



UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE MAR DEL PLATA



FACULTAD  
DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Mar del Plata

Proyecto Final Ingeniería en Materiales

# Adhesión de copolímeros random de etileno-buteno y copolímeros en bloque de etileno-octeno sobre polipropileno y polietileno y su aplicación en sobre-inyección

---

ALUMNO: LEIS, Jonatan

DIRECTOR: Dr. Claudio Javier Pérez

Co-DIRECTOR: Dr. José Carella

Año: 2017



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer en primer lugar a mi familia, quienes me apoyaron durante toda la carrera y momentos difíciles durante estos años.

Al Dr. Claudio Javier Pérez y al Dr. José Carella, que me ayudaron durante la parte experimental en el laboratorio, y durante la parte escrita, gracias por su paciencia, por el apoyo y ánimos para poder finalizar el trabajo.

Gracias a mi novia Dafne Ferrari, por apoyarme e incentivar me en todo momento.

Gracias a mis compañeros de trabajo y amigos que estuvieron apoyándome durante la carrera.

## Resumen

La inyección secuencial en dos etapas es un proceso donde un sustrato rígido es sobremoldeado con un material más flexible. El producto final es una única pieza, formada por dos polímeros con propiedades mecánicas muy diferentes que deben permanecer adheridos durante su vida útil. Este tipo de proceso es usado para fabricar piezas donde el material rígido cumple la función de soporte de la estructura y el material blando tiene en cuenta la comodidad/confort del usuario o admite grandes deformaciones sin dañarse; ejemplos de aplicaciones son partes del interior de automóviles.

En este trabajo se buscó realizar una comparación en la adhesión entre: Polipropileno homopolímero (PP) y polietileno de alta densidad (HDPE), los cuales cumplirían la función de sustratos rígidos, con dos familias de copolímeros que reúnen las propiedades de confort y suavidad al tacto buscadas. Por un lado se utilizó la familia de copolímeros ENGAGE Serie 7000, los cuales son copolímeros Random poliolefínicos de Etileno-Buteno, y por otro lado la familia INFUSE Serie 9000, los cuales son copolímeros poliolefínicos en bloque de Etileno-Octeno, que generan una disposición alternada de segmentos duros (muy rígidos) y blandos (altamente elastoméricos). El objetivo del trabajo fue determinar la fuerza de adhesión entre los sustratos rígidos y los diferentes copolímeros, y su variación con la temperatura, para determinar qué clase de materiales y variables de procesamiento, podrán formar piezas lo suficientemente estables mecánicamente como para poder soportar su vida útil en servicio sin fallar, y una vez finalizada la misma, ser capaces de poder separar los materiales de la pieza, con el objetivo de reciclar los materiales, dejando la mínima cantidad de residuos en la superficie de cada uno de ellos.

La parte experimental consistió en el procesamiento de placas de todos los polímeros mencionados en el párrafo anterior obtenidas mediante prensado, y posteriormente procesar materiales tipo sándwich tricapa también por prensado a temperaturas de 80, 100, 120 y 140°C, en donde HDPE o PP forman las tapas, y cada copolímero de las familias Engage e Infuse, forman el centro del sándwich. La determinación de dichas fuerzas de adhesión es mediante ensayos de peeling (T-Peel) según la norma ASTM 1876. Adicionalmente se realizaron ensayos de DSC tanto de los materiales puros como combinados, con el fin de poder obtener datos que permitan respaldar los mecanismos de adhesión propuestos en cada caso.

## Abstract

Two-stage sequential injection is a process in which a rigid substrate is overmolded with a more flexible material. The final product is a single piece, formed by two polymers with very different mechanical properties that must remain adhered during their useful life. This type of process is used to manufacture the pieces where the rigid material fulfills the support function of the structure and the soft material takes into account the comfort / comfort of the user or admits large deformations without damage; Examples of applications are interior parts of cars.

In this work, a comparison was made on the adhesion between polypropylene homopolymer (PP) and high density polyethylene (HDPE), which fulfilled the function of rigid substrates, with two families of copolymers that have the properties of comfort and softness. . On the one hand we used the family of ENGAGE 7000 Series copolymers, which are the random polyolefin polymers of Ethylene-Butene randomly, and on the other hand of the family INFUSE Series 9000, which are block polymer polymers of Ethylene-Octene , this block structure generates an alternating arrangement of hard (very rigid) and soft (highly elastomeric) segments. The objective of the work was the strength of the bond between the rigid substrates and the different copolymers, and their variation with temperature, to determine what configurations of materials and processing variables, the elements form pieces to establish the elements mechanically as to be able to support its useful life in service without failing, and once finished the same, to be able to be able to separate the materials of the piece, with the aim to recycle the materials, leaving the minimum amount of residues in the surface of each of them .

The experimental part consisted in the processing of plates of all the polymers in the previous paragraph obtained in pressing, and later to process three layer sandwich materials also by pressing at temperatures of 80, 100, 120 and 140 ° C, where HDPE or PP Forman The lids, and each of the coprocessors of the families Send and infuse, form the center of the sandwich. The determination of the adhesion forces is through peeling tests (T-Peel) according to ASTM 1876. In addition, the DSC tests were carried out on both pure and combined materials, with the purpose of the power that the data allows the backing the mechanisms of adhesion proposed in each case.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	8
1.1. Polietileno	9
1.2. Polipropileno	10
1.3. Copolímeros	12
1.4. Fundamentos de la Adhesión	13
1.4.1. Adhesión entre frentes líquidos	13
1.4.2. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Amorfo-amorfo	14
1.4.3. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino - Semicristalino Poco Compatibles, Rouse-type fingering	14
1.4.4. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino-Semicristalino, Cocrystalización	15
1.5. Antecedentes	15
1.5.1. Copolímeros Etileno-Propileno-Dieno	15
1.5.2. Copolímeros Etileno-Propileno	16
1.5.3. Copolímeros Etileno-Octeno	18
1.5.3.1. Etileno-Octeno Random	18
1.5.3.2. Etileno-Octeno en bloque	19
1.5.4. Copolímeros Etileno Buteno	19
1.6. Métodos de ensayo para la determinación de la fuerza de adhesión	21
1.7. Mecanismos de Falla	22
1.8. Aplicaciones del moldeo por sobreinyección	23
1.9. Ventajas y Desventajas del Proceso de Sobreinyección	23
<b>2. Objetivos del proyecto</b>	25
2.1. Objetivos generales	25
2.1.1. Determinación de la adhesión	25
2.1.2. Objetivo de separación y reciclaje	25
2.2. Objetivos particulares	25
<b>3. Materiales utilizados</b>	26
3.1. Materiales utilizados como sustratos rígidos	26
3.2. Materiales de la familia Engage Serie 7000 – Copolímeros Random de Etileno-Buteno, Dow	26
3.3. Materiales de la familia Infuse Serie 9000 – Copolímeros En Bloque de Etileno-Octeno, Dow	26
<b>4. Actividades y Metodología</b>	27
4.1. Preparación del molde	27
4.2. Preparación de la muestra	27
4.3. Obtención de placas	28
4.4. Obtención de cintas y armado de probetas	29

4.5. Metodología para la consolidación de las muestras .....	31
4.6. Ensayo mecánico .....	32
4.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	33
4.8. Análisis de Datos .....	33
<b>5. Resultados y discusión .....</b>	<b>34</b>
5.1. Resultados de los ensayos de Peeling T-Peel .....	34
5.1.1. Ensayo de Peeling HDPE-Engage Serie 7000 .....	35
5.1.2. Ensayo de Peeling PP- Engage Serie 7000 .....	38
5.1.3. Ensayo de Peeling HDPE-Infuse Serie 9000 .....	40
5.1.4. Ensayo de Peeling PP-Infuse Serie 9000 .....	43
5.2. Comparación en la adhesión entre Engage Serie 7000 e Infuse Serie 9000 sobre HDPE.....	45
5.3. Comparación en la adhesión entre Engage Serie 7000 e Infuse Serie 9000 sobre PP .....	46
5.4. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido de los materiales puros .....	47
5.5. Calorimetría Diferencial de Barrido de las probetas sustrato-copolímero .....	47
5.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido HDPE – Engage Serie 7000 .....	48
5.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido HDPE – Infuse Serie 9000 .....	50
5.5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido PP – Engage Serie 7000 .....	52
5.5.4. Calorimetría Diferencial de Barrido PP – Infuse Serie 9000 .....	54
5.6. Análisis superficial de falla .....	56
5.7. Dificultades.....	59
<b>6. Conclusión .....</b>	<b>59</b>
<b>7. Trabajos Futuros .....</b>	<b>61</b>
<b>8. Referencias .....</b>	<b>62</b>

# 1. Introducción

En el mundo del procesamiento, especialmente en el moldeo por inyección, se busca mejorar y avanzar tecnológicamente con la finalidad de cumplir con las exigencias del mercado, el cual demanda procesos más eficientes, ciclos más cortos, mayor productividad y menores costos [1]. La inyección multicomponente o sobreinyección es una innovadora técnica del proceso de inyección que busca la unión de dos o más materiales diferentes de manera secuencial o simultánea, produciendo así piezas terminadas sin necesidad de realizar ensamblajes posteriores, modificando y/o mejorando sus propiedades finales [2]. La aplicación de esta técnica es cada vez más amplia en el desarrollo de productos, lo que demanda un mayor conocimiento acerca de la aplicabilidad de la misma, así como, de las ventajas que esta técnica ofrece, por lo que es importante estudiar y entender el mecanismo de adhesión que se lleva a cabo entre los materiales sobreinyectados. Por un lado, será necesaria la compatibilidad [3] entre los materiales elegidos, lo cual se regirá, principalmente, por la similitud que exista entre los parámetros de solubilidad o con la adición de agentes compatibilizantes. Por otro lado, debe existir buen contacto superficial entre las zonas de unión, y alcanzar una adecuada combinación de las variables de proceso establecidas en la inyección del segundo material, puesto que las mismas permitirán mejorar dicha adhesión en la interfase de unión [4]. El uso de pegamentos, adhesivos o aditamentos mecánicos (tornillos) ya no es requerido para lograr una óptima unión entre los dos materiales. Esta técnica se puede llevar a cabo de dos maneras, a partir de la colocación del sustrato como un inserto en el molde e inyectar el segundo material o simplemente, llevar a cabo la inyección del sustrato y la posterior, sobreinyección del segundo material empleando un mismo molde y dos máquinas de inyección. La principal ventaja de emplear el moldeo por sobreinyección empleando la inserción de sustrato es que se pueden emplear las máquinas convencionales de inyección y anexar un robot. Por otro lado, el moldeo multicomponente llevado a cabo en un misma etapa requiere dos máquinas de inyección en las que se fundirán e inyectarán dos polímeros diferentes, hacia un mismo molde. La importancia de esto, es reducir los tiempos de ciclo y los costos de mano de obra [2].

Debido a sus óptimas propiedades mecánicas, costo razonable, fácil procesamiento y reciclabilidad, el Polietileno de Alta Densidad (HDPE) y el Polipropileno (PP), están siendo utilizados en diversas aplicaciones como materiales estructurales rígidos, recubiertos por copolímeros elastoméricos, mediante el método de procesamiento de sobreinyección. Diversos estudios demuestran la performance en la adhesión que poseen varios tipos de copolímeros al ser utilizados como materiales flexibles (Elastómeros) adheridos a sustratos rígidos [3;5;6;7]. Un elastómero es un polímero que posee un alto grado de elasticidad, puede ser deformado considerablemente y volver a su forma original sin fallar, esto le da al material la capacidad de brindar suavidad y confort al tacto, además de un buen agarre, y la capacidad de atenuar vibraciones. Los elastómeros típicos son polímeros amorfos o con cristalinidades muy bajas y poseen una baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Algunos ejemplos de elastómeros son; PP-EPDM, Copolímeros Etileno-Octeno (EOC), Copolímeros Etileno Buteno (EBC) y Copolímeros Etileno-Propileno (EPC).

Para poder comprender de una manera más profunda las características, propiedades y estructura de estos materiales es necesario conocer cuál fue su desarrollo a lo largo de la historia, la cual comienza con el descubrimiento del polietileno pasadas las primeras décadas del siglo XX.

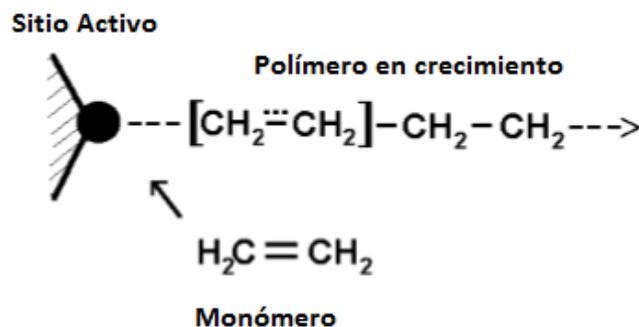
## Polietileno

En la década de 1930 se descubrió, en los laboratorios de la ICI, en Winnington, U.K., que el etileno puede ser polimerizado hasta obtener un producto de alto peso molecular. Esta innovación fructificó en 1939 en la primera unidad de producción comercial, con empleos en aplicaciones militares como una parte importante de sus primeros usos.

El procedimiento de producción hallado requiere muy altas presiones (del orden de los 100 MPa, unas 1.000 atmósferas) y produce polímeros con ramificaciones de cadena tanto larga como corta. El mecanismo de polimerización es por radicales libres, iniciado por óxidos y peróxidos, y de allí la presencia de ramificaciones. Consecuentemente, la densidad del polímero producido es relativamente baja ( $\sim 920 \text{ Kg/m}^3$ ), siendo el termoplástico un producto blando como consecuencia del bajo grado de cristalización.

Procedimientos derivados de esta tecnología original se siguen usando en la actualidad. Reactores tubulares, que incluyen modernizaciones evolutivas desarrolladas sobre el proceso ICI (escisión en vapor) original (tales como los de la tecnología ARCO, por ejemplo) operan a presiones del orden de las 3.000 atmósferas, con ciclos de compresión del etileno en múltiples etapas. El mercado para el producto obtenido a alta presión existe aún hoy en día.

Si bien este fue el único tipo de polietileno producido industrialmente hasta 1956, en el año 1950 se descubrió en tres laboratorios, y en forma independiente, que el etileno podía polimerizarse a "bajas" presiones (mucho menores que las de 100 a 200 MPa requeridas en el proceso por radicales libres) mediante el empleo de catalizadores que insertaban una nueva unidad monomérica en el extremo de la cadena de polímero contiguo al sitio activo (Fig.1.1).



**Figura 1.1:** Esquema de Crecimiento de la Cadena de Polímero

Los procesos desarrollados fueron los de:

a) Phillips Petroleum Company, Oklahoma, U.S.A., (Hogan y colaboradores) mediante un catalizador de Oxido de Cromo soportado en Sílice y condiciones de polimerización de 100 a 150°C, y 2 a 4 MPa.

b) Ziegler y colaboradores (Max PlankInstitute, Alemania), que empleaba un catalizador de Haluro de Titanio/Alquilo de Aluminio, y condiciones de  $\sim 90^\circ\text{C}$  de temperatura y de  $\sim 1 \text{ MPa}$  de presión.

c) Standard Oil of Indiana (Zletz y colaboradores), usando un catalizador de Oxido de Molibdeno soportado en Alúmina y condiciones similares al de Phillips en temperatura y Presión.

Los procesos asociados a los catalizadores del tipo Phillips y Ziegler entraron en operación comercial en 1956, y han crecido considerablemente desde entonces en cuanto al volumen de polímero producido. El de Standard Oil fue comercializado a partir de 1960, pero nunca tuvo un éxito comparable al de los otros dos, y ha sido abandonado.

El polímero asociado a estos descubrimientos era lineal (sin ramificaciones) y de alta cristalinidad. Consecuentemente, el producto era de mayor densidad y rigidez que el obtenido a alta presión. El punto de fusión para el producto a baja presión era de 135°C vs. los 115°C del de alta presión. Las propiedades físicas del nuevo polímero eran similares a las del polimetileno sintetizado a partir de diazometano en la década de 1890, y por los procedimientos Fischer-Tropsch realizados en la empresa Sud Africana Sasol, a finales de la década de 1920.

Estas familias de polietilenos desarrolladas a base de catalizadores en procesos a presiones medias (o relativamente bajas) han capturado una porción muy grande del mercado de aplicaciones comerciales. El volumen producido está en permanente expansión, y ha impulsado desarrollos muy importantes en los catalizadores empleados. Estos poseen hoy muy altos rendimientos y, además, permiten definir las propiedades del producto desde etapas muy tempranas en la producción.

Uno de los catalizadores que se utilizan hoy en día son los denominados metalocénicos, han aparecido en la escena de la producción comercial de poliolefinas durante la década de 1990, y se utilizan ampliamente para el desarrollo de numerosos polímeros vinílicos.

## **1.1. Polipropileno**

Es un polímero termoplástico formado de enlaces simples carbono-carbono y carbono-hidrógeno, perteneciente a la familia de las poliolefinas.

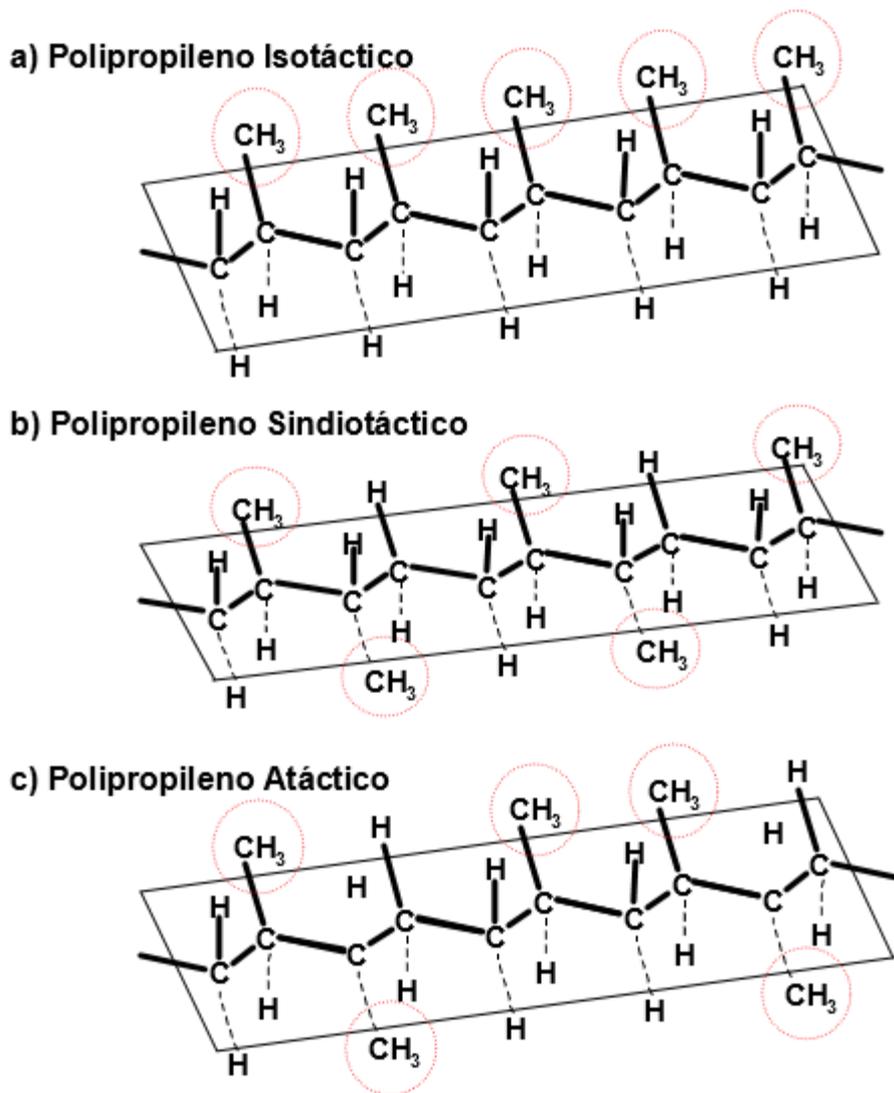
La polimerización del propileno no tuvo éxito en la práctica hasta que se utilizaron catalizadores estereo-específicos, que orientaban los grupos  $-CH_3$  de forma sistemática, permitiendo un alto grado de cristalinidad. De esta forma el polipropileno (PP) obtenido, en vez de ser líquido oleoso o sólido gomoso, resultaba extraordinariamente duro y rígido, además de poseer una bajísima densidad (aprox. 0.90 g/cm<sup>3</sup>) y una temperatura de reblandecimiento mayor que la de los polietilenos.

El polipropileno estructuralmente es un polímero vinílico, similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El polipropileno se puede producir a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metalocenos.

El grupo del Prof. Giulio Natta sintetizó por primera vez en 1954 el polipropileno isotáctico, en los laboratorios de la Montedison, Italia. Natta descubrió que el propileno puede ser polimerizado empleando catalizadores que se obtienen por la modificación de los catalizadores descubiertos por Ziegler para polietileno (mencionados arriba), para producir un termoplástico de alta cristalinidad. La resina termoplástica así obtenida se ha convertido en uno de los polímeros de mayor crecimiento en las últimas décadas.

Los estudios de Natta probaron que los catalizadores mencionados son capaces de producir polipropileno con tres estructuras posibles, como puede observarse en la **Figura 1.2**:

- a) **Isotáctico**, con una única configuración (dextro o levo) a lo largo de la cadena;
- b) **Sindiotáctico**, con configuraciones dextro y levo alternadas ordenadamente; y
- c) **Atáctico**, con configuraciones dextro y levo ordenadas aleatoriamente.

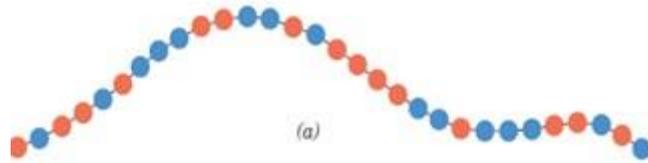


**Figura 1.2:** Polipropileno Isotáctico (a), Sindiotáctico (b), Atáctico (c)

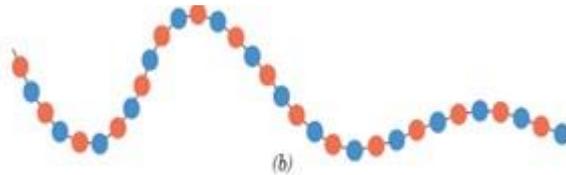
## 1.2. Copolímeros

Son macromoléculas constituidas por dos o más unidades monómeras distintas. Los copolímeros más comunes están formados por dos monómeros diferentes que pueden formar cuatro combinaciones distintas. Monómero (A) en rojo, Monómero (B) en azul:

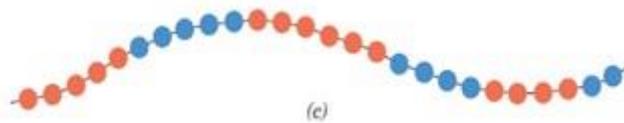
- **Copolímeros al azar (random)**: Copolímero con los monómeros unidos en una secuencia desordenada a lo largo de la cadena del polímero



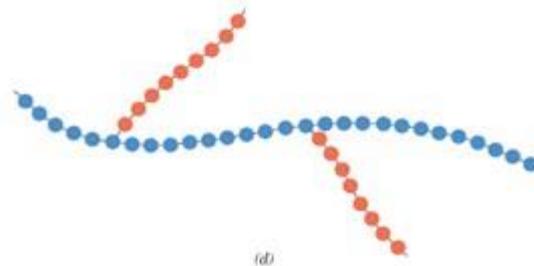
- **Copolímeros alternados**: Copolímero con los monómeros unidos en forma alternada



- **Copolímeros en bloques**: Polímero con los monómeros unidos en una secuencia formada tramos más o menos largos de A cada uno seguido por un tramo de B



- **Copolímeros de injerto**: La cadena principal del polímero tiene apenas unidades de un mismo monómero, mientras que el otro monómero solo forma parte de ramificaciones laterales (el injerto)



**Figura 1.3:** Tipos de copolímeros según la distribución de monómeros. (a) Al azar, (b) alternado, (c) en bloques, (d) injertados.

Presentadas las características generales de los materiales y sus estructuras posibles de una manera global, es necesario entender de qué manera éstos se adhieren entre sí al ser sometidos a condiciones de alta temperatura, como por ejemplo en estado líquido en procesos de sobre-inyección o también al ser sometidos a tratamientos térmicos en estado sólido. Los fundamentos o

teorías que se desarrollaron para explicar estos procesos de adhesión se explican en detalle a continuación.

## 1.4. Fundamentos de la Adhesión

Se han desarrollado teorías para explicar el proceso de unión o adhesión de polímeros con distintos tipos de estructuras moleculares. El objetivo principal común a todos estos casos es lograr una descripción detallada del mecanismo responsable de la unión, y por esta vía controlar el proceso y eventualmente diseñar los pares de materiales que brinden más ventajas, de acuerdo al uso final de las piezas y también al eventual reciclado de las mismas. La adhesión entre la superficie de dos polímeros diferentes depende de la afinidad termodinámica que haya entre ambos materiales, su composición química y de las variables de procesamiento.

### 1.4.1. Adhesión entre frentes líquidos:

Se produce adhesión entre frentes líquidos de material fundido en los procesos de inyección y extrusión. En los casos donde ambos materiales son semejantes (procesos de coinyección y de coextrusión), los polímeros líquidos son perfectamente miscibles, y por lo tanto las moléculas individuales difunden fácilmente en un camino al azar. Los frentes líquidos deben estar en contacto el tiempo suficiente para que parte de las moléculas de cada uno de ellos alcance a difundir en el seno del líquido en contacto, y la adhesión será muy eficiente en cualquier escala de tiempos que esté en el orden del tiempo de relajación característico, que depende de la especie química, de la temperatura y del peso molecular [5]. Este tipo de adhesión se presenta tanto para polímeros amorfos como semicristalinos. La descripción del mecanismo de interpenetración y posterior adhesión se basa en la interdifusión mutua, y la magnitud de la fuerza de adhesión dependerá de la extensión del proceso de interdifusión y del posterior mecanismo de consolidación (enfriamiento por debajo de la temperatura de transición vítrea para amorfos, y enfriamiento y cocrystalización para semicristalinos). La magnitud de la interpenetración en la intercara líquido-líquido está asociada a la condición de que posean parámetro de solubilidad similares. El parámetro de solubilidad es, en líneas generales, una medida de la densidad de energía cohesiva entre moléculas de una sustancia; específicamente se le define como la raíz cuadrada de tal densidad. Luego, experimentos realizados previamente [5] muestran que ciertos parámetros como el tiempo de contacto, la temperatura, el tipo de polímero (amorfo o semi-cristalino), el peso molecular y la viscosidad afectan el grado de unión que se logra, aunque sin un parámetro de solubilidad adecuado la unión será muy débil o hasta imposible. La *figura 1.4*, muestra un ejemplo de la teoría de la difusión de moléculas cuya afinidad está dada por uno de sus grupos funcionales. Existen evidencias experimentales que corroboran estos razonamientos para todo tipo de pares de polímeros.

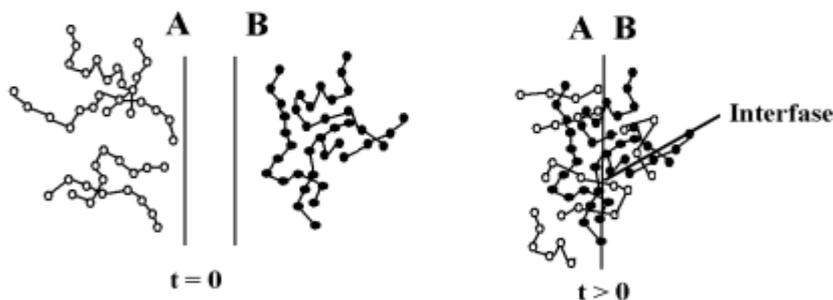


Figura 1.4: Difusión entre dos polímeros a través de la intercara

Cabe aclarar que cuando se habla de intercara se refiere a la superficie límite y plana de cada material como se muestra en la figura 1.4 a  $t=0$ , a diferencia del término interfase, que se refiere a la capa en volumen de productos formada por la interacción interfacial entre ambos materiales A y B una vez que las cadenas difundieron a través de la intercara, como se puede observar en la *Figura 1.4* a  $t>0$ .

#### **1.4.2. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Amorfo-amorfo**

El proceso de adhesión entre un polímero amorfo sólido (A) y un polímero amorfo en estado líquido (B) que es miscible en el sólido pasa necesariamente por etapas controladas por la temperatura alcanzada en el sólido. El líquido (B) debe difundir en el polímero sólido (A), y la fuerza de adhesión depende fuertemente de la profundidad de la penetración de las moléculas del líquido (B) en el sólido (A). La adhesión es prácticamente nula para temperaturas de intercara por debajo de la  $T_g$  del sólido (A) y aumenta con la temperatura y el tiempo de permanencia de la capa de sólido (A) por encima de su  $T_g$ . El proceso de aumento de la fuerza de adhesión va en paralelo con el aumento de la profundidad de la penetración del líquido en el sólido, como ha sido demostrado experimentalmente en una variedad de sistemas, incluyendo adherencia entre homopolímeros de A y homopolímeros de B mezclados con copolímeros A-B en bloque. [5]

#### **1.4.3. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino- Semicristalino Poco Compatibles, Rouse-type fingering**

La adhesión entre polímeros semicristalinos distintos dependerá de la compatibilidad entre los mismos y de la temperatura de intercara alcanzada en el proceso de inyección [6]. Llamamos a este parámetro temperatura de intercara porque en los artículos mencionados se hace referencia a la temperatura alcanzada por los nodos de la superficie del mallado del sólido en el esquema del simulador de inyección. La adhesión primaria para semicristalinos que son poco compatibles (como por ejemplo homopolímero PP-Copolímeros etileno-octeno Engage) se produce principalmente por interdigitación del copolímero líquido en la fase amorfa del homopolímero sólido. El proceso se realiza en tiempos del orden del tiempo de relajación principal de la molécula de Engage líquido, y no aumenta de manera significativa con el tiempo de tratamientos térmicos a temperaturas similares a las máximas alcanzadas en la intercara durante la inyección. Tratamientos térmicos hechos a temperaturas entre la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión del sólido no mejoran la adhesión de piezas sobreinyectadas, debido a que el polímero líquido es segregado durante el lento proceso de cristalización del sólido. Estos hechos demuestran que no existe un proceso posterior de difusión del polímero líquido en la fase amorfa del sustrato sólido, debido principalmente a la baja compatibilidad. La fuerza de adhesión aumenta con la temperatura en forma paralela a la expansión de la fase amorfa del sustrato sólido, debido a que el volumen libre (y por lo tanto el camino libre para interdigitación) aumenta. Este fenómeno se observa entre PP – Engage serie 8000 explorado en trabajos previos. [7]

#### **1.4.4. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino-Semicristalino, Cocrystalización**

Puede esperarse que la adhesión entre polímeros semicristalinos compatibles, como HDPE y copolímeros etileno, proceda en cortos tiempos, y la fuerza de adhesión también dependa de la temperatura de intercara. Las diferencias principales en la adhesión se encuentran en dos puntos:

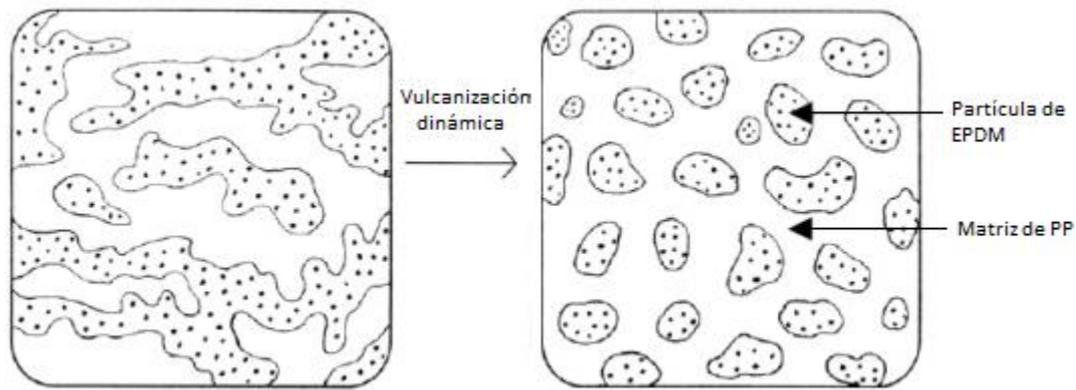
- Los resultados de mediciones de fuerza necesaria para despegue después de tratamientos térmicos. La difusión esperable para copolímeros compatibles en estado líquido debería producir aumentos considerables de la fuerza de adhesión para tiempos de tratamiento que permitan que se realicen estos procesos de difusión posterior al de inyección.
- La adherencia obtenida por inyección para temperaturas de intercara en el rango de temperaturas de fusión del sólido debería aumentar considerablemente, a diferencia de lo que ocurre con polímeros que sólo son compatibles en el estado líquido, como por ejemplo el par PP-Engage. El aumento por temperatura se debería a que el sólido fundido no segregaría eficazmente al copolímero compatible, quedando abierta la posibilidad de cocrystalización.

### **1.5. Antecedentes**

Para poder realizar una comparación más global de la adhesión que presenta el PP y el HDPE sobre los copolímeros que se analizaran en este trabajo, se presentaran antecedentes respecto a la adhesión de varios tipos de copolímeros comerciales y ampliamente utilizados en el mercado, con los mismos propósitos. Sin embargo no hay datos de adhesión de estos copolímeros sobre HDPE, por lo tanto se presentaran a continuación, además de la estructura y propiedades de cada copolímero, los comportamientos respecto a la adhesión, observados previamente de éstos copolímeros al utilizar PP como sustrato rígido.

#### **1.5.1. Copolímeros Etileno-Propileno-Dieno (EPDM):**

Mezclas dinámicamente vulcanizadas de PP con copolímeros de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM), usualmente llamados Elastómeros Vulcanizados Termoplásticos (TPE o TPV por sus siglas en ingles), muestran buena adhesión con PP y propiedades mecánicas adecuadas, utilizando PP como sustrato rígido. Los mencionados TPV consisten en una fase continua de PP plastificado con un aceite mineral, con una fase dispersa de EPDM muy entrecruzado. En este caso el control de la adhesión se da por la fase continua de PP la cual se une fácilmente con el sustrato de PP, debido a fusión parcial de la superficie del sustrato y recristalización de los PP en la interfase [5].



**Figura 1.8:** *Microestructura del PP-EPDM antes y después de la vulcanización dinámica.*

La temperatura que alcanza la intercara entre el sustrato rígido y el TPV juega un papel fundamental respecto al nivel de adhesión que se alcanza; a temperaturas menores a la temperatura de fusión del PP la adhesión resultó extremadamente baja, mientras que a temperaturas superiores a la temperatura de fusión resultó extremadamente alta, debido a la activación de mecanismos de co-cristalización de la fase continua de PP en el EPDM con el sustrato rígido de PP. La fase entrecruzada de EPDM no se considera importante en el proceso de adhesión. Estos TPV comparten el mismo inconveniente de poseer un contenido de aceite indeseable en sus formulaciones, necesarios para plastificar la fase continua rígida de PP. También los TPVs son muy difíciles de separar sin dejar polímero adherido a la superficie de PP, lo que vuelve difícil la tarea de reciclaje si lo que se desea es reprocesar ambos materiales de manera separada. La adhesión en la interfase TPV-PP es muy difícil de controlar, y a menudo el elastómero no puede ser separado fácilmente del PP debido a los procesos de recristalización del PP lo que genera una muy fuerte adhesión. Estando los TPVs hechos de aleaciones de PP, las partes sobremoldeadas podrían ser recicladas como mezclas de PP-TPV sin separación, resultando en mezclas termoplásticas que tendrían valores de modulo un poco menor que el del PP puro, y la deformación admisible sería mucho menor que para los TPVs; así el producto obtenido estaría fuera de especificaciones estándares y por lo tanto poseería un valor comercial significativamente menor. Además como las propiedades finales dependerán de la relación original PP-TPV (dependiente del diseño de las piezas) las propiedades finales del producto reciclado difícilmente serían constantes.

Los TPV han sido sustituidos parcialmente en su uso por copolímeros etileno-octeno (EOC) y/o copolímeros etileno-buteno (EBC). Estos copolímeros pueden adherirse por sobreinyección sobre sustratos rígidos de PE por fusión parcial de la superficie del sustrato y co-cristalización, y sobre sustratos rígidos de PP por interdigitación del fundido en la fase amorfa del PP. El control de la adhesión de EOC y EBC sobre ambos tipos de sustratos es por lo tanto bien diferente, y evoluciona distinto con tratamientos térmicos. Los copolímeros EOC se pueden presentar en diferentes estructuras, random y en bloques, que se mencionan más adelante.

### **1.5.2. Copolímeros Etileno-Propileno (EPC):**

Recientemente se comenzó a explorar la conveniencia de usar varios tipos de copolímeros etileno-propileno (EPC). En principio se comenzó a utilizar una familia de nuevos productos que muestran comportamiento elastomérico y también posee cierta cristalinidad (series Versify, Dow

Chemicals). Se espera que dichos elastómeros más duros resistan mejor el uso demandado, y podrían también despegarse más fácilmente de la pieza, para propósitos de reciclaje más baratos y seguros. Se supone que estos EPC poseen en ciertas zonas microestructura en bloque la cual no suele ser evidente, la presencia o no de bloques parece estar asociada con el tipo de catalizador utilizado en su fabricación, que a su vez conducen a diferentes fracciones molares de etileno. Algunos autores también refieren que los EPC muestran una distribución de segmentos isotácticos en degradé (TISD), que conceptualmente corresponde a catalizadores que producen distintas relaciones de reactividad para los monómeros utilizados.

Se pueden obtener muchos beneficios estudiando los mecanismos de adhesión para estos EPC sobre PP. Recordando lo mencionado antes sobre los EOC y los EBC, cambiando el monómero de octeno o buteno a propileno debería dar valores de parámetro de interacción de Flory más favorables para el par EPC-PP, permitiendo una penetración de las cadenas de EPC en la fase amorfa del PP más rápida a temperaturas de sobremoldeo más bajas. Para una comprensión rápida, el parámetro de interacción de Flory puede relacionarse con la solubilidad del copolímero en el polímero del sustrato. También la presencia de secuencias de PP cristalizable en el EPC podría permitir alguna forma de co-cristalización para temperaturas de interfase lo suficientemente altas, dando lugar a una adhesión más controlable cuando el sobremoldeo se realiza a bajas temperaturas de interfase, y una adhesión mucho más resistente y difícil de controlar a altas temperaturas de intercara. La máxima temperatura de intercara puede ser controlada fácilmente a través del diseño del molde y de la temperatura y velocidad de inyección del fundido del EPC.

Trabajos previos [5] explican la fuerza de adhesión del EPC-PP sobre la base de 2 mecanismos principales: Interdigitación del tipo Rouse en las regiones amorfas del PP para el EPC que no puede cristalizar en los dominios cristalinos de PP, y co-cristalización de los bloques de EPC que producen cristales de PP. El mecanismo de interdigitación tipo Rouse actúa en la fase amorfa del PP del sustrato cuando éste está por debajo de su temperatura de fusión. Si el EPC es amorfo, como en el caso del EPDM, la penetración es lo suficientemente profunda como para sobrepasar la resistencia última del EPDM, y el peeling es conducido a dejar una delgada capa de EPDM sobre la superficie del PP.

Para el EPC con alta fracción molar de propileno el sobremoldeo del EPC no puede ser controlado fácilmente por la temperatura del fundido de la inyección, debido a que el fundido es muy soluble en el PP y disminuye la temperatura de los cristales de PP más pequeños. La adhesión es muy alta como para separar los componentes sin dejar un delgado film sobre la superficie del PP, estos mecanismos se observan en la adhesión de PP y Versify 3401 [5], este último es un copolímero de etileno-propileno que posee 30% de etileno y 70% de propileno (aprox) y una cristalinidad de 14%. Por otro lado, elastómeros como el Versify 3000, (5% de etileno y 95% de propileno, aprox) y una cristalinidad del 44%, poseen una adhesión baja al PP cuando la temperatura alcanzada en la intercara está por debajo de la temperatura de fusión del PP, y extremadamente fuerte cuando la temperatura de intercara está por encima de la fusión del PP, esto se debe a que el mecanismo de adhesión dominante es la co-cristalización. El sobremoldeo de Versify 3000 debería ser usado en artículos que requieran una superficie muy dura para resistir frotamiento intensivo y/o grandes deformaciones repetidas, porque la separación con objetivos de reciclaje será muy difícil y costosa. Para el sobremoldeo de Versify 3401 un diseño adecuado puede permitir el reciclado con un pequeño residuo de elastómero remanente sobre la superficie de PP. Por ende el PP reciclado dará

una mezcla homogénea perfectamente utilizable con un módulo levemente menor al del PP original. [7]

Las diferencias que se encuentran entre EPDM y EPC con composiciones químicas similares son en mayor parte debido a diferencias en la microestructura. El sobremoldeo de EPDM es muy difícil de realizar con una máquina de inyección convencional debido a que los pellets no fluyen libremente en la tolva de la máquina.

### 1.5.3. Copolímeros Etileno-Octeno (EOC):

Los copolímeros EOC se pueden presentar en diferentes estructuras, por un lado se encuentran los EOC con estructura Random comercialmente conocidos como ENGAGE™ Serie 8000 y por otro lado se encuentran los EOC con estructura en bloque, estos se conocen comercialmente como INFUSE™ Serie 9000.

#### 1.5.3.1. EOC Random:

Los elastómeros poliolefínicos Engage Serie 8000 son copolímeros random termoplásticos de etileno y 1-octeno con diferentes contenidos de etileno.



**Figura 1.9:** Representación de random EOC con poco comonomero y mayor densidad

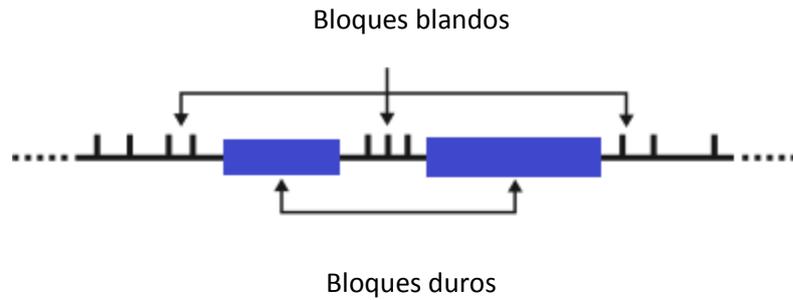


**Figura 1.10:** Representación de random EOC con mucho comonomero y menor densidad

Estos elastómeros son utilizados en la industria para modificar o reemplazar materiales. Entre sus aplicaciones se destacan su uso en interiores y exteriores de automóviles, modificación de plásticos, cables, bienes de consumo, espumas, calzados, y artículos moldeados por inyección, extrusión y aplicaciones termoformadas. En moldeo y extrusión de termoplásticos, los compuestos que contienen Engage, reducen el peso y aumentan la resistencia al impacto a baja temperatura, y además mejoran las propiedades de envejecimiento por calor y resistencia a la intemperie.

#### 1.5.3.2. EOC en bloque:

INFUSE™ son copolímeros olefinicos con estructura molecular en bloque (Olefinic Block copolymers), (OBC), con bloques alternantes de segmentos cristalinos duros (muy rígidos), y otros amorfos y blandos (altamente elastoméricos). Los segmentos cristalinos están constituidos por polietileno lineal, y los amorfos por copolímero random de etileno-octeno.



**Figura 1.11:** Representación de EOC en bloque.

Los copolímeros random de Etileno-Octeno son buscados en principio como una alternativa atractiva para el sobremoldeo sobre PP, debido a las convenientes propiedades mecánicas elastoméricas, bajo costo y sin contenido de aceite. Trabajos previos [7] sugieren que las pares de EOCs-PP muestran cierta adhesión entre las fases de PP y EOC. Dilucidar el mecanismo de unión del PP-Copolímero se vuelve crucial para el control de la adhesión, debido a que no existe co-cristalización del EOC, se espera que la unión ocurra en la superficie del PP. Si se pudiera controlar la adhesión al punto en el que se obtenga una resistencia al peeling apropiada para poder separar ambos polímeros fácilmente sin que queden residuos de polímero en la superficie, se podrían reciclar piezas obteniendo PP limpio por un lado y copolímero limpio por otro.

En estos trabajos se utilizó PP homopolímero como sustrato rígido y copolímeros random etileno-octeno (EOC) como elastómero, y se observó que la fuerza de adhesión para copolímeros inyectados sobre PP aumenta con la temperatura máxima alcanzada en la intercara copolímero-PP para un mismo contenido de comonomero (octeno). También se menciona que la intercara alcanza la máxima temperatura por un tiempo de aproximadamente 2 segundos cuando el procesamiento utilizado es el moldeo por inyección, este tiempo es suficiente para que se produzca interpenetración de las cadenas del copolímero dentro del PP. La adhesión para una misma temperatura máxima de intercara depende del contenido de comonomero, y se verifica que existe una composición química óptima con la cual la fuerza de adhesión se maximiza. Además la fuerza de adhesión se vuelve menos sensible a la composición química del comonomero a medida que la temperatura máxima de intercara aumenta. Los ensayos de peeling muestran curvas de Fuerza de Adhesión vs desplazamiento con grandes oscilaciones cuando las fuerzas de peeling son muy grandes debido a que se producen de manera alternada peeling y tearing junto con cambios geométricos en el frente de peeling. Por el lado contrario a muy bajas temperaturas de intercara la adhesión es muy pobre para cualquier contenido de comonomero en el copolímero, sin embargo la adhesión presenta una mayor sensibilidad al contenido de comonomero, pudiéndose incluso casi triplicar la fuerza de adhesión cuando el contenido de comonomero es el óptimo. Por lo que se sugiere que la adhesión para estos copolímeros random EOC sobre PP, dependen fuertemente de la fase amorfa (líquida) en la superficie del sustrato de PP.

#### 1.5.4. Copolímeros Etileno Buteno (EBC):

Los copolímeros de Etileno-Buteno (Engage serie 7000) poseen una estructura Random y están diseñados para mejorar el rendimiento en ensayos de impacto, la resistencia a la fusión o la procesabilidad global, estos elastómeros están disponibles en una amplia gama de grados para satisfacer las necesidades de procesamiento y rendimiento más exigentes. Son compatibles con la

mayoría de los materiales olefinicos y ofrecen capacidades únicas que pueden mejorar los productos y la rentabilidad. Las aplicaciones incluyen: TPO automotriz; modificación de plásticos; TPEs; alambre y cable; bienes de consumo; espumas; calzado; y productos moldeados por extrusión o inyección.

La adición de monómero buteno a la estructura polimérica genera una disminución en la densidad y en la cristalinidad del polietileno. El buteno genera un desorden en las cadenas del polímero aumentando el volumen libre lo que se traduce en que las cadenas aumenten su grado de desorden y que la misma cantidad de masa ocupe más espacio. Al mismo tiempo, el buteno no forma parte de la zona cristalina del polímero, por lo tanto, a mayor porcentaje de este monómero el polímero disminuye su cristalinidad y lo hace más elastómero.

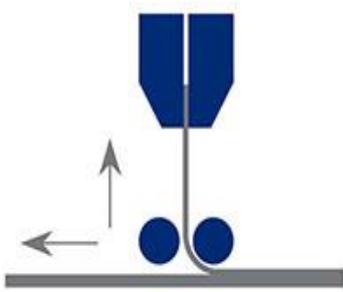
Trabajos previos [7] sobre la adhesión de PP-EBC muestran que los EBC necesitan mayor temperatura de interfase que los EOC para obtener niveles de adhesión similares. También, para PP-EBC, la adhesión aumenta con la temperatura de interfase al igual que con el contenido de buteno. El contenido de ramificaciones del copolímero también afecta positivamente la adhesión a altas temperaturas de sobremoldeo. También se demuestra realizando tratamientos térmicos a probetas tipo sándwich que la adhesión depende de la temperatura pero no mucho del tiempo de los tratamientos térmicos, esto da una pauta que el mecanismo dominante de la adhesión es el de interdigitación del tipo Rouse, el cual alcanza una profundidad de equilibrio a tiempos cortos

Existen varios métodos para determinar la fuerza de adhesión entre sustratos y adherentes, para seleccionar el método de ensayo más adecuado debe tenerse en cuenta, el tipo de muestra, la adhesión máxima alcanzada, y los materiales puestos en juego. A continuación se presentaran brevemente algunos de esos métodos.

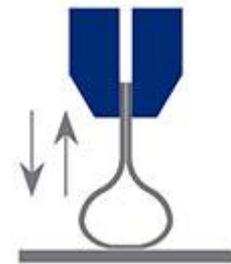
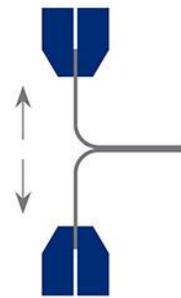
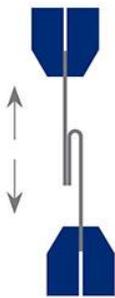
## 1.6. Métodos de ensayo para la determinación de la fuerza de adhesión

Existen muchos métodos de ensayo que pueden ser utilizados para determinar la resistencia de un adhesivo: ensayos de peeling, cizallamiento, escisión, tensión, etc.

Los ensayos de peeling son utilizados para cintas, etiquetas, recubrimientos y otros materiales adheridos en capa fina. Hay tres tipos principales de pruebas de peeling, peeling de 90 grados, peeling de 180 grados, y ensayo tipo T-Peel. Existe un ensayo llamado ensayo de LoopTack el cual es similar en concepto, pero se clasifica de mejor manera como un ensayo de tracción.



**Figura 1.12:** *Ensayo de 90° Peel*    **Figura 1.13:** *Ensayo rodillo flotante 115°*    **Figura 1.14:** *Peelwheel*



**Figura 1.15:** *Ensayo de 180° Peel*    **Figura 1.16:** *Ensayo T-Peel*    **Figura 1.17:** *Ensayo LoopTack*

A la hora de seleccionar un método de ensayo para la evaluación de la adhesión se debe tener en cuenta principalmente la capacidad de la muestra a ser sometida a tensiones de flexión sin ponerse en riesgo la integridad de la misma. En ciertos casos -si se requiere ejecutar un ensayo en el cual el sustrato adherido debe permanecer rígido sin deformación- pueden utilizarse soportes rígidos para mantener la muestra fija y cumplir el requerimiento del ensayo. Esto suele utilizarse en ensayos como 90° peel 180° peel, LoopTack, etc. Cuando se utilizan muestras tipo sándwich en donde las tiras tensionadas son lo suficientemente rígidas y al mismo tiempo flexibles como para soportar la tensión del ensayo sin deformarse ni romperse, y además ser capaces de ser flexionados hasta alcanzar un ángulo de 90° sin fallar, el método más simple de ensayo es el tipo T-Peel. En este ensayo no se requiere que ambos sustratos sean del mismo material, pero sí deben tener un espesor suficientemente pequeño para poder ser flexionados sin desprender el adhesivo.

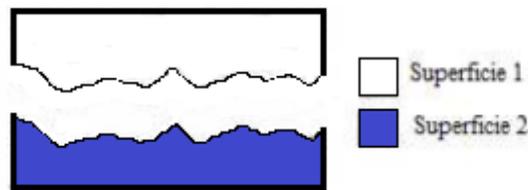
Además de la fuerza de adhesión, finalizados los ensayos de peeling es posible analizar la superficie de despegue obtenida, con el propósito de estudiar el posible reciclado de los materiales,

una vez finalizada la vida útil de la pieza. Se analizará a continuación, los posibles mecanismos de falla entre los componentes.

## 1.7. Mecanismos de Falla

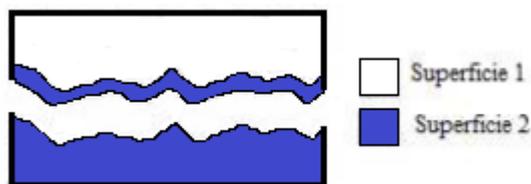
Existen dos mecanismos de falla entre adhesivos y sustratos, la falla adhesiva y la falla cohesiva:

- 1.7.1.** La **falla adhesiva**, es una falla interfacial entre el adhesivo y la superficie de uno de los sustratos, y se observa como una unión débil donde el material más afín al adhesivo arrastra a éste con él y se separa completamente del otro sustrato. Un ejemplo de este tipo de falla se presenta en la figura



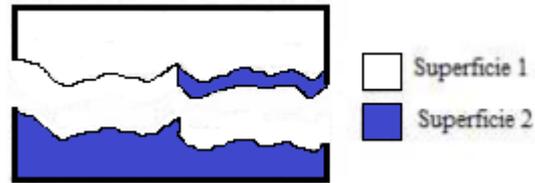
**Figura 1.5:** *Falla Adhesiva, la superficie 1 representa al sustrato rígido, y la superficie 2 representa al copolímero elastomérico.*

- 1.7.2.** La **falla cohesiva**, ocurre cuando la adhesión superficial es tan grande que el material con menor resistencia mecánica falla antes de que ocurra el despegue. La unión que se da en este tipo de falla es la ideal para los casos donde no se desea despegue por ningún motivo, ya que la falla se da en uno de los materiales y no debido al adhesivo. Una vez ensayada la probeta, al juntar los dos trozos, es posible observar como las superficies encajan perfectamente. El valor de esfuerzo máximo detectado en una falla de este tipo reportara el máximo valor de esfuerzo que soporta la unión entre los dos materiales



**Figura 1.6:** *Falla Cohesiva, la superficie 1 representa al sustrato rígido, y la superficie 2 representa al copolímero.*

Es importante resaltar que en ocasiones la falla no es ni 100% cohesiva ni 100% adhesiva, sino más bien una combinación de los dos mecanismos de falla antes mencionados. En estos casos, la medida del éxito de la unión alcanzada se mide de acuerdo al porcentaje de muestra que falló cohesivamente frente al que falló de manera adhesiva



**Figura 1.7:** *Falla Adhesiva - Cohesiva, la superficie 1 representa al sustrato rígido, y la superficie 2 representa al copolímero.*

### 1.8. Aplicaciones del moldeo por sobreinyección

La sobreinyección presenta diversas aplicaciones que abarcan diferentes rubros, tales como: el sector automotriz, cuidado personal, empaques, electrodomésticos, juguetes, equipos electrónicos, entre otros. Es posible agrupar en tres grupos las aplicaciones, de la siguiente manera:

- Inyección multicolor: permite la obtención de piezas de un mismo material pero de diferentes colores, mejorando el aspecto visual del producto final.
- Ensamblaje de piezas: básicamente tiene como finalidad producir piezas fuertemente unidas sin la necesidad de pegamentos, ni soldaduras adicionales, y en un solo paso.
- Combinación de materiales duros y blandos: es el que más se está usando actualmente pues esta combinación permite obtener piezas con buenas propiedades al tacto y al impacto (material suave por lo general elastómero termoplástico) versus buenas propiedades estructurales (material rígido).

### 1.9. Ventajas y Desventajas del Proceso de Sobreinyección

❖ Entre las ventajas del proceso de sobreinyección se encuentran:

- Es posible incrementar la productividad y a la vez disminuir el costo de fabricación de las piezas, debido a que se integra en una sola etapa de manufactura lo que de otra manera tendría que realizarse en dos o más trabajos de moldeo independientes, para seguir luego con una operación final de ensamblaje. La reducción de los costos de manufactura puede llegar a estar entre 20 a 25%.
- Permite avances en el diseño de piezas ya que es posible combinar propiedades específicas de dos o más materiales en un sólo producto.
- La técnica de sobremoldeo puede aportar un mayor valor agregado al producto, haciendo que estos sean más atractivos para los consumidores a través de la adición de colores atractivos o mediante el empleo de materiales elastoméricos suaves al tacto.
- En ocasiones, es más importante para el productor lograr la satisfacción de las necesidades del usuario final y no tanto rebajar los costos de producción.

❖ Entre las desventajas de este proceso se encuentran:

- Solamente las operaciones con mercados cautivos que operan con pedidos muy grandes de productos, pueden justificar los costos tan elevados de un molde para producción de multicomponentes y las inyectoras con más de un cañón de inyección. El valor de una máquina de

este tipo puede costar de 1,3 a 3 veces el valor de una máquina estándar, debido a las unidades extras de inyección, las placas rotatorias, las barras de unión extendidas y las bombas y acumuladores extras que deben ser incorporados.

- Estos moldes necesitan un trabajo extra de diseño de ingeniería, acciones internas complejas, y un segundo sistema de colada caliente.
- No es posible reciclar estas piezas por el método de molido tradicional, ya que se está en presencia de dos materiales; si se desea reciclar estas piezas es necesario previamente desensamblarlas.
- Otra desventaja que deben enfrentar los moldeadores de productos por pedido es que los diseños de las unidades de inyección múltiples aún no son estándar. Esto limita la habilidad de trabajar con moldes convencionales de un componente, en caso que no existan suficientes pedidos de productos multicomponentes para mantener ocupada la máquina.

## 2. Objetivos del proyecto

### 2.1. Objetivos generales

#### 2.1.1. Determinar la adhesión:

Se busca determinar cuál es la fuerza de adhesión entre polímeros rígidos (polipropileno homopolímero y polietileno de alta densidad) y dos familias diferentes de elastómeros, o polímeros blandos, por un lado la familia ENGAGE Serie 7000, los cuales son copolímeros de etileno-buteno que poseen estructura “random”, y por otro lado la familia de copolímeros con estructura en bloque INFUSE Serie 9000, estos copolímeros son de etileno-octeno. Para la determinación de dichas fuerzas se realizan ensayos de peeling (T-Peel) a probetas de tipo sándwich procesadas por prensado en un intervalo de temperaturas entre 80 y 140°C.

#### 2.1.2. Objetivo de separación para reciclaje:

En este trabajo se buscan obtener temperaturas de procesamiento que generen fuerzas de adhesión suficientes para fabricación de piezas con la configuración estructural polímero rígido-polímero blando que tengan la resistencia adecuada para su uso específico. Luego de su vida útil, estas piezas deben ser separadas en trozos de sus materias primas individuales originales y presentar un aspecto limpio al separar y despegar ambos polímeros, es decir que no debe permanecer copolímero sobre la superficie del polímero rígido para el reciclaje.

### 2.2. Objetivos particulares

- 2.2.1. Procesar diferentes materiales poliméricos, observar y tener en cuenta los cuidados necesarios para dicho procesamiento.
- 2.2.2. Evaluar la influencia de la temperatura de procesamiento en la adhesión de los materiales puestos en juego, y cuál es la influencia de la estructura random y en bloque en la adhesión.
- 2.2.3. Comparar la performance, respecto a la adhesión de los copolímeros, entre el Polipropileno y Polietileno de alta densidad.
- 2.2.4. Utilizar diferentes tipos de máquinas, como la máquina de prensado para el procesamiento de los materiales y la máquina de ensayos universales INSTRON 3369 para el ensayo de las probetas obtenidas, así como también instrumentos de medición como calibre, termocuplas, etc.
- 2.2.5. Comparar los métodos de ensayos utilizados y los resultados obtenidos con otros previos sobre adhesión sobre PP.

### 3. Materiales utilizados

#### 3.1. Materiales utilizados como sustratos rígidos:

1. Polietileno de alta densidad , HDPE (HD7255LSL Braskem)
2. Polipropileno Homopolímero (Cuyolén 1102 H, de Petroquímica Cuyo, Mendoza, Argentina).

Propiedades físicas de los sustratos rígidos			
Materiales	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MeltIndex (g/10min)	Módulo de Flexión (MPa)
HDPE	0,954	4,5	1270
PP	0,946	1,8	1400

Tabla 3.1: Propiedades físicas del HDPE y el PP

#### 3.2. Materiales de la familia Engage Serie 7000 – Copolímeros Random de Etileno-Buteno, Dow:

Propiedades físicas Engage Serie 7000 (EBC)				
Materiales	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Melt Index (g/10min)	Contenido de Comonomero (% Mol de Buteno)	Módulo de Flexión (MPa)
Engage 7256	0,885	2,0	13,2	33,6
Engage 7380	0,870	<0,5	16,0	25,3
Engage 7447	0,865	5,0	22,0	7,6

Tabla 3.2: Propiedades físicas Engage Serie 7000 (EBC)

#### 3.3. Materiales de la familia Infuse Serie 9000 – Copolímeros En Bloque de Etileno-Octeno, Dow:

Propiedades físicas Infuse Serie 9000 (EOC)				
Materiales	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Melt Index (g/10min)	Contenido de Comonomero (% Mol de Octeno)	Módulo de Flexión (MPa)
Infuse 9100	0,877	1	12,3	19,1
Infuse 9507	0,866	5	15,6	n/d
Infuse 9807	0,868	15	n/d	n/d

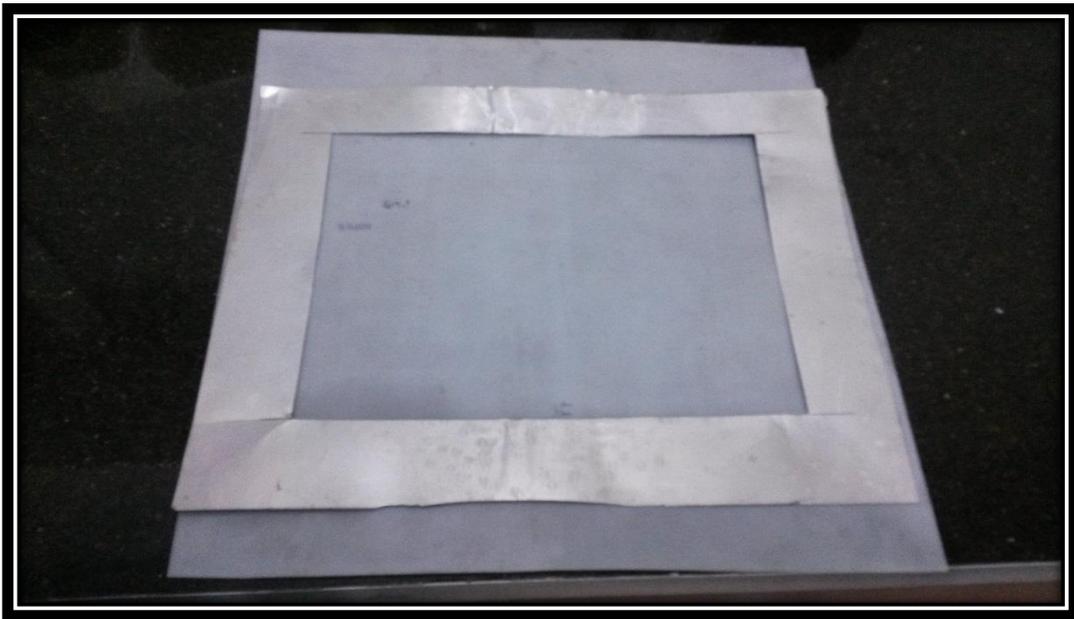
Tabla 3.3: Propiedades físicas Infuse Serie 9000 (EOC)

## 4. Actividades y Metodología

### 4.1. Preparación del molde

Para la preparación de las placas de los diferentes polímeros se necesitó realizar un molde de forma rectangular el cual actúa como cavidad donde el polímero es fundido. Las dimensiones de las placas fueron de 150 x 200 x 0.1 mm para los polímeros rígidos (HDPE y PP). Mientras que para los polímeros blandos (INFUSE y ENGAGE) las dimensiones de las placas fueron de 150 x 200 x 2.2 mm.

Además de la cavidad en donde se funde el polímero, es necesario utilizar un material para evitar que el polímero quede adherido a las placas metálicas que se le adicionan a la prensa. Para esto se utilizan láminas de PET de un espesor de aproximadamente 0.2mm. Además de que evita la adhesión al molde estas láminas de PET le otorgan a la placa de polímero una mejor terminación superficial.



**Figura 4.1:** Molde metálico sobre placa de PET.

### 4.2. Preparación de la muestra

Con las dimensiones de los moldes se calculó el volumen de la cavidad. Luego se calculó la masa de cada polímero necesario para llenar el molde, el cálculo se realizó teniendo en cuenta la densidad de cada material las cuales se obtuvieron de sus ficha técnicas.

Una vez obtenidas las masas necesarias de cada polímero se utilizó una balanza de precisión para pesar la cantidad necesaria de polímero para llenar el molde sin que haya excesos de material fuera del molde.

### 4.3. Obtención de placas

Una vez determinada la cantidad de material necesario se arma el molde siguiendo la siguiente disposición: Placa metálica, lámina de PET, cavidad con el material, lamina de PET, placa metálica. Esto es colocado en la prensa cuando se encuentra a una temperatura mayor a la temperatura de fusión de cada material respectivamente. La temperatura elegida para cada material fue su temperatura de fusión +20°C.



**Figura 4.2:** Máquina de prensado

Luego de colocado el molde con el material, y la prensa a la temperatura correspondiente se deja reposar sin presión aproximadamente 3 minutos para producir un ablandamiento del material con el fin de que no “lastime” la lámina de PET cuando la presión es aplicada. Este estado se determinó de manera visual, cuando los pellets se observaban con sus bordes redondeados y levemente deformados. Luego de esto la prensa se cierra hasta alcanzar una presión de 50 kg/cm<sup>2</sup>.

El tiempo que se mantuvo al material sometido a estas condiciones de presión y temperatura fue de 5 minutos en todos los casos.

Pasado los 5 minutos mediante el pasaje de agua fría (agua corriente) a través del molde y el apagado de las resistencias fuentes de calor, se disminuyó la temperatura del molde hasta alcanzar una temperatura de 40°C, temperatura a la cual se asegura que no se producirán alabeos/deformaciones debido a tensiones generadas por temperatura.

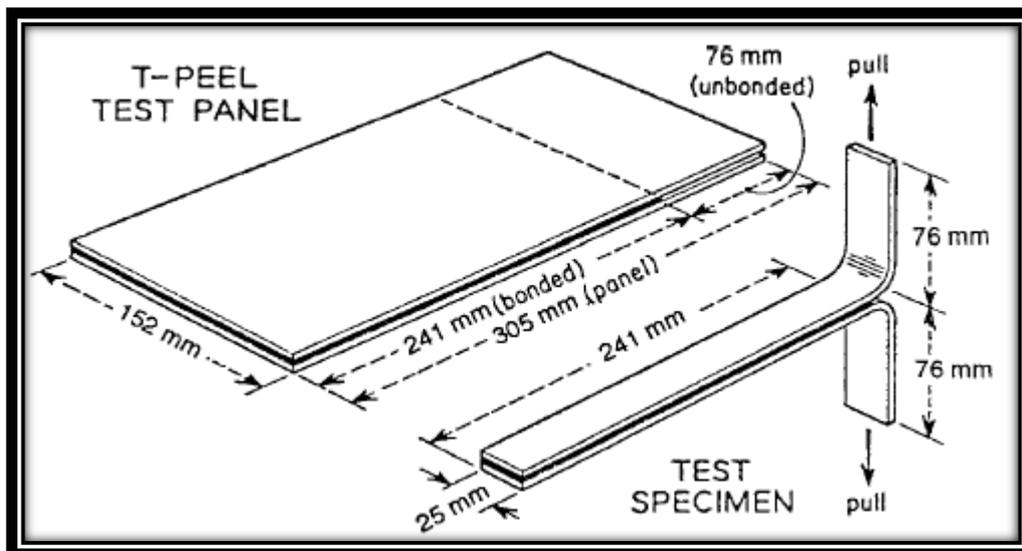


**Figura 4.3:** Placas de PP y de HDPE obtenidas mediante prensado.

#### 4.4. Obtención de cintas y armado de probetas

Terminadas las placas de cada polímero se procedió a cortar cada placa en cintas o tiras de un ancho de 25 mm según indica la Norma para el ensayo de peeling Norma ASTM D1876. Una vez cortadas todas las tiras se armaron sándwiches utilizando al HDPE y al PP como tapas, mientras que en el centro se colocaron los copolímeros.

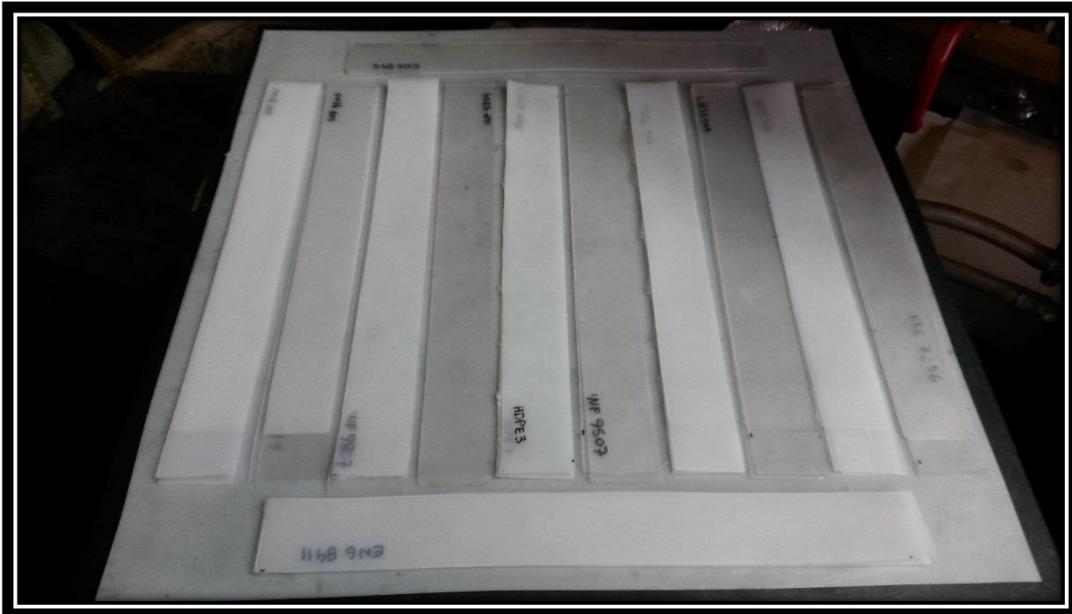
En la imagen puede observarse de color blanco el sustrato rígido (tapas de homopolímero), y en color negro el centro formado por la tira de copolímero.



**Figura 4.4:** Dimensiones para el armado de las probetas según la norma ASTM D1876.

Luego armados todos los sándwiches se colocan todas las posibles combinaciones de polímeros en el mismo molde en que se armaron las placas, pero en este caso no es necesario utilizar la cavidad en la cual se formaban las placas, es decir, para el armado del molde se utiliza: placas

metálicas y láminas de PET, y se distribuyen los sándwiches con todas las combinaciones de los polímeros como se muestra en la siguiente imagen:



**Figura 4.5:** Sándwich previo al tratamiento térmico para la consolidación de las probetas.

El hecho de colocar todas las muestras en un mismo molde es para poder someter a las muestras a exactamente las mismas condiciones de tratamiento térmico y así poder realizar una comparación más representativa.

En la *figura 4.5* pueden verse 12 sándwiches los cuales poseen las siguientes combinaciones:

Copolímero			Sustrato
INFUSE	9100	+	HDPE
INFUSE	9100	+	PP
INFUSE	9807	+	HDPE
INFUSE	9807	+	PP
INFUSE	9507	+	HDPE
INFUSE	9507	+	PP
ENGAGE	7380	+	HDPE
ENGAGE	7380	+	PP
ENGAGE	7256	+	HDPE
ENGAGE	7256	+	PP
ENGAGE	7447	+	HDPE
ENGAGE	7447	+	PP

**Tabla 4.1:** Combinación de los materiales dentro del molde para cada tratamiento térmico.

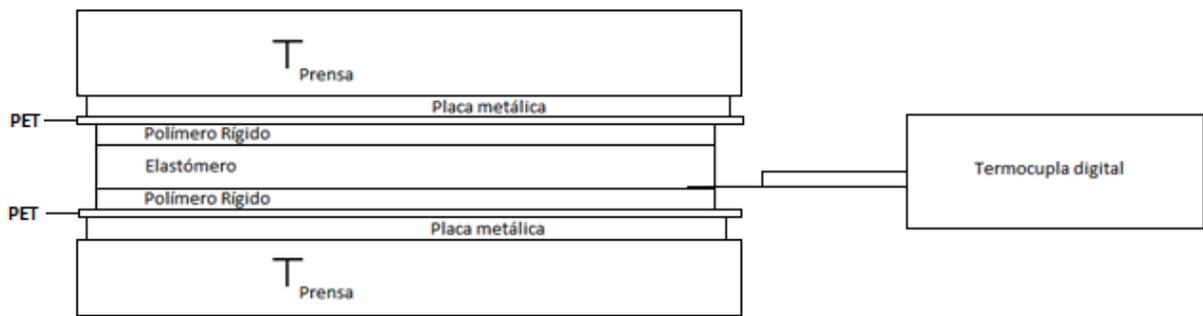
#### 4.5. Metodología para la consolidación de las muestras

Las muestras o probetas se consolidan cuando el molde con las tiras en su posición son colocadas en la prensa a la temperatura deseada. A partir de que las tiras alcanzan dicha temperatura, comienza un proceso de recocido, en donde cada polímero adquiere su estado cristalino correspondiente y comienzan a activarse los mecanismos de interdifusión debido a un aumento en el volumen libre y una mayor movilidad de las cadenas por activación térmica, además ocurre la fusión de los cristales según la temperatura alcanzada. Las temperaturas seleccionadas para consolidar cada set de polímeros fueron de: 80, 100, 120 y 140°C.

La presión de la prensa fue en todos los casos de 50 kg/cm<sup>2</sup>, y el tiempo de exposición a la temperatura máxima fue de 5 minutos.

En este caso a diferencia de cuando se formaban las placas con los pellets, no fue necesario un precalentamiento debido a que esto podría generar un deslizamiento de cada tira sobre la otra.

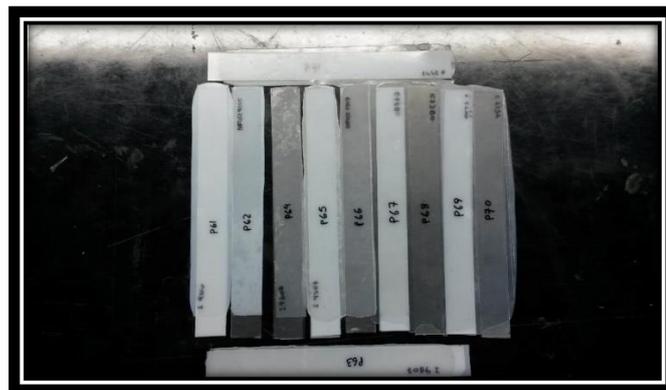
Para el control del tiempo a la máxima temperatura, se colocó una termocupla entre la interfaz del polímero rígido y el elastómero como se puede ver en el siguiente diagrama:



**Figura 4.6:** Esquema de la disposición de los elementos para realizar el tratamiento térmico.

Finalmente transcurrido el tiempo de 5 minutos a la máxima temperatura se procedió al enfriamiento del molde nuevamente con el pasaje de agua a través de los canales de refrigeración del molde de la prensa. La temperatura final de desmolde se fijó en 40°C.

El resultado final fue la obtención de los sándwiches como se puede observar en la siguiente imagen:



**Figura 4.7:** Probetas obtenidas luego del tratamiento térmico.

Luego se procede al acondicionamiento de las probetas mediante el corte al ras del polímero excedente, con una hoja de corte afilada, teniendo especial cuidado en no aplicar esfuerzos que puedan despegar las láminas.

#### **4.6. Ensayo mecánico**

Los ensayos de peeling (Norma ASTM D1876-01) se realizan en una máquina de ensayos universales (INSTRON 3369), con celda de carga de 500N. La velocidad de carga fue de 254 mm/min con una temperatura ambiente de 26°C y una humedad ambiente del 37%.



**Figura 4.8:** *Máquina de ensayos universales INSTRON 3369*

Debido a que los extremos de las tiras son muy delgadas debe tenerse especial cuidado a la hora de sujetarlas con las mordazas de la máquina de ensayos, ya que si se ajustan con demasiada presión puede romper el extremo de la tira, y si se ajustan con poca presión las tiras pueden resbalar al empezar el ensayo.

#### 4.7. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):

A partir de esta técnica se busca por un lado caracterizar los materiales utilizados en estado puro, por medio de la determinación de la Temperatura de fusión, porcentaje de cristalinidad y Temperatura de cristalización. Y por otro obtener las curvas de DSC de las muestras sustrato-copolímero consolidadas, para poder observar el comportamiento térmico del conjunto, es decir la forma y temperatura de los picos. Para esto se extrae mediante un sacabocados una pequeña cantidad de muestra (aprox 10 mg) de cada probeta. Se utilizó un calorímetro Perkin Elmer DSC-Pyris 1. El ciclo térmico utilizado para el ensayo fue: calentar -40 a 200°C a 10°C/min (1º Barrido, para borrar historia térmica), luego enfriar 200 a -40°C a 10°C/min y finalmente calentar desde -40 a 200°C a 10°C/min.



Figura 4.9: Equipo DSC Perkin Elmer Pyris

#### 4.8. Análisis de datos

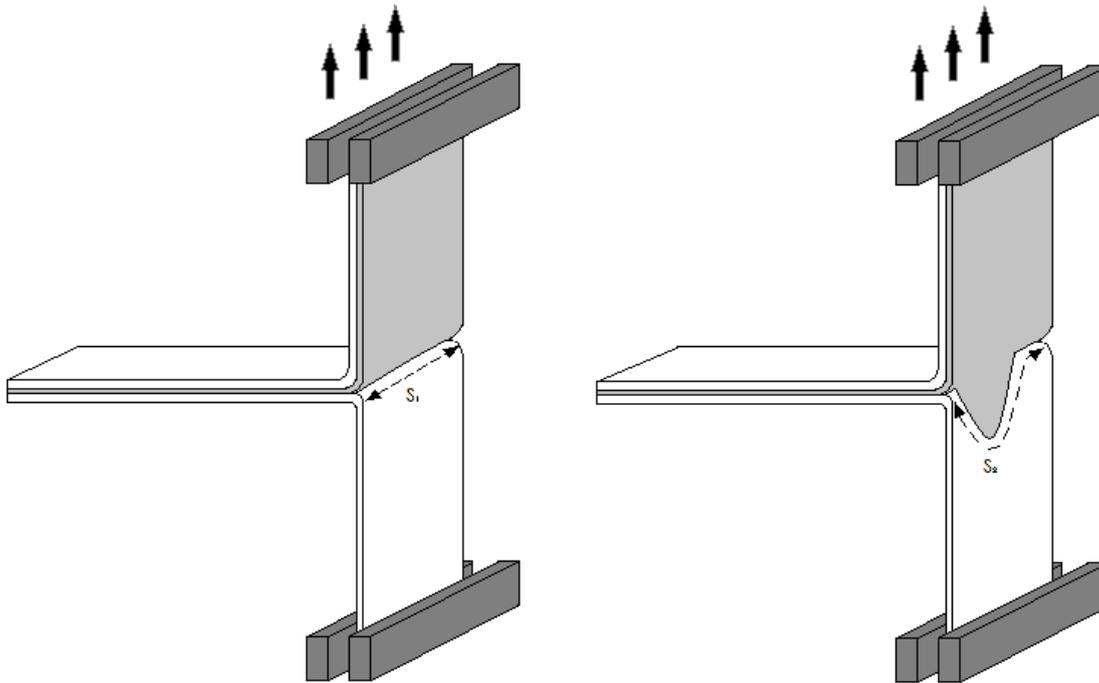
Con el programa OriginPro 8.0 se grafican para cada temperatura la Fuerza de Adhesión (N/m) vs desplazamiento (mm). La Fuerza de adhesión es la carga medida dividida por el ancho de la tira (0.025m).

Se toma en cuenta como desplazamiento al movimiento de la zona adherida sobre el largo de la probeta, es decir que el desplazamiento es igual al desplazamiento de las mordazas dividido 2.

## 5. Resultados y discusiones

### 5.1. Resultados de los ensayos de Peeling (T-Peel)

Las curvas de adhesión presentan diferentes formas. Cuando la fuerza de adhesión es baja las curvas son constantes y con oscilaciones muy leves o casi imperceptibles, mientras que a altas fuerzas de adhesión se producen cambios geométricos en el frente del peeling, dando lugar a grandes oscilaciones en el gráfico Fuerza de Adhesión vs desplazamiento.



**Figura 5.1:** Esquema del cambio geométrico en el frente de peeling

La *figura 5.1* muestra lo que se observa en algunos de los ensayos de peeling cuando la adhesión es muy alta. En ciertas zonas de la probeta el copolímero queda adherido de manera no homogénea, lo que genera que el frente de peeling cambie su geometría, aumentando la longitud del frente adherido, ocasionando que la tensión necesaria para el despegue sea mayor. Luego, al despegarse o romperse el copolímero, la tensión baja. El copolímero se rompe cuando la adhesión es tan grande que la tensión necesaria para el despegue es mayor a su tensión de rotura.

5.1.1. Ensayos de Peeling HDPE-Engage Serie 7000 (EBC):

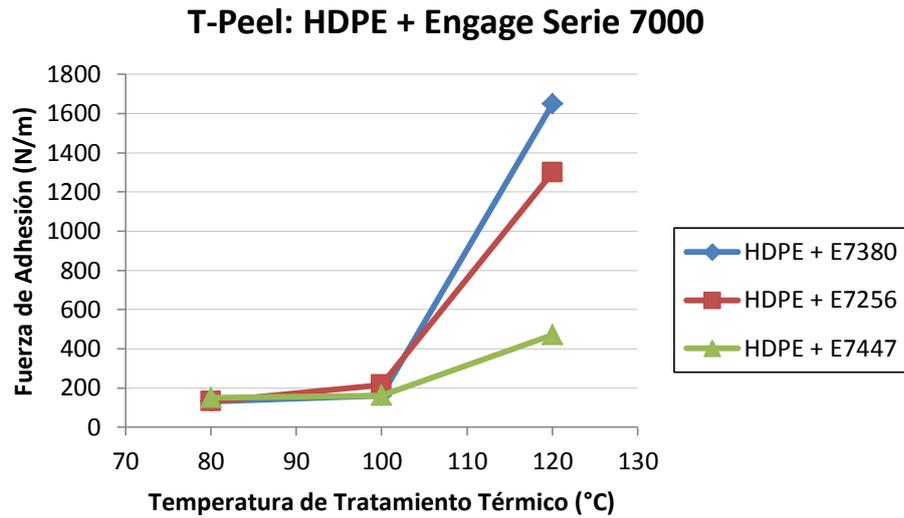


Figura 5.2: Gráfico de Fuerza de Adhesión promedio vs Temperatura de tratamiento térmico de HDPE con la familia de copolímeros Engage Serie 7000

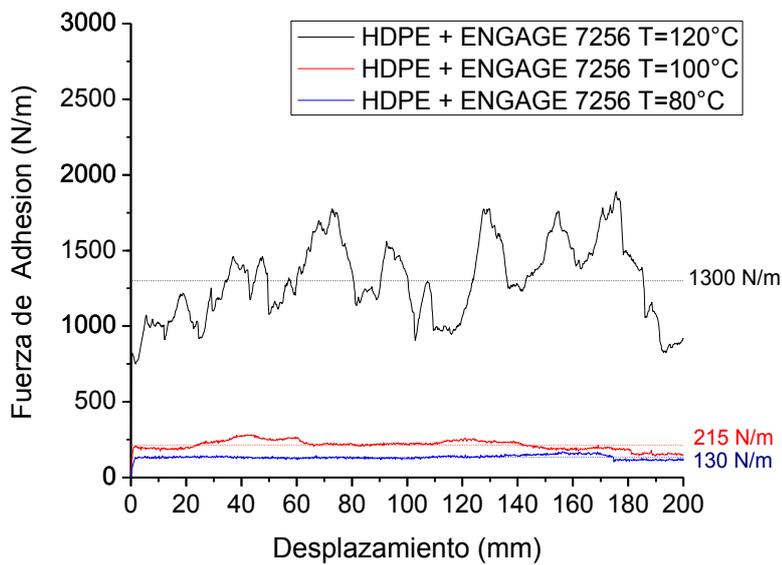
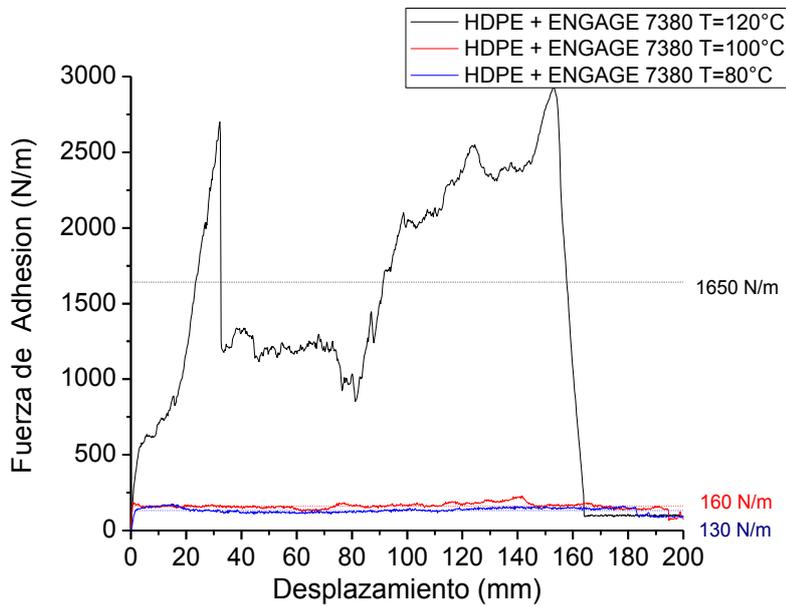
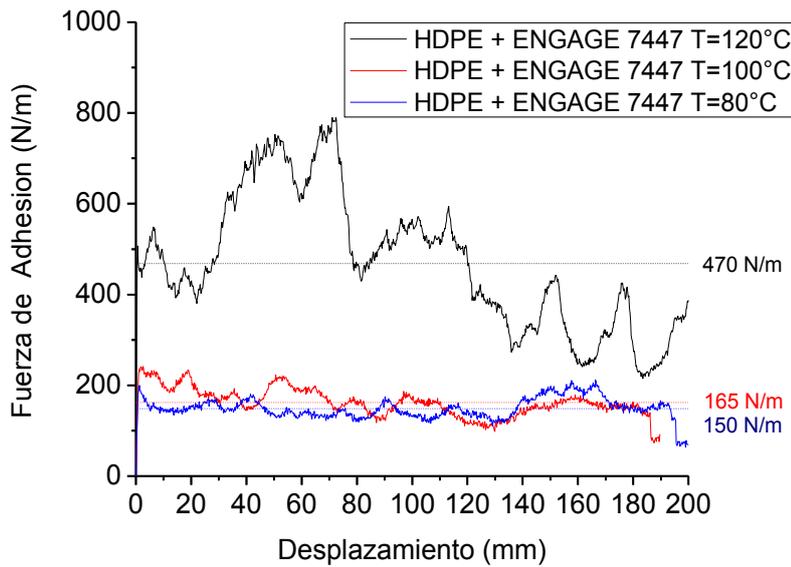


Figura 5.3: Curvas de Peeling del copolímero Engage 7256 sobre HDPE. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100 y 120°C

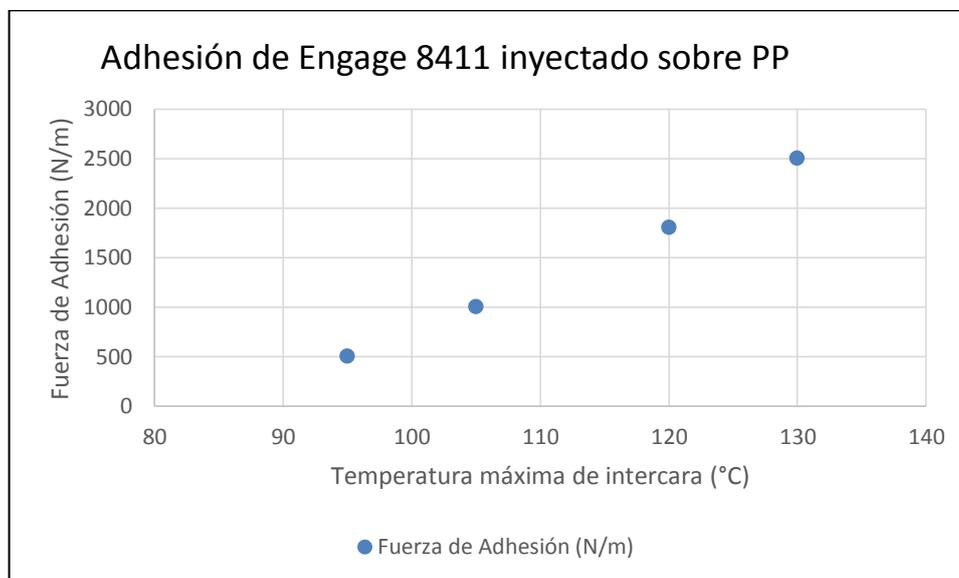


**Figura 5.4:** Curvas de Peeling del copolímero Engage 7380 sobre HDPE. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100 y 120°C



**Figura 5.5:** Curvas de Peeling del copolímero Engage 7447 sobre HDPE. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100 y 120°C

Como se observa en los gráficos anteriores, que corresponden a las muestras de HDPE adherido con Engage Serie 7000, es decir HDPE-EBC, se puede observar que existe una tendencia de la Fuerza de Adhesión a aumentar con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, este comportamiento también fue observado en diferentes trabajos de investigación [7] en muestras de PP sobreinyectadas con copolímeros random de etileno-octeno y etileno-buteno. El comportamiento para muestras hechas por sobreinyección -que corresponde a tiempos de contacto de intercara caliente cortos- se observa en el siguiente gráfico:



**Figura 5.6:** Fuerza de Adhesión de PP sobreinyectado con Engage 8411 sin tratamiento térmico

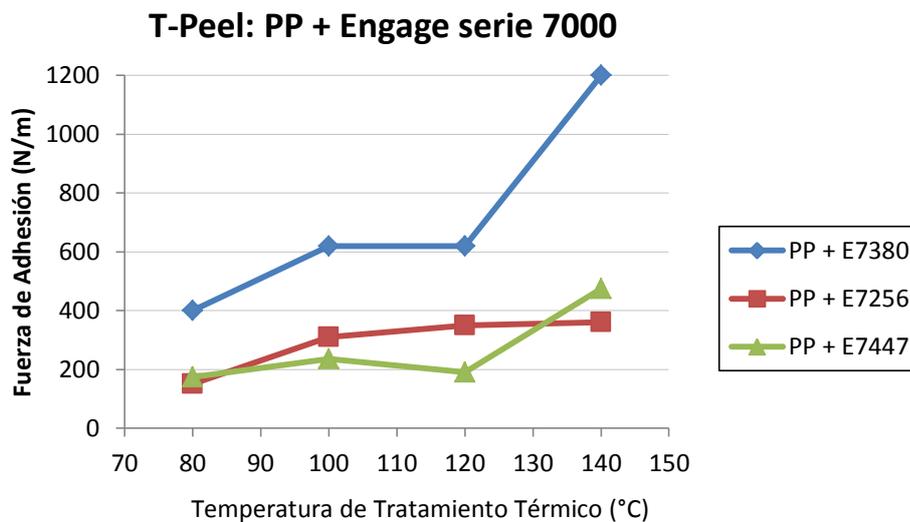
Se puede observar que los valores promedio de fuerza de adhesión entre el PP y el Engage 8411, se encuentran en el orden de los valores que se determinaron en este trabajo para los diferentes materiales ensayados, recordando que tanto el tipo de procesamiento como el tipo de ensayo llevados a cabo fueron diferentes. Esto nos da una pauta de que se pueden llevar a cabo prácticas de procesamiento más simples como el prensado, en lugar de realizar sobreinyección, para obtener valores de adhesión entre dos materiales que nos puedan brindar algún tipo de información acerca de su comportamiento respecto a la adhesión, en una primera instancia para poder realizar comparaciones.

Se observa -en las **figuras 5.3, 5.4 y 5.5**- que para los 3 Engage serie 7000, la fuerza de adhesión sobre el HDPE a temperaturas de 80 y 100°C fue similar y ronda los 150 N/m, mientras que a 120°C hay un considerable aumento en la adhesión de los 3 Engage utilizados. También se observa que los Engage 7380 y 7256 son los que presentan una mayor fuerza de adhesión a 120°C, la cual se encuentra en el orden de los 1500 N/m, y por otro lado se observa que el Engage 7447 presenta un aumento en la adhesión a 120°C muy bajo comparado con los anteriores, alcanzando una fuerza de adhesión cercana a los 500N/m.

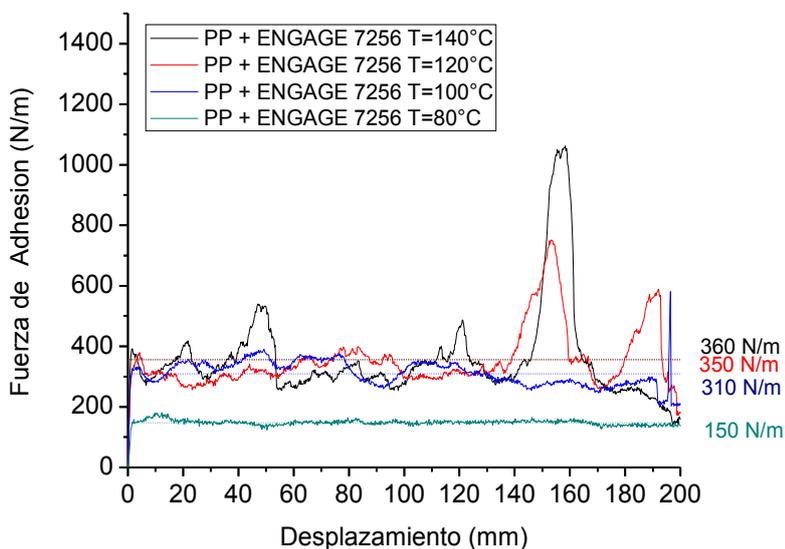
Anteriormente se explicaron los mecanismos de adhesión que gobiernan cada caso, para el HDPE con Engage serie 7000, consiste en fusión y co-cristalización, pero debe alcanzarse una temperatura adecuada para que haya la suficiente cantidad de HDPE fundido y que el copolímero pueda disolverlo. Adicionalmente el aumento en la cantidad de fundido en el sustrato a 120°C permite una mayor penetración de las cadenas de ambos polímeros en la intercara, generando una

interfase de HDPE y copolímero que al co-cristalizar le permite generar fuerzas de adhesión mayores que a las temperaturas de 80 y 100°C, en donde la cantidad de HDPE fundido es muy baja.

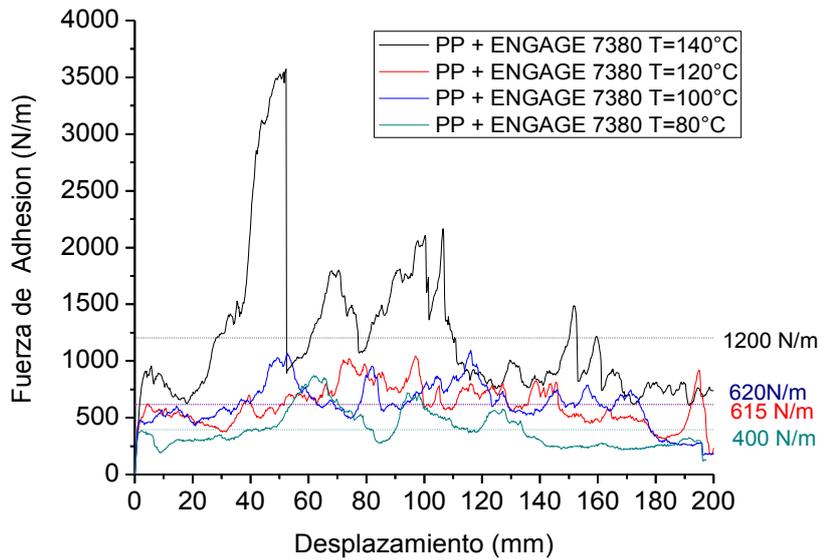
### 5.1.2. Ensayo de Peeling PP- Engage Serie 7000:



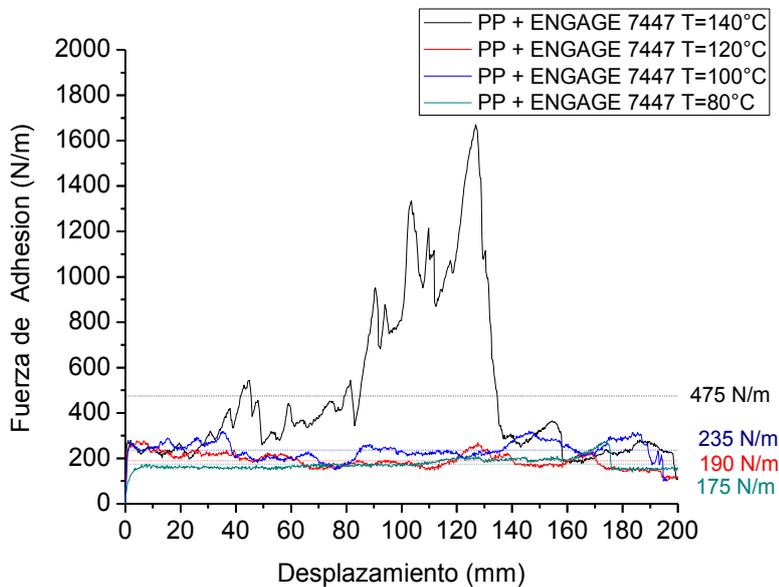
**Figura 5.7:** Gráfico de Fuerza de Adhesión promedio vs Temperatura de tratamiento térmico de PP con la familia de copolímeros Engage Serie 7000



**Figura 5.8:** Curvas de Peeling del copolímero Engage 7256 sobre PP. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100, 120 y 140°C



**Figura 5.9:** Curvas de Peeling del copolímero Engage 7380 sobre PP. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100, 120 y 140°C

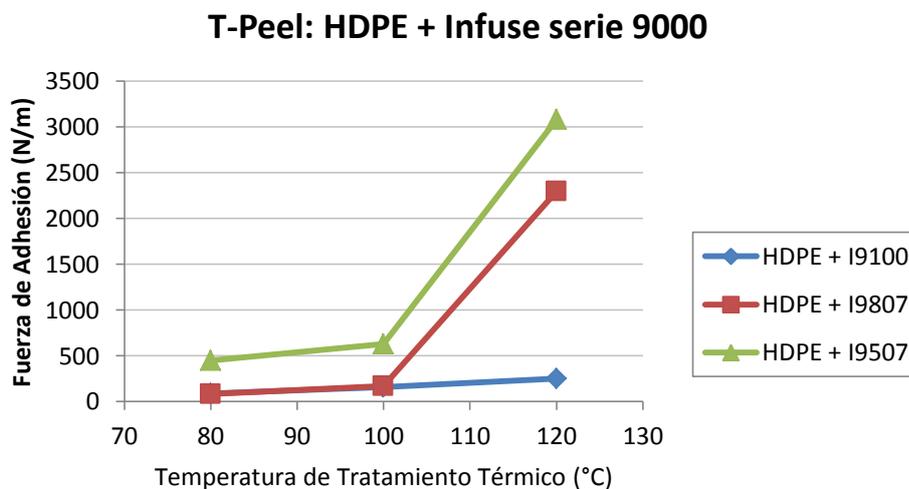


**Figura 5.10:** Curvas de Peeling del copolímero Engage 7447 sobre PP. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100, 120 y 140°C

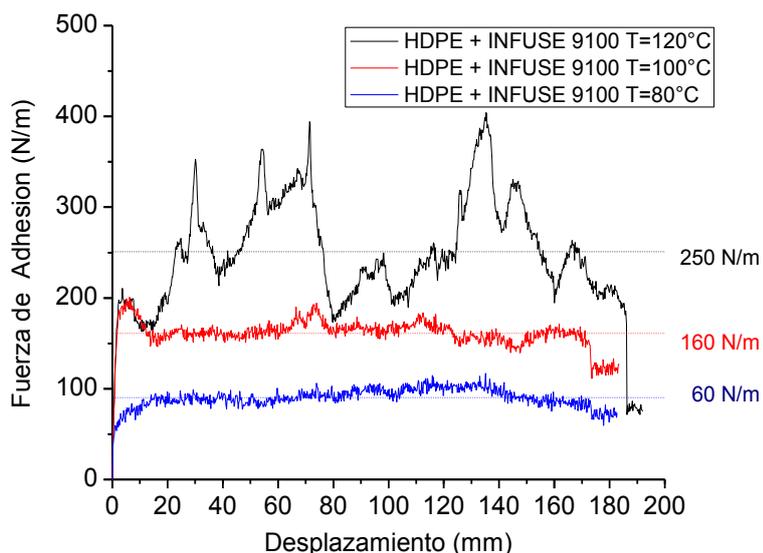
Cuando se evaluó la adhesión de los copolímeros random de etileno-buteno, Engage serie 7000, utilizando polipropileno (PP) como sustrato rígido, se obtuvo una menor adhesión que cuando el sustrato rígido es HDPE para temperaturas de tratamiento térmico mayores a 120°C, sin embargo a temperaturas de 80 y 100°C la adhesión sobre PP como sustrato rígido, fue levemente mayor, esto puede explicarse teniendo en cuenta que a estas bajas temperaturas, la co-cristalización es muy baja o nula en el HDPE, y como en el PP no hay co-cristalización, el mecanismo de adhesión tanto en PP como en HDPE a bajas temperaturas es el mismo, la diferencia está en que el PP tiene una menor cristalinidad, y por ende el copolímero penetra más fácilmente, obteniéndose así una adhesión levemente mayor. Al igual que con el HDPE la adhesión nuevamente se incrementó con el aumento

de temperatura del tratamiento térmico, lo que se corresponde con, al igual que en el HDPE, un aumento en el volumen libre con la temperatura. Nuevamente el Engage 7380 presentó una mayor fuerza de adhesión comparado con el Engage 7256 y Engage 7447.

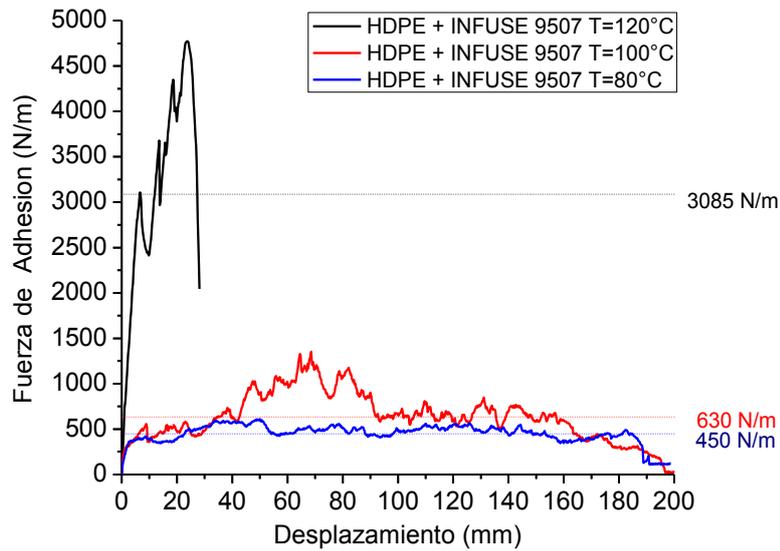
### 5.1.3. Ensayo de Peeling HDPE-Infuse Serie 9000:



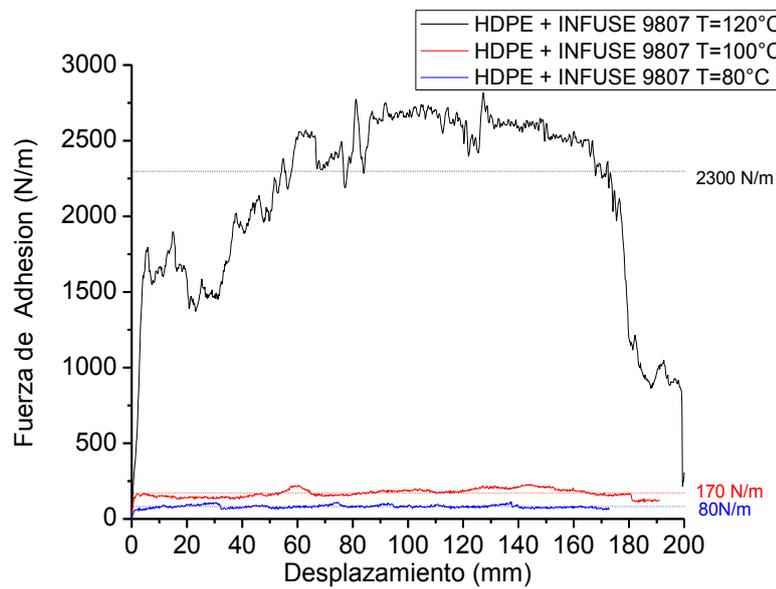
**Figura 5.11:** Gráfico de Fuerza de Adhesión promedio vs Temperatura de tratamiento térmico de HDPE con la familia de copolímeros Infuse Serie 9000



**Figura 5.12:** Curvas de Peeling del copolímero Infuse 9100 sobre HDPE. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100 y 120 °C



**Figura 5.13:** Curvas de Peeling del copolímero Infuse 9507 sobre HDPE. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100 y 120°C



**Figura 5.14:** Curvas de Peeling del copolímero Infuse 9807 sobre HDPE. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100 y 120°C

Los ensayos de adhesión entre el Infuse y el HDPE arrojaron resultados muy diferentes a los copolímeros Engage con HDPE, principalmente en la magnitud de la fuerza de adhesión que se obtuvo. En un principio esta diferencia en la adhesión podría atribuirse a que el Infuse posee una estructura en bloques amorfos y cristalinos en donde podría presentarse una segunda contribución en el mecanismo de adhesión, es decir además del aporte por el fingering del segmento amorfo del copolímero que ingresa en el sustrato, también podría existir una co-cristalización del bloque de Polietileno del copolímero.

A la hora de evaluar los mecanismos de adhesión es posible como se mencionó anteriormente agregar un nuevo aporte en la adhesión, en donde no solo la parte amorfa del copolímero entra en juego a la hora de la adhesión sino que también la parte cristalina formada por los bloques de polietileno del Infuse.

Para evaluar cuál es el aporte de la co-cristalización en la adhesión, debe tenerse en cuenta que no todos los bloques rígidos se encuentran en la superficie adherida, de hecho estadísticamente la cantidad de bloques que se encuentran en la superficie es baja, sin embargo, si la temperatura alcanzada por el copolímero es lo suficientemente alta, los bloques pueden penetrar en el sustrato a alta temperatura y pueden fundirse parcial o totalmente generando que la co-cristalización se produzca tanto en la intercara como dentro del sustrato durante el enfriamiento. Dando un gran aporte a la magnitud de la fuerza de adhesión.

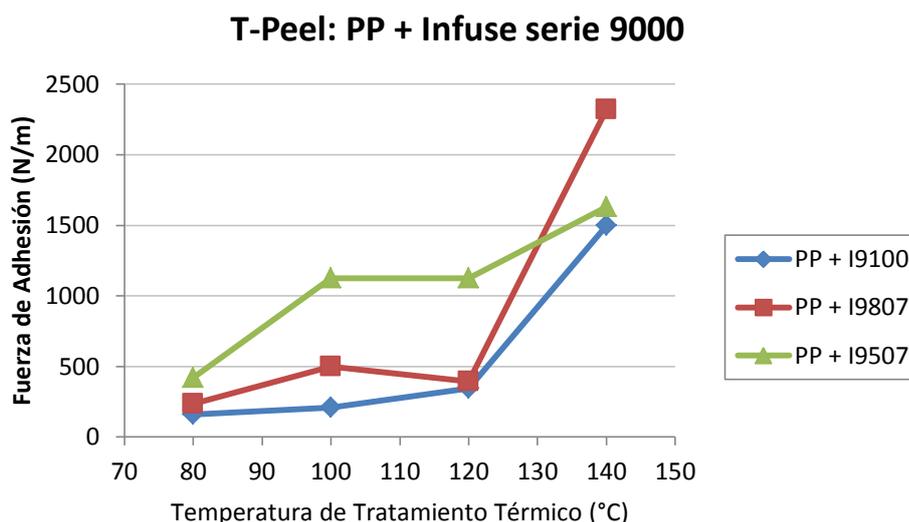
Analizando de manera particular cada copolímero se observa que el Infuse 9100 posee a 120°C una muy baja adhesión sobre el HDPE. El mecanismo de adhesión para estos dos semicristalinos se espera que sea interdigitación para la parte amorfa y co-cristalización para la parte cristalina. Como se detalla más adelante en la sección dedicada a los estudios de DSC, la curva de fusión del sándwich recocido de un par de polímero y copolímero de etileno que han co-cristalizado no es la sumatoria de las curvas de fusión de los componentes individuales. Los pares que presentan altos valores de adhesión –típicos de materiales fundidos y co-cristalizados- presentan una curva de fusión que indica que los cristales de menor tamaño del HDPE han sido fundidos. En el caso del Infuse 9100, ninguna de las curvas de fusión corresponde a otra situación que la simple sumatoria de las curvas de fusión de los componentes individuales, sugiriendo que no ha habido fusión y co-cristalización.

Para los casos del Infuse 9507 e Infuse 9807 estos son poco cristalinos comparados al Infuse 9100, por lo tanto estos poseen una mayor cantidad de amorfo que puede difundirse en el HDPE. Esta baja cristalinidad es debido a que comparados con el Infuse 9100 estos dos copolímeros poseen una mayor cantidad de Octeno y por lo tanto menos cantidad de bloques rígidos, esto reafirma que el mecanismo que controla la adhesión es el de interdigitación de la parte amorfa del copolímero seguido (o no) de co-cristalización. Los valores de resistencia al despegue son similares a los que corresponden a otras situaciones donde los polímeros son diferentes (Engage 8411 sobre PP) y por lo tanto no pueden co-cristalizar. [7]

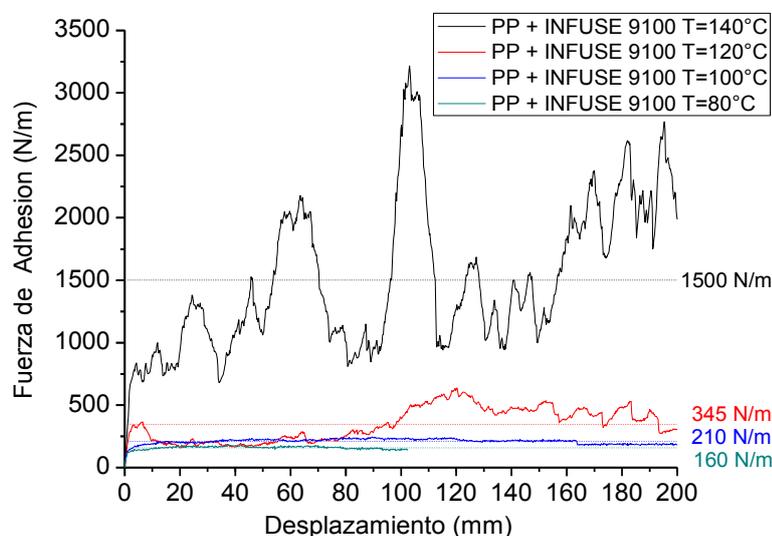
Si suponemos que las composiciones del Infuse 9507 y el Infuse 9807 son similares, al igual que su cristalinidad, puede suponerse que las diferencias de valores de Peso Molecular influyen sobre la mayor adhesión de estos dos copolímeros cuando se comparan con la del Infuse 9100. Lo que ocurre es que, cuando el peso molecular es bajo y el tamaño de las macromoléculas es conmensurable con la longitud de los segmentos amorfos, el número de extremos libres (es decir, segmentos finales) es relativamente grande, y por consiguiente la probabilidad de su difusión en un adherente es también grande. De acuerdo con razones puramente estéricas, la probabilidad de la

difusión de segmentos finales de macromoléculas en un polímero es mayor que la de los segmentos medios, por lo que en estas condiciones la adhesión se determinará casi completamente por la difusión de extremos libres de las macromoléculas. A medida que aumenta el peso molecular, la proporción relativa de segmentos finales y medios cambia abruptamente a favor de estos últimos, disminuyendo así la adhesión. Finalmente, a cierto valor definido de peso molecular, el número de extremos de macromoléculas se hace tan pequeño en comparación con el número total de segmentos en la macromolécula que la participación de los primeros en la difusión se hace imperceptible. Por lo tanto, a pesos moleculares altos la adhesión se determinará principalmente por la difusión de los segmentos medios y en la medida en que el tamaño del segmento no depende de la longitud de la macromolécula, la adhesión deja de ser dependiente del peso molecular del polímero.

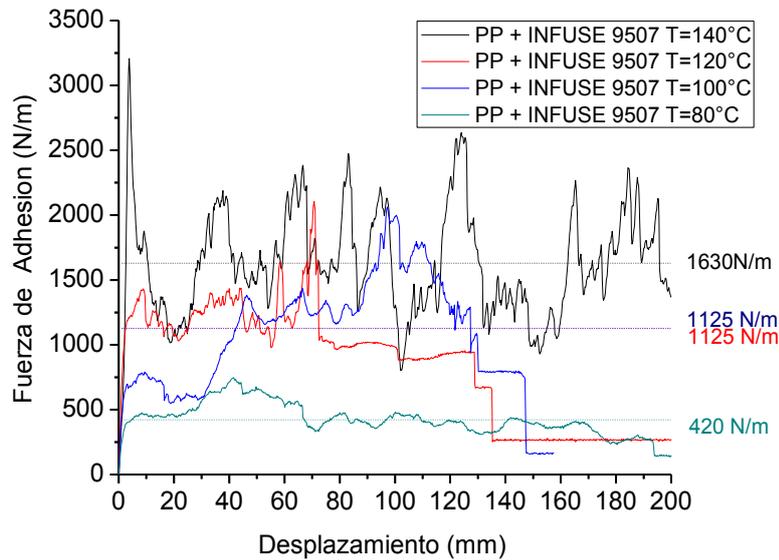
#### 5.1.4. Ensayo de Peeling PP-Infuse Serie 9000:



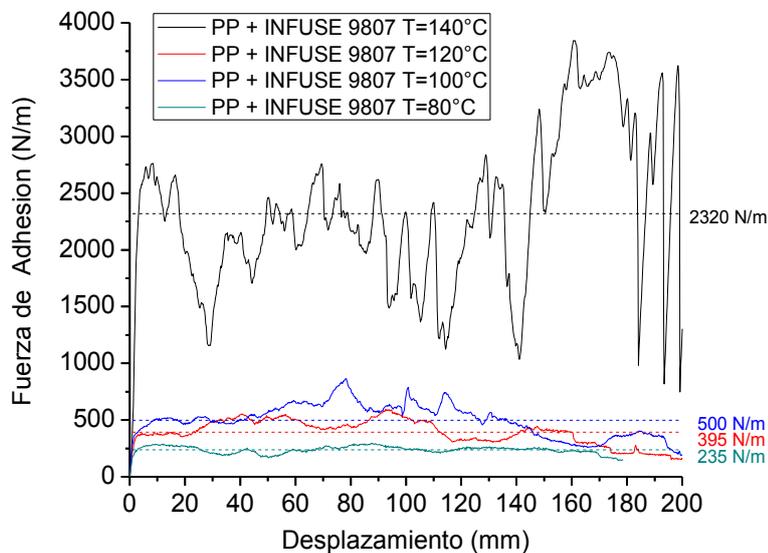
**Figura 5.15:** Gráfico de Fuerza de Adhesión promedio vs Temperatura de tratamiento térmico de PP con la familia de copolímeros Infuse Serie 9000



**Figura 5.16:** Curvas de Peeling del copolímero Infuse 9100 sobre PP. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100, 120 y 140°C



**Figura 5.17:** Curvas de Peeling del copolímero Infuse 9507 sobre PP. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100, 120 y 140°C



**Figura 5.18:** Curvas de Peeling del copolímero Infuse 9807 sobre PP. Muestras tratadas térmicamente a 80, 100, 120 y 140°C

Cuando se ensayaron las muestras de Infuse Serie 9000 utilizando Polipropileno como sustrato rígido, se obtuvieron grandes diferencias en los resultados con respecto a cuándo el sustrato rígido utilizado fue el HDPE. Se puede observar que hubo un gran aumento en la adhesión a 140°C, temperatura a la cual no es posible comparar con HDPE ya que este se funde completamente a esa temperatura, haciendo imposible separarlo del copolímero. A 140°C el copolímero Infuse se encuentra totalmente en estado líquido, y por lo tanto aumenta mucho la velocidad y la extensión de la penetración de éste en la fase amorfa del PP. El mecanismo propuesto que explica la adhesión

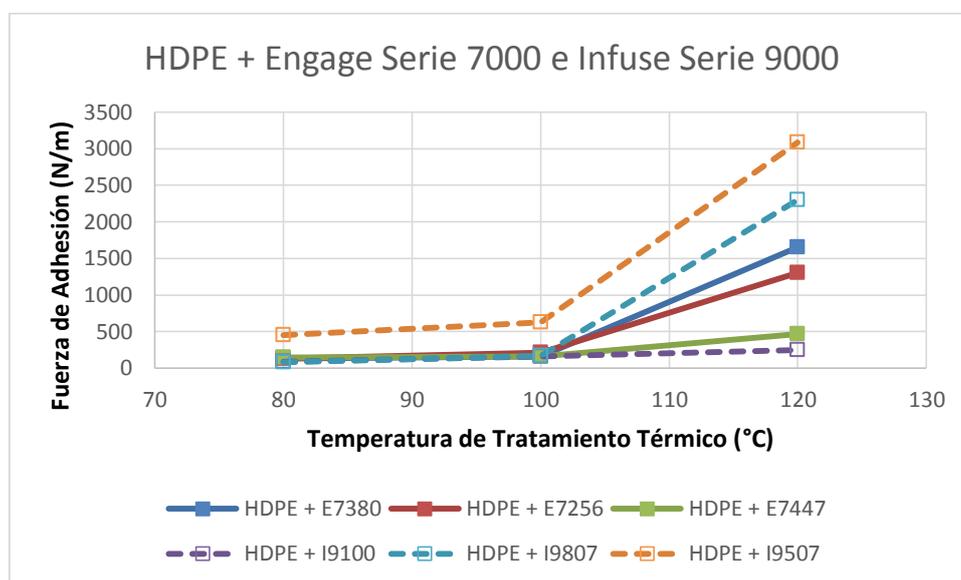
sobre el Infuse serie 9000 y el Polipropileno, es el mecanismo de interdigitación de Rouse pero sin co-cristalización.

En la *figura 5.16* se observa que la fuerza de adhesión aumenta en gran medida cuando se realiza el tratamiento térmico a 140°C, mientras que por debajo de esta temperatura la adhesión fue muy pobre. Esto puede deberse principalmente a que a 120°C el copolímero se encuentra justo por debajo de su temperatura de fusión, y la movilidad de sus cadenas se encuentra severamente restringida por los cristales de PE; a 140°C todos los cristales de PE han fundido, y la movilidad de las cadenas del copolímero aumenta dramáticamente; a consecuencia de esto es mucho más fácil que las cadenas de copolímero amorfo penetren en el PP a 140°C.

En la *figura 5.17* la fuerza de adhesión es similar entre 100°C y 120°C. La diferencia más notable cuando se adhiere el Infuse al PP con respecto al Engage, es que la curva de fuerza de adhesión vs desplazamiento para las muestras con Infuse muestra grandes oscilaciones.

En la *figura 5.18* nuevamente se observa un gran aumento en la adhesión a temperatura de tratamiento térmico de 140°C también presentando grandes oscilaciones. Sin embargo es muy notable la diferencia que se observa a temperaturas menores a 120°C en donde la adhesión fue muy baja. Esta gran diferencia nuevamente es que a 140°C hay disponible más cantidad de Polipropileno en estado fundido que es donde hay mayor penetración de las cadenas de copolímero.

## 5.2. Comparación en la adhesión entre Engage Serie 7000 e Infuse Serie 9000 sobre HDPE

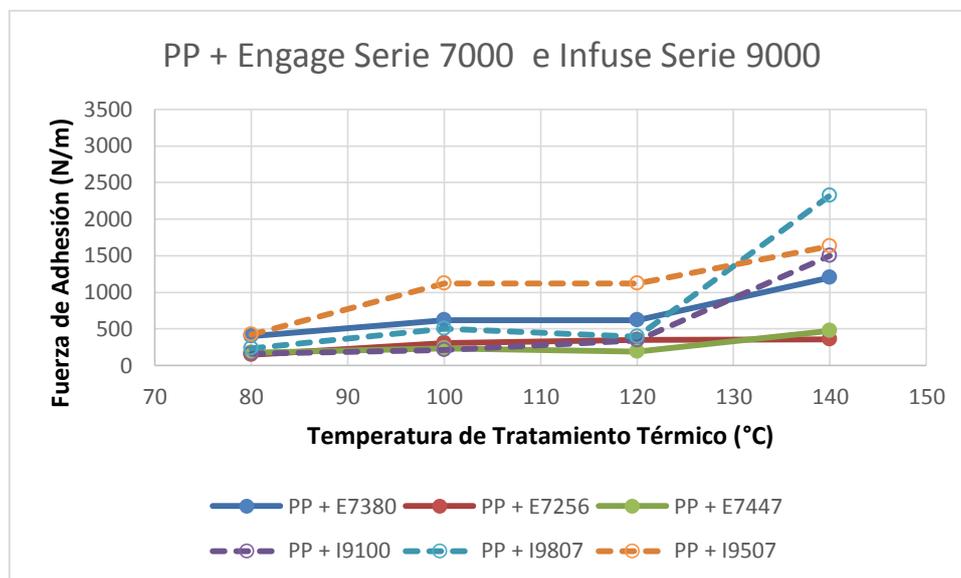


**Figura 5.19:** Gráfico comparativo de la adhesión entre Engage Serie 7000 e Infuse Serie 9000 sobre HDPE

En la Figura 5.19, se puede observar la comparación en las fuerzas de adhesión de todos los copolímeros, es decir Engage serie 7000 e Infuse serie 9000, respecto al polietileno de alta densidad utilizado como sustrato rígido. Se observa que a temperaturas menores a 100°C la adhesión fue muy pobre en todos los casos, a excepción del Infuse 9507, el cual, claramente es el que posee una mayor capacidad de adherirse al HDPE en todo el rango de temperaturas evaluado. Como se mencionó previamente este resultado se debe a que el HDPE un material con alta cristalinidad, lo que dificulta la penetración de las cadenas de copolímero, y a que las temperaturas inferiores a 100°C no permitieron fundir el sustrato para lograr la co-cristalización entre sustrato y copolímero.

A temperaturas superiores a los 100°C comienza a observarse que la adhesión aumenta de manera significativa. Se puede observar que el mayor aumento lo poseen los Infuse a excepción del Infuse 9100, el cual presentó la más baja adhesión, como se explicó previamente esto se debió a la alta cristalinidad del infuse 9100, el cual a 120°C aún no se encuentra fundido, y los cristales inmovilizan parcialmente al fundido contenido entre ellos. Por otro lado el mayor aumento en la adhesión del infuse 9507 y 9807, comparado con la serie Engage, se debe a la co-cristalización de los bloques de etileno del copolímero con el sustrato.

### 5.3. Comparación en la adhesión entre Engage Serie 7000 e Infuse Serie 9000 sobre PP



**Figura 5.20:** Gráfico comparativo de la adhesión entre Engage Serie 7000 e Infuse Serie 9000 sobre PP

En la Figura 4.33, se puede observar la comparación en las fuerzas de adhesión de todos los copolímeros, es decir Engage serie 7000 e Infuse serie 9000, respecto al polipropileno utilizado como sustrato rígido. En este caso a bajas temperaturas el Polipropileno presentó una mejor performance comparado con el Polietileno de alta densidad, esto se debe a que debido a que el polipropileno posee una menor cristalinidad, el área amorfa expuesta para la interdigitación es mayor. Analizando la magnitud de la fuerza de adhesión se observa que ésta es aproximadamente el doble que cuando se utilizó HDPE como sustrato rígido. Sin embargo puede observarse que a medida que la temperatura aumenta la fuerza de adhesión se mantiene prácticamente constante, esto se debe a que los mecanismos de co-cristalización no se producen en este caso, ya que ésta no ocurre con copolímeros de etileno con sustratos de polipropileno. Nuevamente puede apreciarse que el Infuse 9507 es el que mayor adhesión posee a temperaturas menores a 120°C. cuando se eleva la temperatura del tratamiento térmico a 140°C existe un aumento considerable en la adhesión, esto se debe a que ahora el Polipropileno está parcialmente fundido y los copolímeros se encuentran completamente fundidos, por lo tanto la penetración de las cadenas de copolímero ocurre más eficientemente y logrando una mayor profundidad.

#### 5.4. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido de los materiales puros

Previo a los ensayos de calorimetría de las probetas obtenidos luego de la adhesión entre los copolímeros y los sustratos, se realizó la caracterización de los materiales en estado puro, con el fin de obtener parámetros de éstos para luego contrastar dichos valores con los obtenidos de las probetas ya consolidadas.

Los valores obtenidos se muestran a continuación:

Propiedades térmicas determinadas por las curvas de DSC				
Materiales	Entalpía de fusión (J/g)	Pico de Fusión (°C)	Pico Cristalización (°C)	Cristalinidad (%)
HDPE	207,1	132,2	117,8	71,9
PP	76,5	149,3	115,6	41,6

**Tabla 5.4:** Propiedades térmicas de HDPE y PP determinadas por las curvas de DSC

Propiedades térmicas determinadas por las curvas de DSC				
Materiales	Entalpía de fusión (J/g)	Pico de Fusión (°C)	Pico Cristalización (°C)	Cristalinidad (%)
Engage 7256	36,2	73,1	56,8	12,6
Engage 7380	18,3	50,6	36,9	6,3
Engage 7447	23,0	44,0	25,4	8,0

**Tabla 5.5:** Propiedades térmicas de los Engage Serie 7000, determinadas por las curvas de DSC

Propiedades térmicas determinadas por las curvas de DSC				
Materiales	Entalpía de fusión (J/g)	Pico de Fusión (°C)	Pico Cristalización (°C)	Cristalinidad (%)
Infuse 9100	44,1	122,9	94,6	15,3
Infuse 9507	15,9	123,3	95,7	5,5
Infuse 9807	17,1	123,3	95,2	5,9

**Tabla 5.6:** Propiedades térmicas de los Infuse Serie 9000, determinadas por las curvas de DSC

#### 5.5. Calorimetría Diferencial de Barrido de las probetas sustrato-copolímero

Se seleccionaron de cada conjunto de polímeros aquellos donde se observan grandes diferencias en fuerza de adhesión, es decir para cada par sustrato-copolímero se seleccionó una muestra con un valor de adhesión relativamente bajo y otra con un valor de adhesión relativamente alto, con el fin de observar las variaciones que se encuentran y si es posible analizar para intentar determinar el o los mecanismos que controlen el proceso de adhesión.

Debido a que las muestras se adhieren con un proceso de calentamiento y aplicación de presión, es difícil controlar y medir los espesores finales de las capas de polímeros externos y la del que actúa como adhesivo. Por lo tanto no es posible calcular la cristalinidad en cada componente del sándwich final, solamente es posible utilizar el valor de temperatura en que aparece el pico de cada curva.

En los gráficos se muestran las curvas de DSC de: por un lado, homopolímero (HDPE y PP) y por otro copolímero en estado puro, correspondiente a cada sándwich, y por otro, la curva correspondiente al primer proceso de calentamiento del DSC de dos tipos de sándwich, correspondientes a un valor relativamente alto y otro relativamente bajo de adhesión.

5.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (HDPE – Engage Serie 7000):

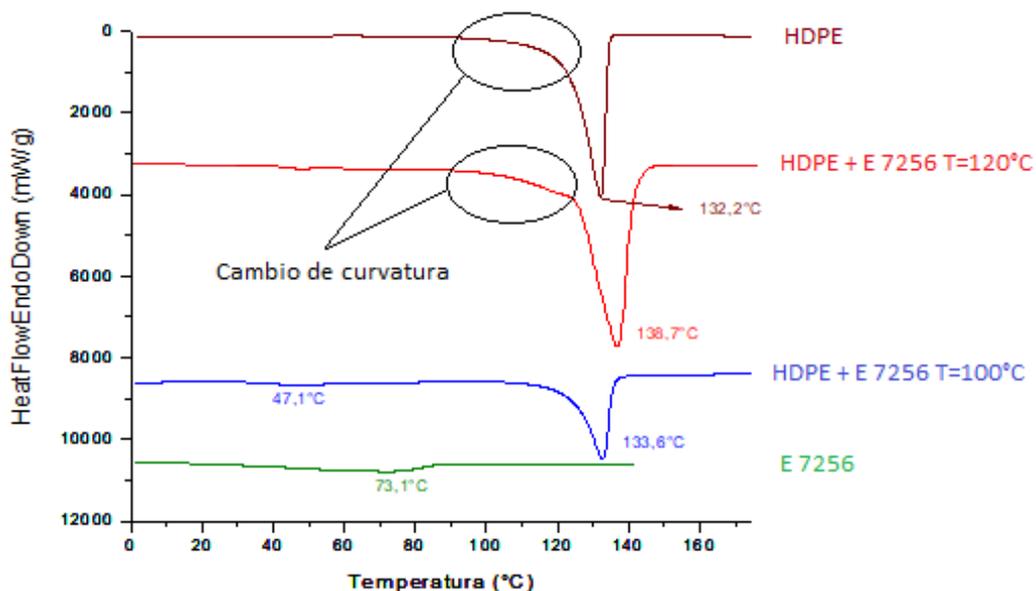


Figura 5.21: DSC del copolímero Engage 7256 sobre HDPE a 100 y 120°C, y Engage 7256 y HDPE Puros

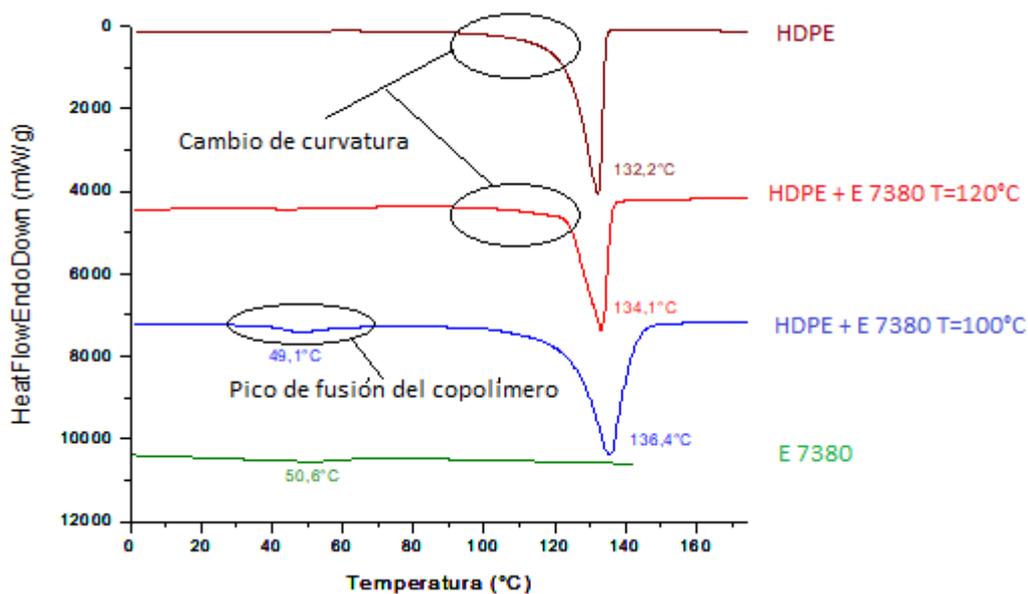
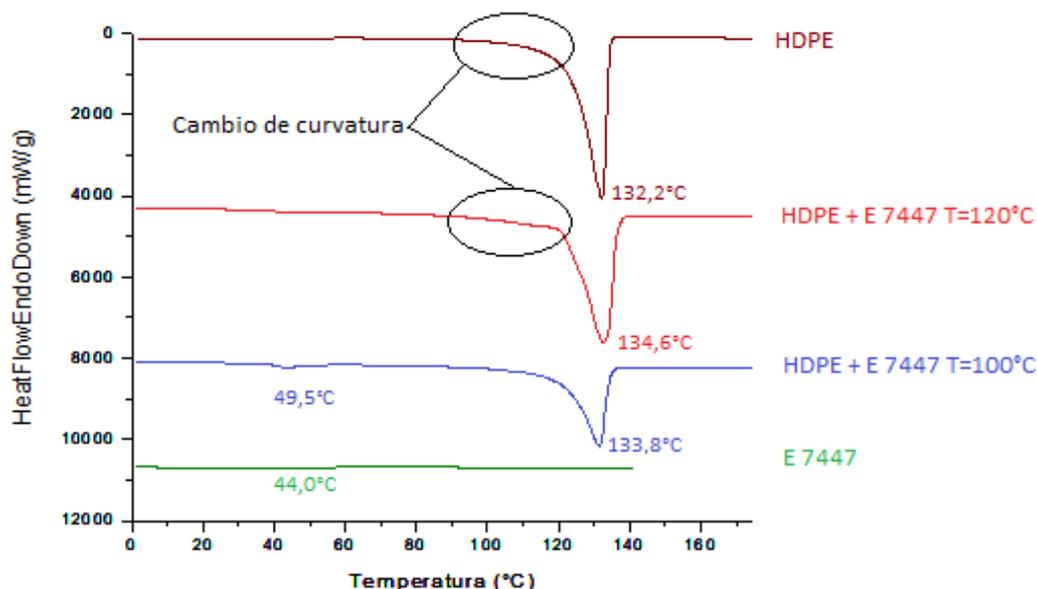


Figura 5.22: DSC del copolímero Engage 7380 sobre HDPE a 100 y 120°C, y Engage 7380 y HDPE Puros



**Figura 5.23:** DSC del copolímero Engage 7447 sobre HDPE a 100 y 120°C, y Engage 7447 y HDPE Puros

#### Comportamiento térmico a T=100°C:

En las curvas de DSC correspondientes a HDPE y Engage serie 7000, se observa que a 100°C para todos los pares Engage-HDPE, las curvas de los sándwiches son similares a una superposición de las curvas de los polímeros puros. También se observa que hay un aumento muy leve en el pico de fusión correspondiente al HDPE en el sándwich de HDPE-E7256 y HDPE-E7447, *Figura 5.21* y *Figura 5.23*, y un aumento levemente mayor en el pico del HDPE en la mezcla HDPE-E7380, *Figura 5.22*, esto se debe a que las muestras sufren un proceso de recocido durante el tratamiento térmico. Respecto a los picos de fusión correspondientes a la fusión de los copolímeros, se puede considerar que se mantienen aproximadamente en rangos de temperatura iguales a los de los copolímeros puros.

#### Comportamiento térmico a T=120°C:

Se observa cuando la temperatura de los tratamientos térmicos es 120°C, que para los 3 pares Engage-HDPE, los picos de fusión de los copolímeros en las curvas pertenecientes a los sándwiches aparentemente desaparecen. Además también se observa que hay aumento en la temperatura de fusión del HDPE en los 3 pares Engage-HDPE. Nuevamente esto se debe a un proceso de recocido durante el tratamiento térmico.

El hecho de que en las mezclas tratadas a 100°C se observe aún el pico de fusión del copolímero y a 120°C no, se debe a que a 100°C hay una fracción de HDPE fundido menor que a 120°C durante el tratamiento térmico. En ese momento el copolímero, que está completamente fundido, actúa como solvente para la parte de HDPE fundida. Todo indica que la fracción de copolímero en la solución es mayoritaria, y por lo tanto se producen cristales de espesores (y puntos de fusión) comparables a los del copolímero puro. Al cristalizar durante el enfriamiento, el HDPE disuelto en el copolímero forma cristales de menor espesor, que aparecen posteriormente fundiendo a temperaturas cercanas al punto de fusión del copolímero, esto genera un aumento en el rango de temperaturas en el que pueden observarse cristales de copolímero, además a esta zona se le une el pico de fusión del copolímero puro que no alcanzó a interactuar con el HDPE líquido ya que éste a 100°C es escaso.

En cambio, para las muestras tratadas a 120°C hay más cantidad de HDPE fundido, por lo que gran parte del copolímero penetra dentro del HDPE y cocrystaliza en cristales con punto de fusión más cercanos al del HDPE puro. También, al cristalizar a temperaturas más altas se produce un corrimiento de la curva de fusión del HDPE hacia temperaturas más altas. Se observa que el efecto no es igual para todos los copolímeros de la serie 7000: el copolímero de mayor punto de fusión disuelve más fácilmente fracciones del HDPE que funden a temperaturas bajas, por otro lado el cambio en los picos de fusión del HDPE hacia temperaturas más altas da indicios de que ha ocurrido un proceso de recocido durante el tratamiento térmico, es decir que los cristales más chicos de HDPE formaron cristales de mayor espesor aumentando levemente su temperatura de fusión. En este caso la adhesión se produce por una disolución parcial de la superficie del HDPE, seguido de cocrystalización de la fracción de HDPE disuelta con parte del copolímero

### 5.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido HDPE – Infuse Serie 9000:

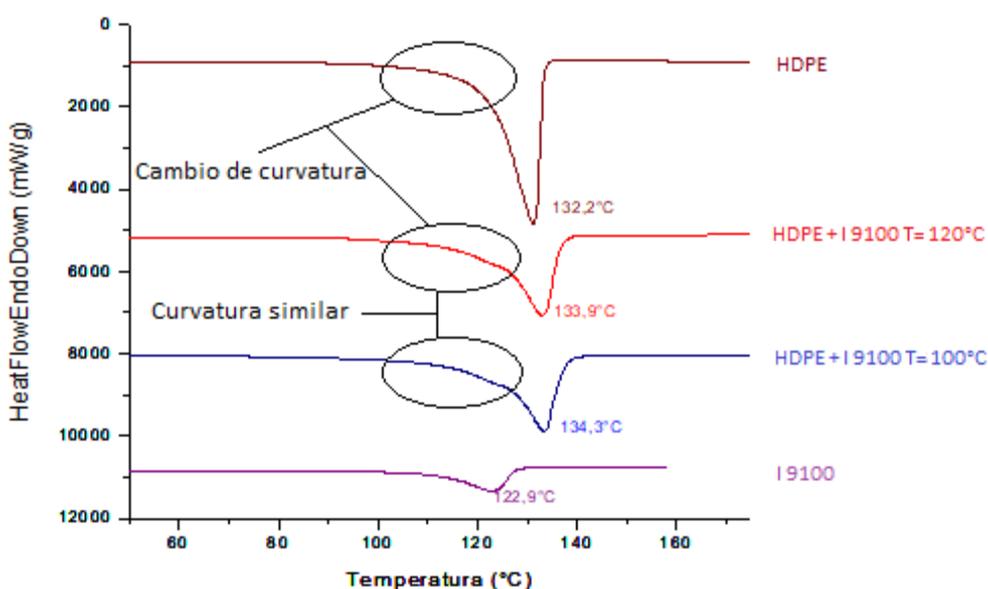


Figura 5.24: DSC del copolímero Infuse 9100 sobre HDPE a 100 y 120°C, e Infuse 9100 y HDPE Puros

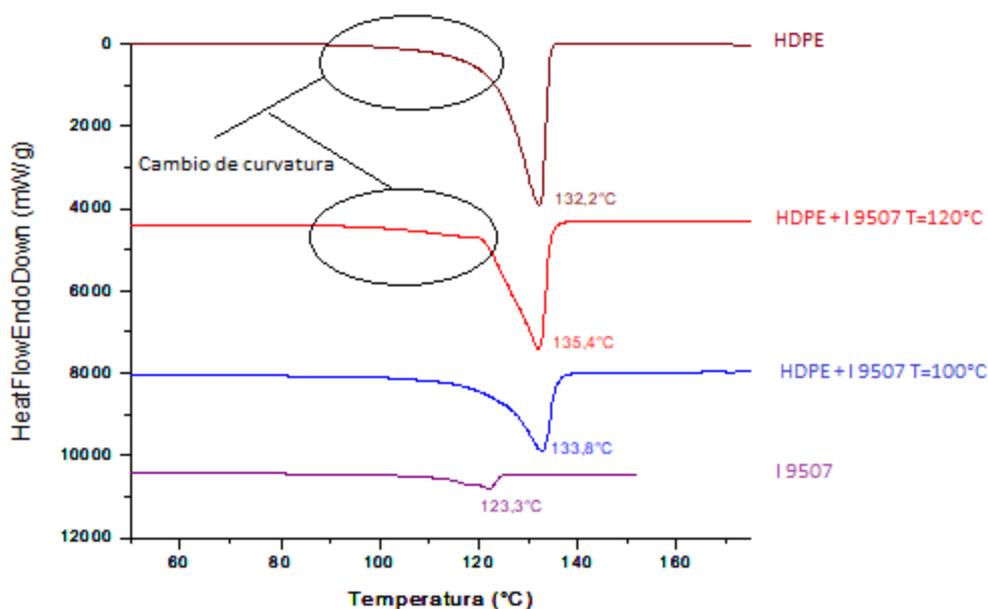
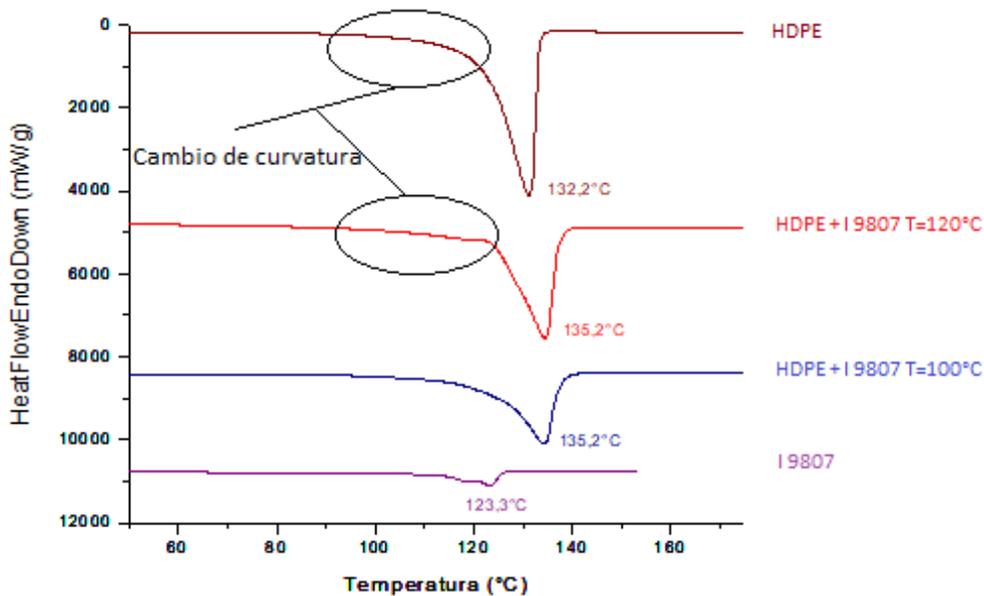


Figura 5.25: DSC del copolímero Infuse 9507 sobre HDPE a 100 y 120°C, e Infuse 9507 y HDPE Puros



**Figura 5.26:** DSC del copolímero Infuse 9807 sobre HDPE a 100 y 120°C, el Infuse 9807 y HDPE Puros

#### Comportamiento térmico a T=100°C:

En las curvas calorimétricas de los sándwich de HDPE – Infuse 9100, puede observarse que la curvatura -tanto a 100 como a 120°C- es muy similar. Nuevamente se observa que las curvas del sándwich pueden generarse a partir de una superposición de las curvas de los materiales en estado puro, por lo que puede considerarse que no hubo una formación apreciable de cristales de pequeño espesor como en los casos de HDPE con Engage serie 7000. La explicación a este comportamiento se debe a que el Infuse 9100 es el copolímero con mayor cristalinidad dentro de la familia Infuse y que funde alrededor de los 123°C, por lo tanto, durante los tratamientos térmicos la fase líquida en contacto con el HDPE consiste solamente en los bloques amorfos de copolímero etileno-octeno ubicados entre los bloques de polietileno homopolímero. Esto le genera a la parte fundida del copolímero una gran dificultad a penetrar en la parte fundida de HDPE ya que los cristales en el copolímero generan una inmovilidad parcial del líquido atrapado entre ellos, por lo que hay una muy baja interacción entre los frentes líquidos. Nuevamente se observa un pequeño corrimiento hacia mayores temperaturas del pico de fusión del HDPE en el sándwich. Para los casos de HDPE – Infuse 9507/9807, se observa que a 100°C no hay un cambio apreciable en la curvatura de la curva de DSC correspondiente al sándwich, sino que la curvatura puede considerarse la superposición de las energías de fusión liberadas por los materiales puros. Esto nuevamente se debe a que al igual que con el infuse 9100, debido a que la temperatura del tratamiento térmico se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del copolímero, éste no se funde y disuelve en el HDPE por lo tanto no ocurre la co-cristalización.

#### Comportamiento térmico a T=120°C:

Cuando la temperatura de tratamiento térmico fue de 120°C, ocurren en este caso 2 situaciones distintas, por un lado el Infuse 9100, se comporta de manera muy similar que en el tratamiento térmico a T=100°C, es decir no hay indicios de que ocurran procesos de co-cristalización. Por otro lado, para HDPE – Infuse 9507/9807 si se observa un cambio en la curvatura de la curva de DSC cercano al pico de fusión del HDPE, esto se debe a la presencia de cristales de HDPE de pequeño

espesor formados por la interacción del copolímero con el HDPE. Nuevamente a 120°C la temperatura de fusión del pico correspondiente al HDPE en el sándwich aumenta levemente respecto a la del puro.

### 5.5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido PP – Engage Serie 7000:

Cuando el sustrato rígido utilizado fue PP, la mayor diferencia entre fuerzas de adhesión se obtuvo entre tratamientos térmicos a 80°C en donde la adhesión fue mínima, y tratamientos térmicos a 140°C donde la adhesión fue máxima.

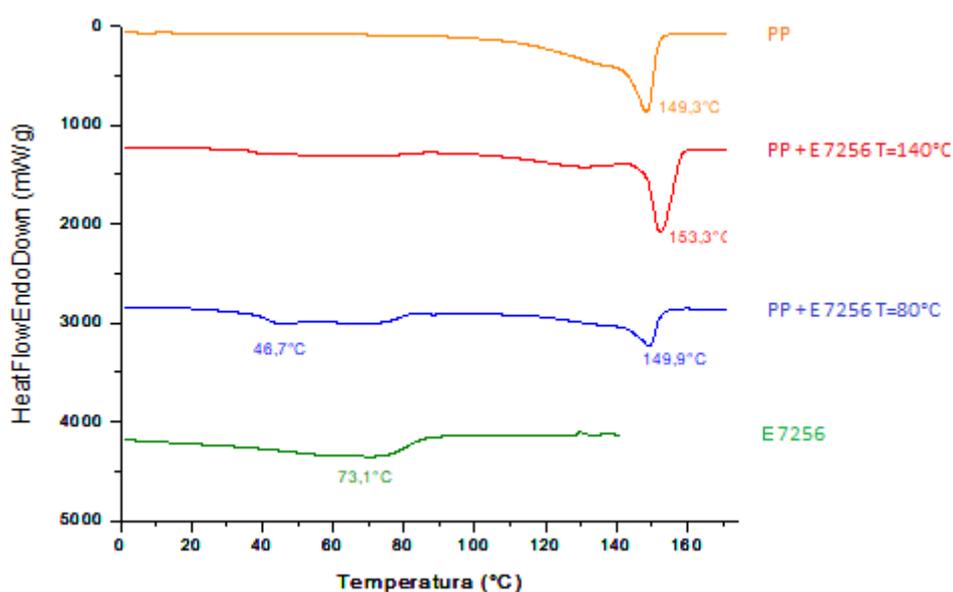


Figura 5.27: DSC del copolímero Engage 7256 sobre PP a 80 y 140°C, y Engage 7256 y PP Puros

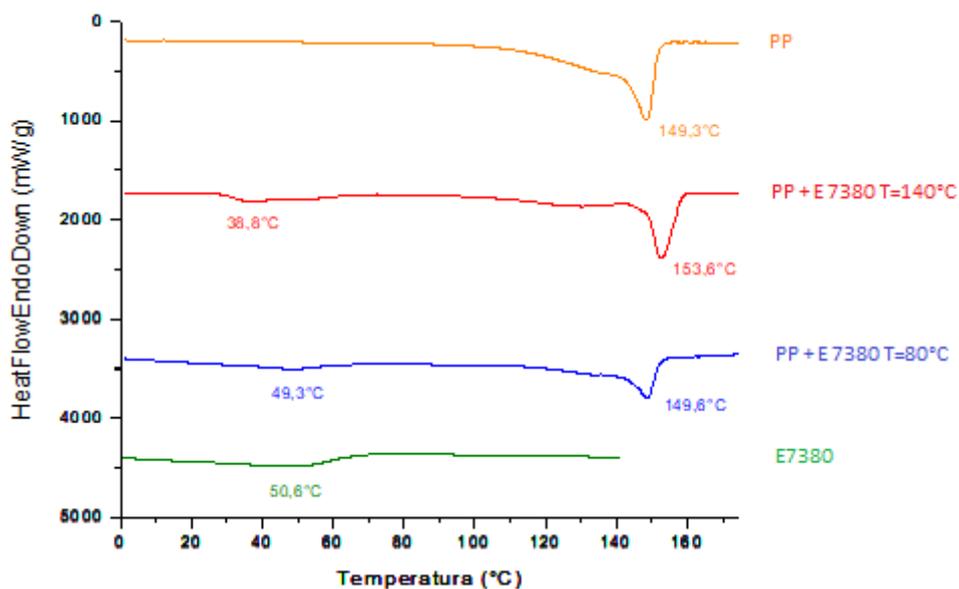
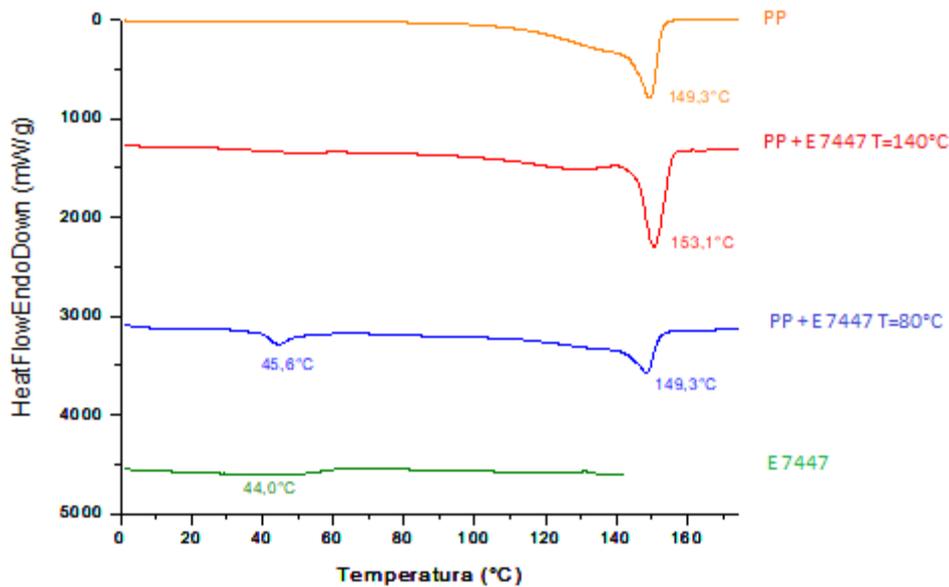


Figura 5.28: DSC del copolímero Engage 7380 sobre PP a 80 y 100°C, y Engage 7380 y PP Puros



**Figura 5.29:** DSC del copolímero Engage 7447 sobre PP a 80 y 140°C, y Engage 7447 y PP Puros

#### Comportamiento térmico a T=80°C:

A diferencia del HDPE, el PP no co-cristaliza con los copolímeros debido a que ambas familias de copolímeros son de base etileno. Se puede observar en todas las curvas de PP-Engage a 80°C, que las curvas nuevamente se forman como una superposición de las energías de fusión liberadas por los materiales puros. Los picos de los copolímeros se ubican en rangos similares a los de los materiales puros, y además son perfectamente observables.

#### Comportamiento térmico a T=140°C:

A temperaturas de tratamientos térmicos de 140°C puede observarse que la curva perteneciente al PP en el sándwich cambia la curvatura como si perdiera cristalinidad principalmente los cristales de menor tamaño. Otra posibilidad es que el tratamiento a 140°C produzca un recocido de los cristales de PP, cambiando ligeramente la posición de la curva de fusión hacia temperaturas algo más altas. Esto puede justificarse debido a la imposibilidad de cocrystalización. Cuando el copolímero, completamente fundido a 140°C, penetra dentro de la parte amorfa de PP -en la que puede contarse la contribución de masa de los cristales de menor espesor ya que no se alcanza la temperatura máxima de fusión de PP en el tratamiento térmico- puede dificultar o demorar la cristalización para esta fracción de PP. Por otra parte se puede observar que la temperatura del pico de fusión del PP en el sándwich aumentó de similar manera entre los 3 diferentes tipos de Engage, cuando el tratamiento térmico cambió de 80 a 140°C, a diferencia de cuando se utilizó HDPE – Engage, en este caso puede observarse algo de copolímero en todas las curvas, por lo que puede deducirse que la solubilidad del Engage con el PP es menor que en el HDPE y esto se debe a la imposibilidad de co-cristalización.

#### 5.5.4. Calorimetría Diferencial de Barrido PP – Infuse Serie 9000:

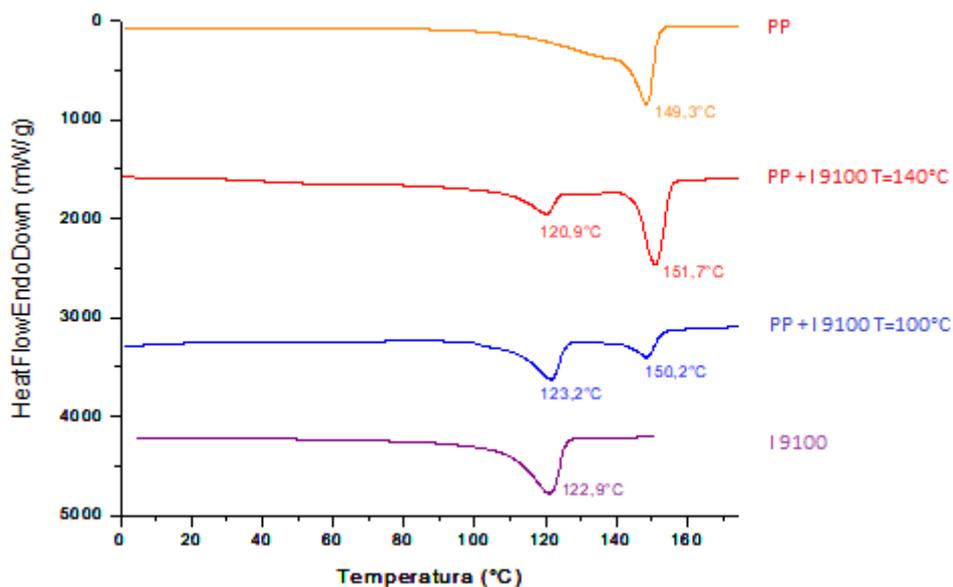


Figura 5.30: DSC del copolímero Infuse 9100 sobre PP a 100 y 140°C, e Infuse 9100 y PP Puros

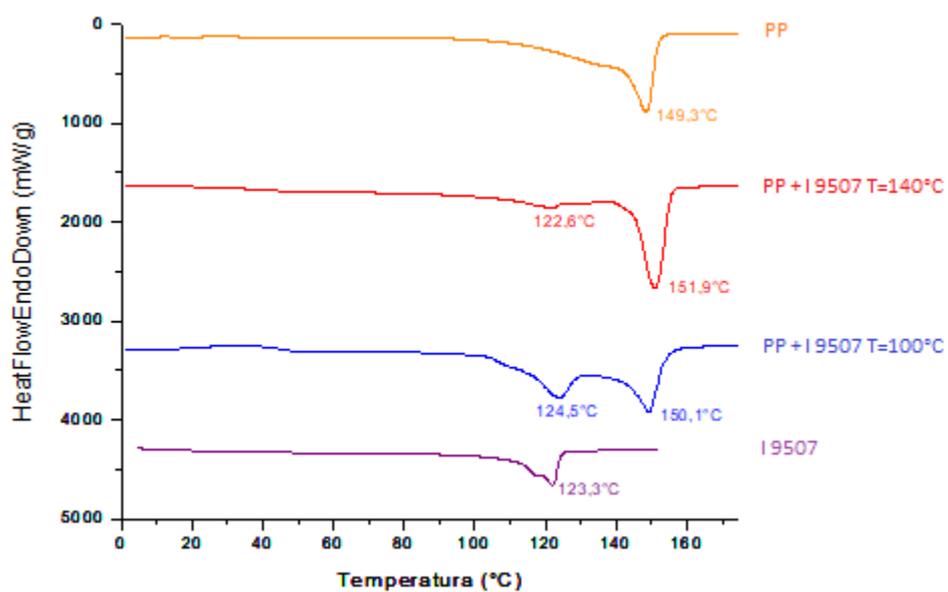
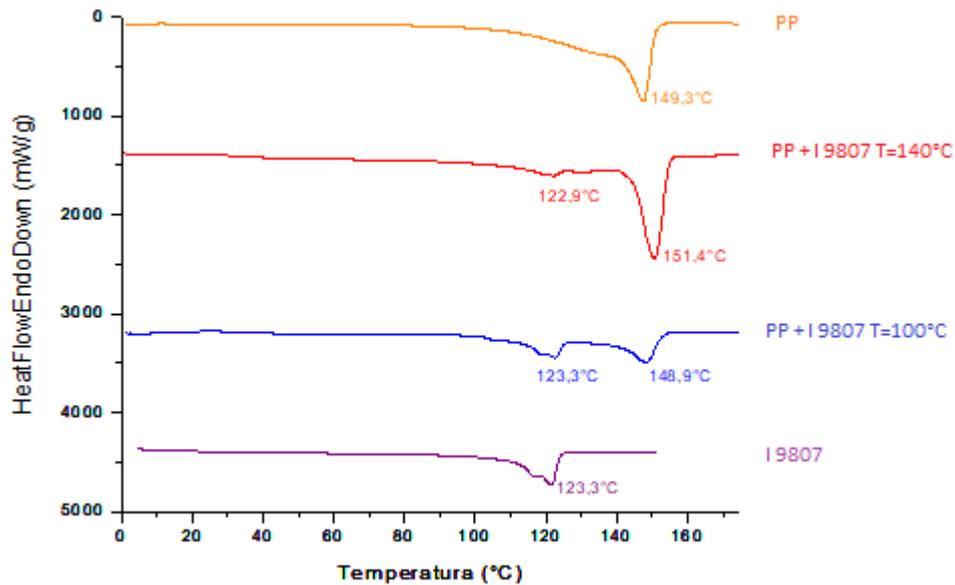


Figura 5.31: DSC del copolímero Infuse 9507 sobre PP a 100 y 140°C, e Infuse 9507 y PP Puros



**Figura 5.32:** DSC del copolímero Infuse 9807 sobre PP a 100 y 140°C, e Infuse 9807 y PP Puros

#### Comportamiento térmico a T=80°C:

Para el caso de PP – Infuse, se puede observar que los picos de copolímero y PP en las curvas del sándwich se encuentran próximos pero es posible diferenciarlos fácilmente. Se observa en todos los casos que cuando la temperatura de tratamiento térmico es de 80°C la temperatura de los picos de fusión de copolímero se mantiene constante o aumenta levemente respecto del copolímero puro. De igual manera se comporta el PP. Nuevamente es posible considerar que las curvas de DSC del sándwich se forman como una superposición de las energías de fusión liberadas por los materiales puros.

#### Comportamiento térmico a T=140°C:

Para temperatura de tratamiento térmico de 140°C se observa un corrimiento mayor hacia valores de temperatura más altos en la temperatura del pico del PP. En estos casos los picos de fusión se observan de manera muy marcada. Se puede observar que el área del pico del copolímero disminuye mientras aumenta la del PP, esto se debe a que al alcanzar el PP una mayor temperatura durante el tratamiento térmico, se genera una mayor cantidad de líquido y además hay un aumento en el volumen libre debido a la expansión generada por la temperatura, esto permite que se produzca una mayor interdigitación del copolímero dentro de la fase amorfa del PP, una vez adentro este no cristaliza, por lo tanto la cantidad de copolímero disponible para cristalizar disminuye. Por otro lado se observa que el espesor del copolímero dentro del sándwich disminuye levemente, debido a que la movilidad a 140°C es mayor que a 80°C, y por lo tanto el copolímero se escurre lateralmente debido a la presión de prensado. Esta es otra de las causas por la cual el pico del copolímero disminuye su área.

## 5.6. Análisis superficial de falla

Para evaluar la posibilidad de poder reciclar los polímeros una vez finalizada su vida útil es necesario realizar una observación de las superficies de los polímeros una vez realizado el despegue. En una primera instancia se evaluó la fuerza de peeling para que las piezas una vez unidas mantengan la unión en servicio, esta fuerza en realidad dependerá de las sollicitaciones a las cuales se encuentre la pieza durante su vida útil. Sin embargo a la hora del reciclaje deben poderse separar ambos polímeros sin dejar una gran cantidad de copolímero adherida sobre la superficie del sustrato.

Luego de los ensayos de peeling se observó que las superficies presentaron diferentes tipos de falla los cuales se corresponden con los mecanismos de falla explicados previamente en la sección de mecanismos de falla. Debido a que entre ciertos rangos de fuerza de adhesión se observó que las superficies de adhesión poseían aspecto similar, se realizó una reclasificación de los tipos de adhesión, a los cuales se les llamo: Falla Tipo I, II, III, IV y V-los cuales serán explicados a continuación.

Las siguientes imágenes son fotografías tomadas de la probeta una vez realizado el ensayo de peeling, lo que se observa es la vista superior de la muestra, sobre un fondo blanco.

En la **Figura 5.33** se puede observar que el copolímero se despegó completamente del sustrato quedando su superficie libre de copolímero, es decir hubo falla adhesiva como se explica en los mecanismos de falla. Esto se observó en todas las muestras en donde la fuerza de peeling fue menor a aproximadamente 1000N/m.



Figura 5.33: Falla tipo I



Figura 5.34: Falla tipo II

A medida que la fuerza de peeling se incrementa la tira de sustrato unida al copolímero adquiere la capacidad de despegar al copolímero que se encuentra unido en la otra cara del sustrato y comienza a competir la adhesión entre una cara y otra del sustrato, se observa en la **figura 5.34** que el copolímero se despegó del sustrato de manera no uniforme, esto puede observarse cuando la fuerza de peeling se encuentra entre 1000N/m y 1500N/m, aproximadamente- falla tipo II-. Un factor el cual influye en gran medida según lo observado durante los ensayos, es el espesor del copolímero, el cual debido al método de procesamiento es muy difícil de controlar. Cuando el copolímero posee un espesor muy delgado, es posible que se rompa más fácilmente y el copolímero quede adherido de manera no uniforme sobre el sustrato.



**Figura 5.35:** *Falla tipo III*



**Figura 5.36:** *Falla tipo IV*

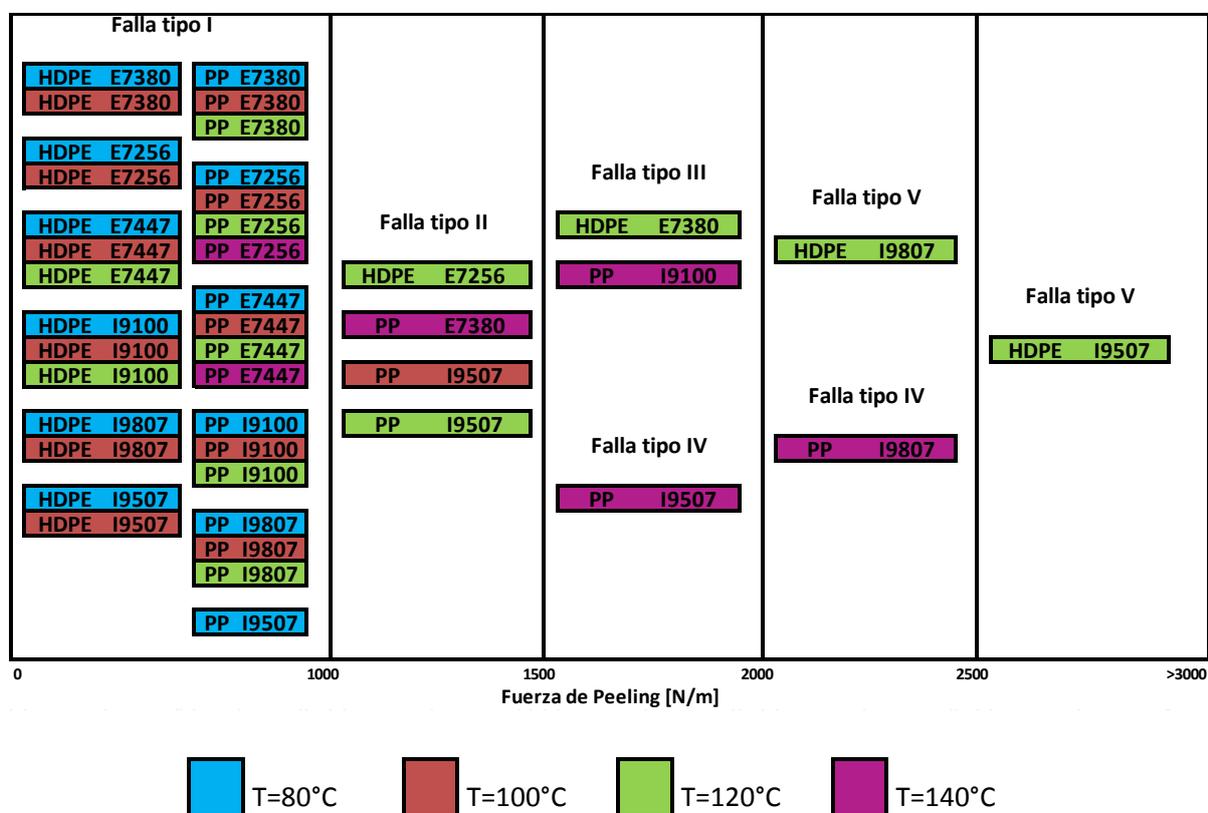
Cuando la fuerza de peeling se encuentra entre 1500N/m y 2000N/m aproximadamente puede observarse la no uniformidad del despegue, sin embargo todavía es posible separar las muestras sin que quede una gran cantidad de copolímero adherido, esto puede observarse en la **figura 4.35** -falla tipo III-. Cabe destacar que entre 1500N/m y 2000N/m, una de las muestras presentó falla tipo IV, es decir que el tipo de falla no depende solamente del intervalo de fuerzas de adhesión en el que se encuentre, sino que la resistencia última del elastómero debe ser también tenida en cuenta.

Por otro lado cuando la fuerza de peeling supera los 2000 N/m ya es imposible que el copolímero no quede adherido sobre la superficie del sustrato, generándose una falla adhesiva/cohesiva, como puede observarse en la **figura 5.36** -falla tipo IV-, el copolímero se despegaba de manera no homogénea sobre ambas caras de la muestra sándwich. Se observó que se formó una capa gruesa de copolímero la cual posee una gran rugosidad debido a lo que aparentaron ser desgarramientos del copolímero. Debido a esta gran cantidad de elastómero sobre la superficie, el reciclado de los polímeros cuando la adhesión supera los 2000 N/m aproximadamente, va a generar un polímero reciclado con menores propiedades debido a la gran contaminación que presentará el material final. Nuevamente en este intervalo se observó una de las muestras que presentó falla tipo V.



**Figura 5.37:** *Falla tipo V*

Se pudo observar además otro tipo de superficie de despegue, cuando la fuerza de peeling supera los 2000 N/m, la falla cohesiva. En la superficie quedo adherida una muy fina capa de elastómero (*figura 5.37*) –falla tipo V-, con una relativa baja rugosidad. Al evaluar la reciclabilidad en este caso puede considerarse que cuando ocurre este comportamiento, a pesar de que queda copolímero sobre toda la superficie, las propiedades del polímero reciclado no serían tan malas como en el caso anterior, ya que la capa adherida es muy fina. Sin embargo en piezas de mayores dimensiones la falla cohesiva podría ocurrir dejando espesores de copolímero mayores adheridos sobre la superficie, y por lo tanto habría que analizar el caso particular dependiendo de en qué parte del copolímero se encuentra la falla cohesiva.



**Figura 5.38:** Tipos de falla respecto de la fuerza de adhesión. Los colores representan la temperatura del tratamiento térmico.

En el esquema pueden observarse los tipos de despegues que presentaron las diferentes combinaciones de polímeros a sus relativas temperaturas de tratamiento térmico, con respecto a los intervalos en los que se ubicaron las fuerzas de adhesión de cada muestra. Se observa que la mayor parte de las muestras se ubican por debajo de los 1000 N/m de fuerza de adhesión, y todas las muestras dentro de este intervalo presentaron superficies de despegue del tipo I como se mostró en la figura 4.33. Lo mismo ocurre en el intervalo entre 1000 N/m y 1500 N/m, los tipos de despegue pertenecen en todos los casos al despegue tipo II (figura 5.34). A partir de los 1500 N/m aparecen diferentes tipos de despegue para un mismo intervalo, por ejemplo tipo III y IV entre 1500 N/m y 2000 N/m, y tipo IV y V a partir de los 2000 N/m. Sin embargo debido a la poca cantidad de muestras y la variación en el tipo de despegue que cae en cada intervalo es muy difícil realizar una correlación de la superficie de despegue y la fuerza de adhesión para fuerzas superiores a 1500 N/m.

## 5.7. Dificultades

Como puede observarse en la imagen cuando se realizó el prensado de las tiras a una temperatura de 140°C, el HDPE se fundió y difundió hacia zonas adyacentes, hasta se puede ver como ingresa entre las capas de PP de la probeta nº48, como resultado de esto todas las probetas entre HDPE y el resto de los elastómeros se fundieron completamente, haciendo imposible su separación, y por ende las muestras debieron ser descartadas.



Figura 5.40: Muestras con defectos debido a la fusión del HDPE luego del tratamiento térmico

## 6. Conclusiones

En este trabajo se pudieron determinar cuáles son los principales parámetros a tener en cuenta para evaluar la adhesión entre polímeros tradicionales, en este caso Polietileno de alta densidad, y Polipropileno, y copolímeros, los cuales pueden o no, poseer una composición químicamente afín a los polímeros tradicionales mencionados previamente. El hecho de que su composición sea o no afín afectó directamente a los mecanismos por los cuales estos materiales se adhieren entre sí.

El principal parámetro que afectó la adhesión fue la temperatura que alcanzaron las muestras en la intercara entre ambos materiales, esta temperatura permitió que se llevaran a cabo 2 mecanismos, por un lado, el aumento de la temperatura, implicó en un aumento en el volumen libre de la fase amorfa, en la cual se desarrollaron los mecanismos de interpenetración de las cadenas poliméricas según el mecanismo denominado Rouse-Fingering, el cual es el mecanismo dominante cuando los polímeros no son compatibles. Por otro lado, cuando existe una compatibilidad entre los polímeros a los cuales se busca adherir mediante el control de la temperatura que alcanza la intercara durante el procesamiento, existe la posibilidad de que la adhesión se lleve a cabo, además de por mecanismos de interdigitación (Rouse), mediante co-cristalización. De los 2 polímeros tradicionales evaluados, el único que presentó el mecanismo de co-cristalización fue el HDPE, tanto con, la parte de etileno del bloque cristalino del Engage Serie 7000, como con el bloque cristalino de polietileno del Infuse Serie 9000.

Se determinó también que a temperaturas menores a 100°C, no hubo co-cristalización apreciable en ninguna de las muestras, por lo tanto la adhesión se llevó a cabo por Rouse Fingering,

tanto cuando el sustrato fue HDPE como cuando fue PP. El sustrato que presentó mayores fuerzas de adhesión a estas temperaturas fue el PP, y se determinó que el motivo de esta mayor adhesión sobre los copolímeros puestos en juego, fue debido a una mayor porción de fase amorfa, debido a una menor cristalinidad, disponible para que haya interpenetración. Comparativamente, para un mismo sustrato no se observaron grandes diferencias en la adhesión respecto del Infuse, y el Engage, a pesar de que a estas temperaturas menores a 100°C, los Engage se encuentran completamente fundidos, y los infuse no. Sin embargo el copolímero que presentó una mayor adhesión a temperaturas menores a 100°C, fue el Infuse 9507, y esto se debe a que su cristalinidad es tan baja que los cristales no impiden una profunda penetración de las cadenas de etileno-octeno de su fase amorfa.

Cuando la temperatura de la interfase en el tratamiento térmico alcanza los 120°C y superior, la adhesión aumentó drásticamente, y al observar los ensayos de DSC de las muestras se observó la formación de pequeños cristales, que se localizaban en rangos de temperatura entre el sustrato y el copolímero. Este ensayo comprobó la existencia de co-cristalización, y que ésta es la responsable del aumento en la adhesión. Por otro lado, el sustrato que presentó mayores fuerzas de adhesión, fue el HDPE, debido a la activación de este nuevo mecanismo. El aumento en la adhesión del PP con los copolímeros, ya que este no presentó co-cristalización, se debe a 3 motivos, el primero es la mayor cantidad de fase amorfa presente en el sustrato debido a una mayor porción de fundido, el segundo es que la mayor temperatura aumentó el volumen libre de dicha fase amorfa permitiendo una mayor penetración, y el tercero es que los copolímeros se encontraban completamente fundidos, lo que les da una mayor movilidad y capacidad de penetrar en el sustrato.

Por otro lado se analizó la posibilidad de reciclaje de los materiales una vez finalizada su vida útil mediante la separación del sustrato y el copolímero, el análisis de las diferentes superficies de falla, demostró que piezas unidas que posean una fuerza de adhesión menor a 2000 N/m podrá ser reciclada en casi todos los casos sin que queden gran cantidad de residuos entre ambas superficies de despegue. Sin embargo valores de adhesión menores a 1000 N/m podrían presentar problemas de despegue indeseado en piezas en servicio. Habría que analizar el caso particular para seleccionar el material y los parámetros de procesamiento adecuados para obtener la fuerza de adhesión necesaria. Por lo tanto se puede concluir que, fuerzas de adhesión que se encuentren en el intervalo entre 1000 y 2000N/m, es el que debe buscarse a la hora de seleccionar materiales con propósitos de reciclaje.

## 7. Trabajos Futuros

- Realizar los ensayos de peeling entre PP, HDPE, con los mismos copolímeros utilizados en este trabajo, y la misma técnica de procesamiento (prensado), pero utilizando un método diferente de ensayo de peeling, para poder determinar si existe algún factor para la comparación entre los diferentes métodos.
- Realizar los ensayos de T peeling entre PP, HDPE, y los mismos copolímeros utilizados en este trabajo, pero utilizar un método de procesamiento diferente, por ejemplo sobre-inyección.
- Considerar en futuros trabajos la realización de un número mayor de probetas por ensayo para poder realizar un análisis estadístico y más representativo del método de ensayo.
- Con los resultados obtenidos en este trabajo, se propone realizar la sobre-inyección de los polímeros, que se encuentran en el rango posible de reciclaje satisfactorio, es decir entre 1000 y 2000 N/m.

## Referencias

[1]: Beaumont J., Sherman R., Nagel R. "Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation". Hanser Publishers, München 2002

[2]: Avery J. "Injection molding alternatives. A guide for designers and product engineers". Hanser Publishers, Munich 1998

[3]: Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 14, Diciembre de 2013 Dávila et al. Sobreinyección de uniones poliméricas 276 Rev. Iber. Polímeros, 14, 275-292 (2013)

[4]: D.Y. Weng, J. Andries, P. Morin, K. Saunders, J. Politis, Journal of Injection Molding Technology, 2000.

[5]: S. Nguyen, C.J. Perez, M. Desimone, J.P. Tomba, J.M. Carella. "Adhesion control for injection overmolding of elastomeric propylene copolymers on polypropylene. Effects of block and random microstructures". International Journal of adhesion & adhesives, 2013.

[6]: L.M. Arzondo, N.Pino, J.M. Carella, J.M. Pastor, J.C. Merino, J.Poveda, C. Alonso. Sequential Injection Overmolding of an Elastomeric Ethylene-Octene Copolymer on a Polypropylene Homopolymer Core. Polymer Engineering and Science, 2004.

[7] M. Dondero, J.M. Pastor, J.M. Carella, C.J. Perez. "Adhesion control for injection overmolding of polypropylene with elastomeric ethylene copolymers", Polymer engineering and science, 2009.

[8] Hojas técnicas, proveedores:

DOW: [www.dow.com/engage](http://www.dow.com/engage). [www.dow.com/infuse](http://www.dow.com/infuse). Cuyolen: [www.cuyonet.com.ar](http://www.cuyonet.com.ar). Braskem: [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)