste estructural y pueden cambiar sus grados de entrecruzamiento y el orden del azufre, que puede cambiar la temperatura y el tiempo.

Sin embargo, la vulcanización de azufre es el proceso de entrecruzamiento predominantemente usado para elastómeros tales como elastómero estireno-butadieno

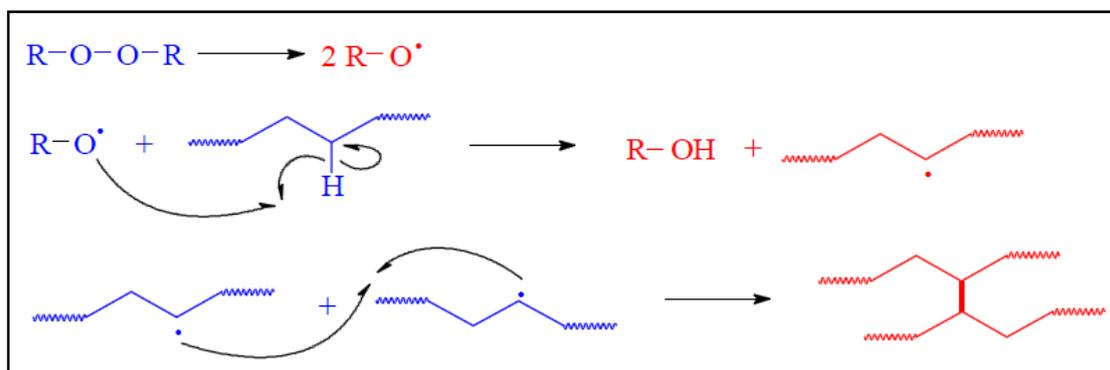
(SBR) y elastómero natural, porque proporciona propiedades óptimas para el costo más bajo con el mayor grado de control. Comparado con la vulcanización de azufre, el curado de peróxido de elastómero natural (NR), por ejemplo, es un proceso caro y relativamente ineficiente, únicamente un entrecruzado se forma por mol de peróxido.

**Tabla 1.6** Eficiencias relativas de entrecruzamiento de varios polímeros con peróxido de dicumilo.

Polímero	Eficiencia del entrecruzamiento
Elastómero estireno butadieno (SBR)	12.5
Elastómero butadieno (BR)	10.5
Elastómero natural (NR)	1
Elastómero nitrilo (NBR)	1
Cloropreno (CR)	0.5
Elastómero butilo (IIR)	0

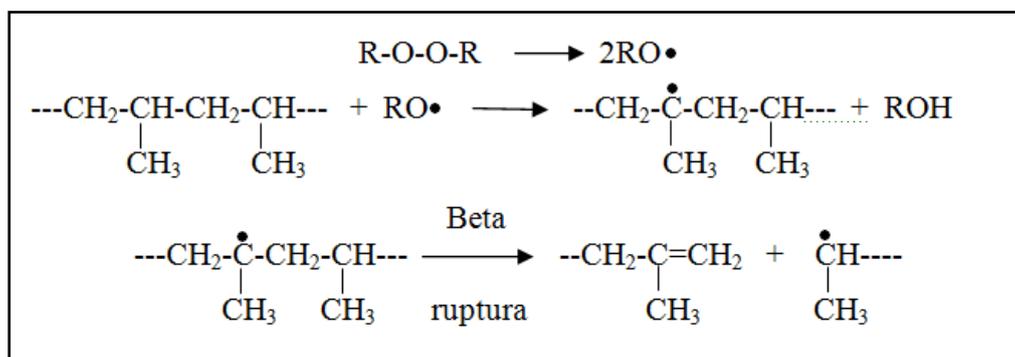
#### 1.5.4.3 Entrecruzamiento de peróxido de elastómeros saturados

El peróxido se usa para entrecruzar elastómeros saturados hidrocarbonados tales como elastómero etileno-propileno (EPR) y siliconas. En la Figura 1.8 se muestra el mecanismo de reacción de entrecruzamiento de un peróxido, que se basa en la creación de radicales libres.



**Figura 1.8** Mecanismo de reacción de entrecruzamiento de un elastómero lineal mediante el uso de peróxidos.

La reacción lateral predominante en estos tipos de reacción de entrecruzamiento escisión que disminuye el peso molecular del polímero y compite con el entrecruzamiento se muestra en la Figura 1.9.

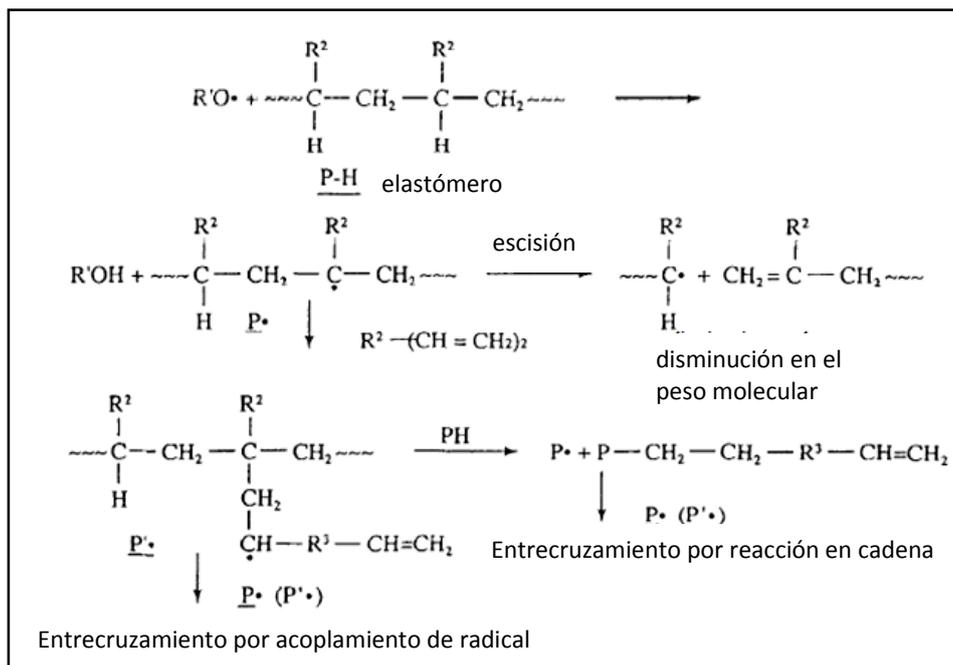


**Figura 1.9** Reacción de degradación con peróxido que sufre polipropileno por ruptura  $\beta$ .

La escisión de la cadena es un problema particular en poli-isobutileno y polipropileno amorfo. Reacciones semejantes ocurren en el entrecruzamiento por radiación de elastómeros saturados [Belgoderi, 2002]. Un entrecruzamiento de peróxido más eficiente puede ser logrado por copolimerización de elastómero etileno-propileno con pequeñas cantidades de dieno para producir un terpolímero EPDM.

La eficiencia del entrecruzamiento se mejora con la presencia de co-agentes que son generalmente monómeros vinil di y trifuncionales tales como dimetacrilato de etileno, divinilbenceno, dialilftalato, divinil adipato, dialil itaconato, trimetilolpropano trimetacrilato, trialilcianurato e incluso poli(1,2-butadieno). Estos co-agentes han sido reportados para incrementar la eficiencia del entrecruzamiento y mejorar los ciclos de cura. [Koning y col., 1998].

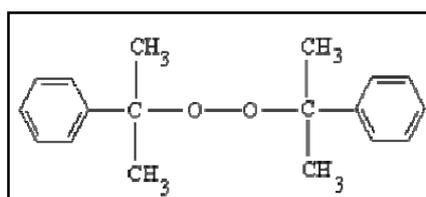
Los mecanismos posibles para efectos del coagente son: (1) adición de radicales poliméricos en competencia con la escisión de la cadena y/o (2) introducción de una reacción de cadena de entrecruzamiento análogo al proceso descrito para el polibutadieno (ecuación 8). Estos procesos son ilustrados en la Figura 1.10, donde PH es el elastómero, P y P' representan radicales poliméricos, y  $\text{R}^3\text{-(CH=CH}_2\text{)}$  es un coagente.



**Figura 1.10** Mecanismo mediante el uso de un coagente.

## 1.6 Peróxido de dicumilo (DCP)

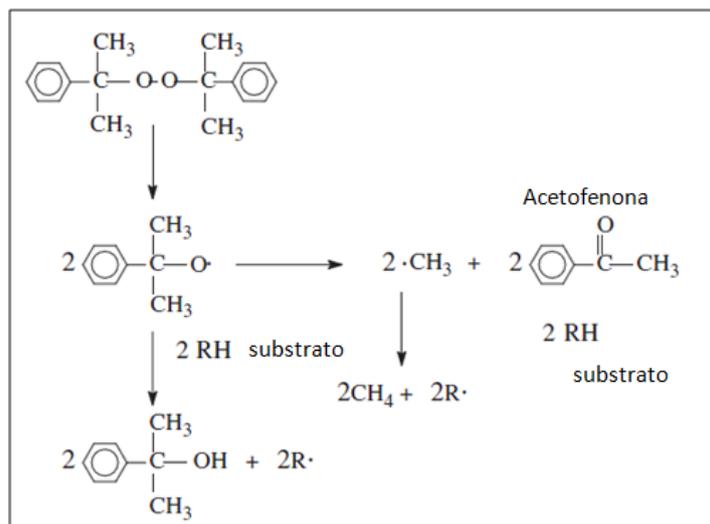
En el comienzo de los años 50, con la aparición del peróxido de dicumilo y su comercialización, se empezó la reticulación en el caucho de silicona y polímeros saturados del tipo EPM, silicona y algunas poliolefinas (polietileno).



**Figura 1.11** Fórmula química del peróxido de dicumilo.

Los nombres comerciales son: peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo), peróxido de bis(alfa,alfa-dimetilbencilo) y peróxido de diisopropilbenceno. El peróxido de dicumilo es un peróxido orgánico, de peso molecular 270.4, físicamente es un polvo cristalino de amarillo a blanco, su forma física a 23°C es sólida.

El mecanismo de descomposición del peróxido de dicumilo se representa en la Figura 1.12, se puede relacionar con las cantidades relativas de la Tabla 1.8 de los productos de descomposición.



**Figura 1.12** Mecanismo de descomposición del peróxido de dicumilo.

### 1.6.1 Propiedades del peróxido de dicumilo

- ⌘ Buena velocidad de reticulación/cura.
- ⌘ Elevado rendimiento de reticulación/cura.
- ⌘ Olor característico en su manufactura.
- ⌘ Buena seguridad a la pré-reticulación/cura.
- ⌘ Temperatura máxima de mezcla: 135° C.
- ⌘ Temperatura óptima de reticulación: 179° C.
- ⌘ Peróxido estable.

Las eficiencias relativas de entrecruzamiento de algunos elastómeros entrecruzados con peróxido de dicumilo fueron mostradas en la Tabla 1.6. La temperatura de vida media de algunos peróxidos de la clase dialquilo se muestran en la Tabla 1.7, donde se observa que el peróxido de dicumilo a un tiempo de un minuto tiene 179°C. Por definición el tiempo de vida media, es el periodo que tarda para que la mitad de la cantidad del peróxido

se descomponga en la temperatura de operación. La temperatura de la vida media puede ser utilizada como parámetro en la selección del peróxido [Angelo, 2003].

**Tabla 1.7** Temperatura de vida media de la clase de peróxidos alquil.

Nombre químico	Peso molecular	Oxígeno activo	Temperatura de vida media °C			% activos
			10h	1h	1min	
<b>1,3 di(2-terbutil peróxido isopropilbenceno)</b>	338	9	117	137	185	98
<b>2,5 dimetil 2,5(ter-butil peroxi-hexano)</b>	338	9.4	119	138	185	92
<b>Peróxido de dicumilo</b>	270.4	5.8	113	135	179	99

En la Tabla 1.8, se mencionan las cantidades relativas de productos de descomposición del peróxido de dicumilo, que son los productos secundarios de su descomposición.

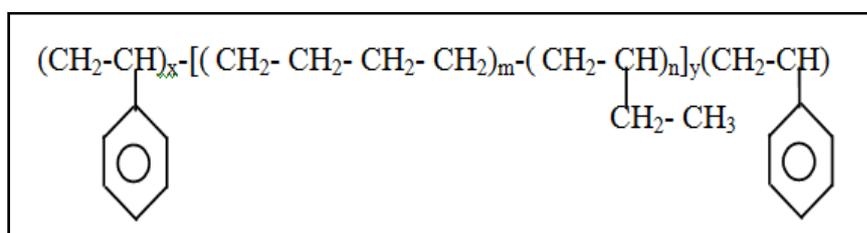
**Tabla 1.8** Cantidades relativas de productos de descomposición del peróxido de dicumilo.

Nombre del peróxido	Temperatura experimental	Productos de descomposición	Cantidad relativa (mol/mol de peróxido)
<b>Peróxido de dicumilo</b>	160	Metano	0.91
		Acetofenona	0.91
		2-fenilpropanol-2	1.06
		$\alpha$ -metilestireno	0.01
		agua	0.01

### 1.7 Copolímero Estireno-Etileno/Butileno-Estireno (SEBS)

Los elastómeros termoplásticos son materiales que combinan las características de buena procesabilidad de los materiales termoplásticos junto con las propiedades físicas de los elastómeros vulcanizados. Un estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) es un estireno-butadieno-estireno (SBS) al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la instauración de la cadena de polibutadieno.

Este nuevo elastómero tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV, etc., sin perder las propiedades de un termoplástico, haciendo muy útil en aplicaciones en las que un estireno-butadieno-estireno (SBS) normalmente no sirve. La excelente resistencia al envejecimiento de todos los compuestos basados en SEBS se debe a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica. La flexibilidad en la formulación de este polímero permite la producción de amplios rangos de dureza para diferentes aplicaciones en la industria



**Figura 1.13** Estructura química del SEBS.

El sistema el copolímero en bloque es un material excepcional desde que las moléculas de los copolímeros en bloque combinan las propiedades de elastómero y termoplástico. Esto asegura un polímero excepcional, en la que los dos grupos terminales duro y rígido se conectan químicamente por una parte central elástica y flexible.

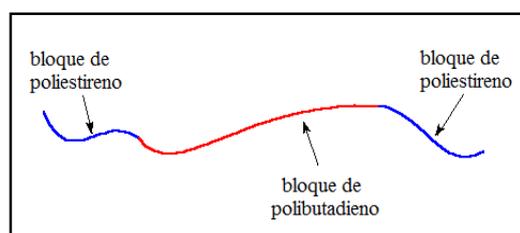
En el caso SEBS, los grupos terminales son de poliestireno (PS), que presenta propiedades termoplásticas: rigidez y fluidez. En la parte central elástica, que presenta propiedades gomosas. Una característica importante de los materiales es que ambos grupos terminales son incompatibles con la parte central. Por lo tanto se produce una aglomeración de los grupos terminales. Estos puntos se unen por las partes centrales elásticas.

Debida a su reciente incorporación a la industria, hay poca literatura acerca de la investigación sobre el SEBS, independiente de otros materiales, cobrando más importancia a partir de la incorporación a la comunidad industrial de determinados SEBS con propiedades muy concretas, como es la transparencia.

Dentro del análisis de propiedades del SEBS, Wright y col., 2002 analizaron la mejora de propiedades del SEBS a altas temperaturas mediante la modificación de su composición química. Así mismo, Ghosh y col. (2000) analizaron la modificación en etapas del SEBS mediante la incorporación de aditivos y su influencia en morfología y características mecánicas.

### 1.8 Copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno)

El estireno-butadieno-estireno, frecuentemente abreviado SBS, es un elastómero termoplástico sintético obtenido mediante la polimerización de una mezcla de estireno y de butadieno. Es un tipo de copolímero llamado copolímero en bloque. Dicho copolímero está constituido por una corta cadena de poliestireno seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra corta cadena de poliestireno. Si se pudiera extender una cadena de SBS, se vería como en la Figura 1.14. Aunque existen otras configuraciones moleculares como las formas radial y multiramas.

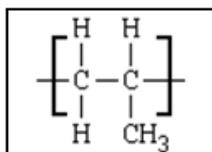


**Figura 1.14** Representación esquemática del SBS.

El SBS es adecuado para ser utilizado como material de sellado y un adhesivo en el proceso de fusión en caliente. Es un elastómero duro, que se usa para hacer objetos tales como cubiertas de neumáticos, es ampliamente usado en aplicaciones como la fabricación de calzado, modificación de asfalto y lámina asfáltica, modificación de polímeros, materiales líquidos de sellado, capas o recubrimientos impermeables, cables eléctricos, componentes de automóviles, aparatos médicos, artículos de oficina y adhesivos y otros donde la durabilidad es un factor importante.

## 1.9 Polipropileno (PP)

El polipropileno es un polímero termoplástico que se obtiene a partir del gas propileno, y su estructura química se puede observar en la Figura 1.15, es uno de los materiales plásticos más importantes. Su uso ha crecido rápidamente desde su descubrimiento en 1954.



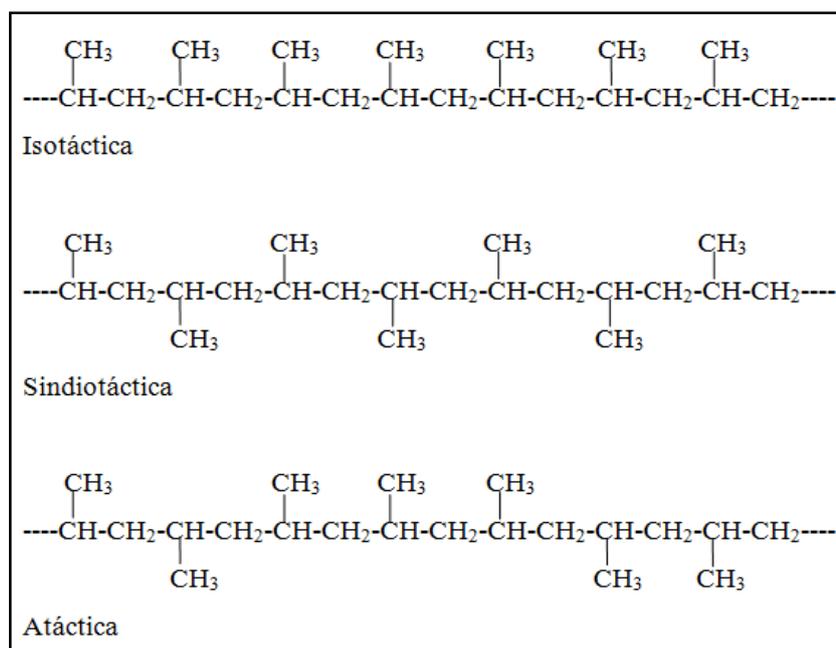
*Figura 1.15* Estructura química del polipropileno.

El polipropileno reúne una serie de propiedades que es difícil encontrar en otro material como son alta estabilidad térmica que le permite trabajar durante mucho tiempo a una temperatura de 100°C en el aire, resistente al agua hirviendo pudiendo esterilizarse a temperaturas de hasta 140°C sin temor a la deformación.

### 1.9.1 Tacticidad

Las moléculas de polipropileno se componen de una cadena principal de átomos de carbono enlazados entre sí, de la cual cuelgan grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ), los isómeros estereoquímicos son posibles debido a que el monómero de propileno se enlaza de tal forma que los grupos metilo pueden situarse en uno u otro arreglo espacial en el polímero [Kissel y col. 2003].

Cuando todos los grupos metilo están del mismo lado de la cadena, se llama "polipropileno isotáctico"; cuando están en lados alternados de la cadena, se llama "polipropileno sindiotáctico"; cuando no tienen un orden aparente, se llama "polipropileno atáctico". Las propiedades del PP dependen enormemente del tipo de tacticidad que presenten sus moléculas. La tacticidad ordenada del polipropileno se ilustra en la Figura 1.16.



**Figura 1.16** Tacticidad del polipropileno.

La tacticidad del polipropileno se diferencia por la posición de los grupos metilo-CH<sub>3</sub> con respecto a la estructura espacial de la cadena del polímero. Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material unas propiedades físicas excepcionales. La forma atáctica, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad. Los procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el que ha despertado mayor interés comercial.

### 1.9.2 Clasificación

El rango de productos comprende homopolímeros, copolímeros bloque y copolímeros random.

- **Homopolímero:** Son altamente isotácticos y por ende muy cristalinos. Los artículos producidos con estos materiales presentan alta rigidez, dureza y resistencia a la deformación por calor.

- **Copolímeros de Impacto:** Son copolímeros en bloque de etileno-propileno que tienen una alta resistencia al impacto tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. La línea de productos ofrece una extensa gama de fluencias. El rango de resistencia al impacto se extiende desde moderada a muy alta, con materiales que poseen un alto contenido de goma y una alta resistencia al impacto a muy bajas temperaturas. En el otro extremo se encuentra el 2240P, que es un material de moderado impacto, elevada rigidez y alta resistencia a la deformación por calor.
- **Copolímeros Random:** Poseen un menor grado de cristalinidad que los homopolímeros, por lo que presentan un rango de fundido más amplio, mayor transparencia y son más resistentes al impacto a temperatura ambiente

### 1.9.3 Propiedades

El polipropileno isotáctico comercial es muy similar al polietileno, excepto por las siguientes propiedades:

- Menor densidad: el polipropileno tiene un peso específico entre 0.9 g/cm<sup>3</sup> y 0.91 g/cm<sup>3</sup>.
- Peso específico del polietileno de baja densidad (PEBD) oscila entre 0.915 y 0.935. y el del polietileno de alta densidad entre 0.9 y 0.97 (en g/cm<sup>3</sup>).
- Temperatura de reblandecimiento más alta.
- Gran resistencia al *stress cracking*.
- Mayor tendencia a ser oxidado (problema normalmente resuelto mediante la adición de antioxidantes).
- El polipropileno posee un grado de cristalinidad intermedio entre el polietileno de alta y el de baja densidad.

### 1.9.3.1 Propiedades Mecánicas

En la Tabla 1.9 se encuentran algunas de las propiedades mecánicas más representativas tanto para el polipropileno homopolímero como para el polipropileno copolímero.

*Tabla 1.9* Propiedades mecánicas del polipropileno.

Propiedad	Homopolímero	Copolímero	Comentarios
<b>Módulo elástico en tracción (GPa)</b>	1.1 a 1.6	0.7 a 1.4	
<b>Alargamiento de rotura en tracción (%)</b>	100 a 600	450 a 900	Junto al polietileno, una de las más altas de todos los termoplásticos
<b>Carga de rotura en tracción (MPa)</b>	31 a 42	28 a 38	
<b>Módulo de flexión (GPa)</b>	1.19 a 1.75	0.42 a 1.40	
<b>Resistencia al impacto Charpy(KJ/m<sup>2</sup>)</b>	4 a 20	9 a 40	El polipropileno copolímero posee la mayor resistencia al impacto de todos los termoplásticos.
<b>Dureza Shore D</b>	72 a 74	67 a 73	Más duro que el polietileno pero menos que el poliestireno o el polietileno-tereftalato (PET).

### 1.9.3.2 Propiedades Térmicas

A partir de los análisis térmico por Kissel y col. (2003) llevados a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC), como parte de la información útil de dicho análisis se encuentra el punto de fusión, tomado como el punto máximo del pico endotérmico y el calor de fusión, determinado por la integración del área bajo la curva del mismo. La temperatura de fusión del polipropileno homopolímero (PPH) se encuentra alrededor de los 160°C.

Mientras que para el copolímero de polipropileno aleatorio (CAPP) es usualmente 145°C. El polipropileno copolímero de impacto (CIPP) exhibe las mismas temperaturas de fusión que los homopolímeros, el constituyente ahulado no afecta la temperatura de fusión.

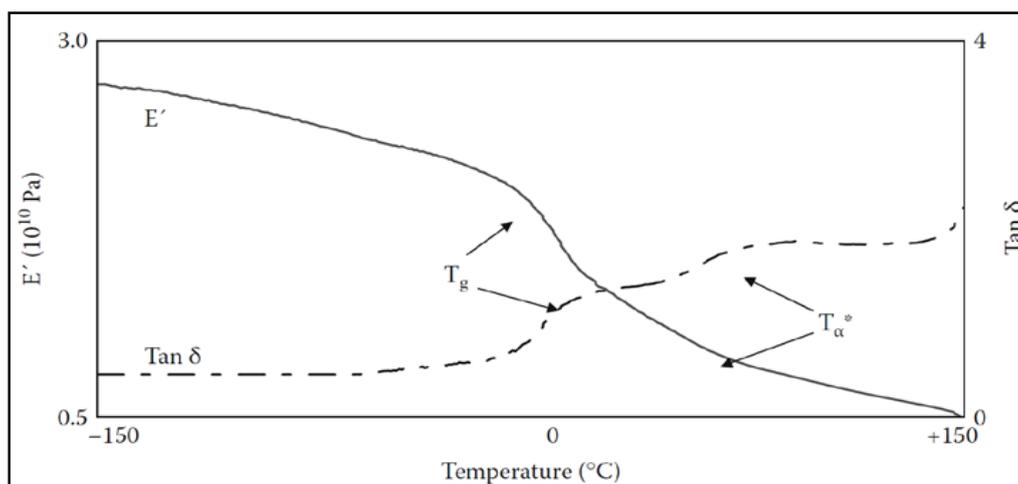
Los copolímeros de impacto, si tienen calores de fusión menores que los homopolímeros; ya que el calor de fusión, está relacionado con la proporción de polímero cristalino presente. La porción de hule es esencialmente no cristalina y por lo tanto no se funde. En la Tabla 1.4 se mencionó una comparación entre distintas propiedades térmicas.

**Tabla 1.10** Propiedades térmicas de polipropilenos homopolímero y copolímero.

Propiedad	Polipropileno		Comentarios
	Homopolímero	Copolímero	
Temperatura de fusión (°C)	160-170	130-168	Superior a la del polietileno
Temperatura máxima de uso continuo (°C)	100	100	Superior al poliestireno, al PEBD y al PVC pero inferior al PEAD, al PET y a los plásticos de ingeniería
Temperatura de transición vítrea Tg(°C)	-10	-20	

Además de las propiedades mostradas en la Tabla 1.10, es importante mencionar que en algunos polímeros cristalinos y semicristalinos (como es el caso del PP), se aprecia una transición llamada transición alfa asterisco,  $T\alpha^*$ . Dicha transición está asociada con el deslizamiento entre cristales y ayuda a extender el rango de operación del material arriba de la temperatura de transición vítrea.

Esta transición es muy susceptible a cambios inducidos durante el procesamiento y puede extenderse o disminuirse mediante el historial térmico aplicado, las condiciones de procesamiento, y el envejecimiento físico. La  $T\alpha^*$  es útil para los fabricantes de fibras en la optimización de propiedades en sus materiales. La Figura 1.17 ilustra esta transición en una muestra de polipropileno [Menard, 2008].



**Figura 1.17** La transición vítrea,  $T_g$ , y la transición alfa asterisco,  $T_{\alpha}^*$  en una muestra de polipropileno [Menard, 2008].

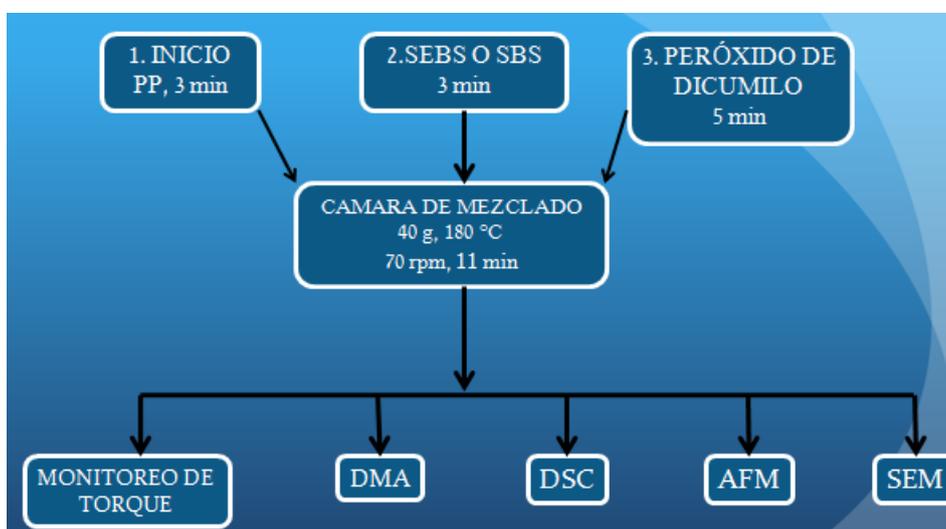
#### 1.9.4 Aplicación

El polipropileno debe considerarse realmente como un grupo de polímeros, no como un único polímero. Debido a que las propiedades del polipropileno cubren un rango substancial, sus aplicaciones son muy diversas [Kissel y col, 2003].

El polipropileno tiene una gran presencia en los automóviles. Para la mayor parte, predominan los copolímeros de impacto. Uno de los usos originales era en cajas de baterías; los copolímeros de impacto moldeados por inyección, coloreados de negro, han reemplazado al hule negro rígido. Otro uso trascendente del polipropileno en carros son los ductos de aire caliente y aire acondicionado; a partir de polipropileno relleno (usualmente con talco) se producen también aspas de ventiladores de varios tipos.

## 2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1, se detalla de manera general la metodología empleada, partiendo de las materias primas utilizadas, donde se lleva a cabo un proceso: 1) se agregó polipropileno a la cámara de mezclado por 3 minutos; 2) se adicionó el elastómero por 3 minutos; y 3) se agregó peróxido de dicumilo por 5 minutos, una vez que se obtuvieron las mezclas se caracterizaron mediante monitoreo de torque, Análisis Mecánico Dinámico (DMA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microcopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).



**Figura 2.1** Esquema general de la elaboración y caracterizaciones de las mezclas SEBS-PP.

### 2.1 Materiales

El polipropileno utilizado fue donado por la empresa Indelpro S.A de C.V. En la Tabla 2.1 se muestran las características de los diferentes grados de polipropileno utilizados.

**Tabla 2.1** Propiedades físicas de los diferentes grados de polipropileno.

Propiedades físicas típicas	Valor típico		
	PP-7523	PP-6331	PP-6231
Índice de fluidez (MFI), dg/min	4	12	20
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, N/mm <sup>2</sup> (psi)	28.7 (4,100)	34 (5,000)	34 (4,900)
Resistencia al impacto Izod con muesca a 23°C, J/m (ft-lb/in)	94 (1.8)	25 (0.5)	27 (0.5)
Alargamiento en el punto de cedencia, %	8	11	11
Módulo de flexión, N/mm <sup>2</sup> (psi)	1,231 (180,000)	1,600 (240,000)	1,480 (214,000)
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.9	0.9	0.9
Temperatura de deflexión a 0.46 N/mm <sup>2</sup> (66 psi), °C (°F)	88 (190)	92 (198)	97 (206)

Las propiedades proporcionadas del elastómero estire-etileno-butileno-estireno (SEBS) y del elastómero estireno-butadieno-estireno (SBS) se representan en la Tabla 2.2.

**Tabla. 2.2** Propiedades típicas de los diferentes grados de elastómeros.

Propiedades	SEBS	SBS
Viscosidad en tolueno 5,23%, cSt	80	--
Viscosidad Brookfield 20%, 25 °C, cp	2300	--
Color Hunterlab, máx.	3	--
Materia volátil, % máx.	0.5	0.75
Estireno total (en el polímero), %	33	33
Dureza "Shore A"	76	--
Saturación,%	>99	--
Insolubles,% máx.	--	0.1

Los datos obtenidos del peróxido de dicumilo, que fue el agente entrecruzante utilizado en el desarrollo del proyecto, se muestra en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Propiedades típicas del peróxido de dicumilo.

Propiedades	Peróxido de dicumilo
Peso molecular	230.37
Estado físico	Cristalino, beige
Densidad g/cm <sup>3</sup> a 25°C	1.56
Punto de fusión	39-41°C
Descomposición térmica, °C	90
% activos	99

## 2.2 Diseño de experimentos

Durante el desarrollo del proyecto se mantuvo constante la concentración del agente entrecruzante de 1phr (partes por cien de elastómero), tres concentraciones de polipropileno de alto, medio y bajo índice de fluidez, se manejaron tres relaciones de 1.0, 1.25, 1.5. El entrecruzamiento de las mezclas se desarrollaron en una cámara de mezclado empleando un Plastógrafo intellitoque marca Brabender, a una temperatura de 180°C y 70 rpm. En la Tablas 2.4 y 2.5, se detallan el diseño experimental utilizado para la realización del proyecto.

**Tabla 2.4** Diseño experimental SEBS con su identificación.

Relación SEBS/PP	SEBS-7523		SEBS-6331		SEBS-6231	
	1 PHR DCP	BLANCO	1 PHR DCP	BLANCO	1 PHR DCP	BLANCO
1.0	M1	M4	M7	M10	M13	M16
1.25	M2	M5	M8	M11	M14	M17
1.5	M3	M6	M9	M12	M15	M18

**Tabla 2.5** Diseño experimental SBS con su identificación.

Relación SBS/PP	SBS-7523		SBS-6331		SBS-6231	
	1 PHR DCP	BLANCO	1 PHR DCP	BLANCO	1 PHR DCP	BLANCO
1.0	M19	M22	M25	M28	M31	M34
1.25	M20	M23	M26	M29	M32	M35
1.5	M21	M24	M27	M30	M33	M36

Donde:

PP6231 es Polipropileno con MFI de 20 dg/min.

PP6331 es Polipropileno con MFI de 12 dg/min.

PP7523 es Polipropileno con MFI de 4 dg/min.

SEBS es elastómero etileno-butileno/estireno 67/33 con estructura lineal.

SBS es elastómero con 33% de total de estireno con estructura lineal.

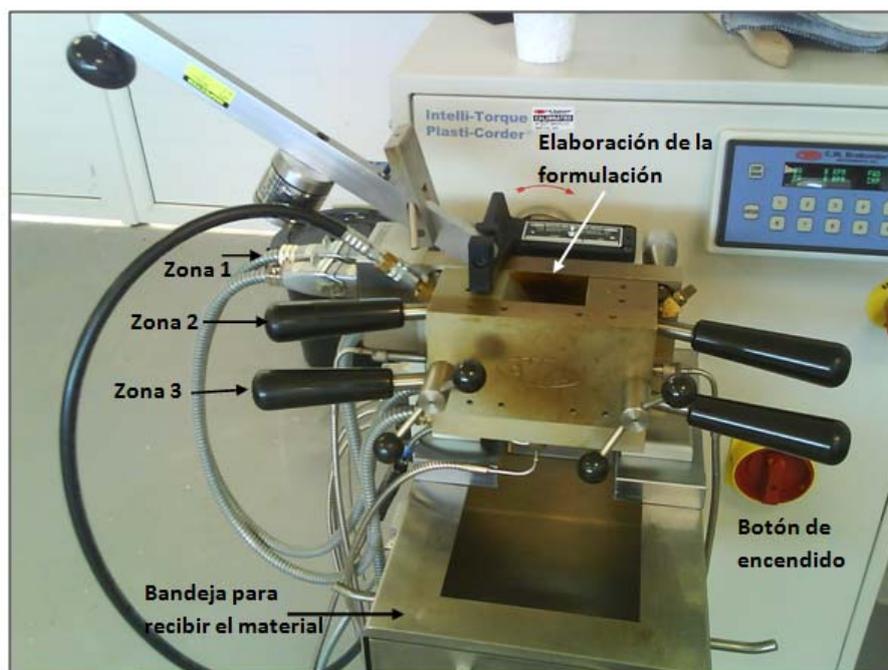
DCP- peróxido de dicumilo.

PHR- partes por cien de elastómero.

### 2.3 Condiciones de procesamiento

Se manejaron cargas de 40g de PP/SEBS o SBS como base en la elaboración de cada una de las formulaciones.

Las formulaciones se procesaron en una cámara de mezclado empleando un Plastógrafo intellitoque marca Brabender, y cuchillas tipo Roller (Figura 2.2). El plastógrafo consta de tres zonas de calentamiento, con una temperatura de procesamiento de 180°C y 70rpm.



**Figura 2.2** Plastógrafo Intellitoque y sus componentes.

El procedimiento que se llevaron a cabo las formulaciones fue el siguiente:

1.- Se crea un método en el programa WinMix del Plastógrafo Brabender, especificando la temperatura, los aditivos, el tiempo de mezclado, las notas de trabajo, cliente, nombre del usuario, las revoluciones por minuto que se desea trabajar.

2.- Se establece la temperatura en el Plastógrafo, una vez que haya alcanzado las temperaturas, se da click continuar. El orden de adición de los materiales fue: primeramente

el polipropileno dejando un tiempo de fundido de 3 minutos, tiempo en que el torque se mantuvo constante, posteriormente se adicionó el elastómero dejando un tiempo de 3 minutos, en el cual el torque se estabilizó. Por último, se adicionó el agente de entrecruzamiento y se dejó por 5 minutos más tomando un tiempo de mezclado total de 11 minutos.

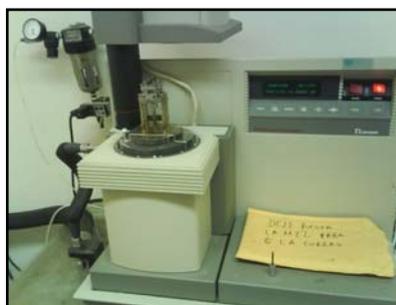
Posteriormente el material fue extraído y se prepararon placas para realizar la caracterización de las mismas.

## 2.4 Caracterización de las mezclas SEBS/PP, SBS/PP

### 2.4.1 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA), es una técnica de alta precisión para medir propiedades viscoelásticas de los materiales, permite llevar a cabo medidas cuantitativas de módulos de tensión y abatimiento por diferentes factores, tangente delta, módulo de corte y su principal aplicación se encuentra en el estudio de las propiedades viscoelásticas de polímeros. En la mayoría de los instrumentos comerciales de DMA, la deformación es la variable controlada, mientras que se mide el esfuerzo resultante [Chartoff y col., 2009].

El equipo empleado fue un TA Instruments modelo 2980, obsérvese Figura 2.3. A partir de esta técnica se estudió el comportamiento del módulo de almacenamiento, la  $\tan \delta$  y el comportamiento creep. El DMA fue llevado a cabo en una mordaza dual cantiléver usando dos modos de caracterización: uno es el modo dual cantilever y el otro es modo creep.



**Figura 2.3** Equipo Analizador Dinámico Mecánico, DMA

En el modo dual cuantilever se realizó a una frecuencia de 1Hz, en un equilibrio de -100°C, una isoterma de 5 minutos y una rampa de 5 °C/min hasta 150°C.

En el modo creep se llevó a cabo en equilibrio a 25°C, una isoterma por 5 minutos, con un desplazamiento de 10 minutos, y una recuperación de 30 minutos.,

Las dimensiones de la probeta fueron 1x4x0.2 cm. (ancho, longitud y espesor respectivamente).

#### **2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica que mide la absorción o desprendimiento de calor producida durante el calentamiento o enfriamiento de una muestra (procesos dinámicos), o durante el mantenimiento de la misma a una temperatura fija (proceso isotérmico), detectando cualquier fenómeno (transiciones físicas o reacciones químicas) acompañado por una entalpía. [Menczel y col., 2009].

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un DSC de TA Instruments modelo 2010. A los materiales obtenidos se les realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido con la finalidad de establecer cambios que se presentarán, por ejemplo la Tg y la diferencia en el cambio de entalpía. Dicho análisis se realizó de la siguiente manera: se realizaron dos barridos de calentamiento, el primero con un rango de temperatura de -100 a 250°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min, posteriormente se enfrió de 250 a -100°C a una velocidad de 20°C/min, y se dejó un tiempo de 5 minutos a esa temperatura, para posteriormente realizar el segundo calentamiento de

-100 a 250°C, con una velocidad de 10°C/min, tomando los datos de éste segundo barrido para el análisis.

### **2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido permite la formación de imágenes hasta resoluciones subnanométricas. El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo de mapeo en lugar de un dispositivo de imagen. La muestra es sondeada mediante el barrido de un rayo de electrones a través de la superficie.

Las radiaciones provenientes del espécimen, estimuladas por el rayo incidente, son detectadas mediante el uso de múltiples detectores que colectan las diversas señales de manera simultánea, las cuales son mostradas de manera individual o combinada, lo que permite diferentes vistas de la muestra, en diferentes modos de imágenes. El rayo emitido interactúa con una delgada capa del espécimen, de unos micrómetros cuando mucho. La microscopía electrónica de barrido permite el estudio morfológico, de fases, de composición, etc. [Joy, 1997; Sawyer y col., 2008]

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM JSM-6390LV Jeol), se llevó a cabo con una resolución de 3nm (nanómetros) (modo alto vacío) y 4 nm (modo presión variable); con un voltaje de aceleración de 0.5 KV-30KV, rango de presión variable 1 a 270 Pascales, empleando un detector de electrones secundarios y retrodispersados y un sistema de procesamiento de imágenes SCANDIUM. Se realizaron mediciones a diferentes aumentos con la finalidad de evaluar zonas de interés en los materiales.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron para conocer la morfología superficial de las fases elastomérica y termoplástica. Es sabido que a bajas concentraciones el elastómero tiende a dispersarse en la matriz de polipropileno, identificándose como gotas esféricas. Cuando se entrecruza el elastómero es posible identificar partículas dispersas en la matriz termoplástica.

#### 2.4.4 Microscopía Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), es una técnica que se observan la microestructura de materiales, basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) se llevaron a cabo en un equipo Innova de Veeco, realizándose a una temperatura de  $23\pm 2$  °C, con una humedad relativa de 60%. Las dimensiones del área de análisis de imágenes fueron 20x20, 10x10 y 5x5  $\mu\text{m}$ , en modo contacto usando puntas de antimonio dopada con silicio, modelo CONT20A.

Una vez realizada la caracterización de las mezclas, se procedió a correlacionar, analizar e interpretar los resultados obtenidos, ayudando a tener un mejor conocimiento de la interacción del estudio de las mezclas SEBS-PP y SBS-PP.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Monitoreo del torque

Las formulaciones se realizaron en una cámara de mezclado de 60cm<sup>3</sup> con cuchillas tipo Roller, con una velocidad de rotor de 70 rpm, a una temperatura de 180°C y un tiempo de mezclado de 11 minutos [Magioli y col., Babu y col., 2010]. Durante el procesamiento de los materiales se monitoreó el comportamiento del torque con respecto al tiempo de las mezclas de SEBS/PP y SBS/PP como el progreso de la vulcanización. El incremento del torque al introducir el agente entrecruzante, peróxido de dicumilo, es debido al entrecruzamiento en la fase elastomérica. Por lo tanto, ejerce mayor resistencia a la rotación [George y col., 2000].

##### 3.1.1 Mezclas SEBS/PP

Las gráficas de las mezclas SEBS/PP se analizaron con respecto al torque vs tiempo, llevándose a cabo una mezcla SEBS/PP como referencia llamada blanco, es decir sin peróxido de dicumilo, y otra mezcla con peróxido de dicumilo. Por ejemplo, en la Figura 3.1, se analizó la mezcla SEBS-7523-relacion 1.0, donde se comparó el blanco y otra con peróxido de dicumilo.

Se puede apreciar claramente que el primer torque es alto, alrededor de 12 Nm, debido a que el polipropileno se agregó frío a la cámara de mezclado, posteriormente el material se ajustó a la temperatura de mezclado, 180°C, y una vez que el polipropileno empezó a fundir, el torque disminuyó y estabilizándose a un tiempo de 3 min. Después se agregó el elastómero, SEBS, a la cámara de mezclado incrementándose nuevamente su torque ~27 Nm, estabilizándose el torque a los 3 minutos.

Mientras que cuando se agregó el peróxido de dicumilo, el torque disminuyó, este hecho no se esperaría que ocurriera (Babu y col., 2008, 2010), las razones por las cuales haya disminuido el valor del torque es que existen dos procesos en competencia que

suceden simultáneamente los cuales son: (1) el entrecruzamiento en la fase elastomérica y (2) el rompimiento  $\beta$  de las cadenas del polipropileno provocando la disminución del torque. Tal como se discutió en la Figura 1.9, el mecanismo de la ruptura  $\beta$  de las cadenas del polipropileno, ya sea por la transferencia del hidrogeno o en un carbón terciario.

Además de la degradación del polipropileno, otra de las razones por la causa de la disminución del torque sea por la descomposición de las partículas de elastómero curadas [Maglioli, Babu y col., 2010].

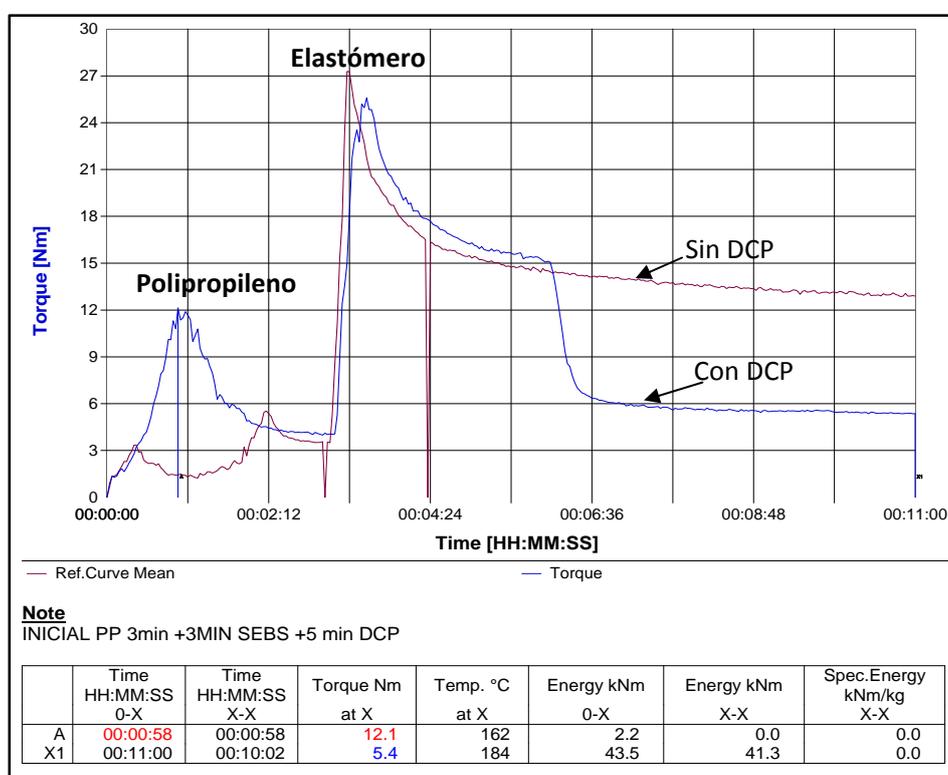


Figura 3.1 Comportamiento del torque con respecto al tiempo para M1 y M4.

La adición del peróxido de dicumilo hace que se produzcan dos procesos: el entrecruzamiento en la fase elastomérica y el rompimiento de cadenas del polipropileno provocando la disminución del peso molecular. Este hecho coincide con lo que reportaron Chaterjee y col., 2007, y Babu y col., 2010.

Para reducir el efecto de la disminución del torque Babu y col. 2010, sugirieron que al agregar coagentes disminuyen la degradación del polipropileno y aumenten las propiedades mecánicas de las mezclas, de la misma forma Awang y col. (2008), al agregar coagentes, n-n-parafenilen-bismaleimida (bmi) ayudan a la disminución del rompimiento de cadenas y mejora la tensión interfacial.

Existen reportes en la cual el torque aumenta una vez que se agrega el peróxido de dicumilo, relacionándose con la presencia de una reacción de entrecruzamiento debido a que el material se vuelve más “rígido” [Magioli, Babu, 2010].

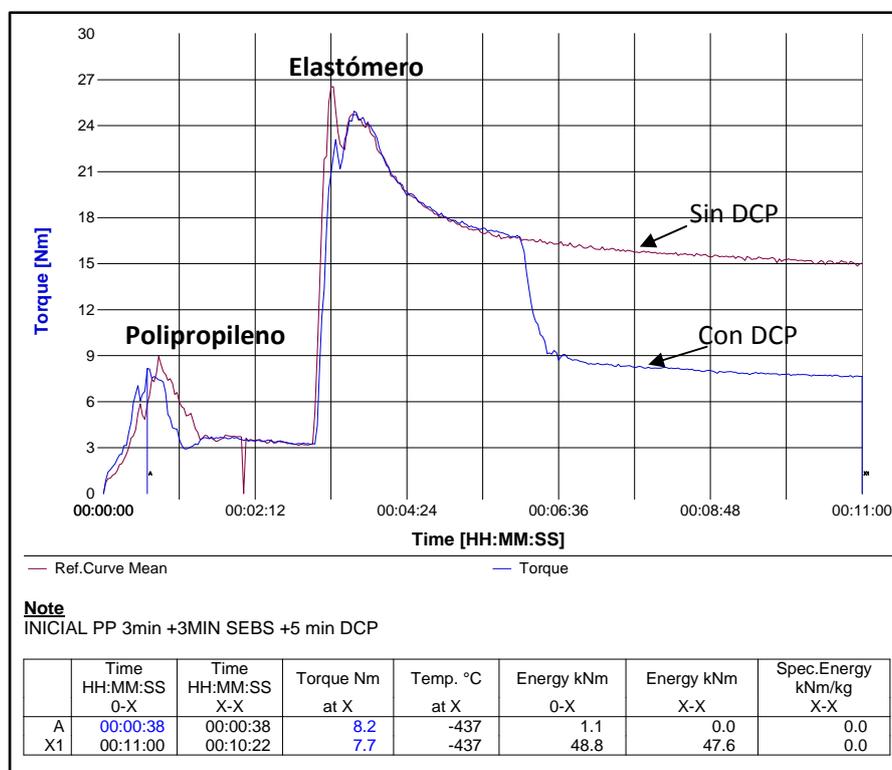


Figura 3.2 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M3 y M6

En la Figura 3.2 se comparan SEBS-7523-relacion-1.5 blanco y con peróxido de dicumilo, analizando que éstas mezclas tienen más cantidad de elastómero, se aprecia que el valor del torque estabilizado para la muestra con peróxido de dicumilo fue de 7.7 Nm, comparándose con la Figura 3.1, el valor del torque incrementó de 5.4 Nm (valor de la

Figura 3.1) a 7.7 Nm, esto significa que el valor del torque aumenta a medida que la cantidad de elastómero aumenta [Nakason y col., 2008].

Por otro lado, al analizar SEBS con PP-6331 que tiene un índice de fluidez de 12 dg/min, en las Figura 3.3 y 3.4, ocurrió el mismo comportamiento que las de SEBS-7523, es decir, que existe un incremento del valor de torque al incrementar la cantidad de elastómero.

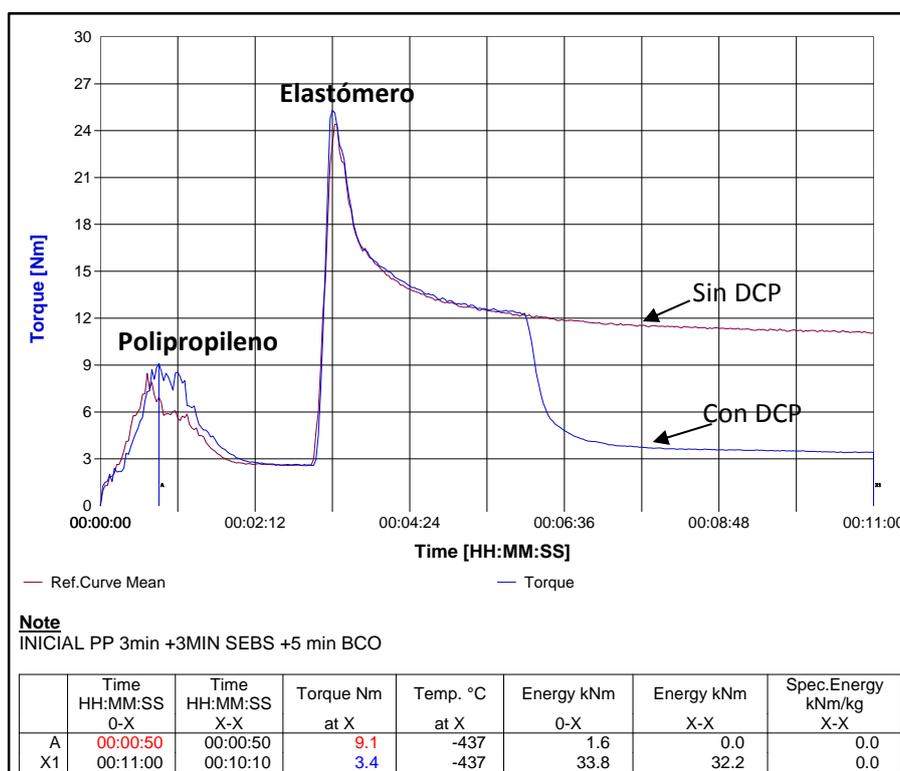


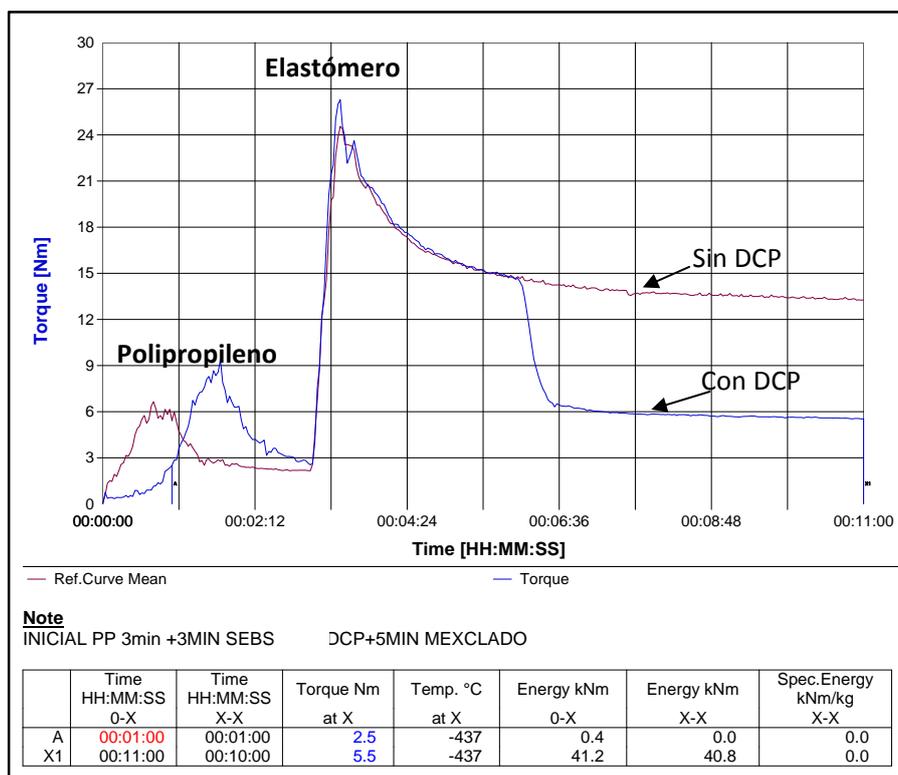
Figura 3.3 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M7 y M10.

En la Tabla 3.1 se muestra los valores de torque obtenidos para las mezclas preparadas. De acuerdo con los resultados mostrados, el torque presenta una disminución con respecto al blanco cuando se adicionó 1phr (partes por cien de elastómero) de peróxido de dicumilo, lo que sugiere que no se presenta reacción de entrecruzamiento en el SEBS en el grado esperado, ya que conforme aumenta la cantidad de elastómero en las mezclas el torque mostró un ligero incremento, pero fue menor comparado contra la mezcla sin peróxido de dicumilo.

Aditivos presentes en el elastómero pueden consumir parte del peróxido de dicumilo contribuyendo a la disminución del torque estable [Maglioli y col., 2010]. En el caso de las elastómeros utilizados se sabe que el elastómero SEBS se usa como aditivo estearato de calcio en una proporción menor a 0.75%. y para elastómero SBS se usa como aditivo una cera en polvo en proporciones no mayores a 300 partes por millón.

**Tabla 3.1** Valores de torque para materiales SEBS/Polipropilenos.

Relación PP/elastómero	SEBS-7523		SEBS-6331		SEBS-6231	
	1phr DCP	BLANCO	1phr DCP	BLANCO	1phr DCP	BLANCO
1.0	5.4	12.9	3.4	11	3.7	9.4
1.25	6.1	13.7	4.4	12.1	4.6	10.3
1.5	7.7	15	5.4	13.3	5.8	11.6



**Figura 3.4** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M9 y M12.

Otro aspecto a resaltar es el comportamiento que presentaron las mezclas de acuerdo al tipo de polipropileno. Se observó que no hay una variación considerable entre las mezclas preparadas con polipropileno con índice de fluidez de 12 y 20 dg/min (6331 y

6231 respectivamente), y el polipropileno con un índice de 4 dg/min presentó los valores de torque más alto, por lo que se puede decir que el índice de fluidez del polipropileno si tiene una afectación en el comportamiento de las mezclas.

Se ha reportado anteriormente que el incremento de torque en mezclas polipropileno/elastómeros-estireno-butadieno, se relaciona con el contenido de estireno en éste último; comportamiento que coincide ya que en la relación SEBS/PP el valor más alto de torque se presenta con la relación 1.5 [Leite y col., 2010].

Por otro lado, la razón de la disminución en el torque al momento de adicionar peróxido de dicumilo a la mezcla, es que existe una competencia entre la reacción de rompimiento de cadena del polipropileno y la reacción de entrecruzamiento en el elastómero [Babu y col., (2010, 2011)]. La Temperatura de vulcanización juega un papel importante para llevarse a cabo el entrecruzamiento porque es la variable que provocará los radicales libres del agente de entrecruzante se produzcan.

### **3.1.2 Mezclas SBS/PP**

De los resultados obtenidos de SEBS/PP, se decidió evaluar el comportamiento con un copolímero en bloque estireno butadieno (SBS), preparándose formulaciones con los tres polipropilenos, con la finalidad de evaluar si al tener una elastómero de tipo insaturado se puede llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento. En la Tabla 2.5, se presentó las mezclas preparadas y los códigos empleados.

Para las mezclas con elastómero SBS, las curvas del torque presentaron un comportamiento similar en tiempos de adición del polipropileno y del elastómero. Cuando se adicionó el peróxido a la mezcla se observa un incremento en el valor del torque, lo que indica que se presenta un endurecimiento del material, asociado con el entrecruzamiento ocasionado por el peróxido de dicumilo.

Este hecho coincide con lo que reportó Thitithammawong y col., (2007) argumentando que la altura del pico máximo al agregar el agente de entrecruzamiento se relaciona con la cantidad de reticulaciones formadas en la fase del elastómero. Tal cómo se observó en el incremento del torque en las mezclas de SBS/PP cuando se agregó el peróxido de dicumilo.

En la Figura 3.5 se observa, en la muestra SBS-7523-relacion 1.0-peroxido de dicumilo, un incremento del torque al agregar peróxido de dicumilo, que es lo que se esperaba obtener, ya que es un elastómero insaturado teniendo más sitios activos para entrecruzar.

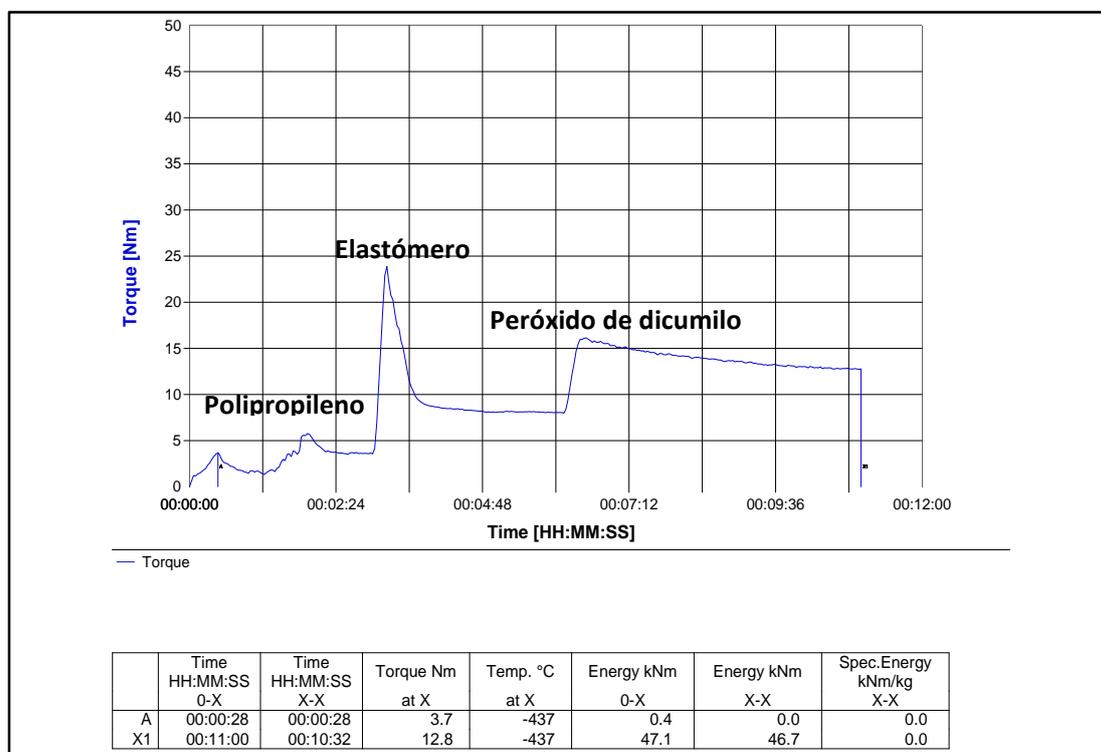


Figura 3.5 Comportamiento del torque con respecto al tiempo para M19.

Analizando la Figura 3.6 para la muestra SBS-7523-relacion-1.5-peroxido de dicumilo, se visualiza una mayor altura al adicionar peróxido de dicumilo comparado con la Figura 3.7, quiere decir mayor la cantidad de reticulaciones formadas en la fase del elastómero.

Los valores de torque (Nm) para las formulaciones empleando elastómero SBS se muestran en la Tabla 3.2. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó un incremento en el torque de los materiales con peróxido de dicumilo respecto a las mezclas sin peróxido de dicumilo, lo que sugiere un entrecruzamiento. Además, se observa que el torque presentó un incremento cuando el elastómero se adicionó en mayor cantidad, lo que sugiere que la reacción de entrecruzamiento se está llevando a cabo en la matriz del elastómero.

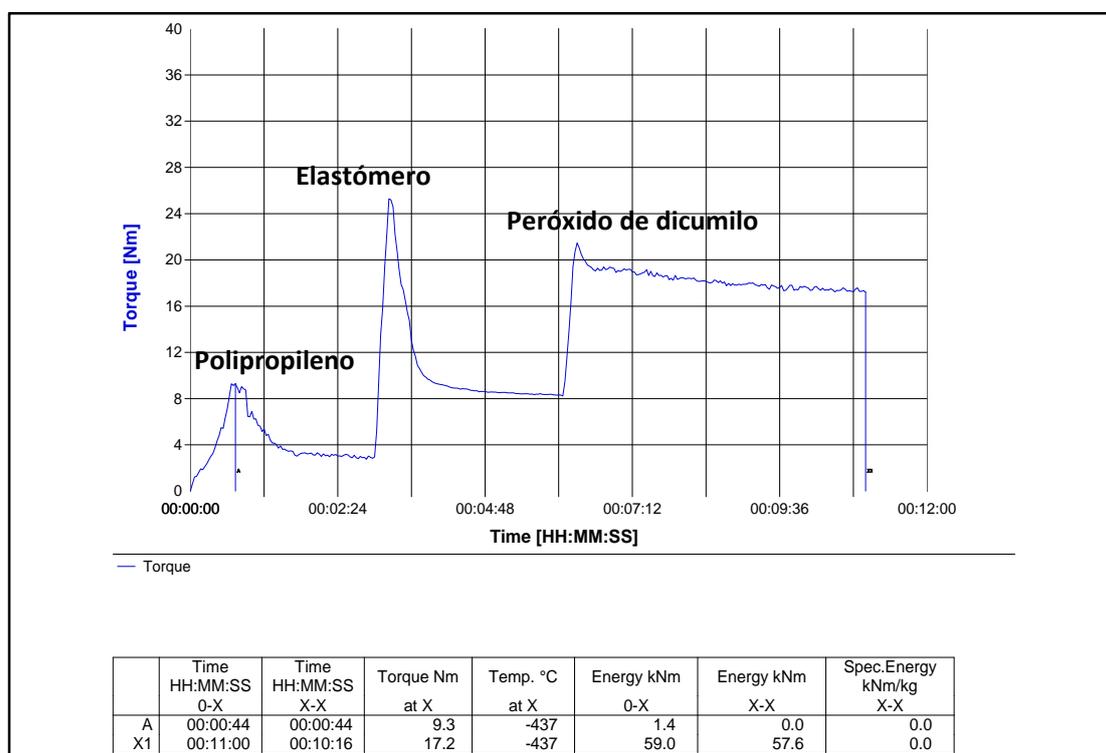


Figura 3.6 Comportamiento del torque con respecto al tiempo para M21.

Por otro lado, se observa también que los valores de torque mayores, se presentaron con el polipropileno-7523 que es el más pesado en términos de peso molecular, mientras que entre los polipropilenos (6331 y 6231) no hubo una diferencia considerable entre ellos, por lo que si se desea tener un material más rígido el polipropileno-7523 sería la opción adecuada de acuerdo con los resultados obtenidos.

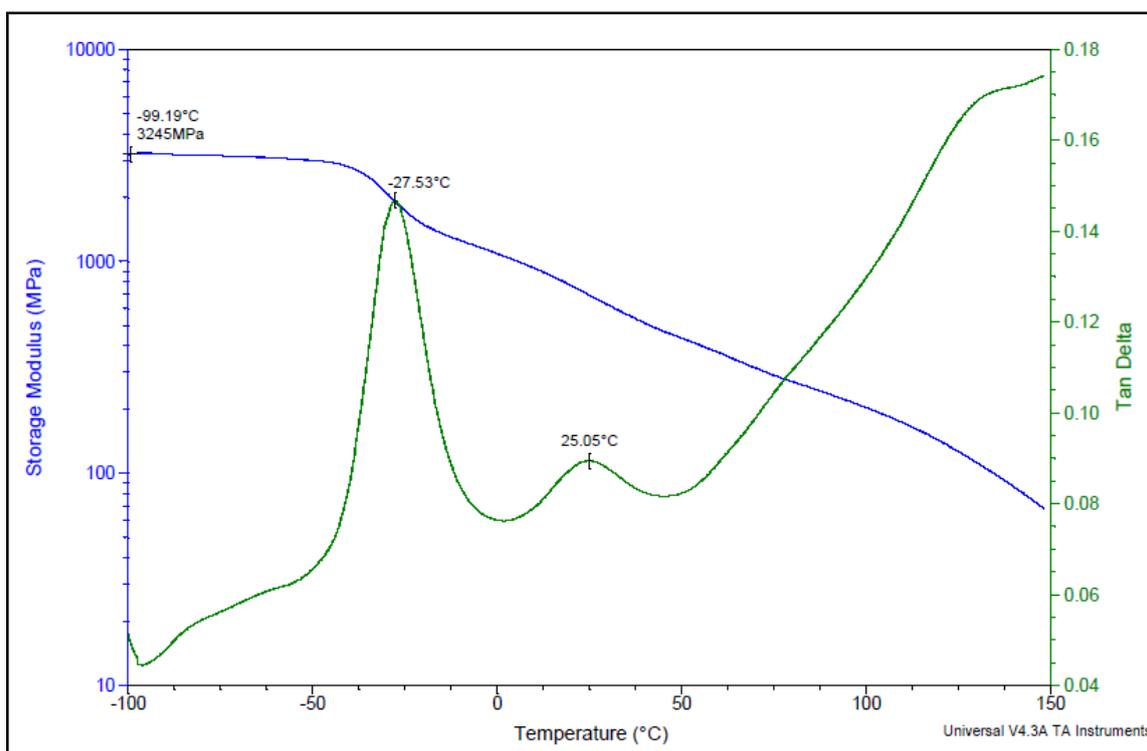
**Tabla 3.2** Valores de torque para materiales SBS/Polipropileno.

Relación PP/elastómero	SBS-7523		SBS-6331		SBS-6231	
	1phr DCP	BLANCO	1phr DCP	BLANCO	1phr DCP	BLANCO
1.0	12.8	8.9	10	6.9	10.4	6.7
1.25	15.7	9.6	11.5	7.5	11.3	7.1
1.5	17.2	9.3	13.2	8.2	13.8	7.8

El resto de los gráficos del torque se presentan en el anexo.

### 3.2 Análisis dinámico mecánico (DMA)

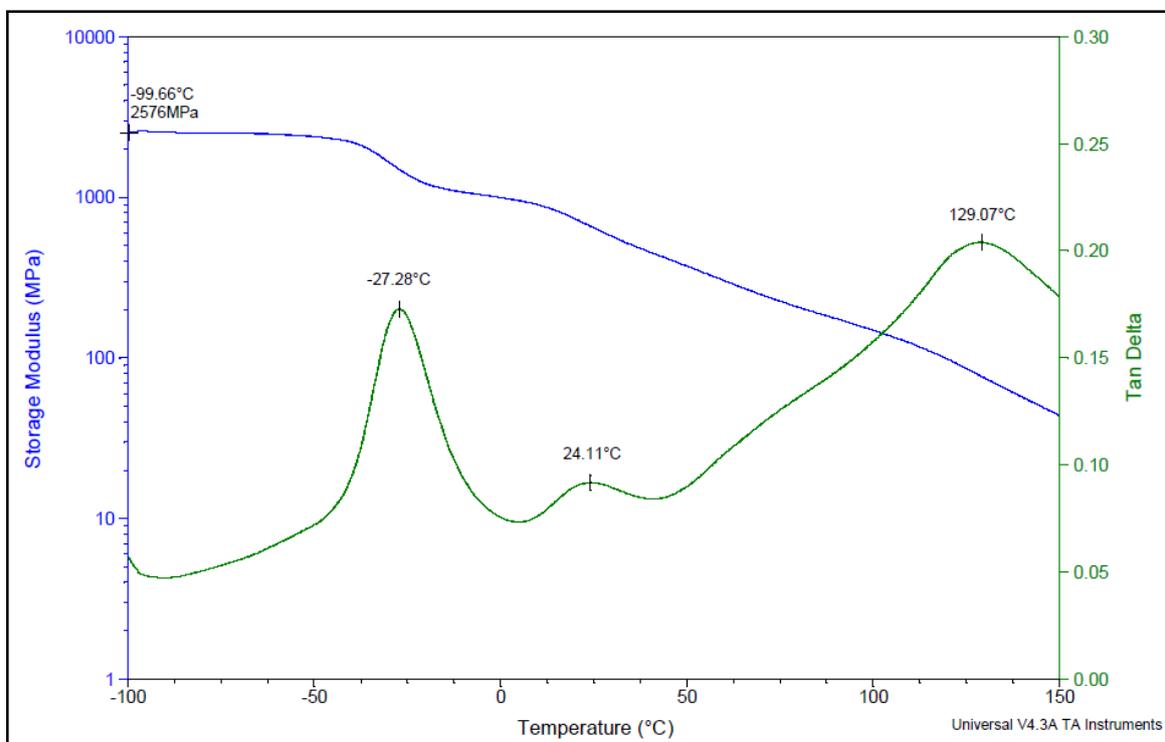
En la Figura 3.7 se reporta el gráfico de la muestra SEBS-6331 relación 1.5 sin peróxido de dicumilo (blanco) se pueden observar dos transiciones en  $-27^{\circ}\text{C}$  y  $25^{\circ}\text{C}$  que corresponden a la fase elastomérica y a la fase del polipropileno respectivamente. El valor del módulo a  $-100^{\circ}\text{C}$  es de 3245 MPa.



**Figura 3.7** Termograma DMA muestra SEBS-6331 relación 1.5 sin DCP.

De acuerdo a las Figuras 3.7-3.9 observadas del análisis DMA de los materiales a partir de elastómero SEBS con los tres polipropilenos (M1 a M18), se puede observar que a bajas temperaturas el módulo de almacenamiento disminuye conforme aumenta la cantidad de elastómero en la mezcla.

En la Figura 3.8, la muestra SEBS-6231 relación 1.5 con 1 phr (partes por cien de elastómero) de peróxido de dicumilo, también se observan estas transiciones. Sin embargo, el valor del módulo es bajo a  $-100^{\circ}\text{C}$  (2576 MPa), aunque no es factible relacionar estos dos materiales ya que el polipropileno es de diferentes características. Esto significa, que se está obteniendo un material menos elástico, con mayor grado de entrecruzamiento. Esta tendencia se presenta a altas temperaturas. Esto concuerda con lo observado con los valores de torque obtenidos, es claro que en el caso de muestras no entrecruzadas, la reducción en el módulo de almacenamiento con la temperatura es alta e inicia en una temperatura más baja, pero en el caso de muestras entrecruzadas dinámicamente la caída en módulos con la temperatura es mucho menos y la configuración de movilidad de los segmentos inician en una temperatura más alta [George, 2000].

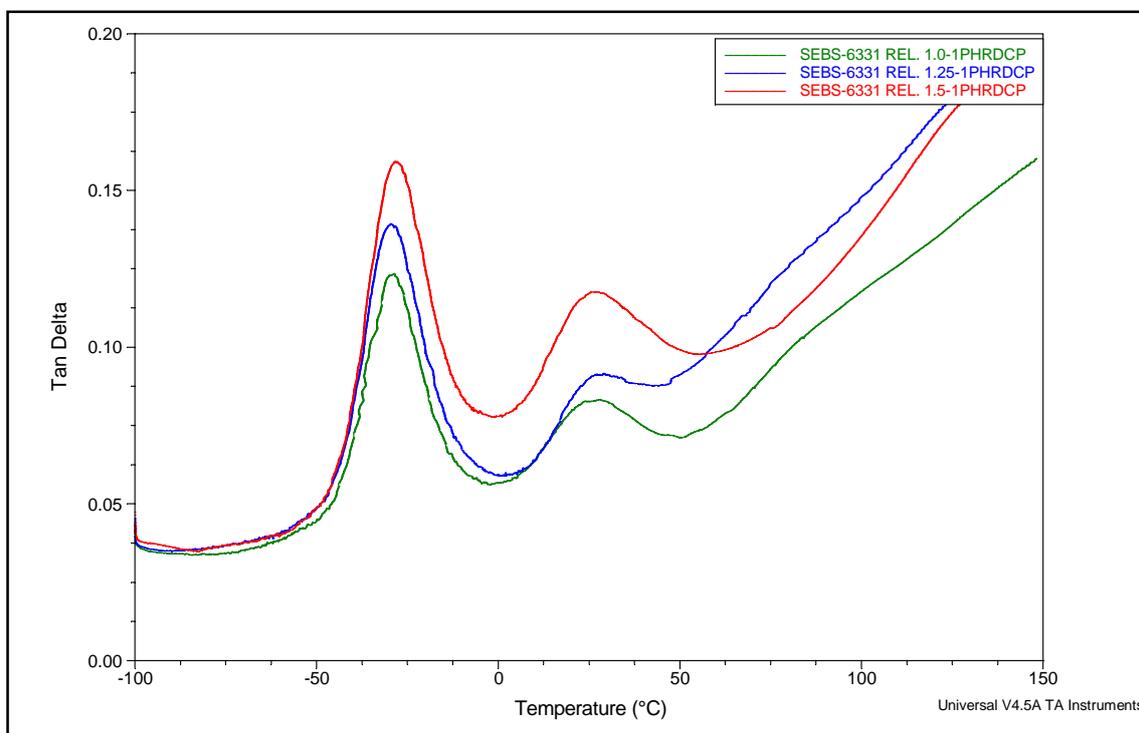


**Figura 3.8** Termograma DMA muestra SEBS-6231 relación 1.5 con 1phr DCP.

En el caso de las curvas de la tan delta, en la Figura 3.9 se observan dos picos que nos indican la presencia de las dos fases: uno cercano a los  $-30^{\circ}\text{C}$  correspondiente a la fase elastomérica y otro alrededor de los  $30^{\circ}\text{C}$ . Se observa que el pico atribuido a la fase elastomérica se incrementa a medida que la cantidad de elastómero se incrementa, lo cual tiene relación con un incremento de entrecruzamiento y una disminución de las propiedades elásticas.

Por otro lado, el pico atribuido a la fase termoplástica se vuelve más intenso a medida que la fase elastomérica es mayor, sugiriendo también que no se dispersa sobre la matriz elastomérica.

El comportamiento descrito anteriormente se presentó para los tres tipos de polipropilenos tal como lo demuestra la Figura 3.9, polipropileno-6331, siendo la principal diferencia que las curvas del módulo de almacenamiento no presentaron diferencias después de la transición vítrea en las relaciones SEBS/PP 1.0 y 1.25.



**Figura 3.9** Termograma DMA (Tan delta) muestras M7 (verde), M8 (azul) y M9 (roja).

Observando la Figura 3.9, la temperatura correspondiente a la  $\tan \delta$  máxima es usualmente a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), mostrando el gráfico dos temperaturas de transición una correspondiente a la fase elastomérica y la otra a la fase termoplástica, esto quiere decir que son mezclas inmiscibles. Para temperaturas superiores a los 50°C la  $T_g$  de la fase de polipropileno se desplazó ligeramente hacia una temperatura más alta e indicando una disminución en la movilidad de la fase del polipropileno.

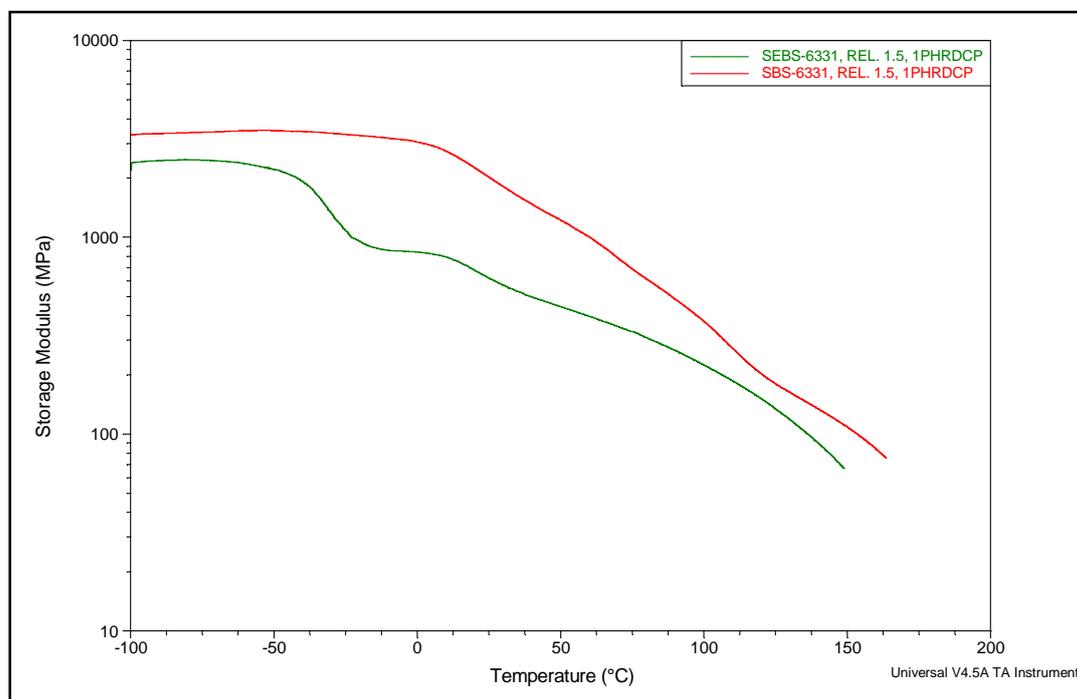
Por encima de la temperatura de transición vítrea, el módulo de almacenamiento disminuye a medida que la cantidad de elastómero en la mezcla incrementa, véase anexo (Figuras A15 y A16. Este efecto fue más pronunciado para las mezclas que contienen más cantidades de elastómero [Leite, 2010].

Con respecto para los materiales obtenidos con SBS (M19 a M36), en las Figuras del anexo la A17 a A19 se observan cambios considerables en el comportamiento dinámico mecánico. Los valores de los módulos de almacenamiento son mayores, atribuido este incremento a la densidad de entrecruzamiento de la fase elastomérica. Relacionado con esto, la disminución de las curvas de módulo de almacenamiento se presentó a una temperatura superior que la mostrada en las mezclas preparadas con elastómeros saturados [George, 2000].

En el caso de las mezclas con elastómero SBS, la disminución de los módulos se presentaron a una temperatura cercana a los 10°C, a diferencia de las mezclas con elastómero SEBS, que se presentó a una temperatura cercana a -40°C. Una manera de determinar el grado de entrecruzamiento de un material es mediante la evaluación de las curvas del módulo de almacenamiento mientras más sea recta la zona plateau es una medida de la densidad de entrecruzamiento, lo cual en este caso concuerda con lo observado durante la preparación y los valores de torque obtenidos.

En la Figura 3.10 se comparan las curvas de módulo de almacenamiento de elastómero SEBS y SBS, donde se muestra además la zona de plateau más prolongada para

el caso de SBS, indicando un mayor grado de entrecruzamiento comparado al elastómero SEBS cuya zona de plateau es más corta.



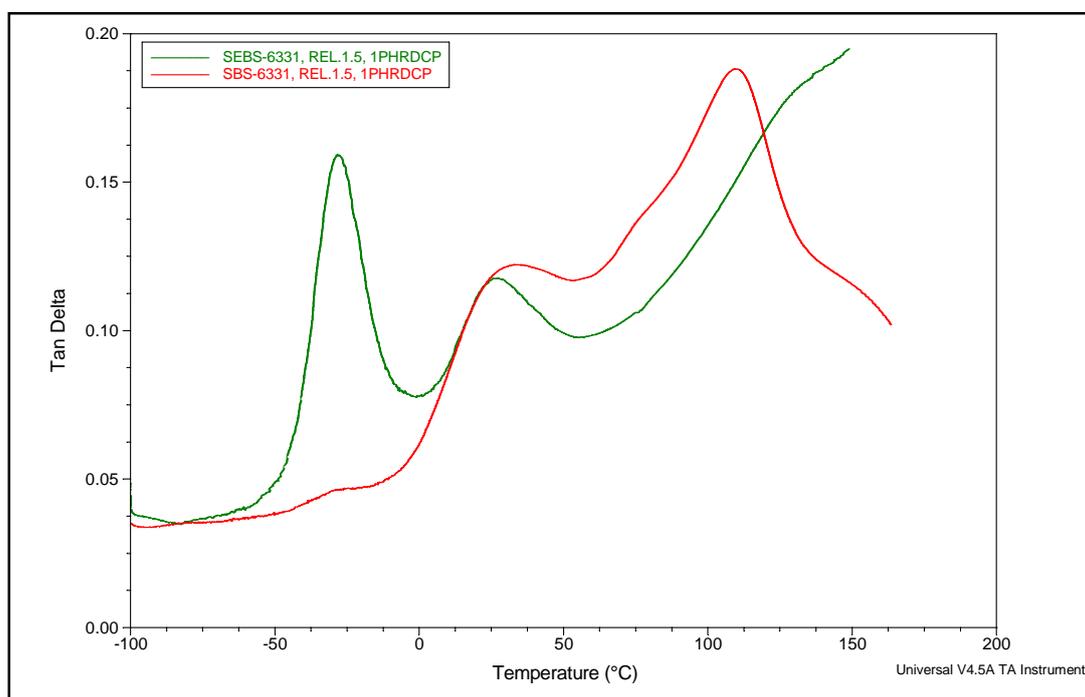
**Figura 3.10** Comparativo de módulos de almacenamiento para muestras SEBS y SBS con 6331 relación 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo.

La curva de la Tan Delta también indica que la temperatura de transición vítrea de la fase elastomérica aumenta lo que indica una disminución de la movilidad de las cadenas impartida por el entrecruzamiento. Un pico ancho cercano a los 20°C y con una intensidad baja, atribuido a la fase elastomérica es indicativo de una fase compleja o con mayor enmarañamiento de las cadenas que la forma, lo que permite confirmar la obtención de un entrecruzamiento. Por otro lado, el pico atribuido a la fase termoplástica del polipropileno muestra también una forma ancha y definida comparada con lo observado en las mezclas con elastómero SEBS, lo que indica que también se presenta una reacción de entrecruzamiento en el polipropileno (Figura 3.11).

George y col. (2000), demostraron que los valores del pico de la tan  $\delta$  del polímero termoplástico en ambas muestras entrecruzadas y no entrecruzadas deben ser similares,

indicando que la fase no se afecta por la vulcanización dinámica. Además indica que la vulcanización no tiene efecto en la miscibilidad.

El comportamiento discutido anteriormente lo presentaron las mezclas preparadas con elastómero SBS, con ligeras variaciones en los valores de los módulos de almacenamiento y los cocientes de la tan delta, no observándose una afectación cuando se emplearon diferentes polipropilenos.



**Figura 3.11** Comparativo de Tan delta para muestras SEBS y SBS con 6331 relación 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo.

En la Figura 3.12 se visualiza una forma general de los módulos de almacenamiento a 30°C para las mezclas SEBS/PP, se observa que la mezcla SEBS-6331-relación 1.0 blanco tiene el módulo de almacenamiento mayor 1130 MPa y la mezcla SEBS-6331-relación 1.25 blanco tiene el módulo de almacenamiento menor 518.1 MPa.

Por otro lado, en la Figura 3.13 se tienen las mezclas SBS/PP cuyos valores de módulo de almacenamiento son mayores comparados a las mezclas SEBS/PP, siendo la

mezcla SBS-6331-relación 1.25 con peróxido de dicumilo que tiene el valor de módulo de almacenamiento mayor 2133 MPa y la mezcla SBS-7523-relación 1.25 con peróxido de dicumilo que posee el menor valor del módulo de almacenamiento 1208 MPa.

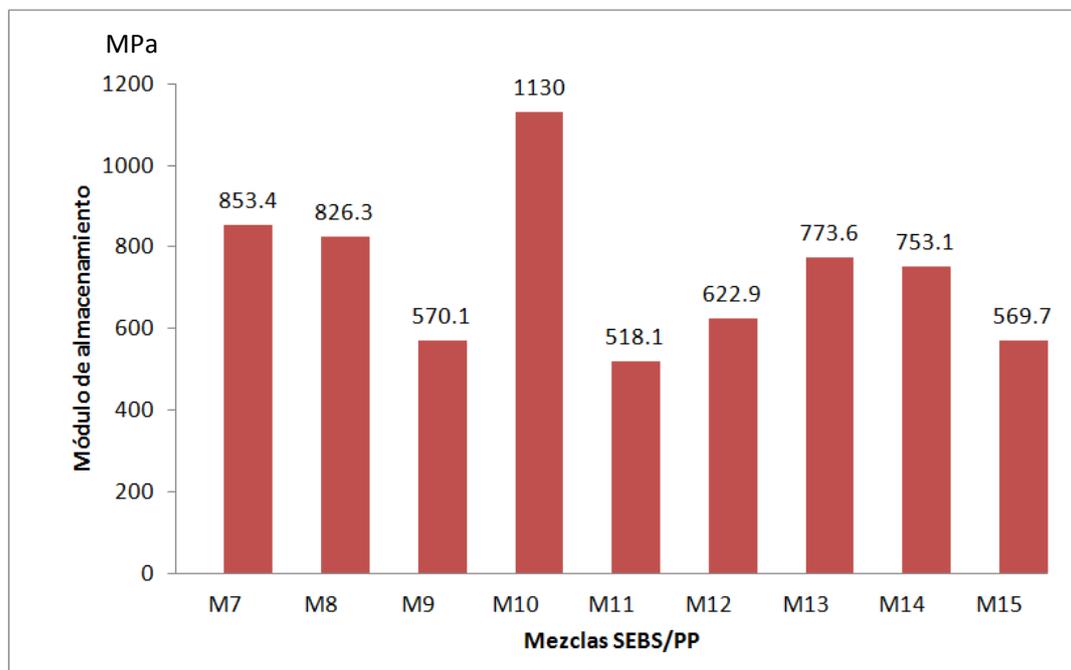


Figura 3.12 Comparativo de los módulos de almacenamiento para las mezclas SEBS/PP.

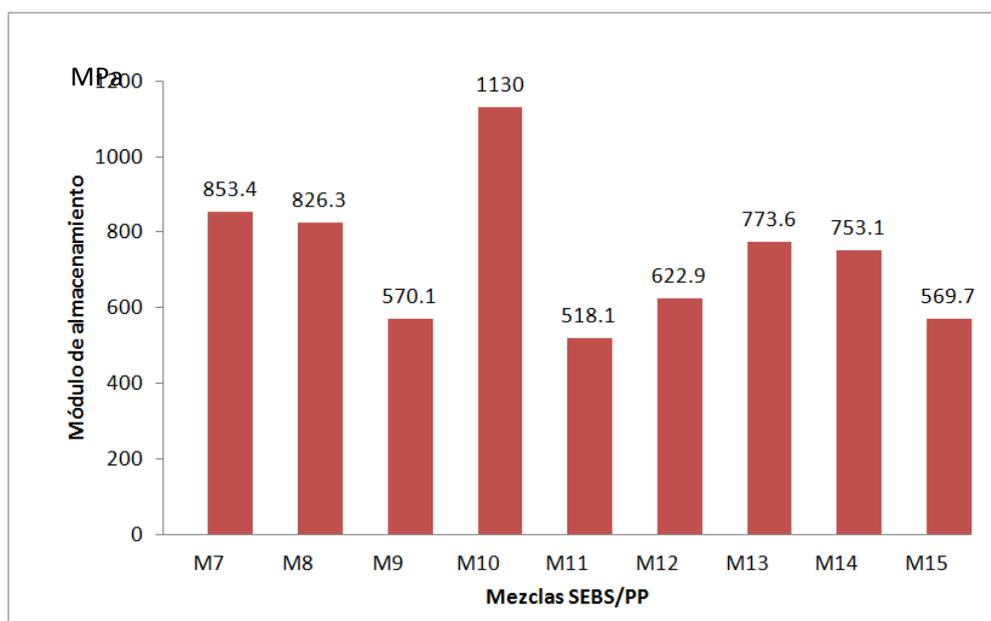
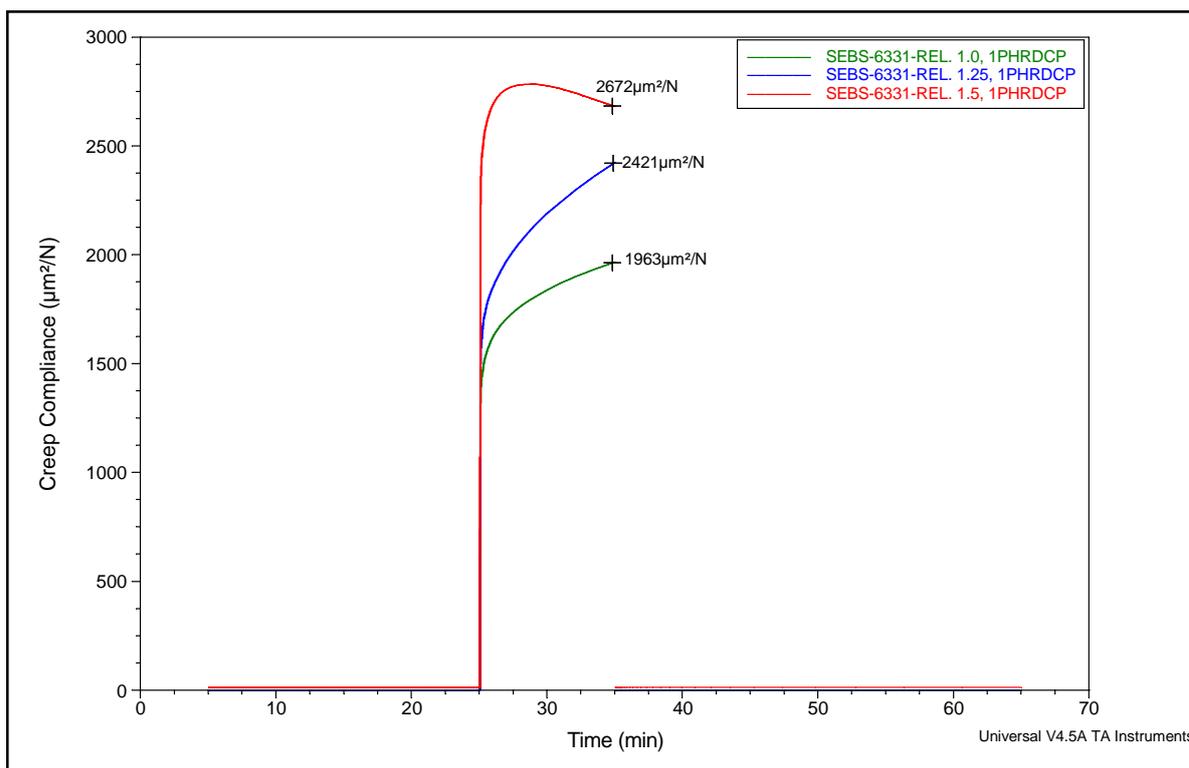


Figura 3.13 Comparativo de los módulos de almacenamiento para las mezclas SBS/PP.

**Evaluación en modo creep**

La rápida deformación inicial para todas las mezclas corresponde a la deformación principalmente elástica y parcialmente viscoelástica/plástica de las mezclas tan pronto el esfuerzo de creep es aplicado e independiente del tiempo.

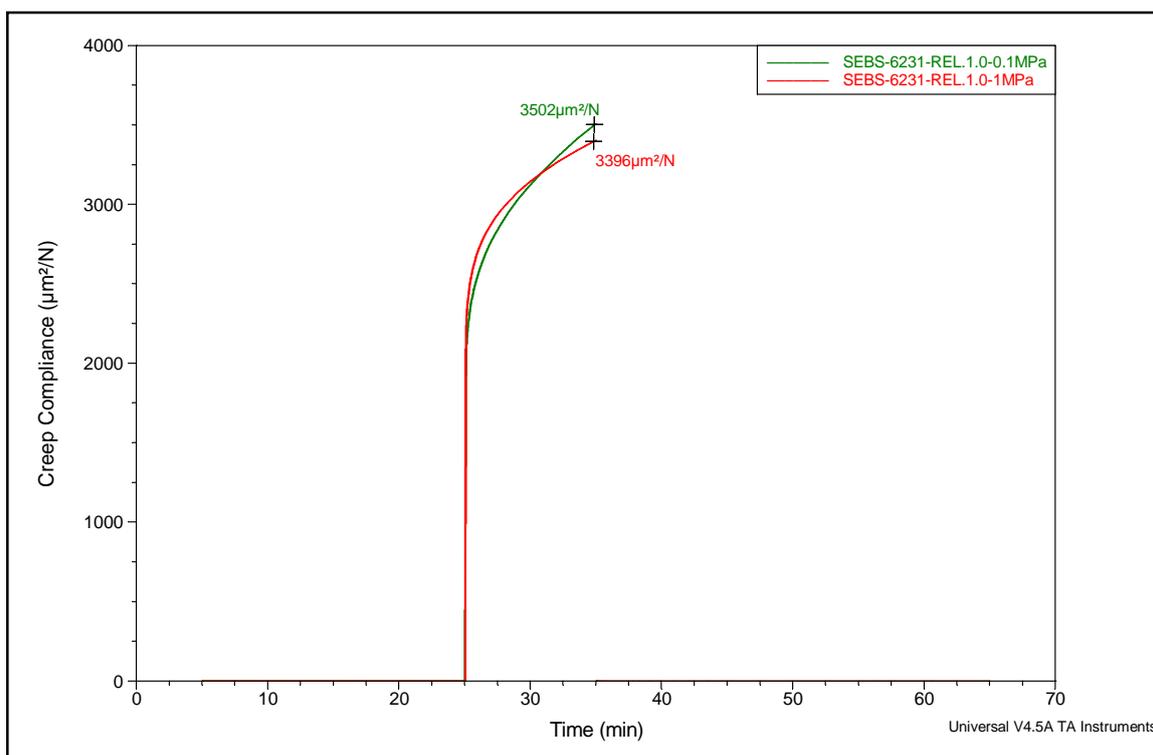
Las mezclas con mayor cantidad de elastómero fueron las que presentaron valores del cumplimiento creep más alto cuando se utilizó elastómero saturado (SEBS). Otra observación interesante es que las mezclas preparadas con polipropileno de alto índice de fluidez (PP-6231) presentaron los valores mayores de cumplimiento creep ( $5099 \mu\text{m}^2/\text{N}$  relación 1.5), siendo el valor casi el doble que para las mezclas preparadas con polipropileno de índice de fluidez de 12 dg/min ( $2672 \mu\text{m}^2/\text{N}$  relación 1.5). En ambos casos presentaron un buen comportamiento de flujo.



**Figura 3.14** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M7, M8 y M9, con esfuerzo de 0.1 MPa.

En la Figura 3.14, la mezcla SEBS-6331 se observa una diferencia, la relación 1.5 tiene un comportamiento elástico que se asocia a la cantidad de elastómero presente en la mezcla, mientras que las relaciones 1.0 y 1.25 presentan a un comportamiento plástico que tiende a fluir.

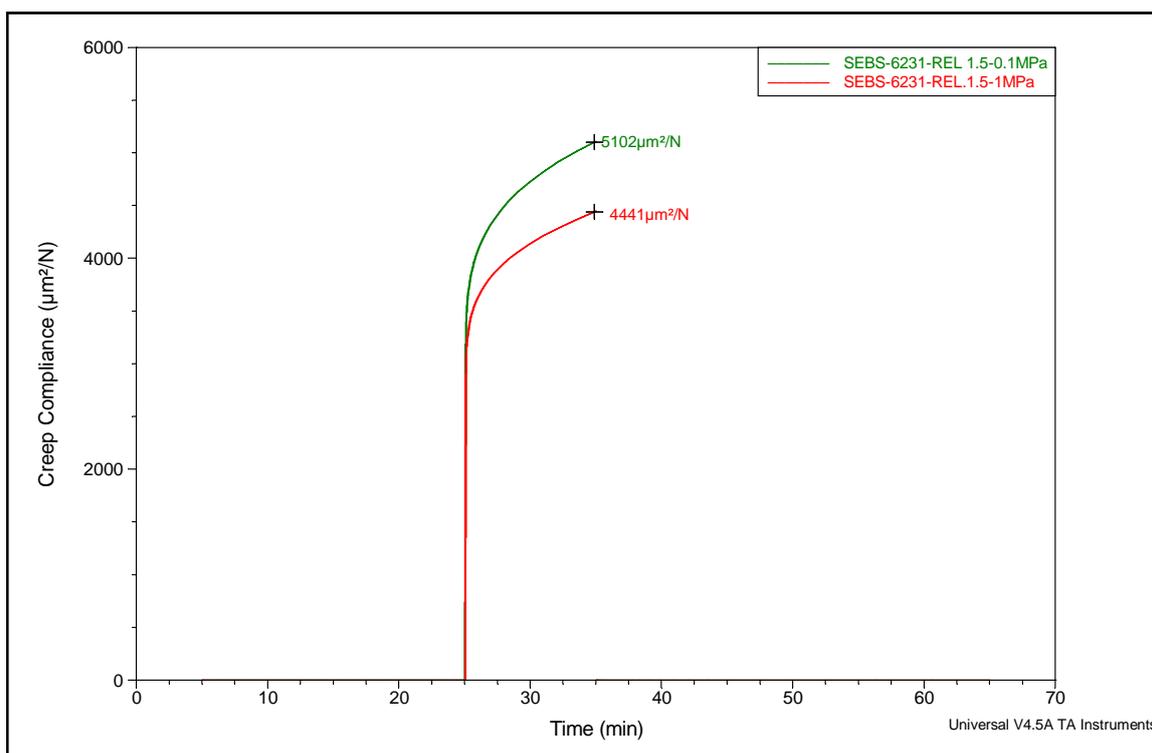
Se realizaron mediciones incrementando el esfuerzo de 0.1 a 1 MPa. En la Figura 3.15 se puede observar el comparativo de las curvas de creep para mezclas SEBS-6231-relacion 1.0, en donde se puede observar que no hubo una variación en el valor de creep cuando el esfuerzo aplicado aumentó. Esto puede ser de interés para determinadas aplicaciones en donde la respuesta del material no debe afectarse al incrementarse los esfuerzos.



**Figura 3.15** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M13 a esfuerzos de 0.1 y 1 MPa.

Únicamente se pudo resaltar en la Figura 3.16 que la mezcla SEBS-6231-relacion 1.5, las curvas de creep se separan con un valor significativo, de  $4441$  y  $4102 \mu\text{m}^2/\text{N}$ , dado

que se compara con la misma cantidad de elastómero. Si analizamos el aumento del esfuerzo a 1MPa se aprecia que el valor de creep disminuye a  $4441 \mu\text{m}^2/\text{N}$ . Mientras que en la Figura 3.15 no se visualiza un gran desplazamiento para la relación 1.0, teniendo valores de  $3396 \mu\text{m}^2/\text{N}$  para esfuerzo de 0.1MPa y  $3502 \mu\text{m}^2/\text{N}$  para el esfuerzo de 1MPa.



**Figura 3.16** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M15 a esfuerzos de 0.1 y 1 MPa.

En el caso de las mezclas preparadas con SBS, la Figura 3.17, se puede observar el comportamiento de creep diferente, el comportamiento de flujo que presentan los materiales es menor, atribuido al entrecruzamiento que se presenta. Sin embargo, para las mezclas preparadas con polipropileno-7523 de alta fluidez se observó el comportamiento de flujo en las curvas (Figura A21). En el anexo se presentan las curvas de creep a 1MPa para las mezclas preparadas con elastómero SBS.

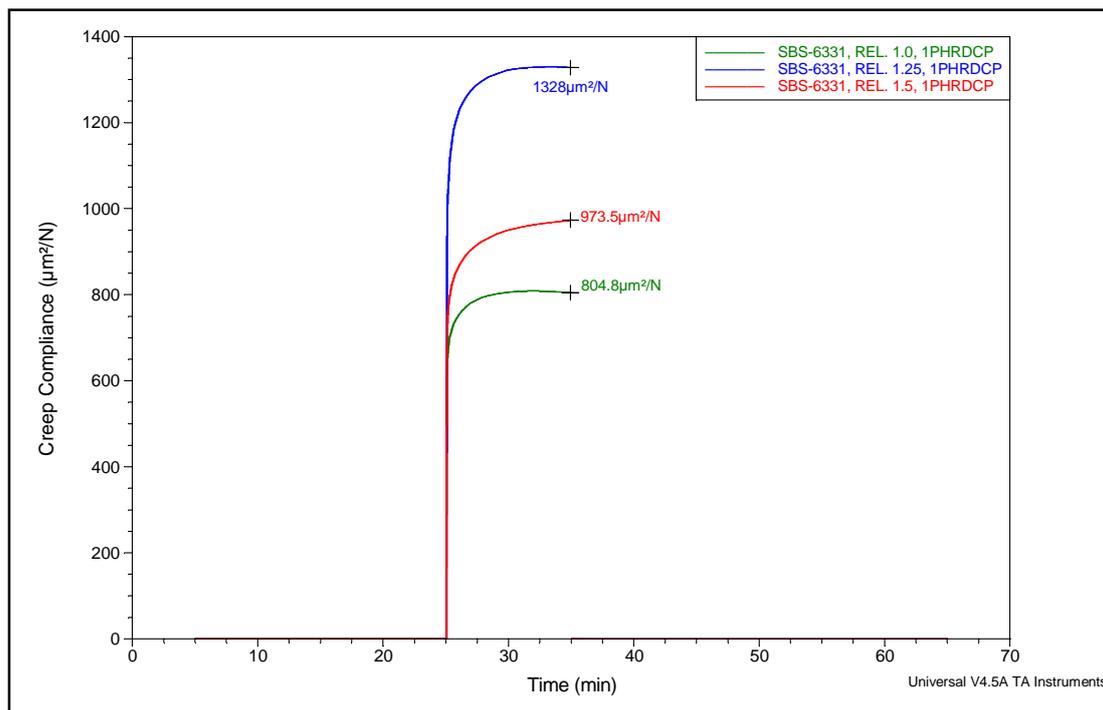


Figura 3.17 Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M25, M26 y M27, con esfuerzo de 0.1 MPa.

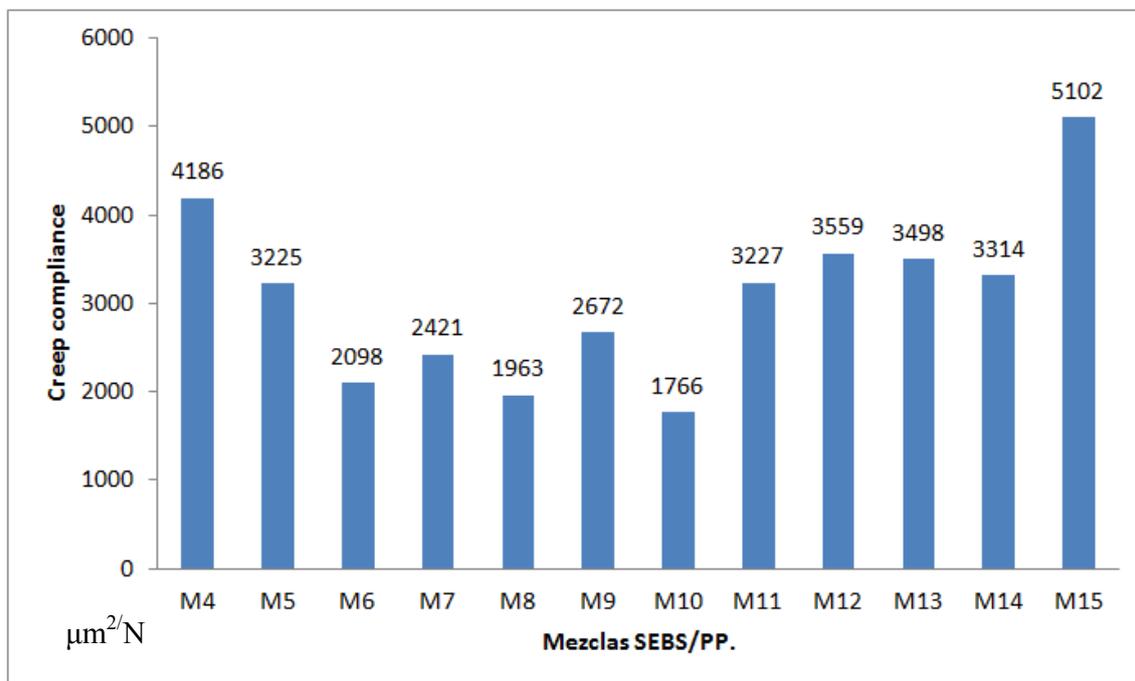
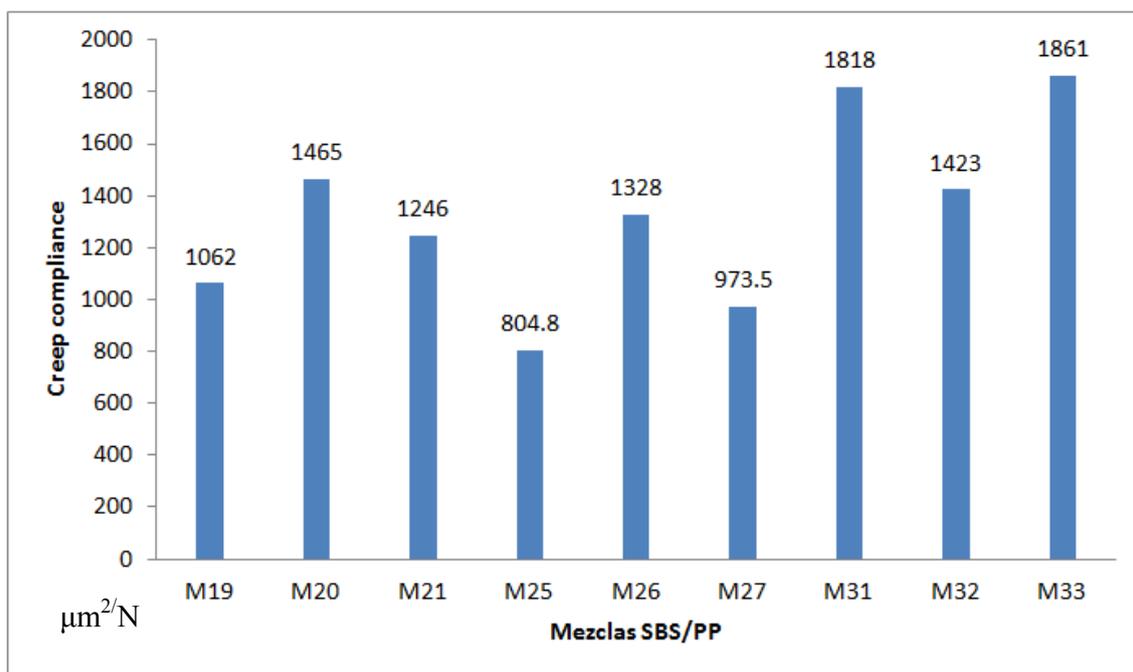


Figura 3.18 Comparativo de cumplimiento creep para las mezclas SEBS/PP.



**Figura 3.19** Comparativo de cumplimiento creep para las mezclas SBS/PP.

En las Figuras 3.18 y 3.19 se realizó un comparativo de cumplimiento creep de las mezclas SEBS/PP y SBS/PP respectivamente. La mezcla SEBS/6331-relación 1.0 blanco contiene el valor de cumplimiento creep 804.8 µm<sup>2</sup>/N más bajo, es decir más rígido comparado a la mezcla que tiene el valor de cumplimiento creep mayor de 5102 µm<sup>2</sup>/N (SEBS/6231- relación 1.5 con peróxido de dicumilo).

Por otro lado, la mezcla SBS/6331-relación 1.0 peróxido de dicumilo contiene el valor de cumplimiento creep 1766 µm<sup>2</sup>/N más bajo es decir más rígido comparado a la mezcla que tiene el valor de cumplimiento creep mayor de 1861 µm<sup>2</sup>/N (SEBS/6231- relación 1.5 con peróxido de dicumilo).

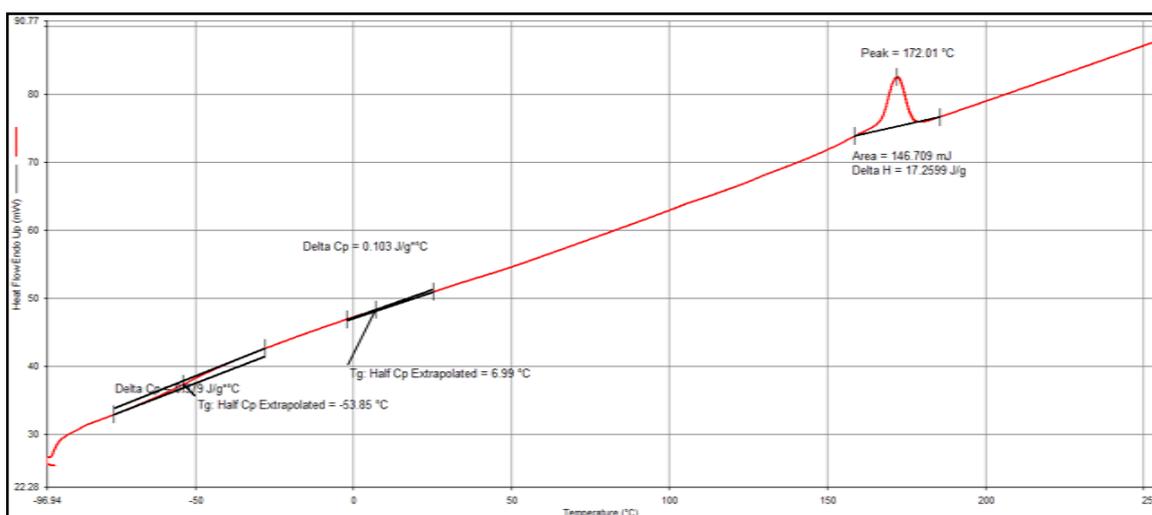
En estos dos gráficos, se puede observar que el tipo de polipropileno influye en los valores de creep.

### 3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Todas las muestras fueron sometidas a un enfriamiento hasta  $-100$  con el objetivo de eliminar el historial térmico y después se calentaron las muestras hasta  $250$  visualizando las transiciones térmicas a un barrido de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . En la Figura 3.20 se muestran dos zonas amorfas predominantes que son las transiciones vítreas a  $-53.85^{\circ}\text{C}$  y a  $7^{\circ}\text{C}$  atribuidas a la fase elastomérica y a la fase termoplástica respectivamente, con una  $\Delta H_m$  de  $17.26\text{J/g}$  a una temperatura de fusión de  $172^{\circ}\text{C}$  lo que sugiere que son mezclas inmiscibles, corroborando con los resultados obtenidos por el DMA.

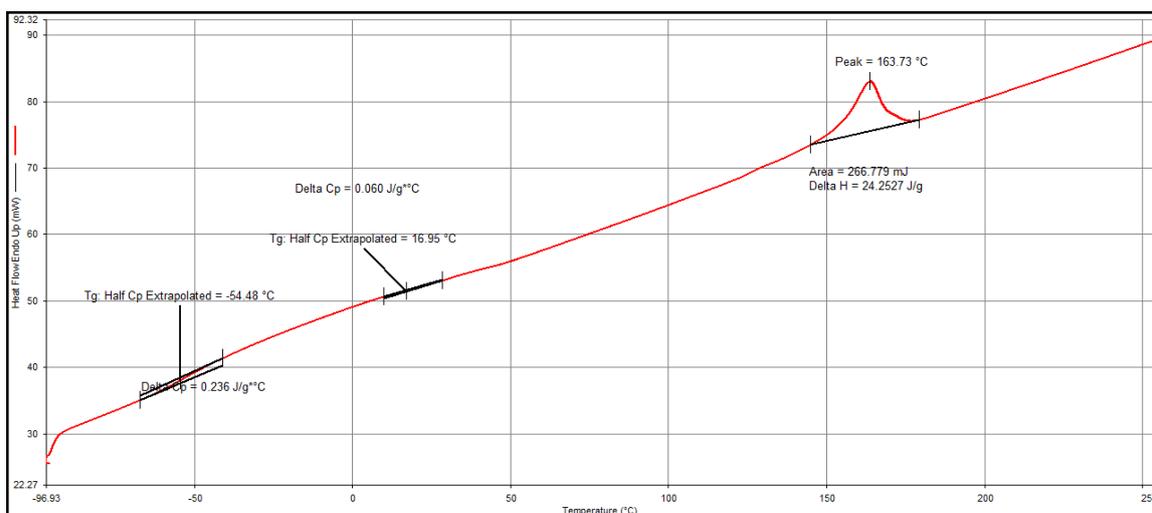
La degradación del polipropileno reduce el número de las cadenas largas y minimiza el enmarañamiento [Chatterjee y col., 2007]. Como un resultado en la fase del polipropileno, las especies de bajo peso molecular promueven el proceso de cristalización y correspondientemente incrementa la cristalinidad con la disminución del espesor y la distribución de los cristales (disminuye la temperatura de fusión,  $T_m$ ) [Babu y col., 2010].

La reticulación es otro factor que influye en la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , usualmente, la formación de redes tridimensionales restringe la capacidad de movimiento de las cadenas, disminuyendo el volumen libre accesible y aumentando la temperatura de transición vítrea.



**Figura 3.20** Termograma de DSC de la muestra M15.

Con respecto a la Figura 3.21, que es SEBS-6231 sin peróxido de dicumilo, la gráfica sugiere que la  $T_g$  de la fase elastomérica se desplazó a temperaturas un poco más bajas, de  $-53.85^\circ\text{C}$  a  $-54.48^\circ\text{C}$ , sugiriendo que la degradación de las cadenas de polipropileno afecta al proceso de entrecruzamiento, comprobando una relación de los resultados del DMA, para muestras entrecruzadas se sabe que las temperatura de transición vítrea incrementa a temperaturas altas debido al entrecruzamiento de la fase elastomérica [Babu y col., 2010]



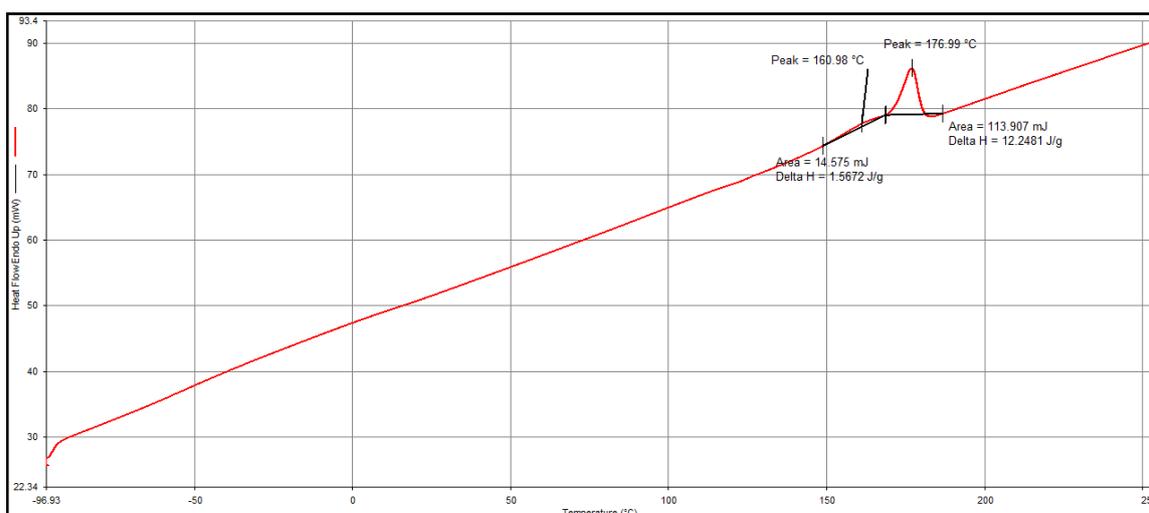
**Figura 3.21** Termograma de DSC de la muestra M18.

El calor de fusión del polipropileno ( $\Delta H_m$ ) de la relación 1.5-SEBS-6231-BCO,  $24.25 \text{ J/g}$ , es relativamente más grande comparado con relación 1.5-SEBS-6231-DCP,  $17.26 \text{ J/g}$  de la misma forma el punto de fusión de la M18 es menor al de la M15, quiere decir que incrementa la cristalinidad con la disminución del espesor y la distribución de los cristales.

Otro aspecto importante es que se visualizaron dos hombros en la Figuras 3.22, esta muestra es SBS-7523-relación 1.5. El hecho de que aparezcan dos picos de fusión sugiere que existen dos poblaciones cristalinas bien diferenciadas, de espesores lamelares diferentes: uno más grueso y con cristales menos perfectos que funden a mayor temperatura y el otro más delgado de cristales menos perfectos que funden a menor temperatura. Es importante señalar esta diferencia entre poblaciones cristalinas puede atribuirse a la

disminución del peso molecular del polipropileno producto de la escisión de cadenas ocasionada por el peróxido de dicumilo [Belgoderi, 2002].

En el caso de la fusión, existen algunos fenómenos adicionales que pueden complicar aún más los resultados, los más importantes son el sobrecalentamiento de la muestra y su reorganización durante el mismo.



**Figura 3.22** Termograma de DSC de la muestra M21.

En el primer caso, porciones internas de la muestra, todavía sin fundir, pueden sobrecalentarse y fundir a temperaturas más altas. También es posible que una muestra de polímero, parcial o totalmente fundida, recristalice en una forma cristalina más estable que la anterior, fundiendo posteriormente a mayor temperatura. Este hecho ocurrió para las muestras SEBS-7523-relacion 1.5 ( $T_g$  177.3°C) y SEBS-6331-relacion 1.5 ( $T_g$  180.96°C)

Adicionalmente para las mezclas SEBS-PP, si se compara  $\Delta H$  de fusión de las muestras vulcanizadas con el  $\Delta H$  de fusión sin vulcanizar, cuyos valores de las muestras vulcanizadas disminuyeron, lo cual indica una posible reducción del porcentaje de cristalinidad. Todo esto pudiera ser atribuido al hecho de que la vulcanización produce una disminución del peso molecular del polipropileno que afecta a su vez a su carácter cristalino [Belgoderi, 2002].

En la Tabla 3.3 se da un resumen de los valores obtenidos para las mezclas.

**Tabla 3.3** Valores obtenidos de la  $\Delta H$  y  $T_c$  para la relación 1.5 blanco y entrecruzadas.

Muestra	T <sub>g1</sub> , °C	T <sub>g2</sub> , °C	$\Delta H_1$ , J/g	T <sub>1m</sub> , °C	$\Delta H_2$ , J/g	T <sub>2m</sub> , °C
M3	---	---	14	162	---	---
M6	-52	11	34	177	---	---
M9	---	---	23	165	---	---
M12	-50	---	20	162	1	181
M15	-54	7	17	172	---	---
M18	-54	17	24	164	---	---
M21	---	---	27	161		
M24	---	---	24	166	---	---
M27	-37	---	30	164	---	---
M30	---	---	27	169	---	---
M33	---	---	31	161	---	---
M36	---	---	18	164	---	---

T<sub>m</sub>= Temperatura de fusión.  
T<sub>g</sub>= Temperatura de transición vítrea.

Tal como muestra la Tabla 3.3, los resultados para las mezclas SEBS donde presentó este comportamiento del rompimiento de cadenas, presentaron un pobre entrecruzamiento ocasionado por el rompimiento de cadenas del polipropileno. Por otro lado, los valores de  $\Delta H$  de fusión para las mezclas SBS-PP, ocurrió lo contrario para las mezclas SEBS-PP.

Además la temperatura de transición vítrea de la muestra M27, refiriéndose a la mezcla 1.5-SBS-6331-peroxido de dicumilo, tiene una temperatura de transición vítrea a una temperatura mayor, esto puede ser explicado al entrecruzamiento en la fase del SBS.

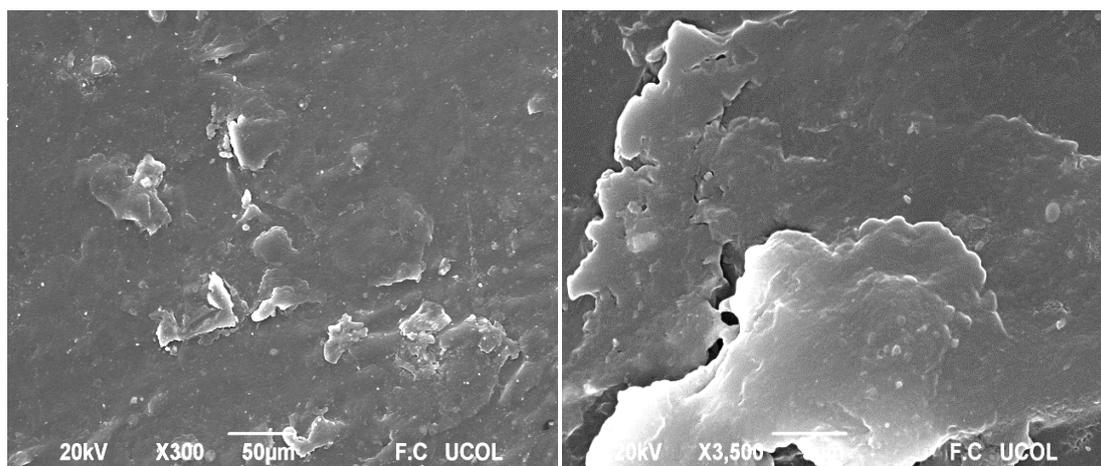
### 3.4 Microscopía electrónica de barrido

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron para conocer la morfología superficial de las fases elastomérica y termoplástica. Se conoce que a bajas concentraciones el elastómero se dispersa en la matriz de polipropileno, identificándose como gotas esféricas [Loan, 1967]. Cuando se entrecruza el elastómero es posible identificar partículas dispersas en la matriz termoplástica. La morfología de mezclas de

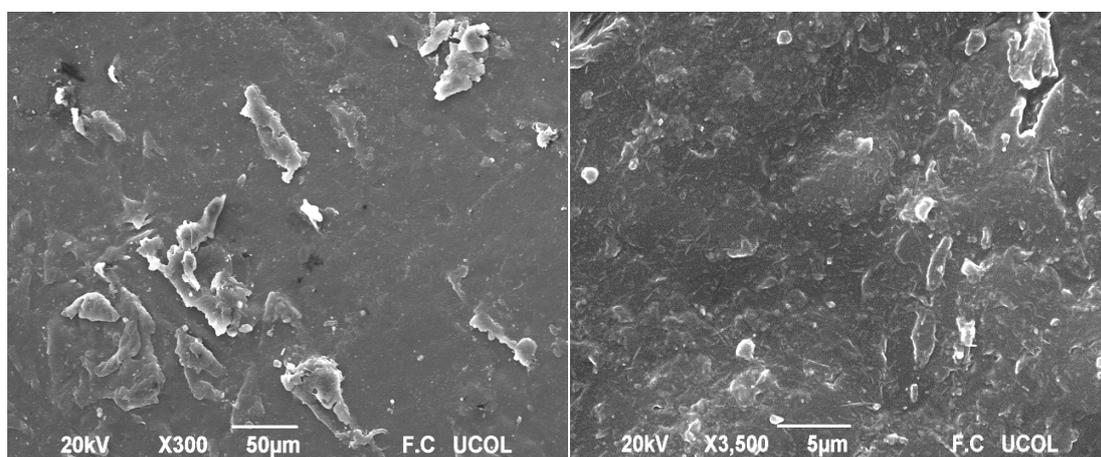
polímero inmiscibles tal como lo confirmaron las técnicas de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) al mostrar dos fases de transición vítrea, que son principalmente determinadas por la composición de la mezcla, relación de viscosidad, tensión interfacial y condiciones de procesamiento [Harris y col., 2006].

Para la técnica SEM se estudiaron las mezclas SEBS-6331-relaciones 1.0 y 1.5, SBS-6331-relaciones 1.0 y 1.5 y SBS-7523-relaciones 1.0 y 1.5, debido a que se pretendió estudiar el comportamiento del polipropileno-6331 cuyo índice de fluidez de los tres polipropilenos fue el de 12dg/min, además se escogieron las relaciones de 1.0 y 1.5 para estudiar morfológicamente si el contenido de elastómero afectaba. Con respecto al polipropileno-7523 con SBS solo para corroborar lo que se había dicho con las técnicas del monitoreo del torque, DMA y DSC. También se destaca que no se realizaron estudios SEM para las mezclas sin peróxido de dicumilo.

En las Figuras 3.23 y 3.24 se presentan las micrografías de mezclas preparadas con elastómero SEBS con relación de elastómero/polipropileno de 1.0 y 1.5 respectivamente. Se observan morfologías de fase separada co-continua, presentando escamas que se aprecian claramente con un aumento de 3500 X, presentando una geometría irregular. En el caso de la mezcla preparada con relación elastómero/polipropileno de 1.0 que hay separación de fases, corroborando lo observado por DMA. Cuando se incrementó la relación elastómero/polipropileno se puede ver que la morfología tiende a ser más homogénea, observándose la dispersión del polipropileno en el elastómero presentando dominios mayores de elastómero [Babu y col., 2010].

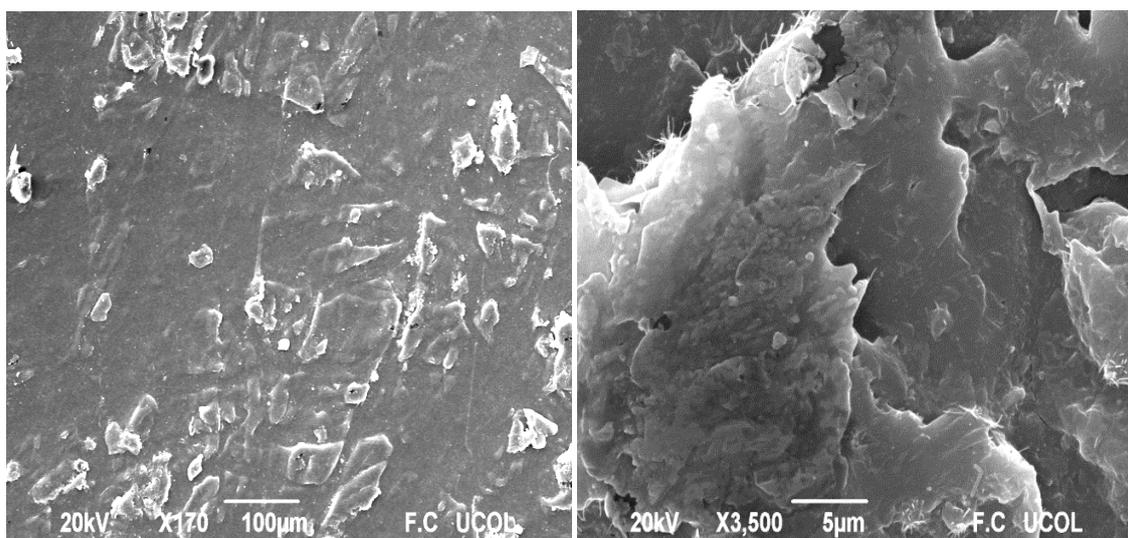


**Figura 3.23** Micrografía SEM para compuesto M7 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3500X).

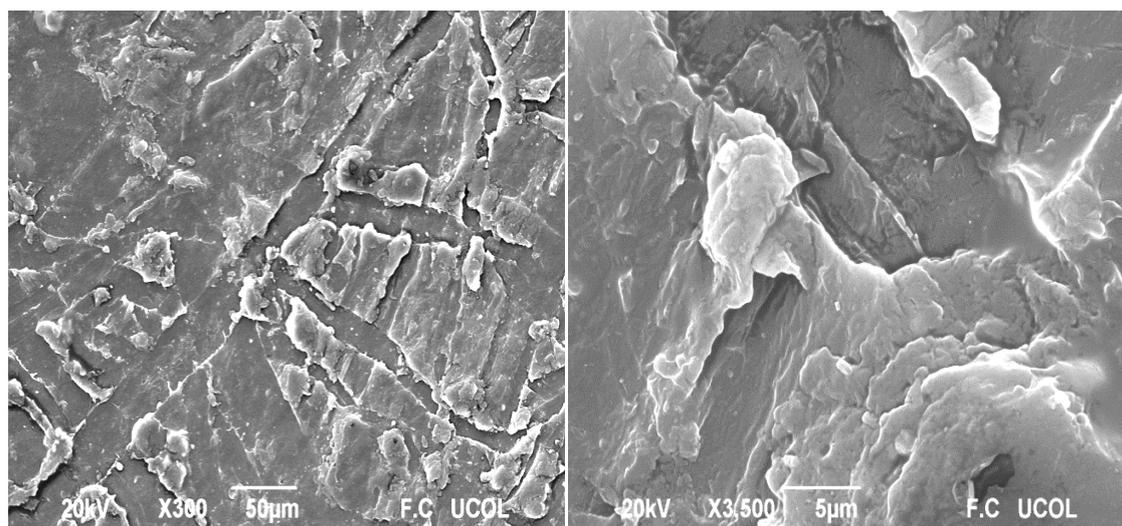


**Figura 3.24** Micrografía SEM para compuesto M9 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3500X).

Para las mezclas preparadas con elastómero SBS, las Figuras 3.25 y 3.26 se observa una diferencia considerable en la morfología atribuida al mayor grado de entrecruzamiento de las mezclas. Se puede identificar una distribución más gruesa de dominios y una mayor rugosidad, con morfología tipo escamas de un mayor grosor. A medida que se incrementa la relación de elastómero en la mezcla, también se pueden observar mayores imperfecciones en la superficie. En el anexo se presentan más micrografías para mezclas preparadas con elastómero SEBS.



**Figura 3.25** Micrografía SEM para compuesto M25 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3500X).



**Figura 3.26** Micrografía SEM para compuesto M27 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3500X).

### 3.5 Microscopía Fuerza Atómica (AFM)

Las resoluciones que se logran obtener por medio de AFM son del orden que va desde 100  $\mu\text{m}$  hasta 1  $\mu\text{m}$ , y se considera una técnica complementaria con la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Además de observar las fases, es posible determinar la topografía de la superficie con la rugosidad.

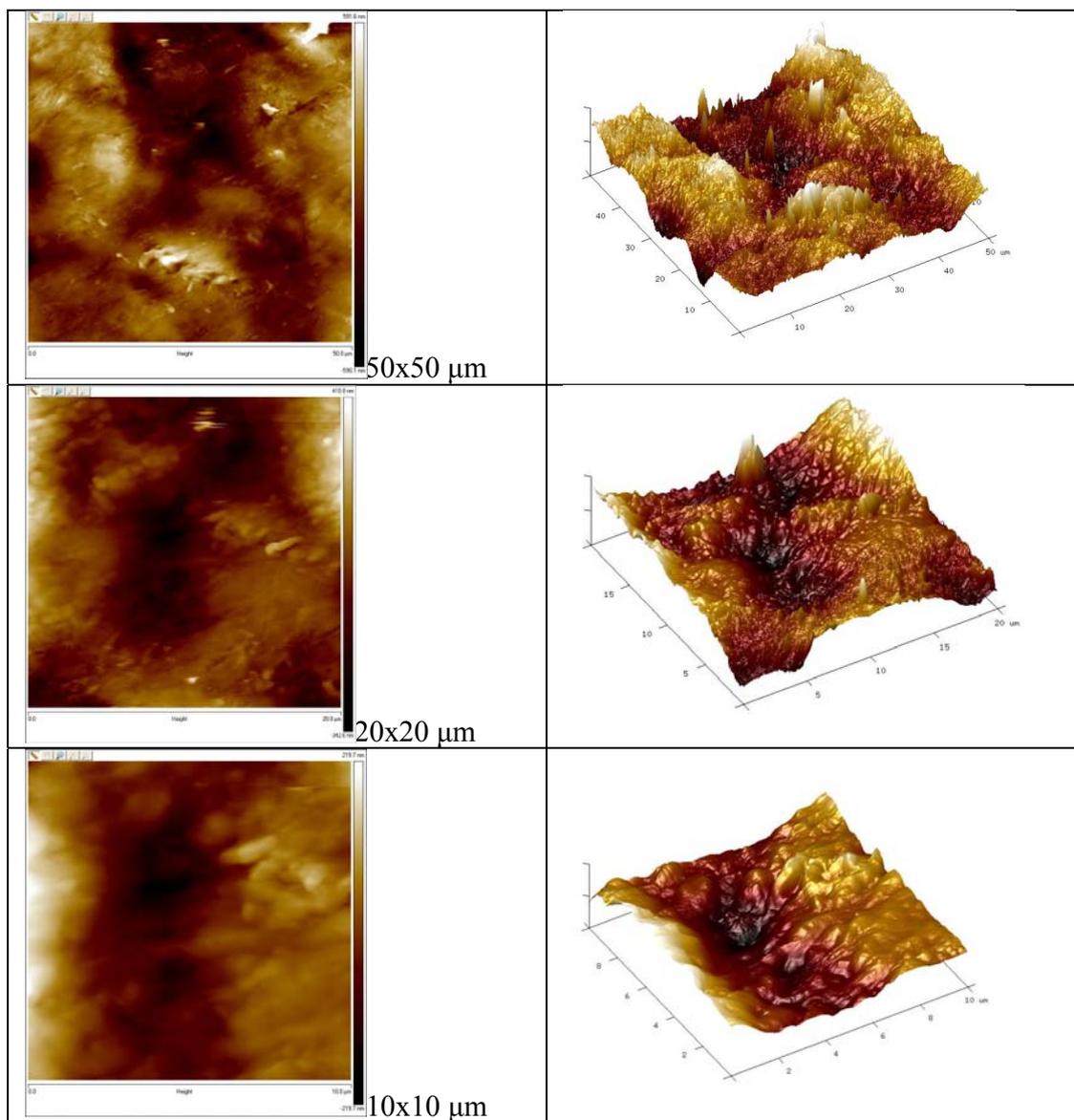
En las figuras 3.27 a la 3.30 se presentan las micrografías 2D y 3D obtenidas por AFM de una mezcla de elastómero SEBS sin peróxido y de mezclas con elastómero SBS con diferentes relaciones elastómero/polipropileno y diferentes tipos de polipropilenos.

De las micrografías se pueden identificar regiones oscuras las cuales se asocian con fases duras del material, que en éste caso es el polipropileno, las regiones más claras corresponden a la fase elastomérica. Se identificaron en los materiales zonas de interés para realizar las mediciones y se realizaron acercamientos de 20\*20, 10\*10 y 5\*5  $\mu\text{m}$ , se intentó realizar mediciones con mayores acercamientos (3\*3 y 1\*1  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, la resolución obtenida fue pobre debido a que no se pudo apreciar una buena imagen.

La mezcla sin entrecruzamiento permitió identificar ciertas zonas oscuras dispersas en zonas claras las cuales representan la zona más baja en la topografía de la muestra (aglomerados pequeños), indicando que el polipropileno se encuentra disperso en el elastómero. Para las mezclas con peróxido de dicumilo, se puede observar que las zonas oscuras tienden a disminuir, debido al incremento de elastómero, también es posible identificar estructuras aglomeradas con mayor cantidad de elastómero las cuales se relacionan con un material entrecruzado [Vennemann, 2012].

Otro aspecto importante de analizar a partir del AFM es la rugosidad de los materiales, la Tabla 3.4 muestra los valores de la rugosidad para mezclas sin peróxido de dicumilo y con peróxido de dicumilo a diferentes relaciones elastómero/polipropileno y tipos de polipropilenos. Se observa que los valores de rugosidad son menores para la mezcla sin peróxido de dicumilo, y aumenta cuando se adicionó peróxido de dicumilo en la mezcla. Por otro lado, para el polipropileno-7523 con índice de fluidez bajo (4 dg/min) la rugosidad aumentó conforme se incrementó la cantidad de elastómero en la mezcla, relacionándose con un mayor entrecruzamiento.

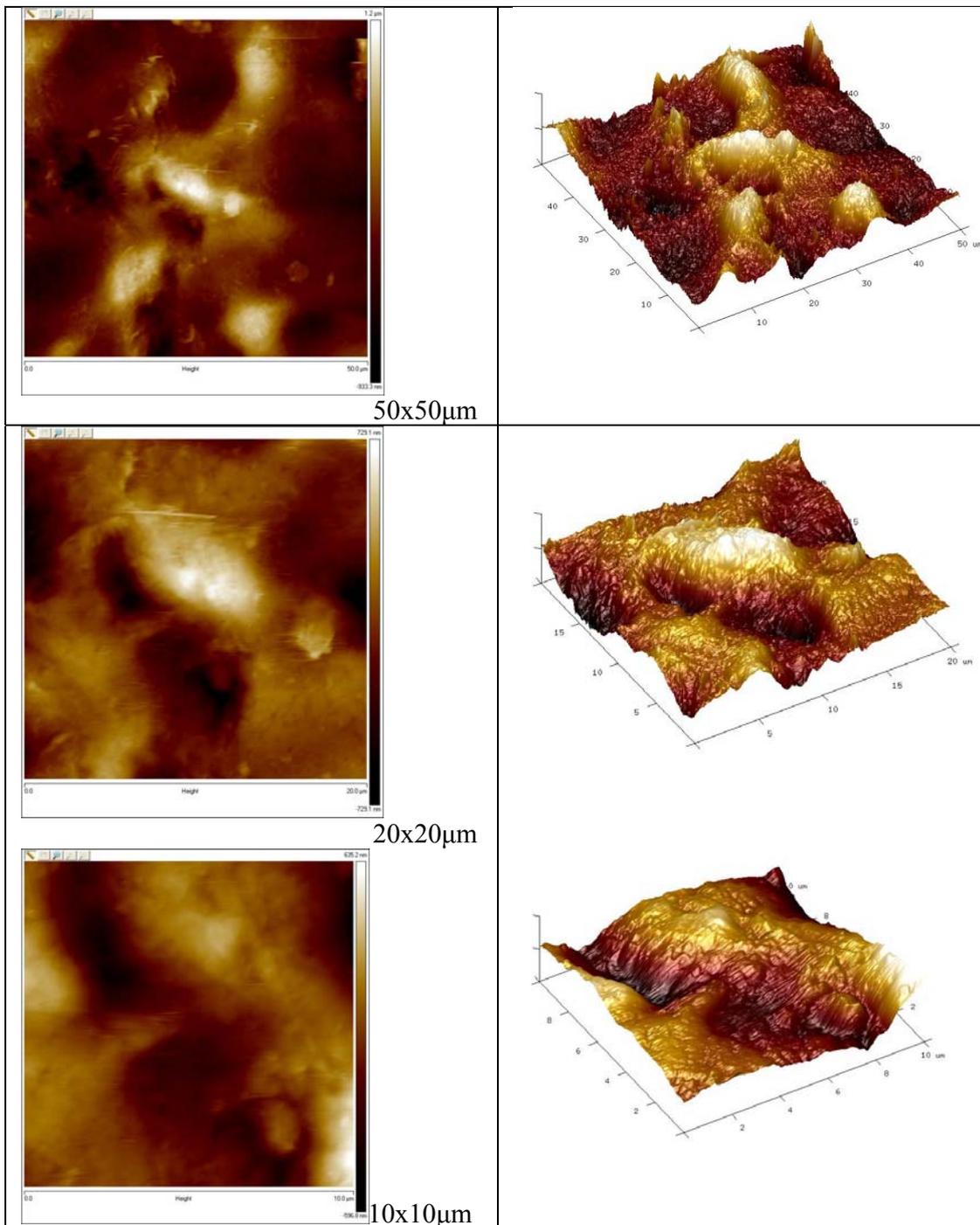
Se presentan valores de rugosidad  $R_q$ , los cuales tienen diferentes formas de ser calculados, en ambos casos se toma como referencia el punto más alto del material siendo un valor de referencia nombrado “z”, siendo el más utilizado  $R_q$ .



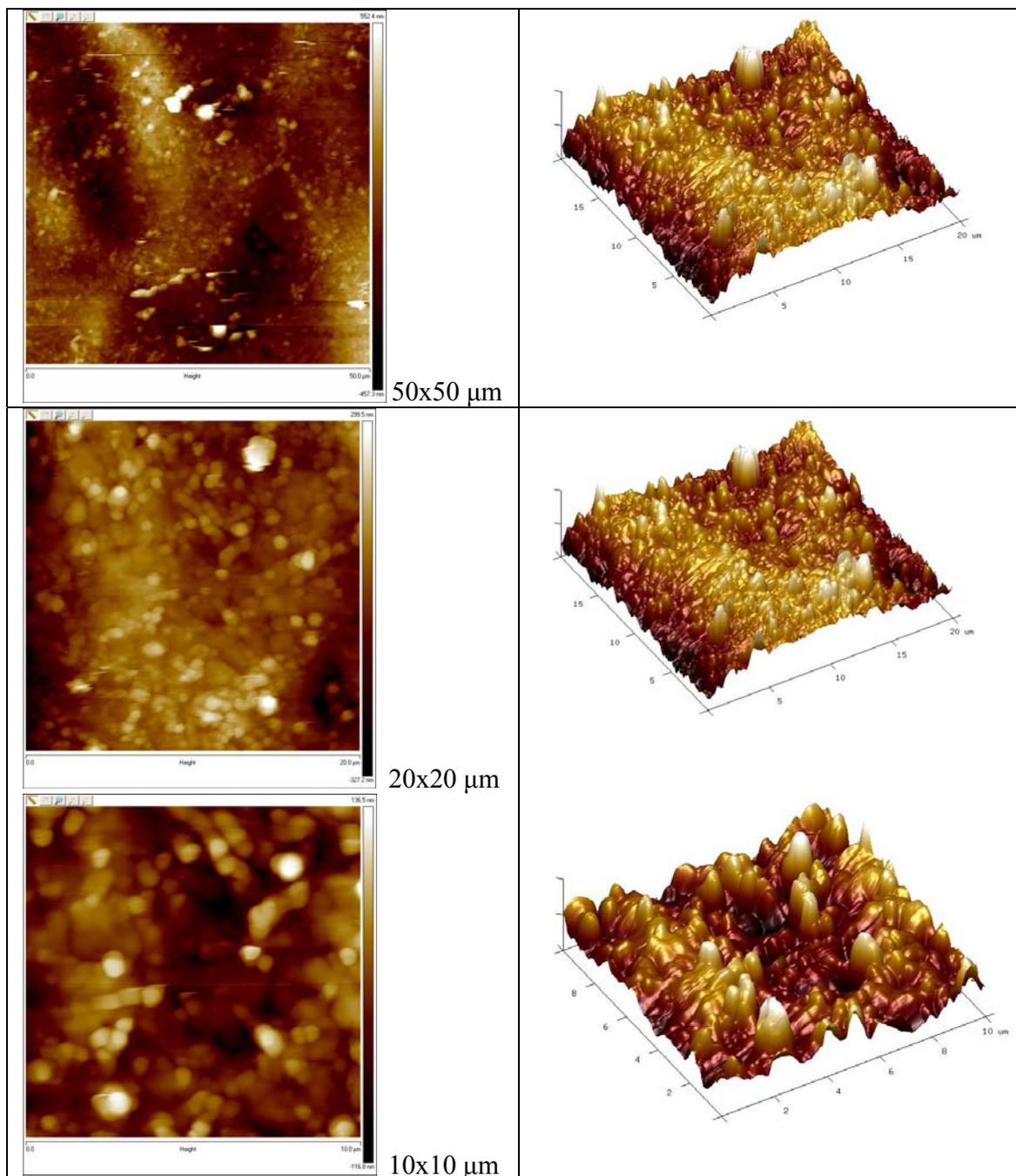
**Figura 3.27** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M3.

En el caso de las mezclas preparadas con polipropileno-6331 de índice de fluidez de 12 dg/min, se observó una tendencia de disminuir la rugosidad, contrario a lo observado con el polipropileno-7523 de índice de fluidez 4 dg/min, lo que indicaría que se obtienen

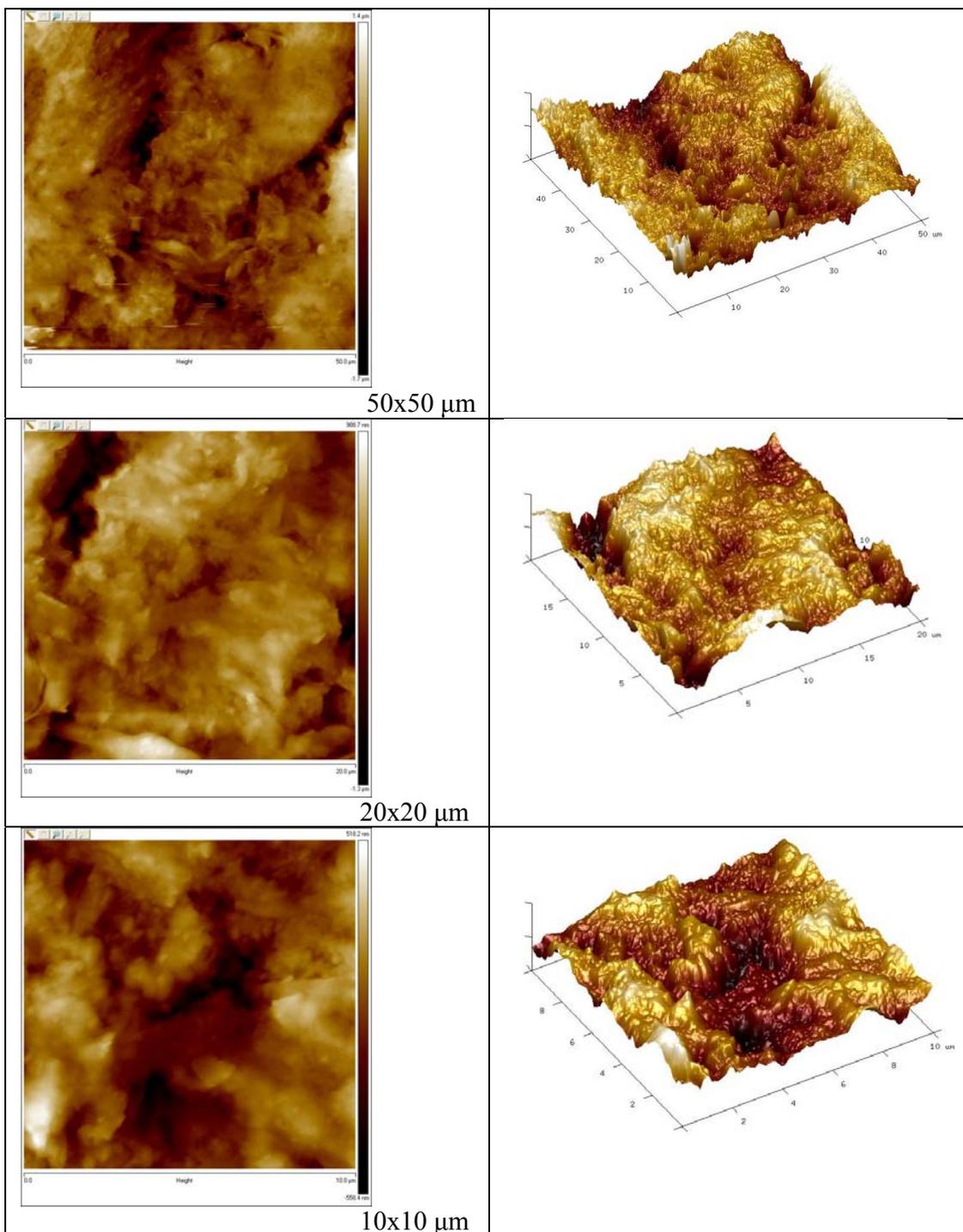
materiales con menor grado de entrecruzamiento cuando se emplea un polipropileno de índice de fluidez más alto (20 dg/min).



**Figura 3.28** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M19.



**Figura 3.29** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M20.



**Figura 3.30** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M21.

**Tabla 3.4** Valores de rugosidad Rq obtenidos por AFM para diferentes mezclas.

Muestra	Rugosidad, Rq			
Dimensión $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	50 x 50	20 x 20	10 x 10	5 x 5
<b>M3</b>	181	110	69	39
<b>M19</b>	377	211	181	110
<b>M20</b>	148	82	36	30
<b>M21</b>	392	308	152	109
<b>M25</b>	190	96	56	27
<b>M26</b>	175	148	68	25
<b>M27</b>	162	115	43	24

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se presentan las siguientes observaciones y conclusiones.

La preparación de elastómeros termoplásticos vulcanizados mediante cámara de mezclado es factible para obtener éstos materiales, existiendo posibles modificaciones con la finalidad de mejorar la apariencia de los mismos, como pueden ser mayor tiempo de mezclado y cambiar los tiempos de adición del agente de entrecruzamiento.

El monitoreo del torque al momento de preparar las mezclas permitió identificar que cuando se utilizó elastómero saturado no se presentaba un incremento en el torque indicando una reacción de entrecruzamiento. Además se puede identificar dos procesos que ocurren que a la vez compiten: ruptura de cadenas del polipropileno y el entrecruzamiento, siendo el primer proceso lo que provoca una posible degradación de las cadenas del polipropileno y por ende una reducción de la longitud de las cadenas. Las curvas de torque indican que a medida que se incrementó la cantidad de elastómero en las formulaciones el valor del torque aumentó (Tabla 3.2), sugiriendo que la adición del agente entrecruzante está actuando sobre la fase elastomérica. También se pudo observar que el tipo de polipropileno tiene un efecto pequeño sobre el valor de torque observado.

Cuando el oxígeno está presente en una reacción en cadena que fue iniciada por la descomposición de hidroperóxido. Sin embargo, se sugiere que a niveles de entrecruzamiento más alto la penetración de oxígeno hacia la matriz del polímero disminuyendo la velocidad de oxidación protegiendo al polímero de la oxidación extendida.

Con el DMA fue posible identificar el nivel de entrecruzamiento de las mezclas preparadas tanto con elastómero saturado como con insaturado, empleando las señales de módulo de almacenamiento y tan delta, durante un barrido de temperatura. Una región de plateau mayor se relaciona con una estructura más entrecruzada, comportamiento que presentaron las mezclas preparadas con elastómeros insaturadas, a diferencia de las que se

prepararon con elastómero saturado. De acuerdo a lo observado en los análisis DMA de los materiales a partir de SEBS con los 3 polipropilenos, se observó que no existe un efecto considerable en el tipo de PP en las propiedades viscoelásticas de los materiales obtenidos. Con las curvas de Tan Delta obtenidas por DMA se pueden observar claramente las dos fases la elastomérica cercana a  $-30^{\circ}\text{C}$ , y la termoplástica alrededor de  $30^{\circ}\text{C}$ .

Con respecto al DSC, los materiales son parcialmente inmiscibles debido a que en los termogramas aparecen dos temperaturas de transición vítrea una relacionada a la fase elastomérica y la otra a la fase termoplástica. En las mezclas SBS/PP se observó que la  $T_g$  se desplaza a temperaturas mayores, informando entrecruzamiento en la fase elastomérica.

Las pruebas de creep mediante DMA permitieron identificar el grado de deformación de las mezclas, que puede relacionarse con el grado de entrecruzamiento de un material. Un aumento en la carga estática empleado en estas pruebas no representó una afectación significativa de los materiales, quedando como opción una evaluación a tiempos de cadencia más largos y cargas superiores para evaluar una posible área de aplicación de estos materiales.

Mediante SEM fue posible identificar fases separadas en mezclas preparadas con elastómeros SBS y SEBS con peróxido de dicumilo. En el caso de las mezclas preparadas con elastómero insaturado (SBS) la morfología cambió considerablemente con respecto al elastómero saturado (SEBS), presentando dominios más gruesos relacionados con una estructura más compleja, además de que aumentan conforme aumentó la cantidad de elastómero en la mezcla.

La técnica de AFM permite relacionar la rugosidad de las mezclas con una estructura entrecruzada de los materiales, presentándose en general valores más altos en materiales que presentaron un grado de entrecruzamiento mayor, relacionándose esto con los resultados obtenidos en DMA y torque. Además la rugosidad pudiera estar relacionada con el tipo de polipropileno.

Por ejemplo, de acuerdo a lo observado en las imágenes de AFM, se puede observar que las muestras SBS-7523 relación 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo, SBS-6331 relación 1.0 con 1 phr DCP y SEBS-7523 rel 1.0 con 1 phr de peróxido de dicumilo, fueron los materiales que muestran una superficie más homogénea y con un material mejor entrecruzado. De acuerdo con los resultados de rugosidad estos materiales presentan las mayores rugosidades. Lo que puede indicar que una alta rugosidad puede ir de la mano de una mejor compatibilización y como consecuencia, mejores propiedades mecánicas.

## RECOMENDACIONES

Un método para prevenir la escisión de la cadena es el uso de monómeros tales como estireno que reacciona con los radicales libres. El efecto es visible en la curva de torque en el mezclador interno. Una propuesta para mejorar el entrecruzamiento de elastómeros saturados con poliolefinas, es emplear co-agentes que permitan mejorar la eficiencia de entrecruzamiento, entre los materiales propuestos están: óxido de zinc, fenileno-bis-maleimida, monómeros acrílicos vinil di y trifuncionales, polibutadieno.

Otra manera de evitar la escisión de las cadenas del PP es el estudio de métodos de mezclado en la vulcanización dinámica, se sabe que mayores concentraciones de DCP favorece mayor el entrecruzamiento pero puede que exista una posibilidad de una pobre deficiencia en las propiedades mecánicas, ya que una de las desventajas de usar DCP es la degradación de las cadenas del polipropileno y por ende repercutir en el peso molecular como una consecuencia en el valor de la temperatura de fusión,  $T_m$ .

## ANEXO

Anexo de los gráficos de las mezclas realizadas de SEBS/PP y SBS/PP.

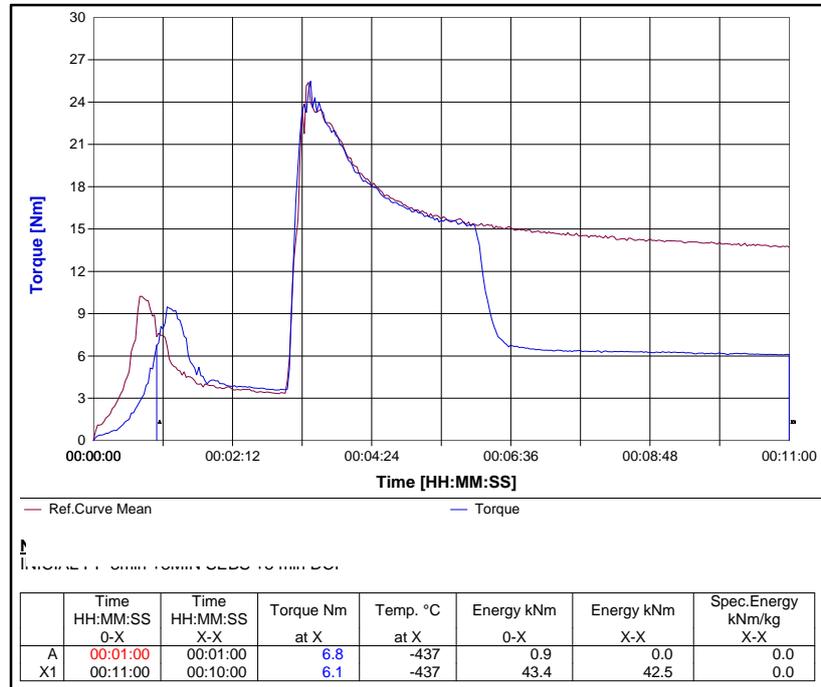


Figura A1 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M2 (azul) y M5 (café).

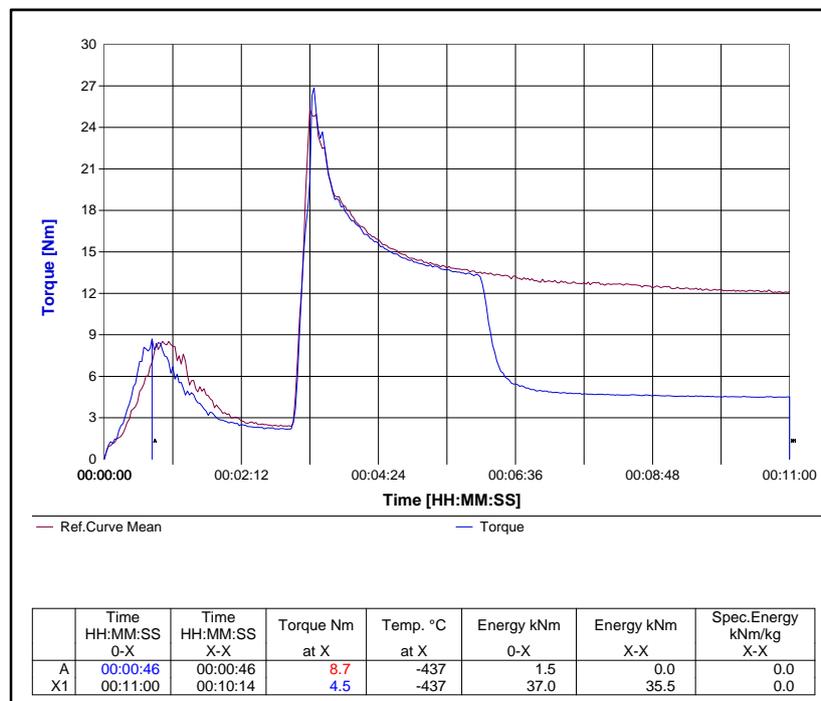


Figura A2 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M8 (azul) y M11 (café).

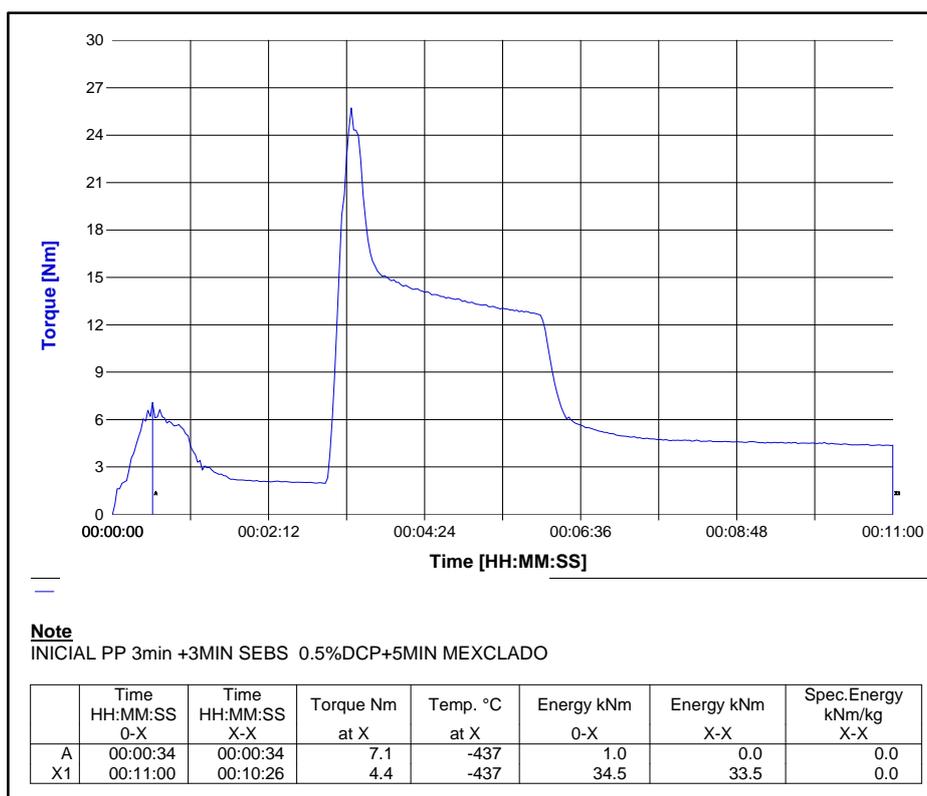


Figura A3 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M14.

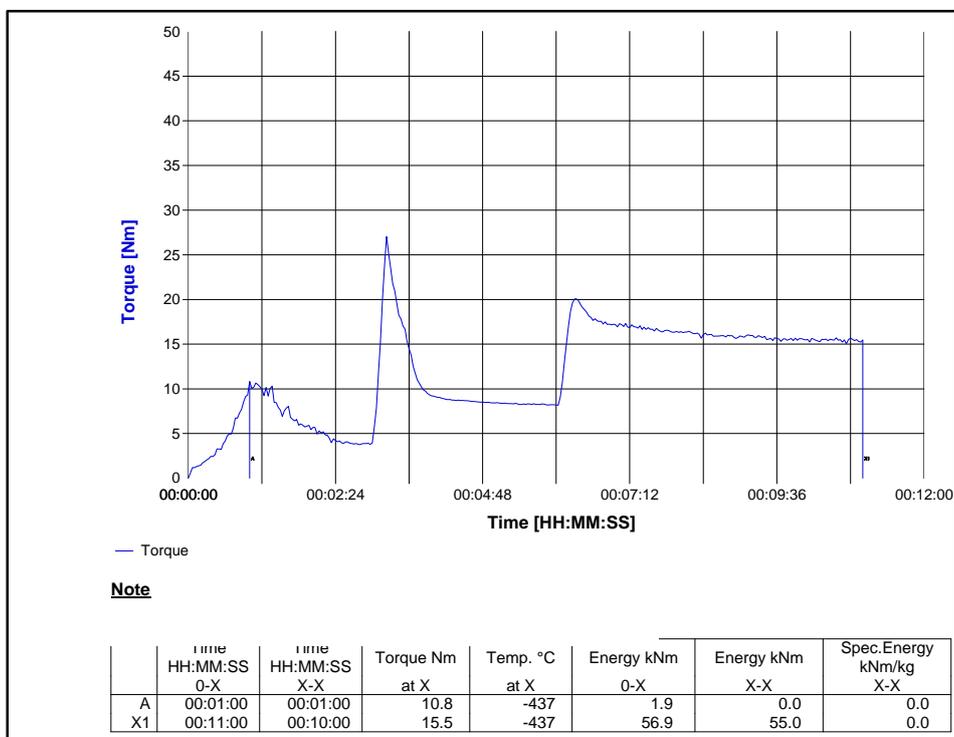
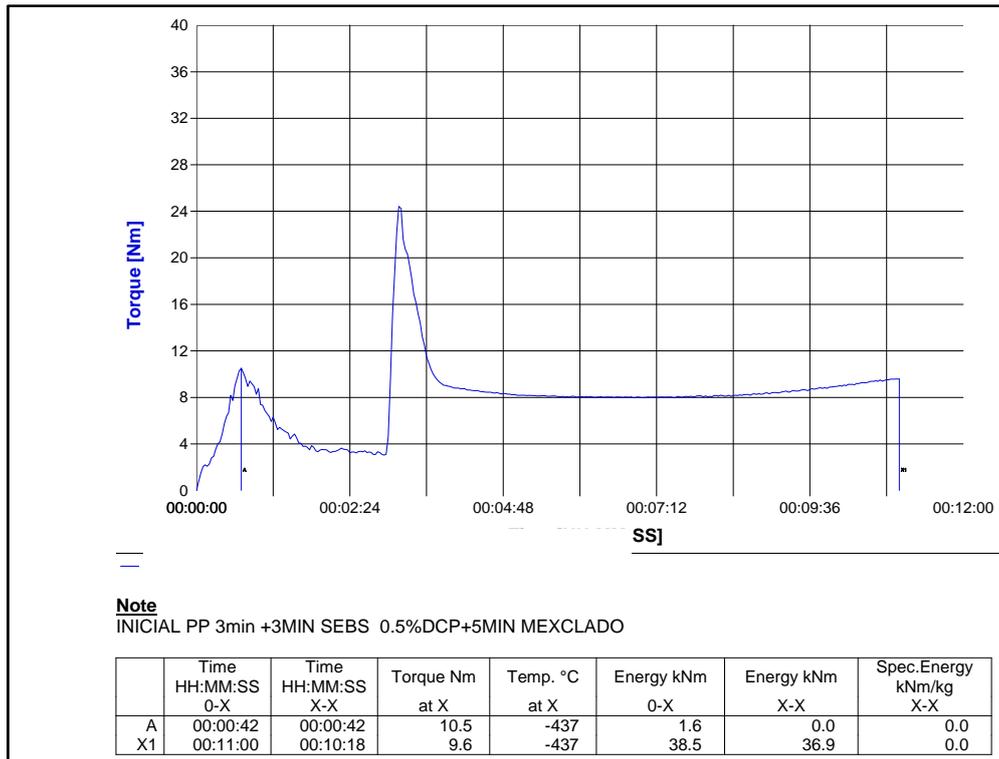
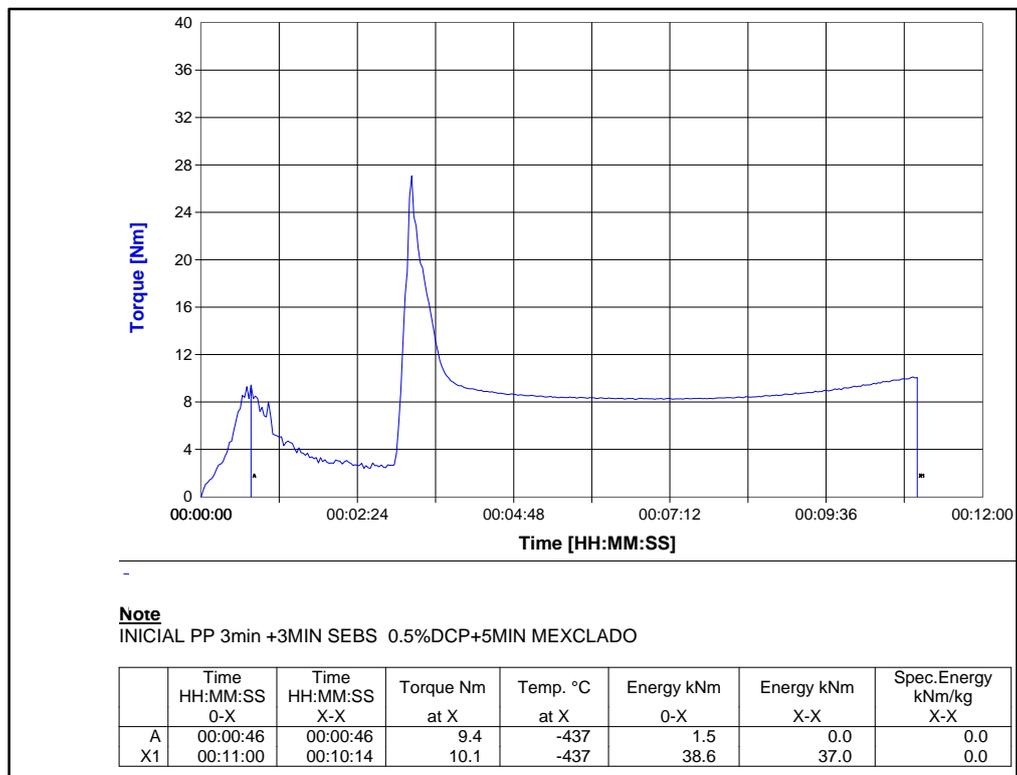


Figura A4 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M20.



**Figura A5** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M23.



**Figura A6** Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M24.

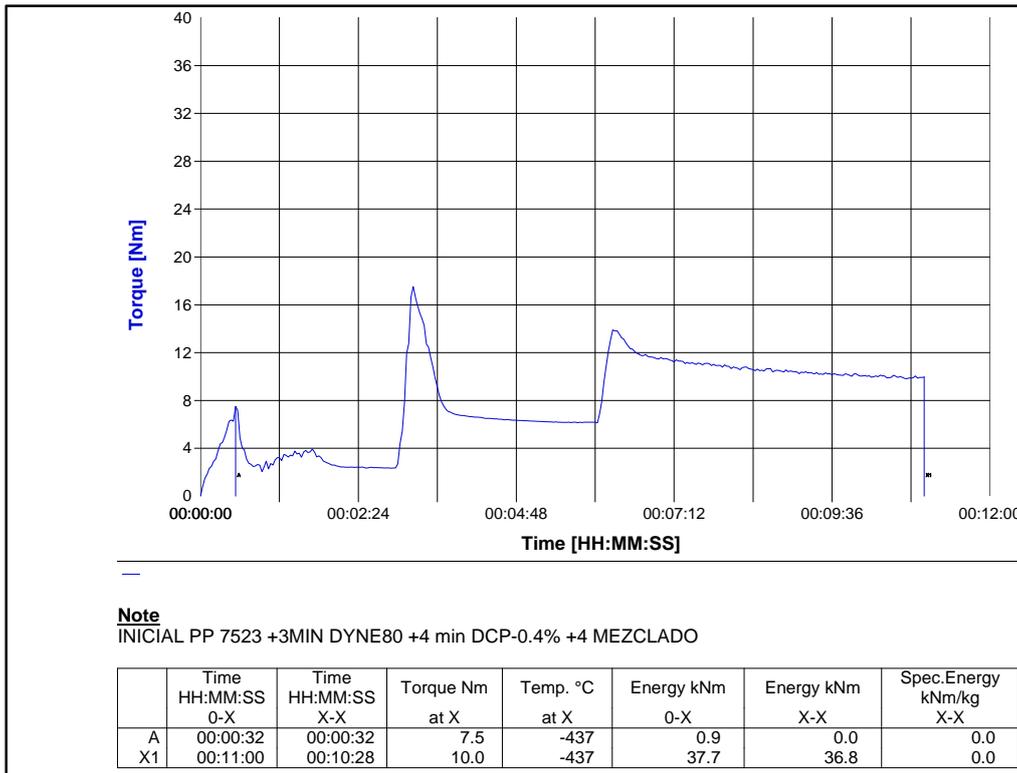


Figura A7 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M25.

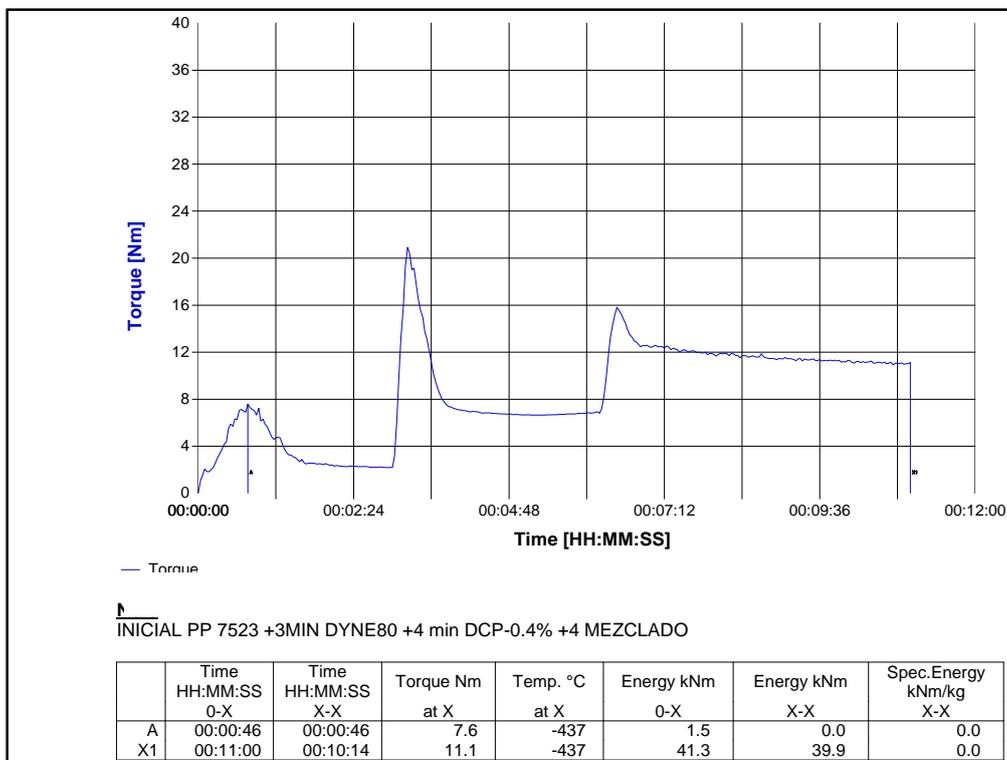


Figura A8 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M26.

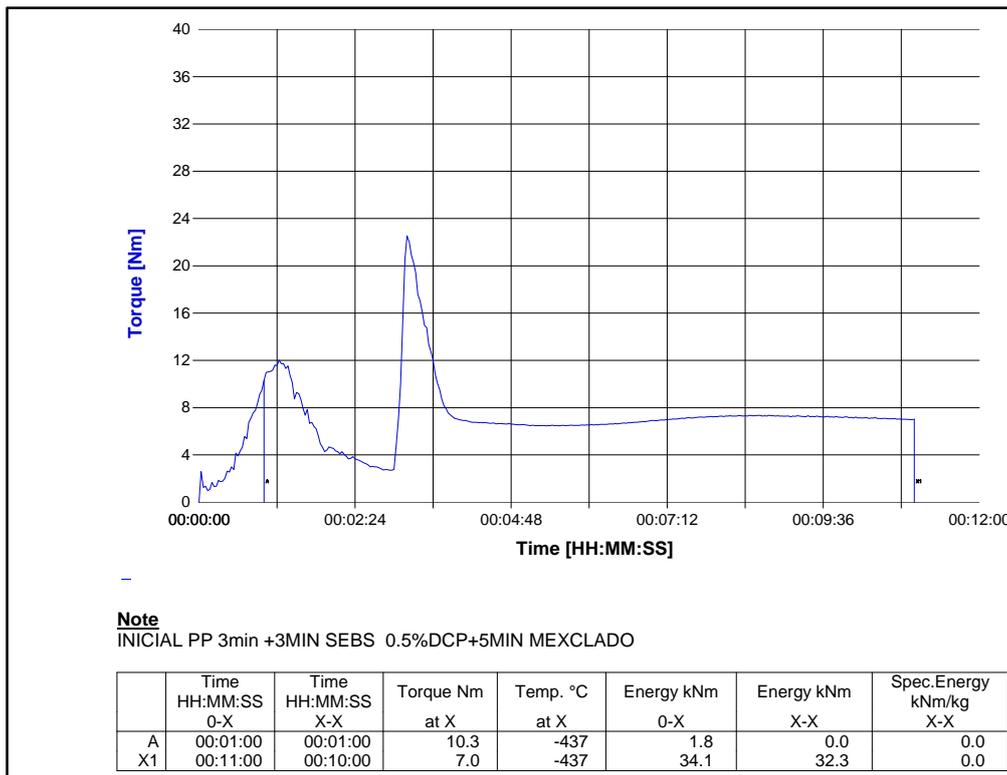


Figura A9 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M28.

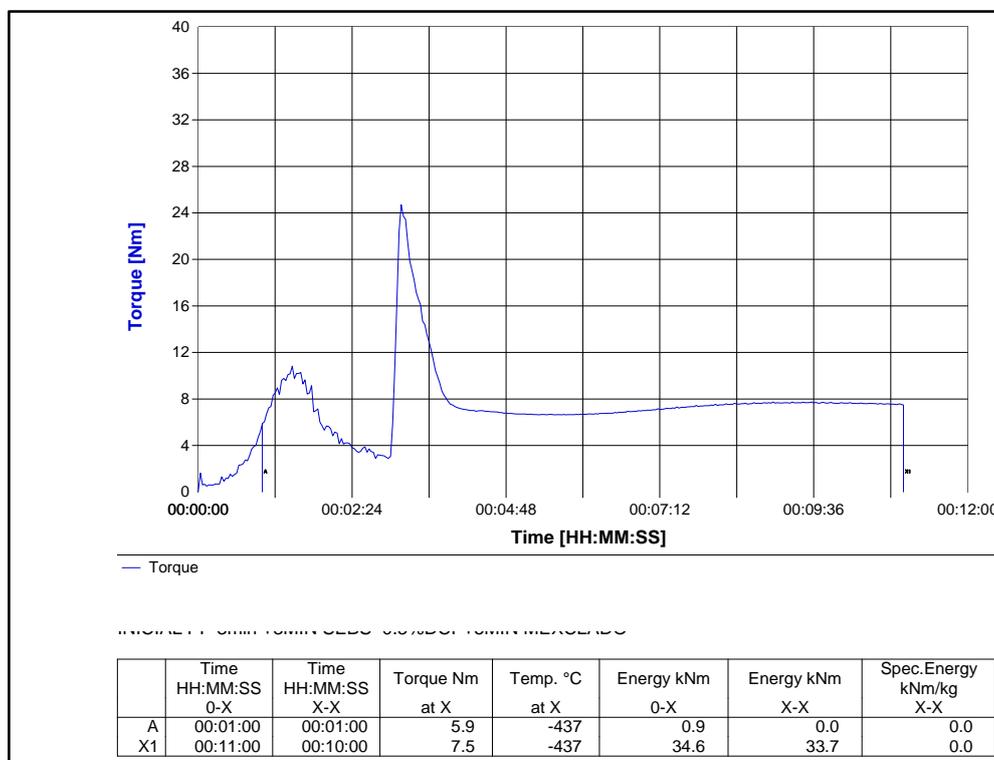


Figura A10 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M29.

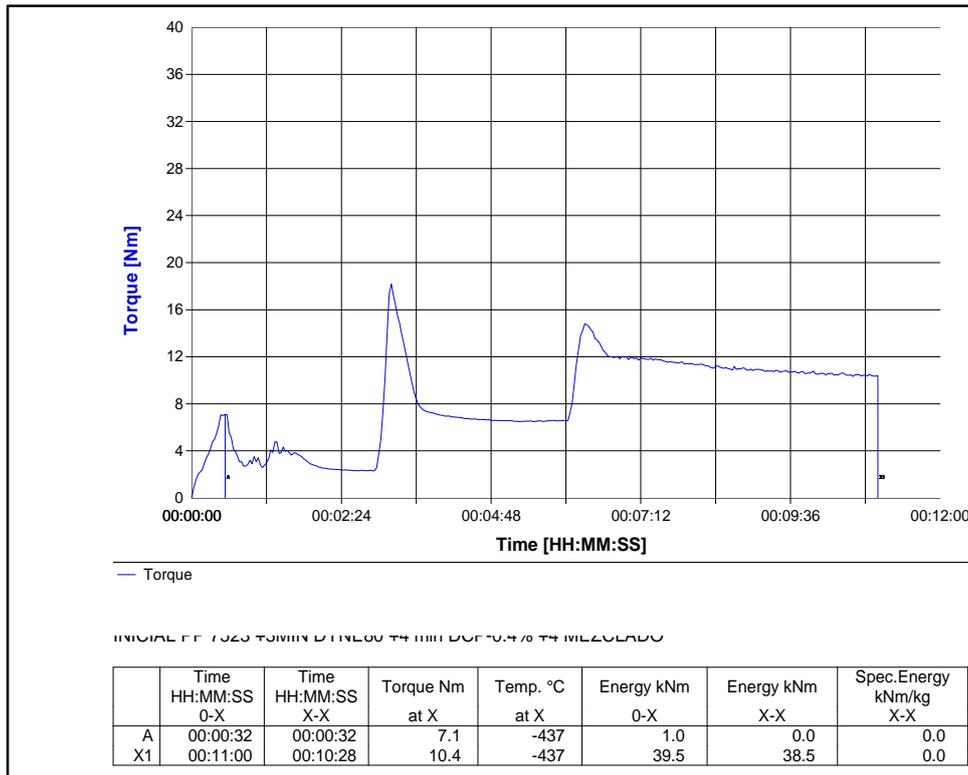


Figura A11 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M31.

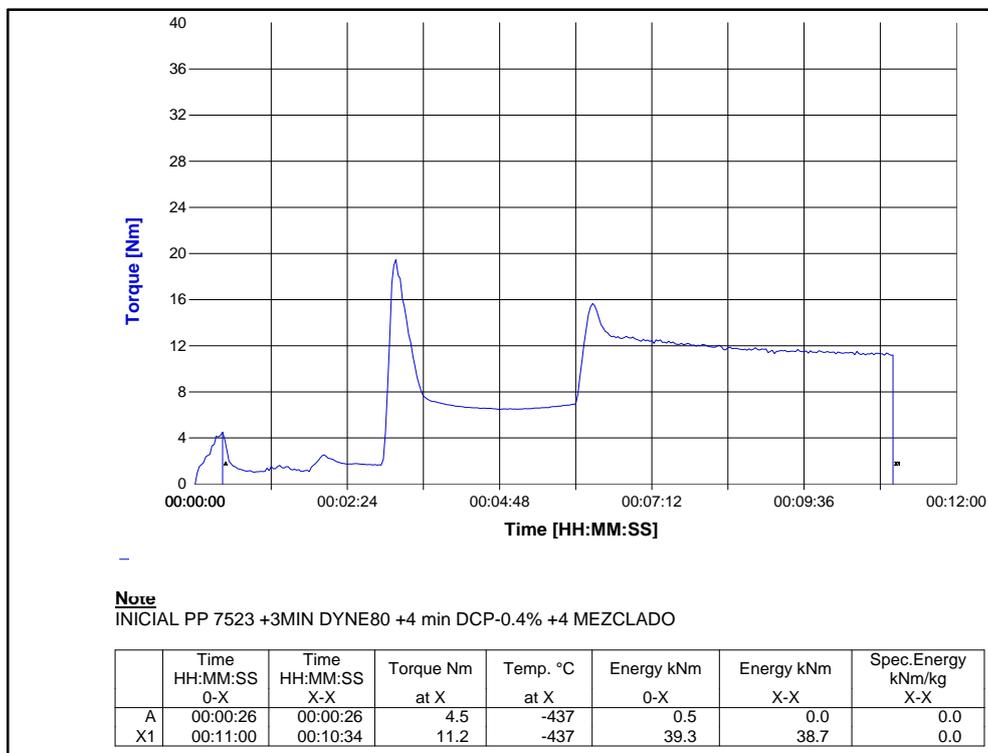


Figura A12 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M32.

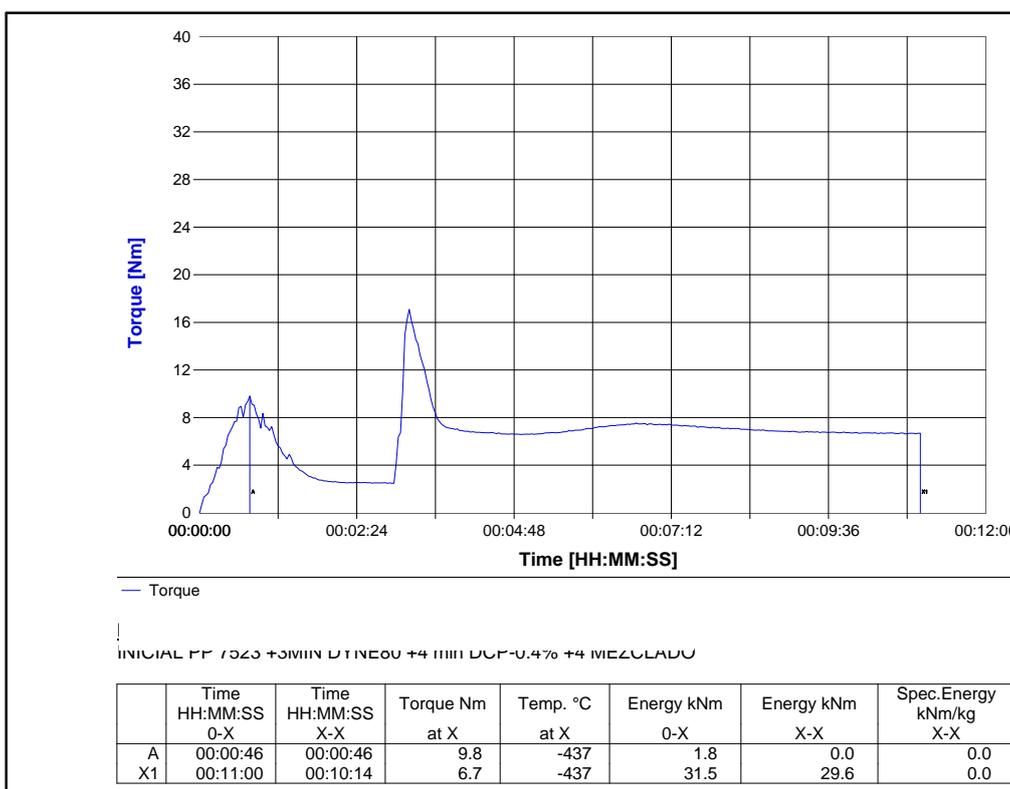


Figura A13 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M34.

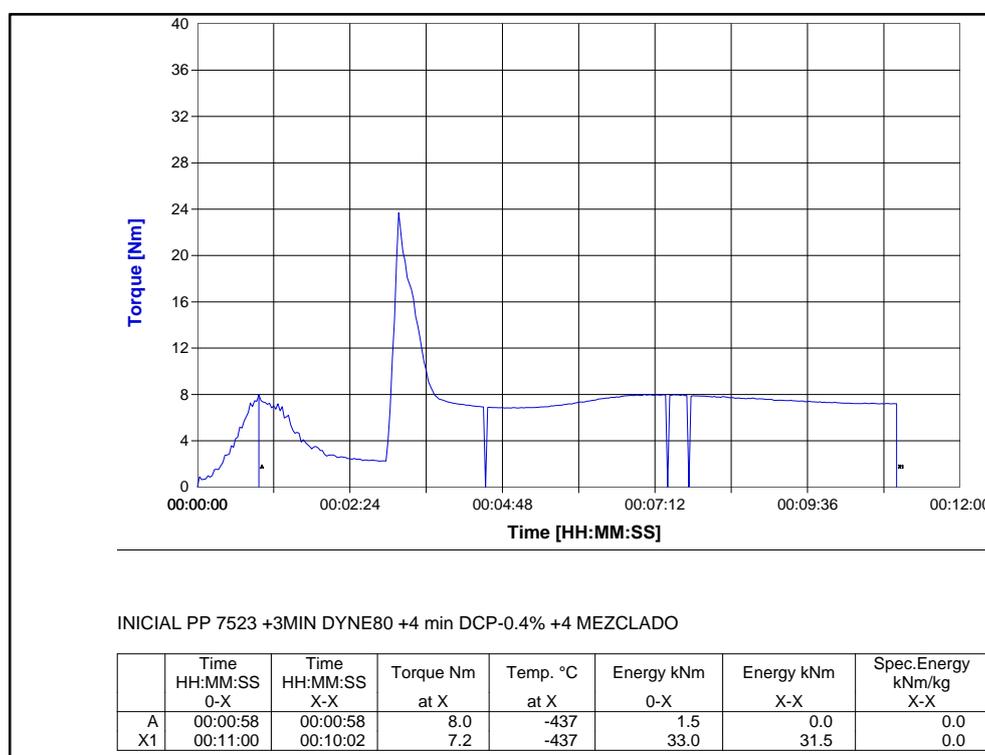


Figura A14 Comportamiento del torque con respecto al tiempo de M35.

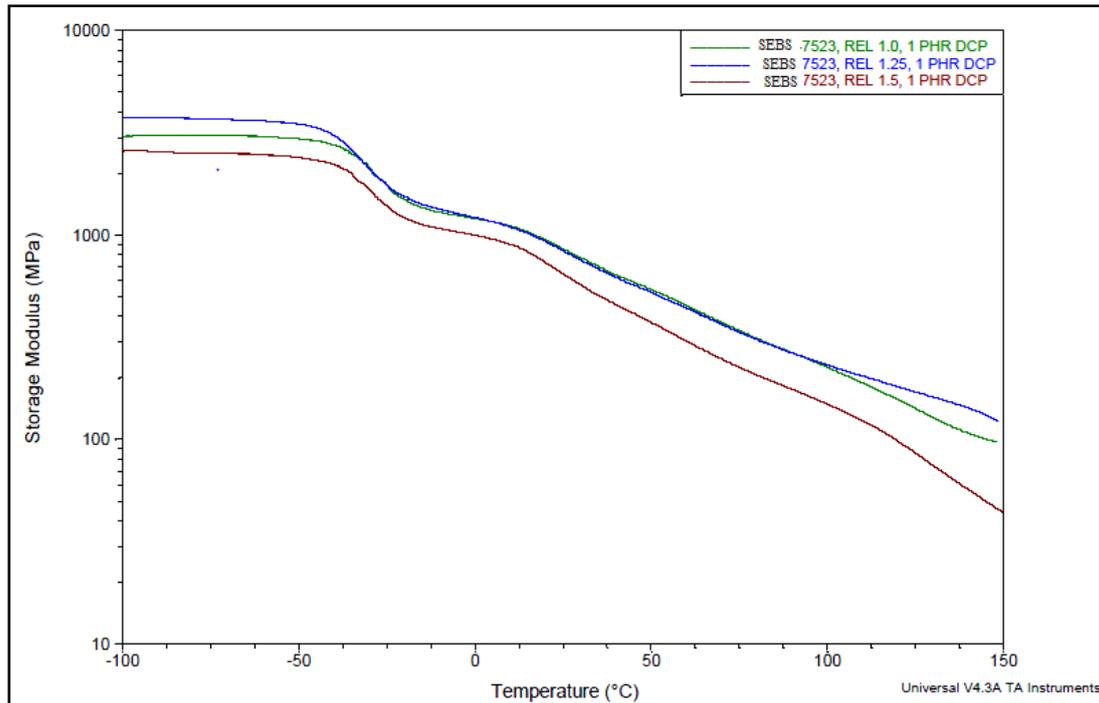


Figura A15 Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestras M1 (verde), M2 (azul) y M3 (roja).

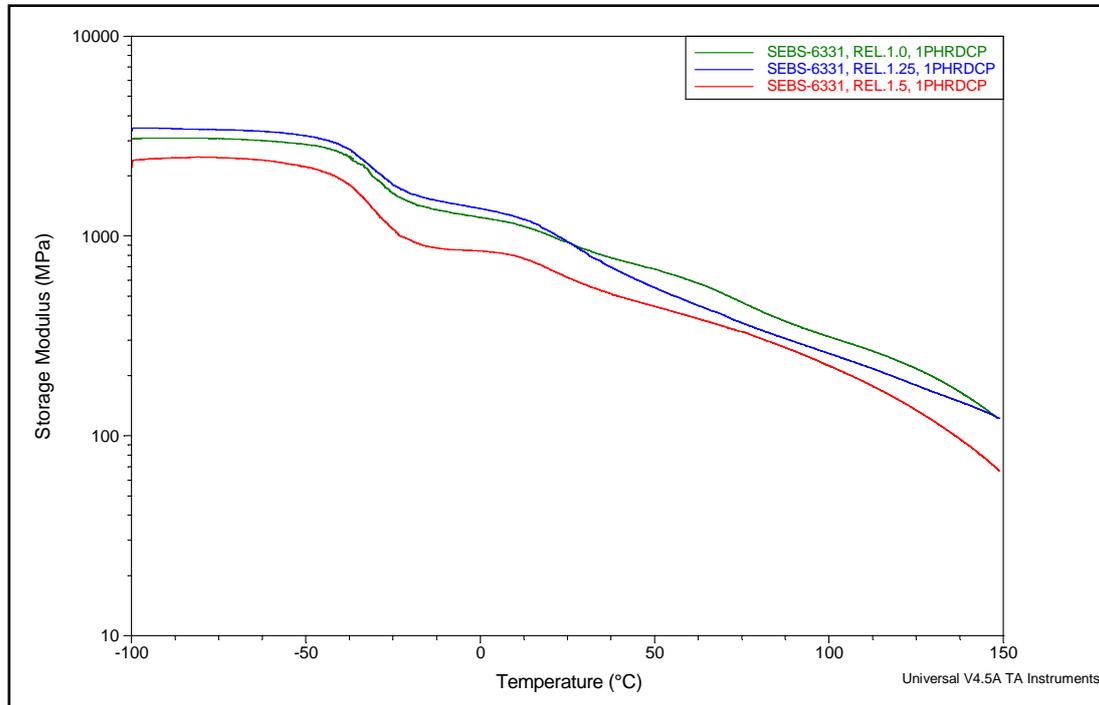
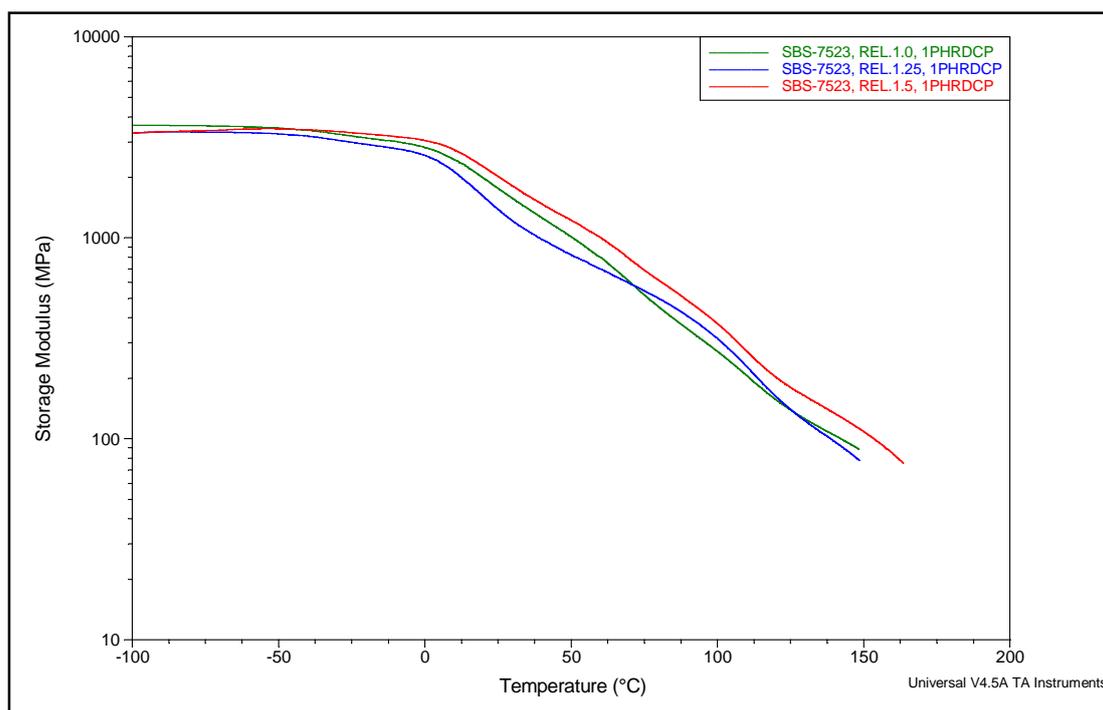
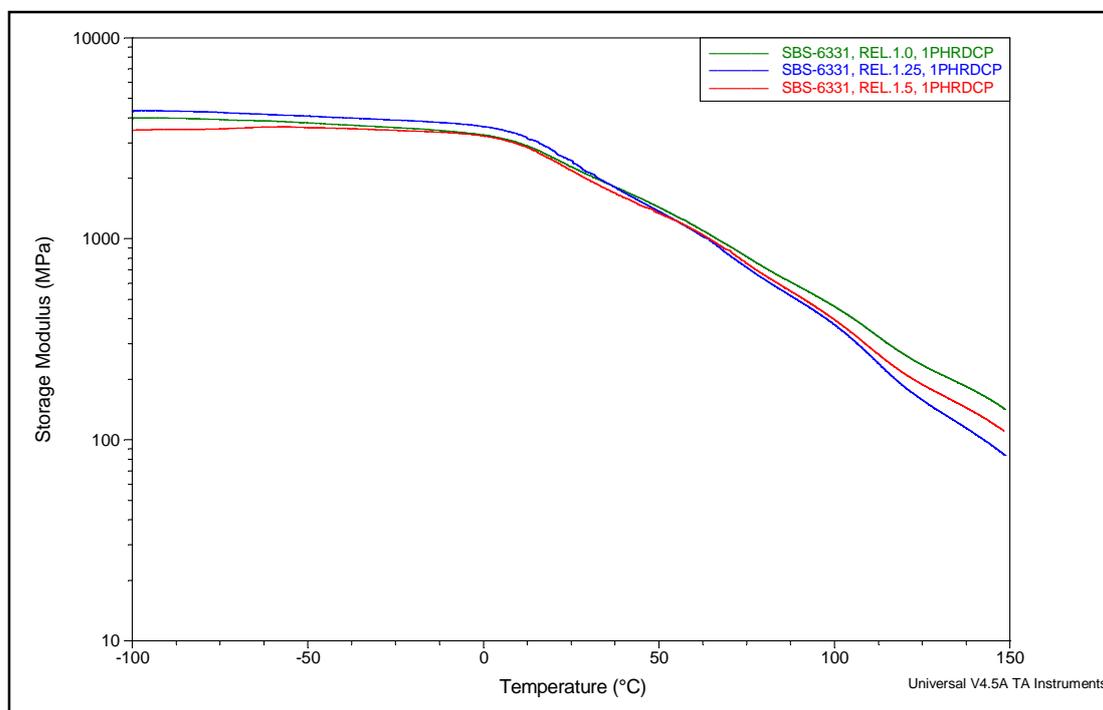


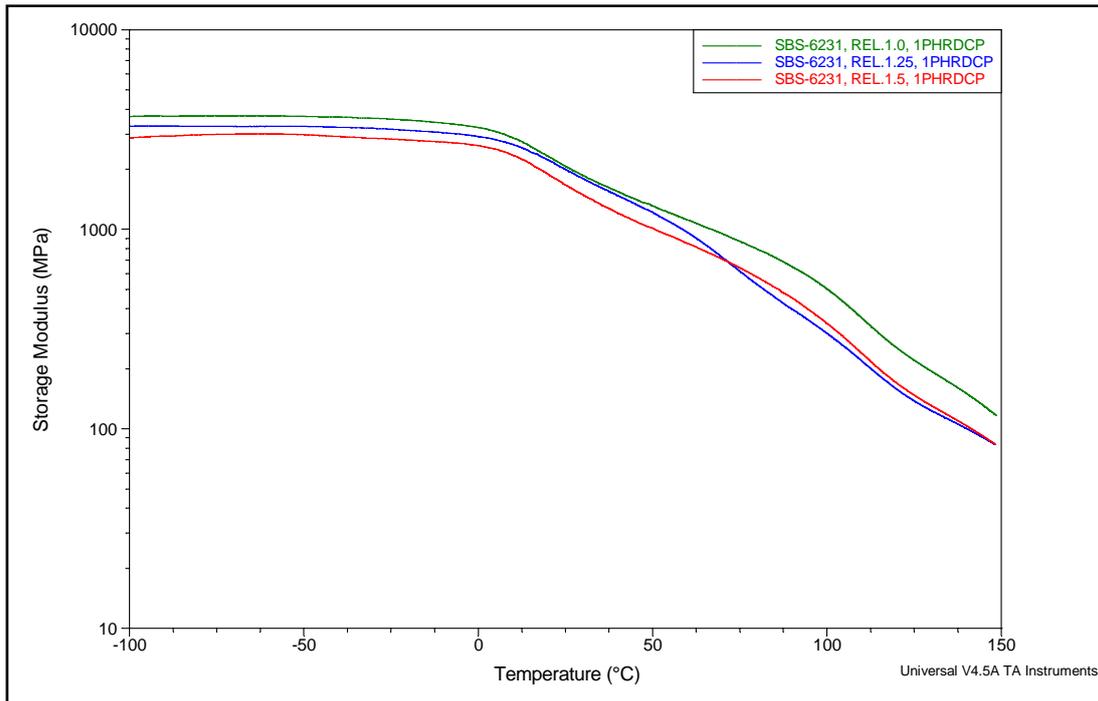
Figura A16 Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestras M7 (verde), M8 (azul) y M9 (roja).



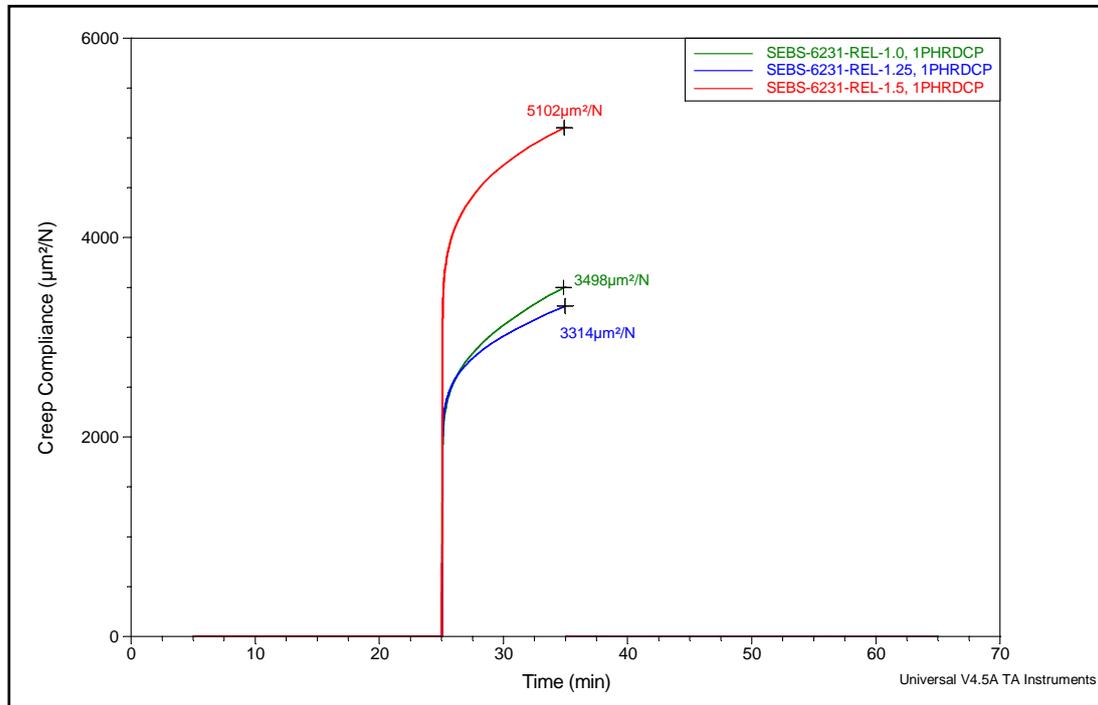
**Figura A17** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestra M19 (verde), M20 (azul) y M21 (roja).



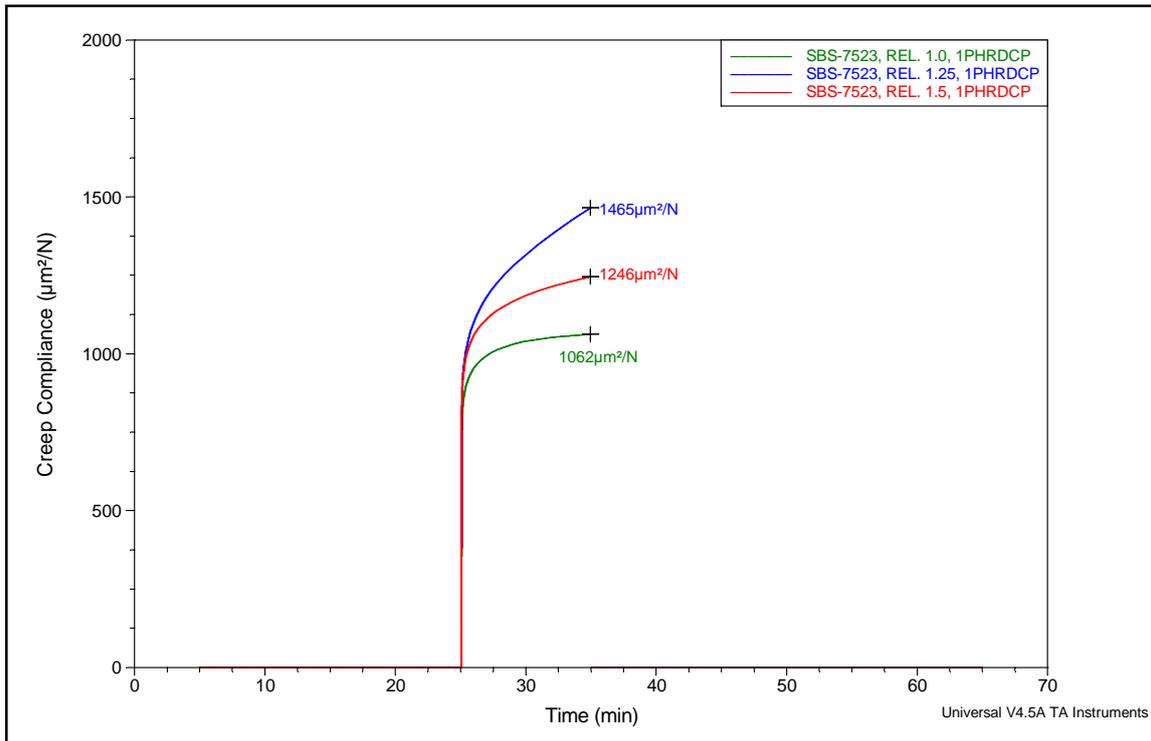
**Figura A18** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestra SBS-6331 relaciones SBS/PP 1.0, 1.25 y 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo.



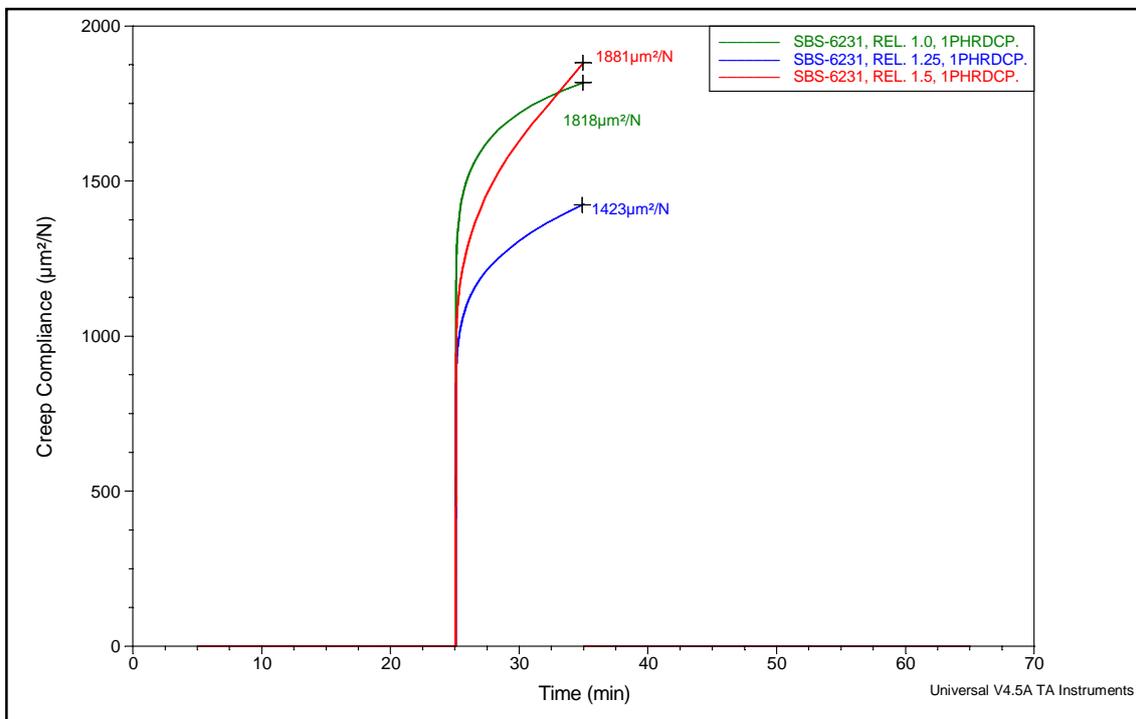
**Figura A19** Termograma DMA (módulo de almacenamiento) muestra SBS-6231 relaciones SBS/PP 1.0, 1.25 y 1.5 con 1 phr de peróxido de dicumilo.



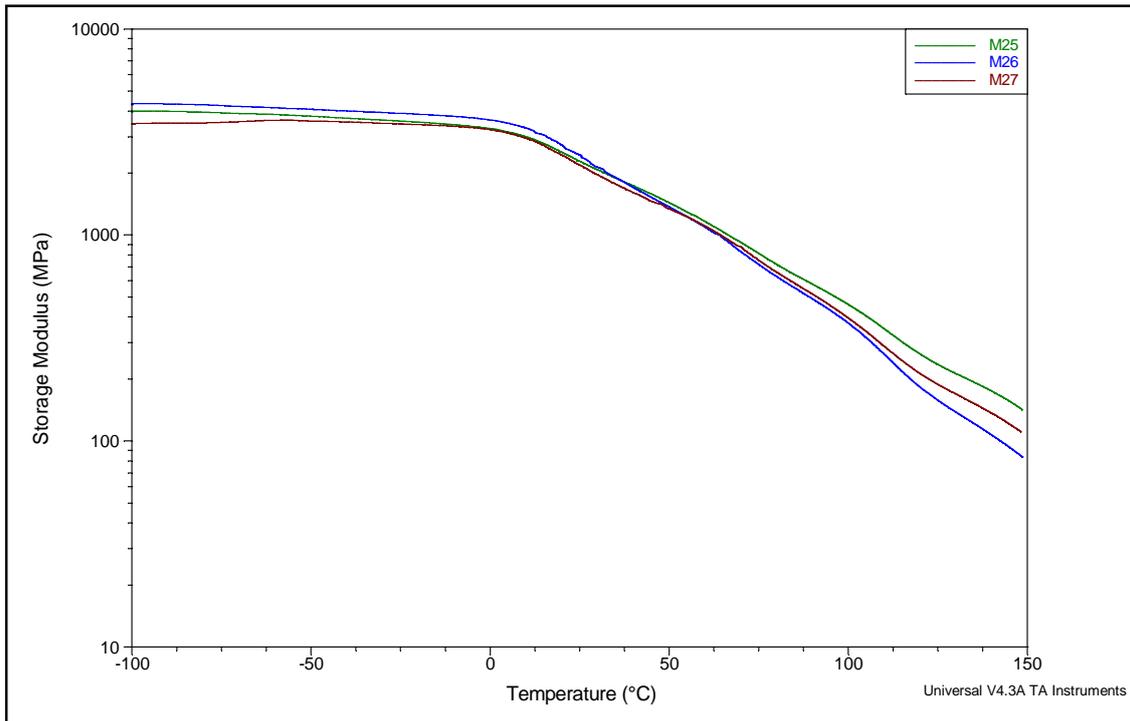
**Figura A20** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M13, M14 y M15, con esfuerzo de 0.1 MPa.



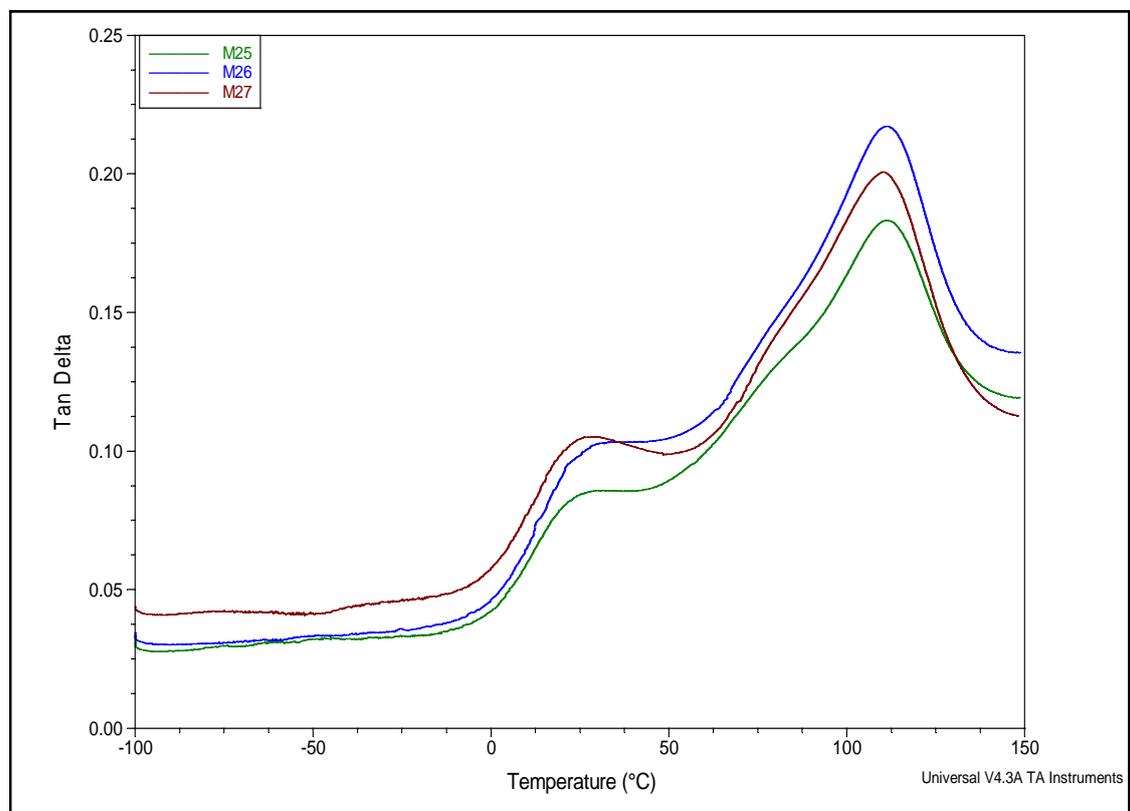
**Figura A21** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M19, M20 y M21, con esfuerzo de 0.1 MPa.



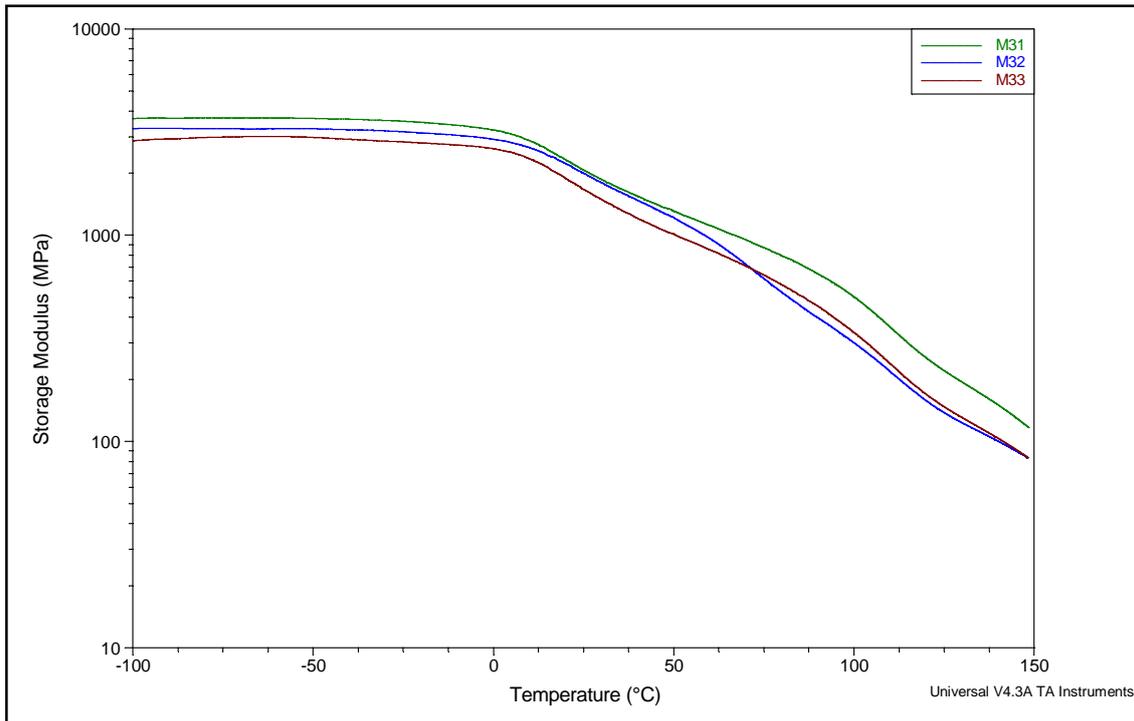
**Figura A22** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M31, M32 y M33, con esfuerzo de 0.1 MPa.



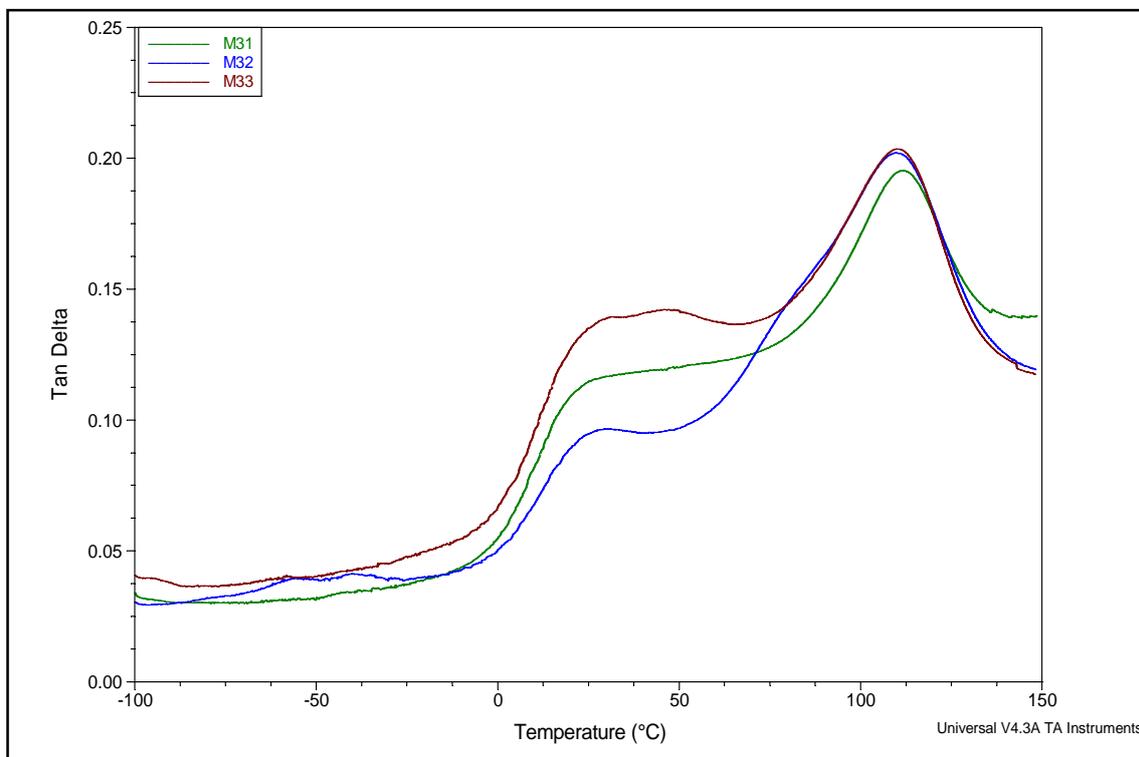
**Figura A23** Comportamiento de módulo de almacenamiento para M25, M26 y M27.



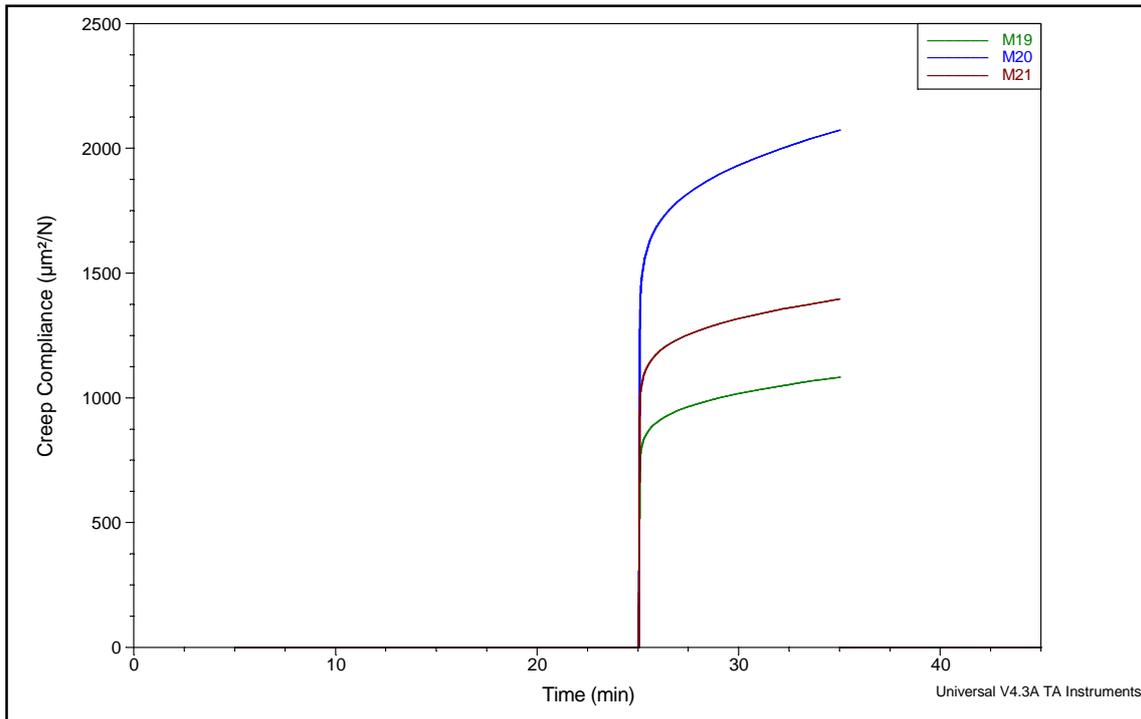
**Figura A24** Comportamiento de tan delta para M25, M26 y M27.



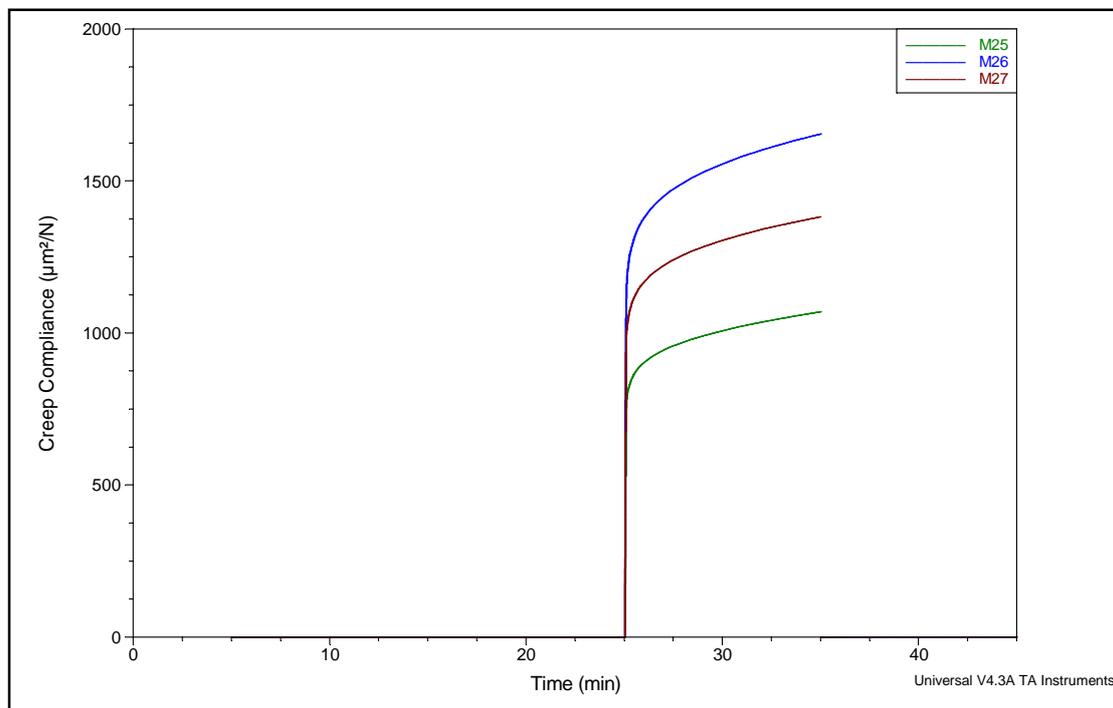
**Figura A25** Comportamiento de módulo de almacenamiento para M31, M32 y M33.



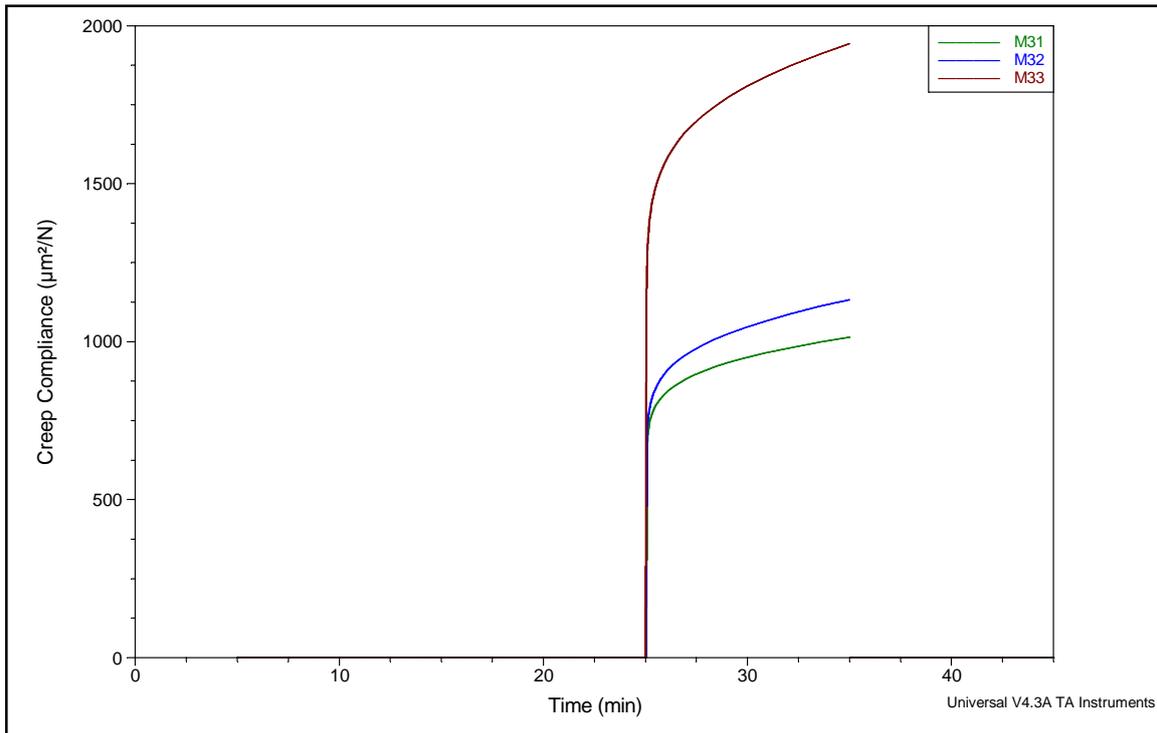
**Figura A26** Comportamiento de tan delta para M31, M32 y M33.



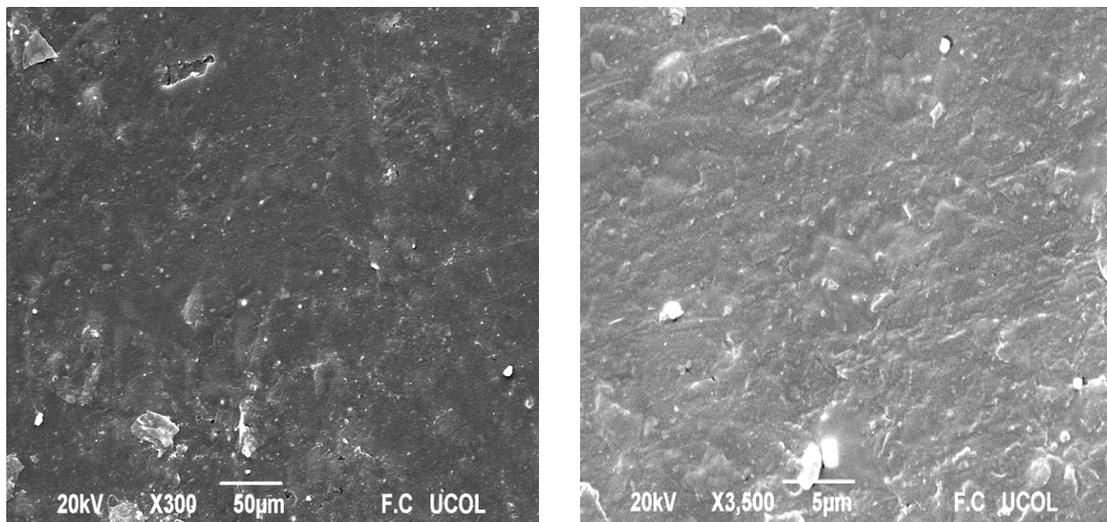
**Figura A27** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M19, M20 y M21, con esfuerzo de 1 MPa.



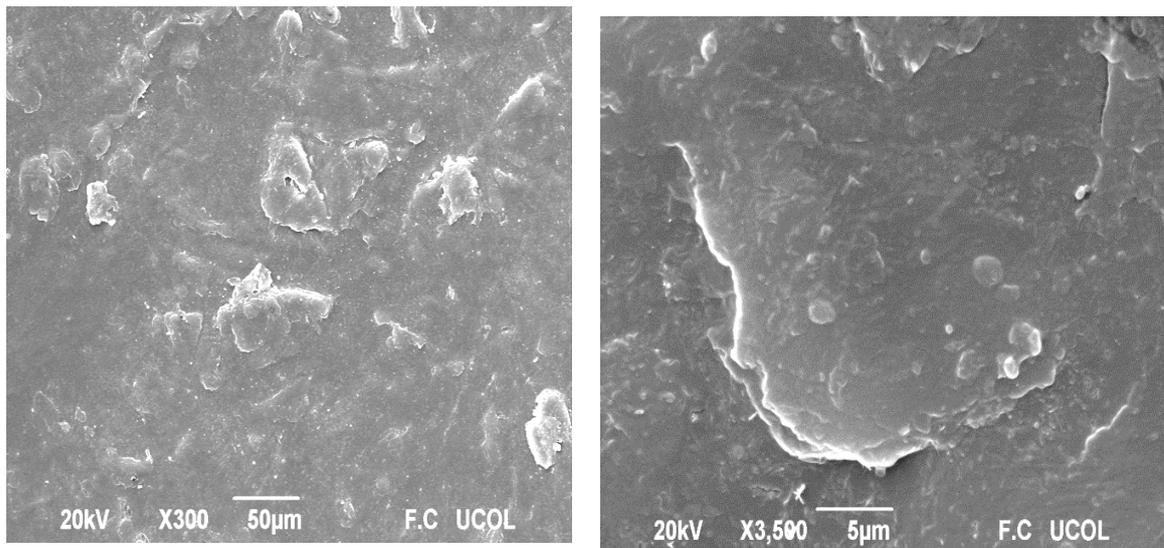
**Figura A28** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M25, M26 y M27, con esfuerzo de 1 MPa.



**Figura A29** Termograma DMA de cumplimiento creep para mezclas M31, M32 y M33, con esfuerzo de 1 MPa.



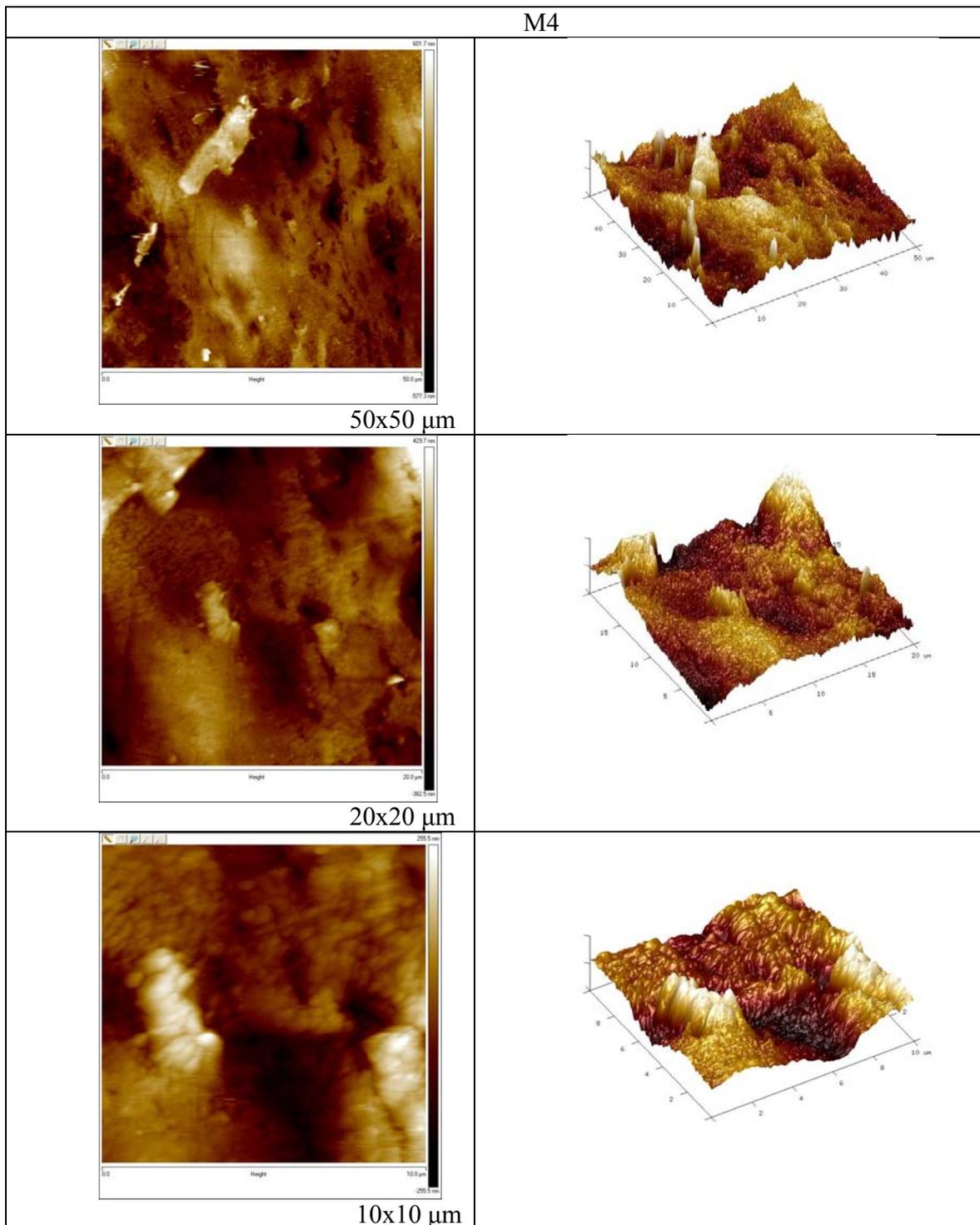
**Figura A30** Micrografía SEM para compuesto M19 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X)



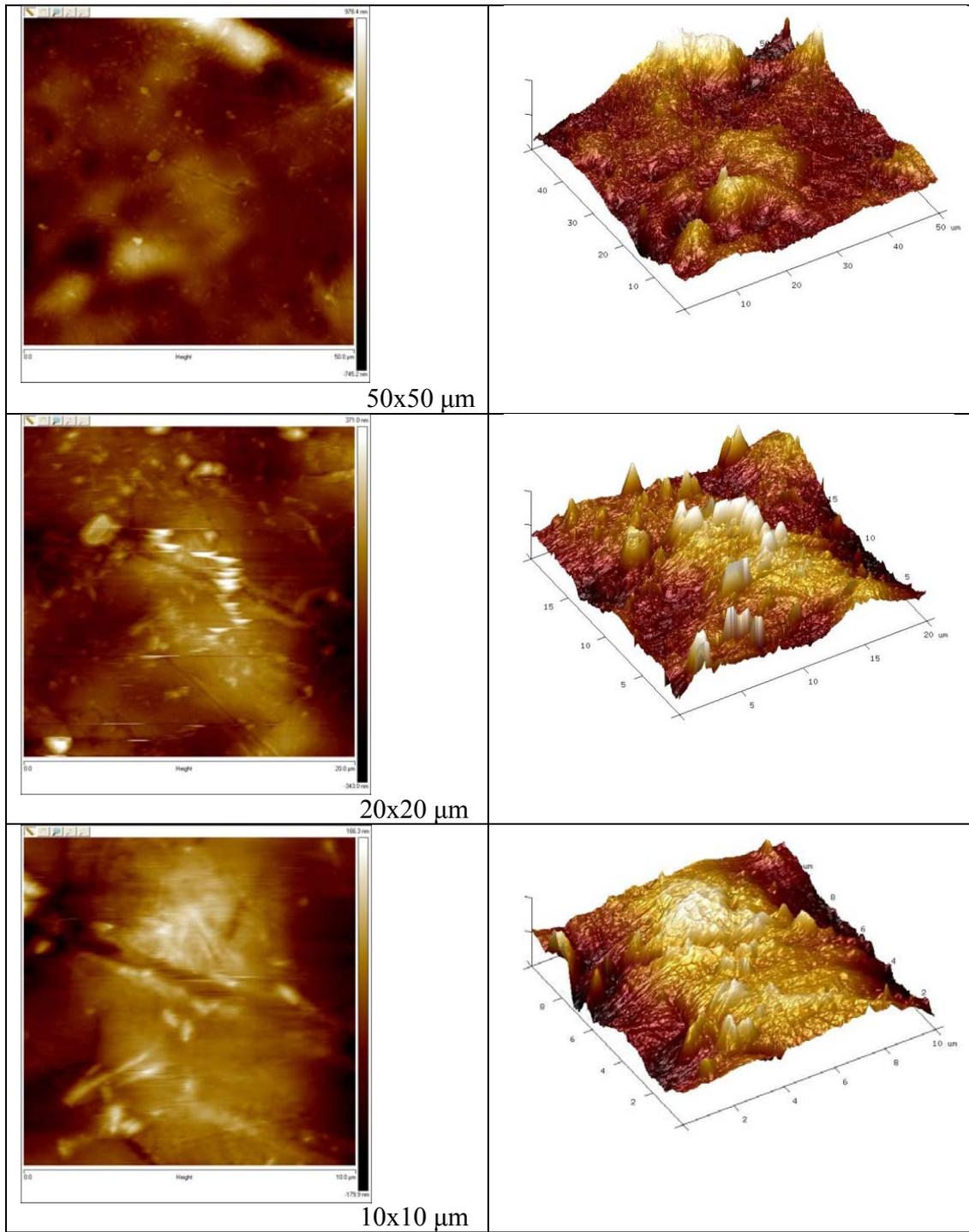
**Figura A31** Micrografía SEM para compuesto M21 a diferentes aumentos (izq. 300X, der. 3,500X)

**Tabla A1** Valores de rugosidad para M4 a diferentes escalas

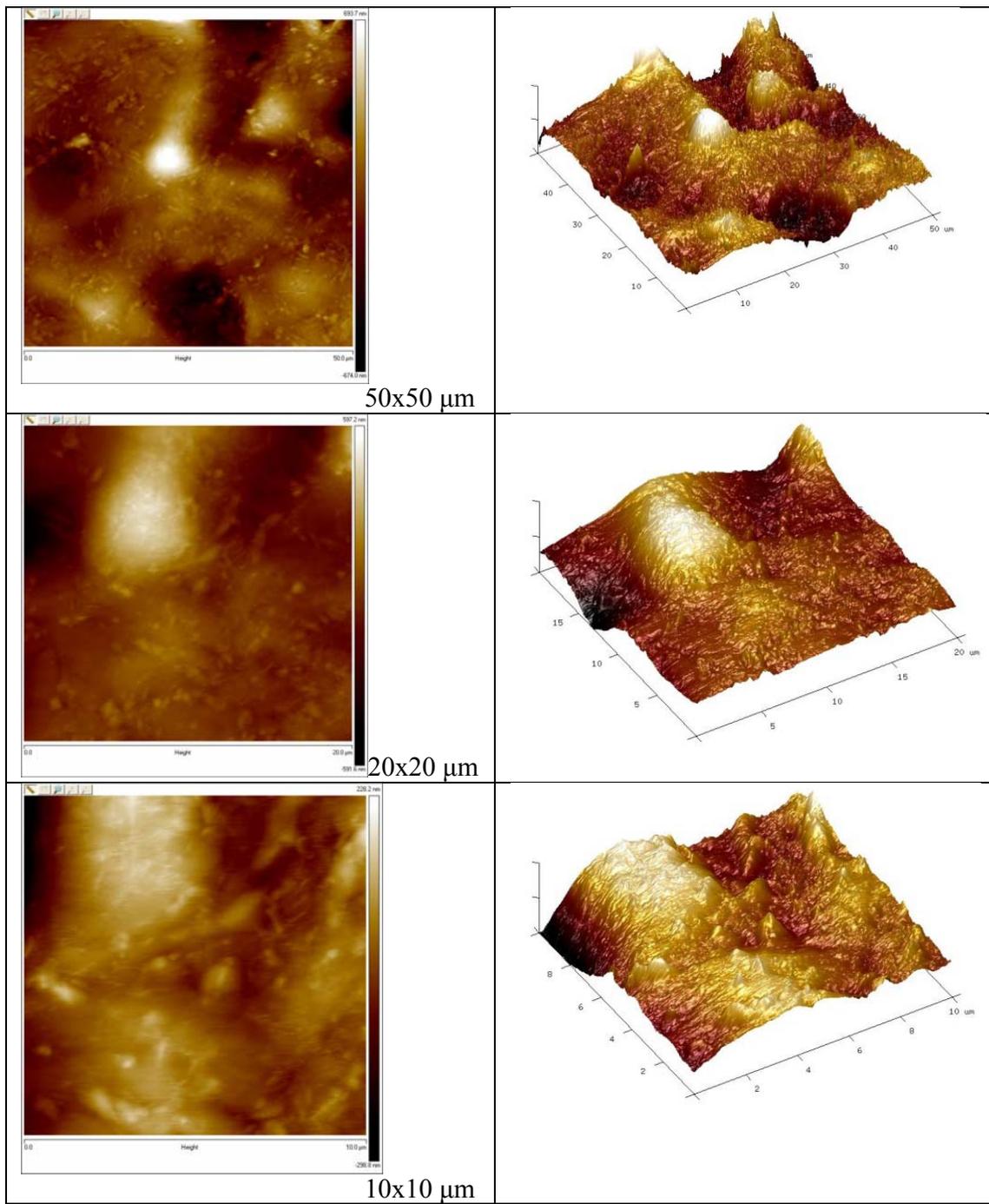
Dimensión ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ )	Rugosidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)
50 x 50	167	132
20 x 20	113	87.5
10 x 10	84.8	66.4
5 x 5	67.4	52.9
3 x 3	44.2	30.9



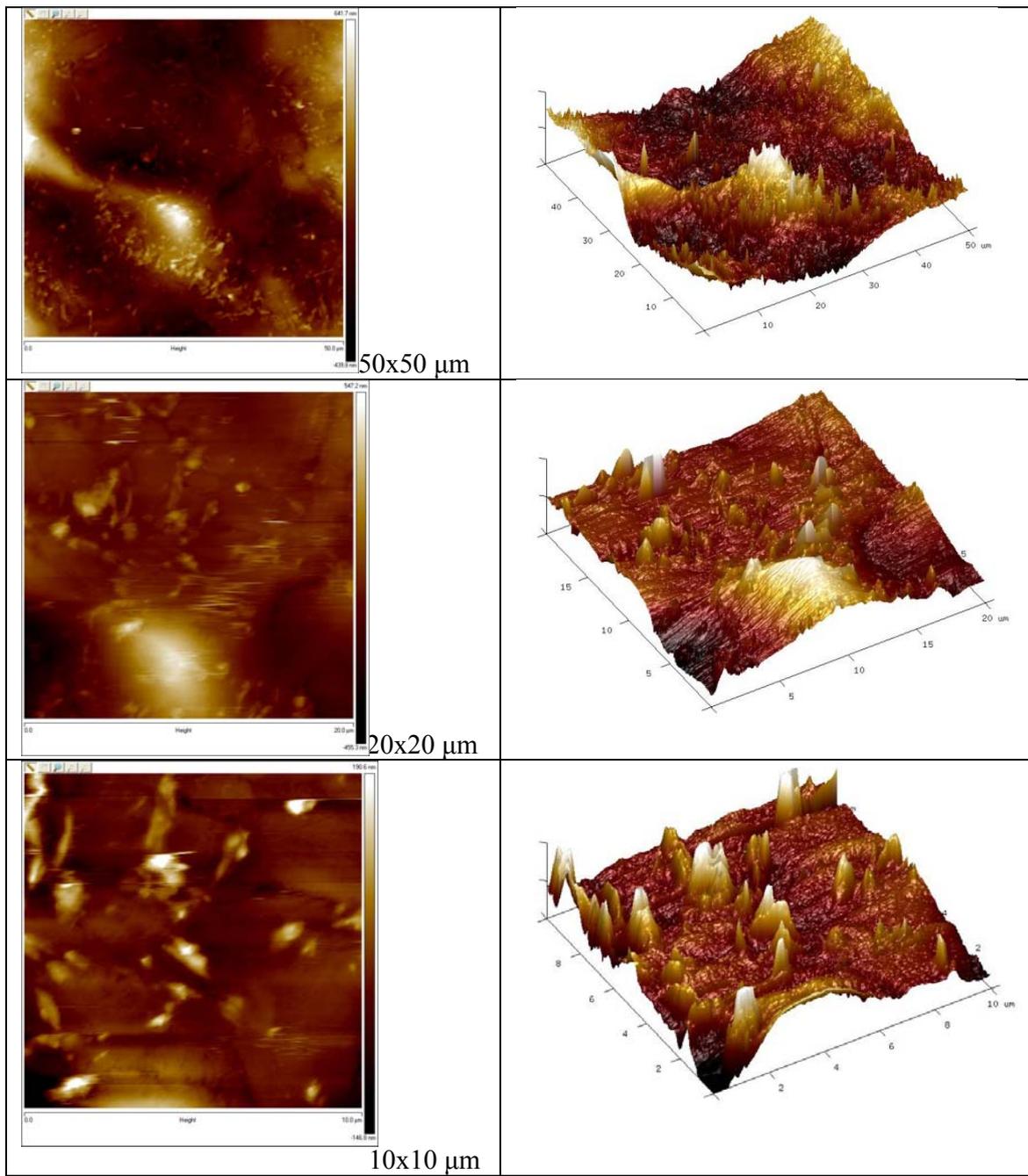
**Figura A32** Micrografía AFM para la muestra M4 a diferentes escalas..



**Figura A33** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M25.



**Figura A34** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M26.



**Figura A35** Micrografías AFM a diferentes escalas y valores de rugosidad para mezcla M27.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

- Abdou-Sabet S., Puydak R., Radar C., Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, 69 No.3, p. 476, (1996).
- Adhikari R., Godehardt R., Huy T. A., Michler G. H., Low temperature tensile deformation behavior of styrene/butadiene based thermoplastic elastomer, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 56, No.11, p. 573-577, (2003).
- Akiba M., Hashima A., Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in Polymer Science*, 22, p.475-521, (1997).
- Allen N., Edge M., Wilkinson A., Liauw C., Mourelatou D., Barrio J., Martinez-Zaporta M., Degradation and stabilization of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, 71, No.1, p. 113-122, (2001).
- Angelo D., Retilox soluciones Tecnológicas para crosslinking, *Modernas técnicas de la cura*, *Sistemas de Calidad Certificado ISO 9001:2000*, (2003).
- Awang M., Ismail H., Preparation and characterization of polypropylene/waste tyre dust blends with addition of DCP and HVA-2, *Polymer Testing*, 27 No.3, p. 321-329, (2008).
- Babu R., Naskar K., Recent Developments on Thermoplastic Elastomers by Dynamic Vulcanization, *Advances in Polymer Science*. 239 No.63, p. 219–248, (2011).
- Babu R., Singha N., Naskar K., Effects of mixing sequence on peroxide cured polypropylene (PP)/ethylene octene copolymer (EOC) thermoplastic vulcanizates (TPVs). Part. I. Morphological, mechanical and thermal properties, *Journal of Polymer Research*, 17 No.5, p. 657–671, (2010).
- Babu R., Nikhil K., Singha N., Kinsuk N., Effects of mixing sequence on peroxide cured polypropylene (PP)/ethylene octene copolymer (EOC) thermoplastic vulcanizates (TPVs). Part. II. Viscoelastic characteristics, *Journal of Polymer Research*, 18 No.1, p. 31–39, (2011).
- Babu R. R., Singha N. K., Naskar K., Studies on the influence of structurally different peroxides in polypropylene/ethylene alpha olefin thermoplastic vulcanizates (TPVs), *eXPRESS Polymer Letters*, 2, No.3., p. 226–236, (2008).

- 
- Balkan O., Demirer H., Kayalı S., Effects of deformation rates on mechanical properties of PP/SEBS blends, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 47, No.1, (2011).
  - Belgoderi L.A., Análisis del comportamiento de mezclas de PP con SBS irradiados con Cobalto 60, Tesis (Grado Ingeniero), p. 8-12, (2002).
  - Brostow W., Datashvili T., Hackenberg K., Effect of different types of peroxides on properties of vulcanized EPDM + PP blends, *Polymer Composites*, 31, p. 1678–1691, (2010).
  - Bucknall, C, Paul D., Deformation mechanisms in rubber toughened Polymers, *Polymer blends*, 2, Ed. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, Primera edición, 2000, p. 1-5.
  - Chatterjee K., Naskar K., Development of thermoplastic elastomers based on maleated ethylene propylene rubber (m-EPM) and polypropylene (PP) by dynamic vulcanization, *eXPRESS Polymer Letters*, 1 No. 8, p. 527–534, (2007).
  - Ciardelli F., Aglietto M., Passaglia E., Picchioni F., Controlled functionalization of olefin/styrene copolymers through free radical processes, *Polymers for Advanced Technologies*, 11, 371-376, (2000).
  - Cieorgt S., Joseph R., Varughese K., Blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: Morphology, mechanical properties and compatibilization, *Polymer*, 36, p. 4405, (1995).
  - Coran A., *Handbook of Elastomers: New Developments and Technology*, Ed. A.K. Bhowmick and H.L Stephens, Marcel Dekkar, New York, 1988, p. 249.
  - Drobny, J. G., *Handbook of Thermoplastic Elastomer*, William Andrew Publishing, ISBN 978-0-8155-1549-4, New York, USA, 2007, p. 137-152.
  - Fasce L., Comportamiento mecánico de polipropileno modificado con una poliolefina elastomérica, Asociación, Tesis (Grado Doctorado), Argentina de Materiales, p. 1668-4788, (2005).
  - Flavia O., Abeu M., Propiedades mecánicas y morfología de mezclas de Polipropileno (PP) con elastómeros termoplásticos (TPEs), *Polímeros Ciencia y Tecnología*, 16 No.1, p. 71-78, (2006).
  - Franta I., *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Ed. Elsevier, Primera edición, USA, 1989, p. 607.

- 
- George J., Varughese K.T., Thomas S., Dynamically vulcanised thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber, *Polymer*, 41, p. 1507–1517, (2000).
  - Ghaffar A., Sadnohagheh C. and Scott G., Polymer blends—IV: Solid phase dispersants synthesized by a mechanochemical procedure, *European Polymer Journal*, 17, No. 2, p. 941, (1981).
  - Ghosh S., Khastgir D., Bhowmick A., Phase modification of SEBS block copolymer by different additives and its effect on morphology, mechanical and dynamic mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, No.12, p. 2015-2025, (1998).
  - Gonzalez M., Compatibilidad de mezclas de polímeros: Estudio de la interacción del Poli(4-Hidroxilestireno) con Poli (e-Caprolactona) y Polivinilacetato, Tesis (Grado Doctor), Universidad Politécnica de Madrid, España, p. 1-5, (1993).
  - Harrats S., Thomas S., Groeninckx G., Micro and nano structured multiphase polymer blend systems—phase morphology and interface, Eds. CRC Press/Taylor & Francis Group, USA, Primera edición, Inglaterra, 2006, p. 1-42.
  - Hernández S., Estudio de la influencia de elastómeros en las mezclas de polietileno de alta densidad y polipropileno, Tesis (Grado Doctor), Universidad Autónoma Metropolitana, México, p. 3-10, (1999).
  - Holden G., Thermoplastic Elastomers, In: *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*, Ed. Elsevier, Primera edición, Oxford, UK, 2011, 77-92.
  - Juárez V., Procesado, modelización y caracterización de mezclas industriales de SEBS con materiales con cambio de fase (PCM) para la mejora del confort térmico en aplicaciones de ortopedia y puericultura, Tesis (Grado Doctor), Universidad Politécnica de Valencia, p.18-39, (2011).
  - Kissel J., Han J., Meyer J., Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes, and applications, In: *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, Ed. Marcel Dekker, Inc., segunda edición, Michigan, USA, 2003, p. 10-27.
  - Kong Y., Preparation and properties of new thermoplastic elastomer based on ethylene vinyl acetate (EVA)/ natural rubber blends, Tesis (Grado Maestría), Universiti Sains Malaysia, p. 25-48, (2007).
  - Koning C., Van D., Pagnoulle Ch. Jerome R., Strategies for compatibilization of Polymer blends, *Progress in Polymer Science*, 23, No. 4, p. 707-757, (1998).

- 
- Leite R., Soares G., Sirqueira S., Dynamically vulcanized polypropylene/styrene-butadiene rubber blends: The effect of a peroxide/bismaleimide curing system and composition, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, No.2, p. 981-990, (2010).
  - Lo, L., Thomton W. and Soc Plast Engineers, I. N. C., Thermoplastic (TPV) for soft touch applications, p. 3347-3352, (1996).
  - Loan L., Mechanism of peroxide vulcanization of elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, 40, No.1, p.149, (1967).
  - Lopez M., Kenny J., Use of Benzene-1,3-Bis(Sulfonyl)Azide as Crosslinking Agent of TPVs Based on EPDM Rubber—Polyolefin Blends, *Rubber Chemistry Technology*, 74, No. 198, (2001).
  - Mae H., Omiya M., Toughening Mechanism of PP With Bimodal Distributed SEBS Particle Size, *Society for Experimental Mechanics Inc*, 1, No.1, (2008).
  - Magioli M., Sirqueira S., Soares G., The effect of dynamic vulcanization on the mechanical, dynamic mechanical and fatigue properties of TPV based on polypropylene and ground tire rubber, *Polymer Testing*, 29, p. 840–848, (2010).
  - MasPOCH M., Santana O., Grando J., Ferrer D. and Martinez A., The essential work of fracture of a thermoplastic elastomer, *Polymer Bulletin*, 39, No. 2, p. 249-255, (1997).
  - Mcevoy R., Krause S., Impact strength and fracture surfaces of interfaces between polyethylene and polypropylene and some ethylene-containing copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 64, No. 11, p. 2221-2225, (1997).
  - Menard K. P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, Ed. Taylor & Francis Group, segunda edición, USA, 2008, p. 108-110, 145-154.
  - Nakason C., Jamijinno S., Kaesaman A., and Kiatkaalmijornwong, S., Termoplastic elastomer based on high-density polyethylene/natural rubber blends: rheological, thermal, and morphological properties, *Polymers for Advanced Technologies*, 19, No.2, p. 85-98, (2008).
  - Nicaud J. *Termoplastic Elastomers (TPE), structure, properties, processing, applications, bibliographic synthesis*, 44, No.2, p. 44,245-261,335-370, 1989.
  - Núñez K., Rivas L., Rosales C., Rosestela P., and Matos M., Mechanical properties of TPVs of EPDM/polypropylene/parafín oil, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 30, p. 445-453, (2007).

- 
- Sabu T., Melt rheology of HDPE/EVA blends: the effects of blend ratio, compatibilization, and dynamic European Polymer Journal, 28, p. 1451, (1992).
  - Santhosh A., Kuruvilla J., Sabu T., Recent development in crosslinking of elastomers, Rubber Chemistry and Technology, 78, No.3, p.458-462. (2005).
  - Sarkhel G., Aswini B., and Banerjee A., High-density polyethylene-ethylene propylene rubber based thermoplastic elastomer: A mechanical modeling, thermal and rheological study, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 49, No. 10, p. 1049-1054, (2010).
  - Sengupta P., Noordermeer J., Sengers F., and Gotsis A., A comparative study of morphology and structure related properties of saturated olefinic thermoplastic elastomer blends of EPDM/PP/Oil and SEBS/PP/Oil”, Elastomer, 38, No. 1, p. 27-37, (2003).
  - Thitithammawong A, Nakason Ch., Sahakaro K., Noordermeer J., Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizantes based on natural rubber/polypropylene blends, Polymer Testing, 26, p. 537–546, (2007).
  - Utracki L., Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology, Polymer International, 85, No. 2, 1990.
  - Valea A., Mondragón I., Juanes F., González M., Poliolefinas y aleaciones de poliolefinas. Efecto del procesado sobre las propiedades, Anales de la Mecánica de Fractura, 1, p. 247-249, (2007).
  - Varghese S., Kuriakose B., Natural rubber isotactic polypropylene thermoplastic blends, Journal Applied Polymer Science, 92, No.1, p. 2063-2068, (2004).
  - Volintu T., Bugaru E., Bujenita P., The modification of butadiene-acrylonitrile rubber with vinylcyclohexyl ketone., R. Roum. Chim., 34, No. 4, p. 1101, (1989).
  - Walker M.B., Handbook of Thermoplastic Elastomers, Van Nostrand Rheinhold Company, segunda edición, New York, 1988.
  - Werner T., and Fehlings M., Thermoplastic Elastomers (TPE), Kunststoffe-Plast Europe, 5, No.1, p.106-115, (2002).
  - Whelan A. and Lee K., Developments in Rubber Technology 3.Thermoplastic Rubber, Applied Science Publishers, primera edición, London, UK, 1978.
  - Witold B., Tea D., Ken P., Effect of different types of peroxides on properties of vulcanized EPDM+PP blends, Polymer Composites, 31, No.10, p. 1678–1691, (2010).

- Wright T., Jones A. and Harwood H., Enhancement of the high temperature properties of an SEBS thermoplastic elastomer by chemical modification, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, No. 5, p. 1203-12010, (2002).
- Zhu W., Zhang X., Feng and Huang B., Surface modification of Polyacrylonitrile-based membranes by chemical reactions, *Journal of Macromolecular Science*, 35, p. 795 (1996).
- Zimehl J., Identifying Thermoplastic Elastomer Materials, *Kunststoffe-Plast Europe*, 85, No. 11, p. 1945-1955, (1995).

Disponible en línea en:

- <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>, Tipos de polipropileno, 2012.
- <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/05/05H312/t3.pdf>, Dynamic vulcanizates and dynamic vulcanization, 2012.
- <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/12/sbs.html>, Tecnología de los plásticos: SBS, 2012.
- <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/9277-TPV-nueva-generacion-de-polimeros-termoplasticos.html>, TPV: Nueva generación de polímeros termoplásticos, 2012.
- <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/06/polipropileno.html>, Tecnología de los plásticos: Polipropileno, 2012.
- <http://www.grupoprevenir.es/fichas-seguridad-sustancias-quimicas/1346.htm>, Peróxido de dicumilo, 2012.
- [http://www.estis.net/sites/cien-bo/default.asp?site=cien-bo&page\\_id=6161D179-C469-4BE2-ACD4-C441BFFB8BA5](http://www.estis.net/sites/cien-bo/default.asp?site=cien-bo&page_id=6161D179-C469-4BE2-ACD4-C441BFFB8BA5), Hoja de seguridad de peróxido de dicumilo, 2012.
- [https://www.tut.fi/ms/muo/vert/5\\_rubber\\_chemistry/2\\_peroxide\\_vulcanization.htm](https://www.tut.fi/ms/muo/vert/5_rubber_chemistry/2_peroxide_vulcanization.htm), Peroxide vulcanization, 2010.
- <http://www.kraiburg-tpe.com/es/products/thermoplastic-elastomers>, Elastómeros termoplásticos, 2012.