

## Fusión-recristalización en la zona de doble fluencia

Angel Manzur

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Apartado Postal 55-534, 09340 México, D.F., México. [amg@xanum.uam.mx](mailto:amg@xanum.uam.mx)

### 1. Resumen

El fenómeno de doble fluencia fue estudiado usando muestras de polietileno lineal de baja densidad deformadas uniaxialmente hasta elongaciones predeterminadas. Las muestras fueron preparadas por extrusión y deformadas a una rapidez de 10 mm/min. Se estudió la relación de algunas propiedades cristalinas y térmicas con la historia mecánica que conservan las muestras después de eliminar el esfuerzo aplicado. La cristalinidad en estado liberado (después de quitar el esfuerzo) fue calculada usando dispersión de rayos X a ángulo grande (WAXS) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). La cristalinidad  $\Phi_{WAXS}$  muestra un decremento después de la primera fluencia y un incremento en la zona de la segunda fluencia. La cristalinidad  $\Phi_{DSC}$  y la temperatura de fusión tuvieron un decremento significativo seguido de un incremento justo antes de la segunda fluencia. Estos resultados indican que en la zona de la doble fluencia se presenta una fusión parcial de cristales seguida de una recristalización.

### 2. Introducción

El punto de fluencia (también llamado punto de cedencia) en polímeros se asocia con el máximo local que presenta la curva esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ). En esta zona es donde se produce la deformación permanente del material. La fluencia se asocia con un cambio en la morfología cristalina donde la estructura esferulítica se transforma en fibrilar [1]. Algunos polímeros semicristalinos sometidos a deformación uniaxial, bajo ciertas condiciones experimentales de rapidez de deformación, temperatura y cristalinidad, presentan el fenómeno de doble fluencia [2,3], el cual se manifiesta por la aparición de dos máximos locales en la curva ( $\sigma$ - $\epsilon$ ). El primero es dominante bajo condiciones extremas de baja temperatura, alta rapidez de deformación o alta cristalinidad; el segundo lo es en las condiciones extremas opuestas.

La explicación no ha sido única porque, como consecuencia de la deformación, en la región donde aparece el fenómeno de doble fluencia se presentan varios mecanismos, tales como transformación martensítica de ortorrómbica a monoclinica, cristalinidad inducida, fragmentación de lamelas, fusión seguida de recristalización. Recientemente se reportó variaciones en la cristalinidad y en el tamaño medio de cristales de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), en

función de la deformación uniaxial efectuada a varias rapidezces de deformación; con estos resultados se demostró que una fusión parcial de cristales seguida de una recristalización ocurre durante la deformación en la zona de doble fluencia [4,5].

En este trabajo se reporta el cambio de la cristalinidad en función de la deformación uniaxial a que fueron sometidas muestras extruidas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), utilizando las técnicas de dispersión de rayos X en ángulo grande (WAXS) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Se discute la relación que guarda el proceso de fusión-recristalización con las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  y la relación que guardan entre sí algunas propiedades cristalinas y térmicas con la historia mecánica que las muestras conservan después de eliminar el esfuerzo aplicado (es decir, muestras en estado liberado).

### 3. Condiciones experimentales

El LLDPE comercial fue adquirido de Dow Chemical (Dowlex 2101); tiene índice de fluidez de 1.6 dg/min y densidad de 0.924 g/cm<sup>3</sup>. Se obtuvieron cintas de 1.7 mm de espesor extruidas a 150 °C y a 70 rpm, se cortaron muestras con la forma estándar para las pruebas de tensión con un ancho central de 7.5 mm. La deformación fue hecha a 25 °C a una rapidez fija de 10 mm/min hasta elongaciones predeterminadas (Instron, modelo 4502); la longitud pinza-pinza fue de 27.0 mm. Los espectros WAXS (Philips, modelo PW 1380/60) se obtuvieron con una radiación Cu K $\alpha$  generada a 30 kV y 20 mA y la posición angular ( $2\theta$ ) barrida a 1 °/min. Se hizo la corrida después de quitar el esfuerzo. Para la determinación de la cristalinidad, cada espectro se deconvolucionó usando funciones Lorentzianas para separar las contribuciones amorfa y cristalina. Inmediatamente después de la corrida con rayos X se obtuvieron los termogramas de DSC (TA Instruments, modelo 2920) a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

### 4. Resultados y discusión

*4.1 Esfuerzo-deformación.* La deformación uniaxial fue realizada a una temperatura ambiente de 25 °C y a una rapidez de 10 mm/min hasta elongaciones predeterminadas en el intervalo donde el fenómeno de doble fluencia ocurre. Para cada elongación se usó un espécimen nuevo. El primer punto de fluencia se produce alrededor de la elongación  $\epsilon=20$  % mientras que el segundo se presenta alrededor de  $\epsilon=50$  %.

*4.2 Propiedades cristalinas.* Para correlacionar los cambios de las propiedades mecánicas con los cambios de la cristalinidad ( $\Phi_{\text{WAXS}}$ ), ésta fue examinada como función de la elongación. Los espectros WAXS presentan los picos característicos de la estructura ortorrómbica típica de polietileno. El grado de cristalinidad fue calculado, a partir de los espectros deconvolucionados, como el cociente de la contribución cristalina entre la suma de las contribuciones cristalina y amorfa. Como efecto del nivel de deformación, los valores de  $\Phi_{\text{WAXS}}$  varían, y se correlacionan con las propiedades mecánicas principalmente después de la primera fluencia y en la zona de la segunda fluencia.

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

En la zona de la segunda fluencia ( $\epsilon \sim 50$  %), el grado de cristalinidad tiene un incremento y luego un decremento final. El incremento sólo puede estar asociado a una recrystalización. El decremento final puede estar asociado con el acuellamiento, donde puede ocurrir aumento de temperatura [1].

*4.3 Propiedades térmicas.* El grado de cristalinidad ( $\Phi_{\text{DSC}}$ ) fue calculado a partir del calor de fusión específico, tomando el calor de fusión específico para polietileno perfectamente cristalino como 293 J/g [6]. Tanto la cristalinidad como la temperatura de fusión tuvieron un decremento significativo en una elongación de alrededor del 45 % y después aumentan. Por ejemplo, en el intervalo de  $\epsilon = 28.3$  % a  $\epsilon = 44.4$  %, la cristalinidad disminuyó de 46.1 % a 38.4 % y la temperatura de fusión lo hizo de 124.7 °C a 123.4 °C. Estos resultados refuerzan la interpretación de fusión parcial de cristales seguida de recrystalización.

La aparición de la segunda zona de fluencia en la curva esfuerzo-deformación está estrechamente relacionada al incremento en el grado de cristalinidad ( $\Phi_{\text{WAXS}}$  y  $\Phi_{\text{DSC}}$ ). Es

conocido que el esfuerzo a la fluencia para polietileno lineal aumenta con el grado de cristalinidad [7]. Por tanto, el incremento de la cristalinidad debe ser la causa de la formación de la segunda fluencia observada en la curva  $\sigma$ - $\epsilon$ .

## 5. Conclusión.

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

## 6. Referencias

1. Ward, I. M. Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd ed.; Wiley: New York, 1990.
2. Popli, R.; Mandelkern, L. J Polym Sci, Pt B, Polym Phys 1987, 25, 441.
3. Seguela, R.; Rietsch, F. J Mater Sci Lett 1990, 9, 46.
4. Manzur, A.; Rivas, J. I. J Appl Polym Sci 2007, 104, 3103.
5. Manzur, A. J Appl Polym Sci 2008, 108, 1574.
6. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York, 1973; Vol. 1.
7. Kennedy, M. A., et al. Macromolecules 1994, 27, 5297.