CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

"INFLUENCIA DE PARAMETROS REOLÓGICOS SOBRE LA FORMACIÓN DE MORFOLOGÍAS EN MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES"

CASO DE ESTUDIO
PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA
OPCION: PROCESOS DE TRANSFORMACION DE PLASTICOS

PRESENTA:

HUGO FERNANDEZ MONSIVAÍS

CENTRO DE INFORMACIÓN
11 ENE 2006
RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA FEBRERO 2005

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

"INFLUENCIS DE PARÁMETROS REOLÓGICOS SOBRE LA FORMACIÓN DE MORFOLOGÍAS EN MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES"

PRESENTADO POR:

HUGO FERNANDEZ MONSIVAÍS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA
OPCION EN PROCESOS DE TRANSFORMACION DE PLASTICOS

HA SIDO DIRIGIDO POR:

DR. FRANCISCO RODRÍGUEZ

SALTILLO, COAHUILA FEBRERO 2005

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUIMICA APLICADA

A TRAVES DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO

INFLUENCIA DE PARÁMETROS REOLÓGICOS SOBRE LA FORMACIÓN DE MORFOLOGÍAS EN MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES

QUE PRESENTA

HUGO FERNANDEZ MONSIVAÍS

HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCION EN PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLASTICOS

PRESIDENTE

VOCAL

SALTILLO, COAHUILA

FEBRERO 2005

INDICE

INTRODUCCIÓN 2

1.0 DESARROLLO DE LA MORFOLOGIA 2

1.1 Efecto de la composición

1.2 Efecto de la viscosidad

1.3 Efecto de los agentes compatibilizantes.....3

2.0 DEFORMACIÓN DE GOTAS..... ... 8

2.1 Formación de Fibras en Mezclas 10

2.2 Influencia del Tipo de Flujo 11

2.3 Influencia de la Composición 14

2.4 Influencia de la Compatibilización 15

3.0 EFECTO DE LAS MORFOLOGÍAS SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.....16

3.1 comportamiento del módulo de tensión.....16

3.2 Distribución del tamaño de partículas..... 18

3.3 Modo de Adición del Agente interfacial..... 20

4.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 22

5.0 REFERENCIAS 23

INTRODUCCION.

Los polímeros son mezclados con otros polímeros para mejorar algunas de sus propiedades, tales como barreras selectivas a gases, humedad, o longitudes de onda de luz. Se mezclan polímeros con materiales de refuerzo para incrementar la resistencia al impacto o la dureza. Algunos aditivos son incorporados en matrices poliméricas para impartir propiedades como retardantes de flama o para mejorar su resistencia a la corrosión.

En mezclas de polímeros inmiscibles, la morfología y el estado de la interfase tienen una influencia muy importante sobre las propiedades físicas, ya que durante el procesado en estado fundido se pueden generar un amplio intervalo de morfologías debido a la naturaleza deformable de la fase dispersa

El objetivo de este caso de estudio es discutir sobre los fenómenos físicos que influyen tanto en la morfología como en las propiedades físicas de estos materiales.

1.0 DESARROLLO DE LA MORFOLOGÍA

Los parámetros básicos que afectan la morfología de mezclas de polímeros inmiscibles son: la relación de viscosidades, composición, tensión interfacial, esfuerzo de corte y relación de elasticidad (1). El tamaño de las gotas en la fase dispersa obtenidas después del mezclado en estado fundido se da cuando se llega al equilibrio entre el rompimiento de las gotas y la coalescencia.

1.1 Efecto de la composición

Estudios realizados por Willis y Favis (2), han demostrado que durante los procesos de mezclado de polímeros inmiscibles, la fase dispersa experimenta una combinación tanto de rompimiento de partículas como de coalescencia. Ellos observaron que el tamaño de las partículas se incrementó con la composición de manera cuantitativa. Este efecto se debe a la mayor probabilidad de contacto entre partículas debido a un aumento en la población y las interacciones partícula – partícula. Una buena cantidad de estudios se han dedicado a la investigación de la dependencia entre la composición y el tamaño de partícula para una gran variedad de sistemas, tanto en presencia como en ausencia de modificadores interfaciales. Estos estudios indicaron que la coalescencia se puede suprimir de manera importante con la presencia de un modificador interfacial. También se ha mostrado que la coalescencia se puede reducir sustancialmente, disminuyendo la concentración, ya que a 1% de fase dispersa los efectos de la coalescencia fueron despreciables. Por otra parte,

Elmendrop y Van der Vegt (3), reportaron que la coalescencia es despreciable durante la extrusión con un solo husillo (tornillo) de mezclas de PP/PS donde la concentración de la fase dispersa fue de 0.5%.

1.2Efecto de la viscosidad

Un estudio reciente realizado por Tsouris y Tavlarides (4) presenta un modelo de rompimiento y coalescencia para gotas. Ellos propusieron un modelo basado en una aproximación fenomenológica para describir los procesos de rompimiento y coalescencia en dispersiones turbulentas. Explicaron que la eficiencia de la coalescencia aumenta si se disminuye la viscosidad de la fase dispersa y la matriz, se incrementa el tamaño de las gotas y como consecuencia se requiere un mayor suministro de energía.

1.3 Efecto de agentes compatibilizantes

los agentes compatibilizantes pueden mezclar componentes inmiscibles interactuando de manera independiente con cada polímero presente.

Los agentes de compatibilización se usan para hacer posible el mezclado de dos o más polímeros inmiscibles. El resultado final es una mezcla homogénea, aunque en ella coexistan todavía las fases individuales de cada uno de los tipos de resinas presentes. El agente compatibilizante permite que la mezcla ocurra y a la vez le imparte estabilidad, de tal manera que los polímeros se comportan como si fueran realmente miscibles entre sí. Los agentes compatibilizantes normalmente constan de dos partes, y cada una de ellas tiene la capacidad de interactuar con los polímeros presentes en la mezcla.

Los agentes de compatibilización se clasifican en agentes reactivos y no reactivos. Los primeros forman enlaces químicos con al menos uno de los polímeros en la mezcla, y los agentes no reactivos no forman enlaces de carácter químico, pero sí son miscibles con los componentes.

Más allá de estas consideraciones, los agentes de compatibilización siempre han atraído la atención de los procesadores que consideran la mezcla de resinas como una forma de obtener un balance deseado de propiedades químicas y físicas, que normalmente no se encuentran en una resina única a un costo conveniente.

Los objetivos que se persiguen con la formulación de mezclas de resinas inmiscibles son muy variados: hoy en día es importante buscar un punto de fusión más alto o una mayor estabilidad térmica. Por otro lado, crece el interés por el sobre-moldeo de tres o más componentes para fabricar productos de consumo con superficies suaves al tacto apoyadas sobre resinas más duras; aquí se busca obtener una buena fuerza de cohesión entre los dos tipos de resinas sin necesidad de emplear etapas subsecuentes de ensamble. Un objetivo siempre presente ha sido la reducción de costos mediante el uso de mezclas de resinas de consumo masivo con refuerzos u otras resinas para reemplazar las más costosas resinas de ingeniería. El empleo de los compatibilizantes para aprovechar las mezclas de resinas provenientes del reciclaje ha recibido la atención de la industria, especialmente en la última década.

Se ha logrado obtener de manera exclusiva los polímeros Interloy, que pueden ser copolímeros de polimetilmetacrilato o de poliestireno con una matriz de polipropileno. Estos copolímeros pueden ser usados como compatibilizantes de las mezclas de polipropileno, una resina no polar, con resinas polares de ingeniería como SAN, ABS, ASA, PVC o PC.

En materia de reciclaje, el procesador se enfrenta a la disyuntiva de hacer separación de resinas o de trabajar con la mezcla compatibilizada. La última opción ha venido siendo estudiada con más detenimiento desde que en Europa se estableció el reciclaje forzoso de los desperdicios plásticos (5). Este procedimiento de recuperación implica el uso de agentes de compatibilización que permitan mezclar, por ejemplo, resinas vírgenes con material recuperado para obtener mezclas con nuevas propiedades. Sin embargo, debido a los costos que el proceso involucra, su uso tendrá aplicaciones limitadas en el futuro.

Una estrategia para convertir ciertos polímeros poliestéricos en materiales biodegradables es mezclar la matriz de la resina con almidones. Se ha demostrado (6) que el resultado de la biodegradación no depende tanto de la concentración de almidón como de la eficiencia de la compatibilización. La biodegradabilidad inherente de la resina depende fuertemente de dicha compatibilización.

Los copolímeros de injerto de anhídrido maleico con poliolefinas también se usan como agentes compatibilizantes entre poliolefinas y rellenos de refuerzo, así como con otros tipos de resinas, como el nylon y el EVOH, las cuales pueden interactuar con el anhídrido.

Una de las aplicaciones reportadas es la promoción de mezclas de polipropileno con nylon para fabricar fibras para alfombras y tapetes (7). Aquí se aprovecha la resistencia mecánica del polímero de condensación con la acción protectora contra la humedad que proporciona el polipropileno y que el nylon requiere.

Las mezclas no solamente se hacen entre dos componentes sino que pueden realizarse con más. Un ejemplo son los compuestos terciarios de celulosa con anhídrido maleico injertado en polipropileno, en donde se han estudiado los efectos de los contenidos sobre varias de las propiedades de la mezcla: resistencia a la tensión, propiedades dinámicas, morfología, cristalinidad, punto de fusión, facilidad de oxidación y absorción de agua (8), (9). Estudios similares se han realizado con anhídrido maleico injertado en polietileno en combinación con fibras naturales (10).

Los polímeros pueden ser reforzados sin necesidad de recurrir a los rellenos de fibras y compuestos minerales. Este concepto queda ilustrado con el uso de óxido polifenileno, de algunos elastómeros termoplásticos, de compuestos de curado y de resinas epóxicas para reforzar poliolefinas como el polipropileno y el polietileno lineal de baja densidad (11).

En la selección de un agente de compatibilización, el procesador debe escoger uno que sea afín con los polímeros de la mezcla. Como se mencionó antes, los compatibilizantes reactivos deben interactuar con grupos químicos que hacen parte de la contraparte en la reacción. En la mezcla de polímeros incompatibles como las poliamidas y los poliésteres se pueden emplear agentes de compatibilización reactivos, como el diuretano.

J.M. Willis y B.D. Davis (12) han estudiado el efecto de la composición, la relación de viscosidad y los parámetros de procesado en las dimensiones de la fase dispersa en mezclas binarias inmiscibles. También han analizado la influencia de la modificación interfacial por efecto de los agentes compatibilizantes en la morfología de las mezclas. Ellos analizaron la superficie de fractura de una mezcla de 90%PP / 10% PA se muestra en la figura 1. La forma de esferas domina en la fase dispersa. Allí no es evidente la adhesión entre la fase dispersa y la matriz, ya que las superficies de las partículas de poliamida estan perfectamente limpias. Cuando se agregó un 5% de ionómero a la fase dispersa de la mezcla 90% PP / 10% PA (Figura 1b), se observó que las dimensiones del nylon disperso han disminuido alrededor de tres veces. Además se observó material recubriendo la

superficie de la fase dispersa como evidencia de una mejora de la adhesión entre las dos fases.

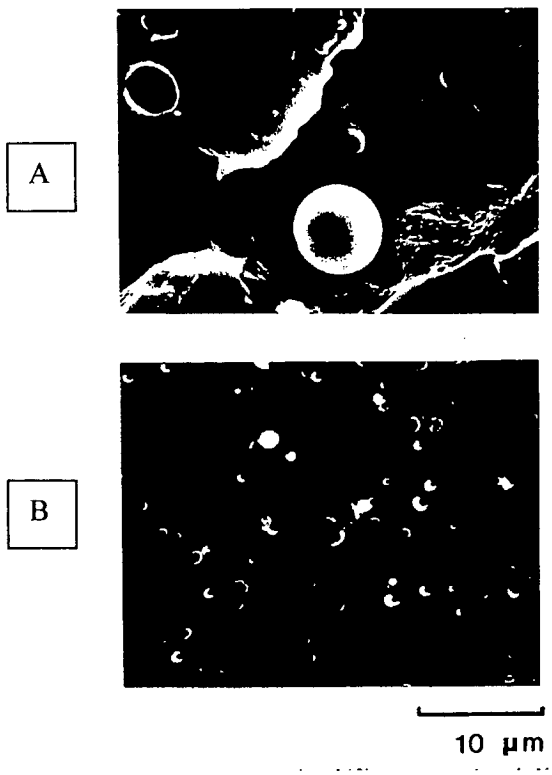


Figura 1. Superficies de fractura de una mezcla de 90% PP / 10% PA (a) sin ionómero; (b) con 5% de ionómero por peso basad en la fase dispersa (5)

Cuando se invierten las fases de la mezcla, se observó incluso alguna adhesión en la superficie de las partículas de PP dispersas en la matriz de PA (10:90 PP/PA y que contiene un 5% de ionómero). En la mezcla sin compatibilizar no se observó adhesión. Además de las mejoras de adhesión, la adición de agente compatibilizante resultó en una reducción del tamaño de partícula. En la figura 2 se muestra la comparación de la morfología de una mezcla de PP / PA sin compatibilizante con la morfología de una mezcla que contiene 5% en peso de ionómero. La presencia del monómero en la mezcla resulta en una disminución en los diámetros de la fase dispersa (Tabla 1). En esta tabla se observa que la magnitud de la reducción del tamaño de la partícula es más pronunciado cuando el PE o el PP son la fase dispersa.

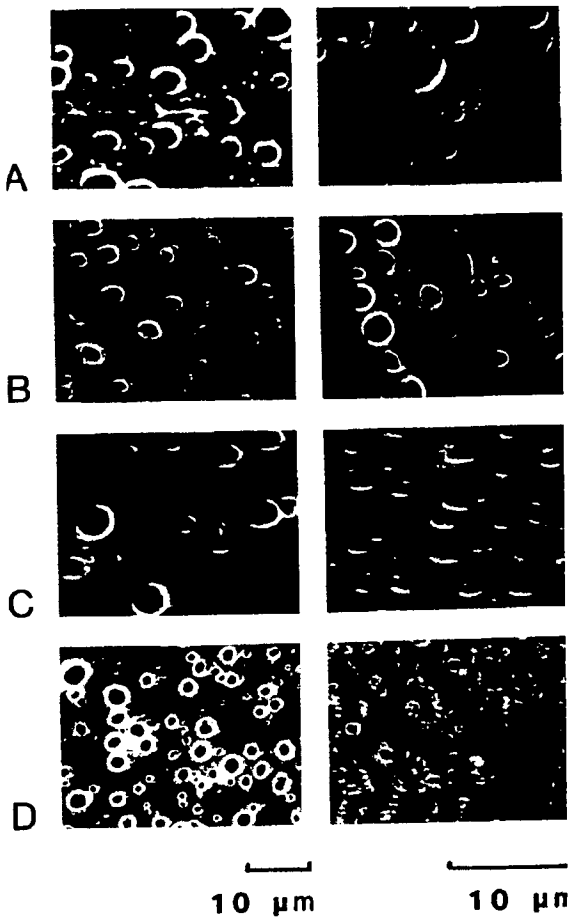


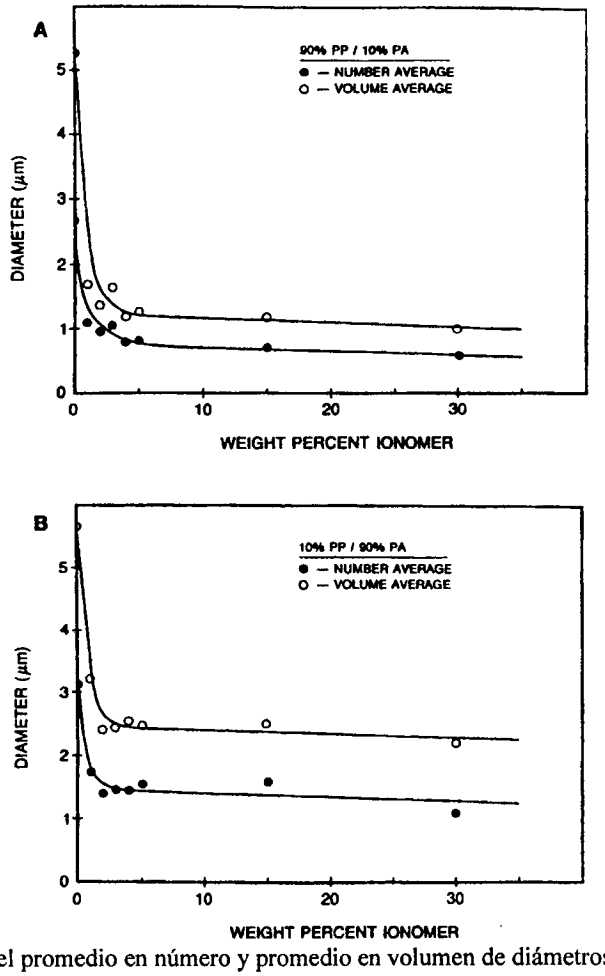
figura 2. Comparación entre mezclas sin compatibilizar y mezclas conteniendo un 5% de ionómero en peso basado en la fase dispersa: (a) 90% PP / 10% PA, (b) 10% PP / 90% PA, (c) 90% PE / 10% PA, y (d) 10% PE / 90% PA. (5)

Tabla 1. Reducción del tamaño de fase lograda a través de la compatibilización de mezclas de Poliolfina / Poliamida mediante la adición de un 5% de ionómero (en peso basado en la fase menor)

Matriz 90%	**Fase Dispersa 10%**	$\frac{D_v\ (0\%)}{D_v\ (5\%)}$
PA	PP	2.3
PA	PE	2.8
PP	PA	4.2
PE	PA	4.1

*Diámetro reducido ≅ Relación del diámetro de la mezcla no compatibilizada con la mezcla compatibilizada que contiene un 5% de ionómero.

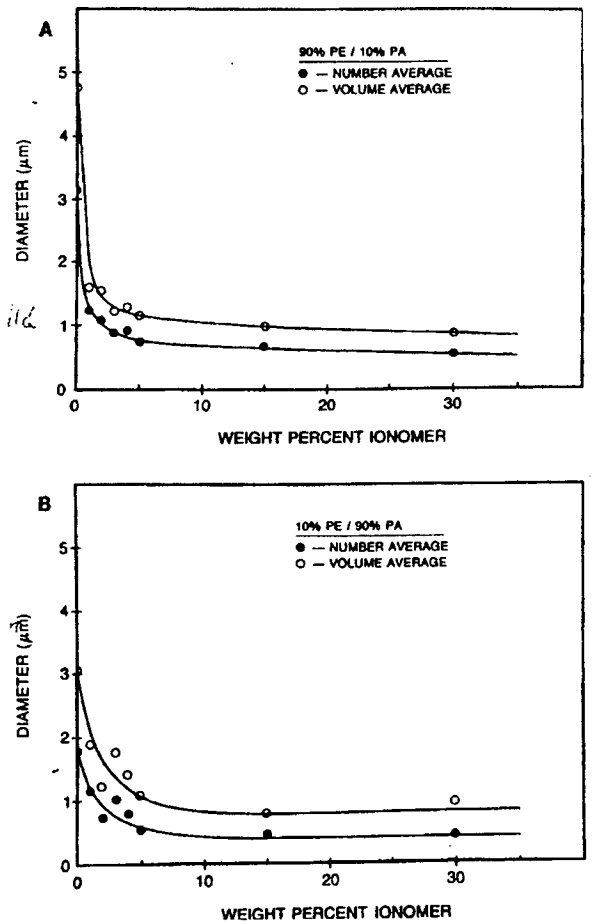
Se ha estudiado la reducción de las dimensiones de la fase dispersa como función de la cantidad de ionómero agregado a la mezcla durante su composición (5). La figura 3 ilustra la dependencia de los diámetros promedio en número y en volumen de mezclas con PP/PA 90:10 y 10:90 que contienen ionómero. Se obtuvieron curvas similares para mezclas PE/PA 90:10 y 10:90 (Figura 4). En todos los casos, aproximadamente el 5% de ionómero es suficiente para producir una reducción máxima en el tamaño de la fase dispersa. El tamaño de la fase no decrece más aún si se le agrega más ionómero, como se puede apreciar en las partes planas de las curvas de las Figuras 3 y 4.



Fase dispersa PA

Fase dispersa PP

Figura 3. Dependencia del promedio en número y promedio en volumen de diámetros medidos como una función de la concentración del ionómero a) 90%PP/10%PA; b)10% PP/90%PA (5)



Fase dispersa PA

Fase dispersa PE

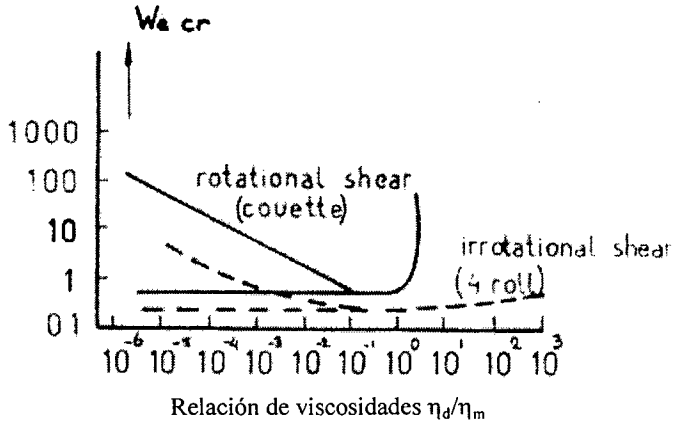
Figura 4. Dependencia del promedio en número y promedio en volumen de diámetros medidos como una función de la concentración del ionómero a) 90%PE/10%PA; b)10%PE/90%PA (5)

Un equilibrio del tamaño de fase de 0.5 ± 0.1 μm se obtuvo para mezclas con PP/PA 90:10 y PE/PA 90:10 y 10:90 como resultado del efecto emulsificante del ionómero. En contraste, el equilibrio del tamaño de fase observado para una mezcla PP/PA 10:90 fue dos veces más grande (1.1 μm), debido a la baja afinidad que tiene el ionómero por el PP disperso.

2.0 DEFORMACION DE GOTAS

El problema de la deformación de una gota de fluido suspendida en un segundo fluido en movimiento es de particular importancia en el caso de las mezclas inmiscibles de polímeros, ya que las propiedades finales dependen de la morfología inducida durante el procesado. Este problema ha sido considerado por muchos autores desde un punto de vista teórico y experimental. Para los sistemas Newtonianos, el proceso de la deformación de la gota es controlado por la relación de viscosidad $p=\eta_d/\eta_m$ y el número de capilaridad, $k=R\eta_m\gamma/\nu$ donde η_d es la viscosidad de la fase dispersa, η_m es la viscosidad de la matriz, ν es la tensión interfacial, R es el radio de la gota, y γ es el esfuerzo de corte. El número de capilaridad se puede entender como la relación entre el esfuerzo hidrodinámico $\sigma = \eta_m \times \gamma$ que actúa para deformar la gota, y la tensión interfacial ν/R que tiende a reducir al mínimo la energía superficial y mantener el equilibrio de la forma esférica en la gota.

Cuando se estudia la forma de la fase dispersa en mezclas de polímeros inmiscibles es de fundamental importancia entender como una gota de polímero suspendida en otro polímero se deforma y se rompe cuando el sistema está sujeto a un campo de flujo. La deformación de gotas Newtonianas en otro fluido Newtoniano sujeto a flujo ha sido objeto de varias investigaciones. Taylor (13,14) estudió dos condiciones básicas de flujo: flujo cortante uniforme utilizando un aparato Couette, y flujo extensional o hiperbólico utilizando un aparato de cuatro rodillos. Se determinó que un campo de flujo extensional es mucho más efectivo para romper gotas y el intervalo en la relación de viscosidades es mucho mayor que para flujo constante uniforme. Cox (15) extendió y generalizó las teorías de Taylor. El consideró el caso de un fluido Newtoniano suspendido en una matriz de otro fluido Newtoniano para corte simple y campos de flujo elongacionales. Mostrando en los resultados que la deformación de las gotas está en función de la relación de viscosidades y del número de Weber. En la figura 5 se muestra el comportamiento de la deformación extensional y en corte de mezclas inmiscibles en función de la relación de viscosidades y el número de Weber para $\lambda < 0.1$ se reportan dos resultados. La parte horizontal de la curva muestra el rompimiento cuando las gotas pequeñas son vertidas desde lo alto, y la parte alta de la curva corresponde al rompimiento de gotas más grandes en dos gotas semejantes. La línea recta corresponde a una gráfica log/log



.**Figura 5.** *Efecto de la deformación extensional y en corte de mezclas inmiscibles en función de la relación de viscosidades y el número de Weber (ref 9)*

Por encima de un valor crítico de kc, la gota se alarga y se rompe en gotas más pequeñas debido a perturbaciones cada vez mayores en la interfase. Para números bajos de kc la gota alcanza un estado equilibrado ligeramente deformado (para una cantidad del orden de *k*). Se ha demostrado (16) que el valor de *kc* depende fuertemente de *p* así como en el tipo de flujo (corte simple o hiperbólico). La aproximación de Taylor es básicamente una teoría de primer orden y por lo tanto se restringe a las deformaciones pequeñas de la gota. Esta teoría fue ampliada por Chaffey y Brenner (18), que obtuvieron las soluciones de segundo orden en la deformación de la gota. El caso general de flujos dependientes del tiempo fue considerado por Cox (19) y Barthes-Biesel y Acrivos (20). El caso de emulsiones moderadamente concentradas fue examinada por Choi y Schowalter (21). Posteriormente, Palierne (22) solucionó el caso de emulsiones de líquidos viscoelásticos en pequeñas deformaciones armónicas, considerando la dependencia de la tensión interfacial del esfuerzo de corte local y la variación del área interfacial. Aunque restringida a las deformaciones pequeñas de la gota, esta teoría se puede utilizar arbitrariamente para flujos dependientes del tiempo, y puede ser adaptada al caso de las mezclas de polímeros, donde las fases son generalmente líquidos viscoelásticos. Finalmente, las deformaciones grandes de la gota se pueden estudiar por simulaciones numéricas (23-24).

2.1 Formación de fibras en mezclas

La formación de fibras en sistemas de mezclas de polímeros ha sido tema de investigación de numerosos estudios. Vinogradov y colaboradores, (25) establecieron que el proceso de formación de fibras ocurre dentro de un intervalo definido de esfuerzos de corte, dependiendo de la relación de viscosidades. Han y Kim (26), reportaron un trabajo relacionado con la fibrilación de mezclas de poliestireno (PS) y polietileno de alta densidad (HDPE), observando que cuando el PS, forma la fase dispersa y tiene una viscosidad extensional menor que la del PE, las gotas de PS son mucho más fáciles deformar que las del PE. En el caso opuesto, cuando el PE forma la fase dispersa y tiene una viscosidad extensional mayor que la del PS, las gotas de PE son mucho menos alargadas en la matriz de PS.

El mecanismo de formación de fibras en sistemas de polímeros inmiscibles es influenciado por el campo de flujo en el procesado en estado fundido. Es bien sabido que el flujo extensional es muy efectivo en la deformación de partículas esféricas (27). La Mantia y colaboradores(28) observaron en mezclas de polímeros cristalinos líquidos (LCP)/Nylon-6 que fibrilan, la formación de la fase de LCP se produce en la región de flujo convergente en la entrada del capilar a altas velocidades de corte. Esta morfología capilar se pierde subsecuentemente durante el flujo en la longitud del capilar. Ellos postularon que este fenómeno se puede deber a dos diferentes mecanismos: 1) el tiempo de relajación del LCP es menor que el tiempo promedio de flujo a través del capilar, y/o 2) el flujo de corte se hace tan grande como consecuencia del rompimiento de las fibras. No obstante a los esfuerzos realizados, en relación a los estudios de deformación de la fase dispersa en mezclas de polímeros discutidas anteriormente, solo unos cuantos estudios se han realizado para analizar la deformación en condiciones de procesado en estado fundido típicas. Las condiciones de proceso pueden ser controladas para dar lugar a un alto nivel de orientación molecular en las partículas de LCP. Se ha reportado (29), un mecanismo de formación de morfología fibrilar en mezclas extruidas de policarbonato (PC) / LCP donde las fibras de LCP son formadas por la elongación de las gotas y su coalescencia axial en el dado a través de una sección de entrada convergente. Estas fibras son formadas siempre y cuando la viscosidad de LCP, sea igual o más baja que la del PC, los esfuerzos de corte sean bastante altos y el contenido de LCP esté sobre un cierto mínimo. Generalmente, se observa una morfología no uniforme en la superficie y en el núcleo en tales filamentos.

Las mezclas de polímeros inmiscibles tienen el potencial de generar varios tamaños y formas de fases dispersas tales como esferas, elipsoides, fibras, plaquetas, etc. Dependiendo de las condiciones del procesamiento y las propiedades reológicas de cada componente, una gota mantendrá su forma original o será deformada en un cuerpo cilíndrico. En él ultimo caso, la gota altamente elongada puede ser inestable y romperse en gotas satelitales. Mucho del trabajo relacionado con la deformación de partículas durante el flujo se ha realizado en gotas newtonianas suspendidas en matrices newtonianas. El trabajo de Taylor (30), generalizado después por Cox (31) ha demostrado que la deformación de partículas es una función del número capilar y de la relación de viscosidades.

2.2 Influencia del tipo de flujo

El tipo de campo de flujo presente durante el procesamiento en estado fundido influye grandemente en el mecanismo de deformación de la fase dispersa. Un flujo extensional ha demostrado ser más efectivo para la deformación de gotas de fluidos. Grace (32) en un trabajo monumental, demostró lo anterior mientras estudiaba la ruptura de una gota en flujos extensional y de corte en función de la relación de viscosidades. En el caso de la transición gota-fibra, muchos estudios han confirmado esto. Dreval y colaboradores (33), observaron durante los procesos de extrusión que la formación de la fibra es más marcada en la región donde una contracción genera un flujo elongacional. Ellos encontraron que la formación de la fibra ocurre a valores específicos de viscosidad. Estos autores concluyeron que el rol de la elasticidad de los componentes es relegado. Mientras tanto, otros autores, tales como Tsebrenko y colaboradores(34), encontraron que las gotas viscoelásticas son más difíciles de deformar.

Los mecanismos de rompimiento de una partícula juegan un papel importante en el tamaño y la forma final. Bajo condiciones estáticas (sin fluir), Lord Raleigh (35) observó que un hilo de un líquido sumergido dentro de otro líquido era inestable y sujeto a inestabilidades capilares. El cilindro líquido eventualmente rompe en gotas. Tomotika (36) ha desarrollado una teoría considerando un cilindro largo sumergido en otro fluido y encontró que el tiempo requerido para romperse por inestabilidades capilares depende de parámetros como la tensión interfacial, relación de viscosidad, y el diámetro inicial del hilo.

Otro factor importante que influye en la morfología de la fase dispersa es la coalescencia. Cuando las interacciones partícula-partícula son intensas como consecuencia de una

elevada concentración de fase dispersa, la probabilidad de colisiones entre ellas aumenta y se vuelve un parámetro crítico. Elmendrop y Van Der Vegt han indicado que el fenómeno de la coalescencia se puede observar aún a concentraciones bajas del orden de 1% (37).

Como se mencionó anteriormente, la tensión interfacial juega un papel muy importante en la evolución de la morfología en mezclas de polímeros inmiscibles. El tamaño y la forma de la fase dispersa puede ser controlada mediante la modificación de la interfase con la adición de un agente compatibilizante incrementando la adhesión entre los componentes y favorece la reducción del tamaño de la fase dispersa.

En la figura 6, se muestra la sección de un dado en donde se pueden identificar cualitativamente los diferentes tipos de flujo. El dado se divide en tres regiones. La región principal convergente genera un flujo extensional. La contracción, por consiguiente favorece la deformación de la gota y la interacción partícula-partícula es más probable que ocurra en esta región. En la segunda sección del dado, una gota estirada está sujeta a dos mecanismos en acción. En la pared el esfuerzo de corte es importante y favorece la deformación. En el centro, la mezcla no está sujeta a esfuerzo de corte y la gota tiene una recuperación en su forma. Finalmente, la región de enfriamiento es incluso importante ya que el tiempo requerido para que se enfríe el centro de la mezcla extruida es más largo que el que la periferia necesita para enfriarse. Se ha estimado que para un extruido de 3 mm el tiempo puede ser del orden de 3 s. este tiempo es mucho mayor que el tiempo de enfriamiento característico de los polímeros a esta temperatura y, es posible, que la morfología observada en el centro del extruido no represente exactamente la realidad experimentada durante el procesado. Por esta razón la atención está basada principalmente en la región de la periferia.

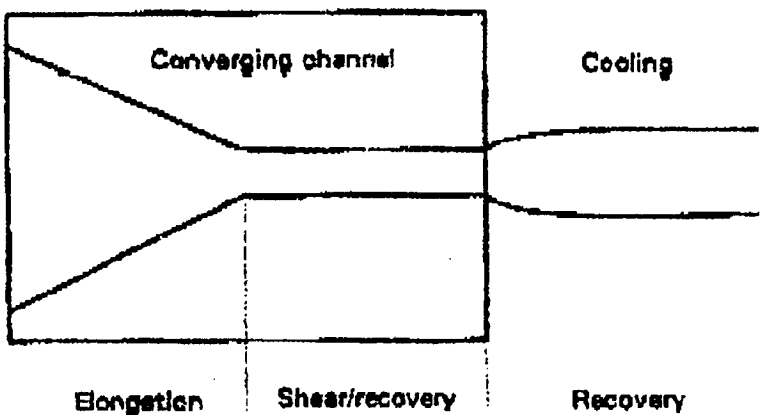


Figura 6. Tipos de flujo de campos dominantes encontrados en el dado

En la figura 7 se muestra esta característica para una mezcla de 5% PC/PP extruida en un capilar corto, cuando se tiene una L/D de 0.73 que es considerada la entrada del capilar se observa la importancia de la deformación en el flujo extensional. Para esta mezcla se observa la formación de una gran cantidad de fibras en la periferia. Esto nos conduce a varios puntos importantes: Primeramente, nos indica que la deformación importante se da en la región de entrada incluso nos indica que la inestabilidad capilar juega un rol importante en el mecanismo recuperación / retroceso de la fase dispersa. En la figura 7 se enfatiza que el corto tiempo para que se genere la inestabilidad capilar en el flujo debido a que no se observan fibras en forma de arco en un L/D alto. Además, el rompimiento de las fibras por este mecanismo es incluso acelerado por la baja viscosidad de la matriz de PP. Tomotika (38) demostró que el tiempo requerido para el rompimiento es inversamente proporcional a la viscosidad de la matriz. Ninguna fibra observó inestabilidad capilar a la mitad de la fibra en la muestra donde los efectos en el campo de flujo extensional podría esperarse que fueran más dominante, debido al tiempo finito requerido para que se enfríe el centro de la fibra.

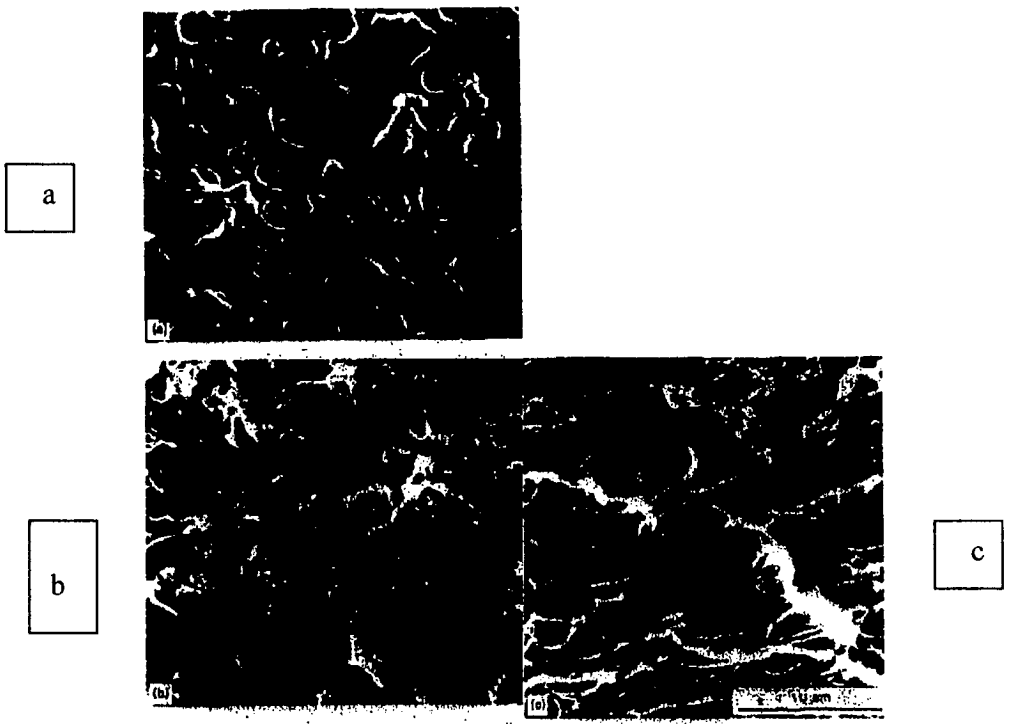


figura 7. Microfotografía mostrando la influencia de la longitud del capilar para una mezcla de 5% de PC disperso en PP (en la periferia del extruido). Note la inestabilidad capilar a L/D=0.73, (a) L/D=0.73, (b) L/D=2.2; (c) L/D=4.4

2.3 Influencia de la composición.

El efecto de la composición en las mezclas resulta de gran importancia ya que de ello depende el tamaño y la forma de la fase dispersa. El porcentaje de la composición de la mezcla se refleja en que a menores cantidades de la fase dispersa en la matriz la deformación de la gota es más difícil de lograr, y, a mayores cantidades la deformación de la gota se puede lograr hasta obtener estructuras fibrilares en la mezcla. En la figura 8 se muestra el efecto de la composición en el tamaño de la fase dispersa. La transición de las gotas (5% de fase dispersa) a fibras (20% de fase dispersa) es observada para todas las mezclas. Es probable que la estructura de la fibra pueda surgir por la colisión de gotas pequeñas o de la deformación de gotas alargadas en el extrusor. Diferencias como el efecto de la periferia y un L/D, observado en la mezcla de un 5% (figura 7) no está suficientemente claro en la mezcla de un 20% (figura 8). Esto habría de sugerir un mecanismo de coalescencia dominante en la formación de la fibra a la más alta concentración de la fase dispersa

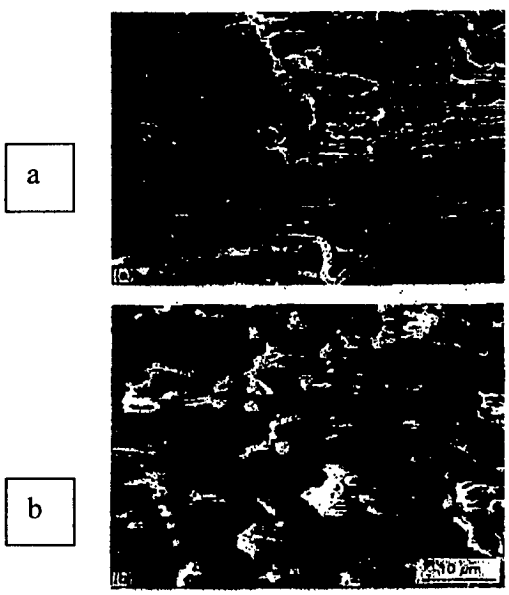


Figura 8. microfotografía electrónica de barrido que muestra la formación de fibras en mezclas de PC / PP cuando la concentración se aumentó a 20% (L/D = 2.2). (a) 20% de PC disperso en PP. (b) 20% PP disperso en PC (*Ref.31)*

2.4 Influencia de la compatibilización

Estudios realizados en laboratorio por N. Chapleau, y B. D. Davis (39) en mezclas de poliolefinas con poliamidas obtuvieron los resultados reportados en la tabla 2 donde se muestra el tamaño y la forma de la fase dispersa PE para mezclas que contienen 5% y 20% de PE, en el centro y la periferia del material extruido . valores de ambas mezclas compatibilizadas y no compatibilizadas.

Tabla 2. comparación del promedio en número y promedio en volumen de diámetros entre una mezcla sin compatibilizar de PE como fase dispersa y una mezcla conteniendo un 10=% de ionómero en peso (basado en la fase dispersa) los valores se dan para un capilar de L/D=2.2

Mezcla		Centro		Periferia	
D_n		D_n (μm)	d_v (μm)	d_n (μm)	d_v (μm)
5%	sin comp	1.63	2.37	Elípticas	
	Comp	0.64	1.70	0.63	1.18
20%	sin comp	6.41 + Fibres	1.83 + Fibres		
	Comp	0.99	2.50	Elípticas	

3.0 EFECTO DE LAS MORFOLOGÍAS SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS

En el estudio de la influencia de la coalescencia sobre la elongación final de la fase dispersa en mezclas poliméricas, se ha encontrado que tanto el tamaño y la forma de la fase dispersa afectan de forma importante las propiedades físicas de mezclas de polímeros inmiscibles (40).

3.1 Comportamiento del módulo de tensión

La estructura en mezclas de polímeros incompatibles, especialmente aquellos que contienen polímeros líquidos cristalinos (LCP), ha sido objeto de una considerable atención. Las propiedades mecánicas de algunos materiales termoplásticos pueden ser reforzadas mediante la adición de un LCP, proporcionando una mejora en las condiciones de procesado. Se han llevado a cabo estudios experimentales utilizando mezclas de (PC) / LCP con un bajo contenido de LCP ($\leq$20 %), por una parte, y con un alto contenido de LCP (25 al 75%), por otra parte. En la figura 2 se muestra el comportamiento del módulo de tensión vs relación de jalado (DR) de mezclas PC/LP. En las mezclas con un 10% y un

20% de contenido de LCP se puede observar un incremento en el módulo de tensión hasta alcanzar un valor máximo para un valor de DR = 10 para ambas mezclas, sin embargo, el efecto es mayor para la mezcla con un contenido de 20% de LCP ; los respectivos valores bajan significativamente para un DR = 18. los cambios en el módulo con respecto a la DR provienen del incremento de la anisotropía en las mezclas, especialmente de la fase dispersa del LCP

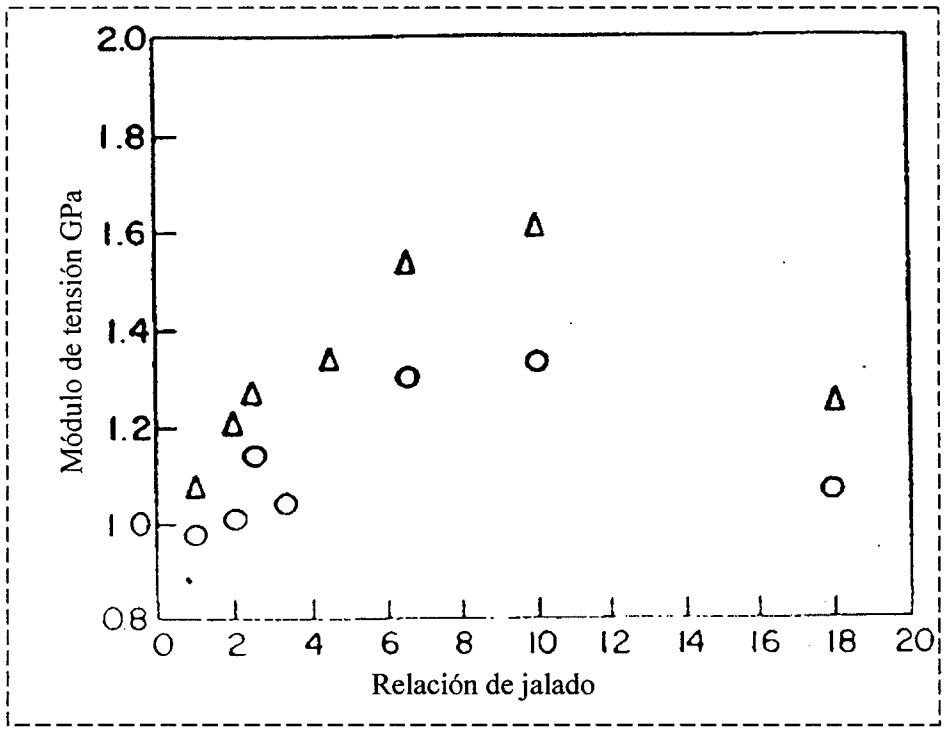


Figura 9. *Módulo de tensión elástico de mezclas PC / LCP en función de la relación de jalado DR % de LCP 10 (O) y 20 (Δ)*

Para mezclas con alto contenido de LCP (25 a 75%) el comportamiento del módulo de tensión en función de DR se muestra en la figura 3. La mezcla con 25% de LCP se comporta de manera similar a las mezclas de bajo contenido de LCP. Su incremento gradual del módulo por arriba de DR = 4 y decrece inesperadamente. Así la mezcla con 25% de LCP muestra un módulo máximo a un DR menor que para las mezclas de bajo LCP, sin embargo, este valor es más alto de lo esperado. Para mezclas con un 50% y 60% de contenido de LCP, el módulo se incrementa linealmente con un DR y el incremento es más pronunciado que para la mezcla de un 25% de LCP. En la mezcla con un contenido de 75% de LCP su comportamiento es prácticamente el mismo que para el LCP puro, ambos

exhiben un incremento pronunciado del módulo a un DR en el intervalo de 3 a 10 seguido por un incremento gradual en el intervalo mayor de DR.

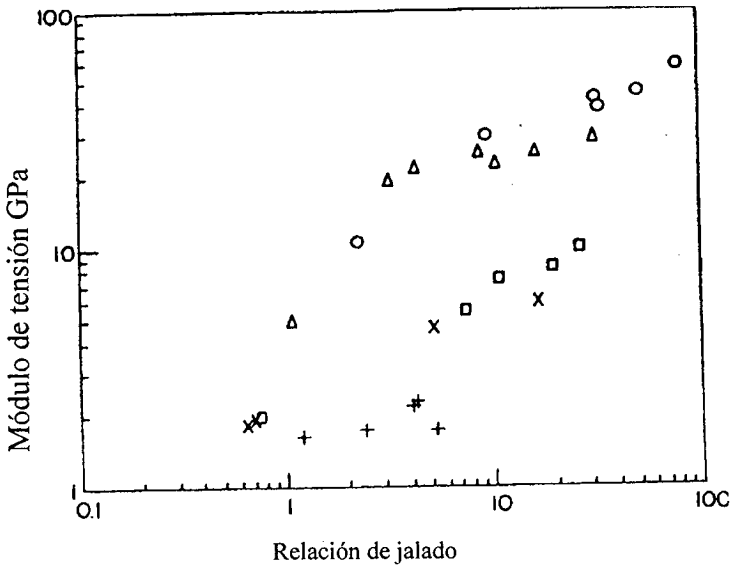


Figura 10. Efecto de la relación de jalado en el módulo de tensión de LCP (O) y filamentos de mezclas de PC/LCP conteniendo 25 (+), 50 (x), 60 (□), y 75% (Δ) de LCP.

Algunos estudios han tratado sobre la relación entre morfología, procesado y las propiedades físicas, reológicas y mecánicas de mezclas incompatibles. Por ejemplo, se han reportado mezclas de poliolefinas / poliamida con una morfología laminar formada durante la operación de soplado. También se ha observado este tipo de morfología bajo ciertas condiciones durante el proceso de extrusión de hojas (41). Subramanian (42-43) y Kamal (44) han mostrado mezclas caracterizadas por su morfología laminar que exhiben buenas propiedades de barrera dependiendo de la polidispersidad del polímero.

3.2 Distribución del tamaño de partícula

Las dimensiones de la fase menor no solamente decrece incluso logra una mejor distribución en mezclas que contienen compatibilizante en comparación con mezclas que no lo contienen. En las figuras 11 y 12 se muestra esto para mezclas de PP / PA y PE / PA respectivamente. El porciento acumulativo de las distribuciones son más extendidas para mezclas que no contienen compatibilzantes. Estas distribuciones se vuelven significativamente más estrechas cuando el monómero es agregado.

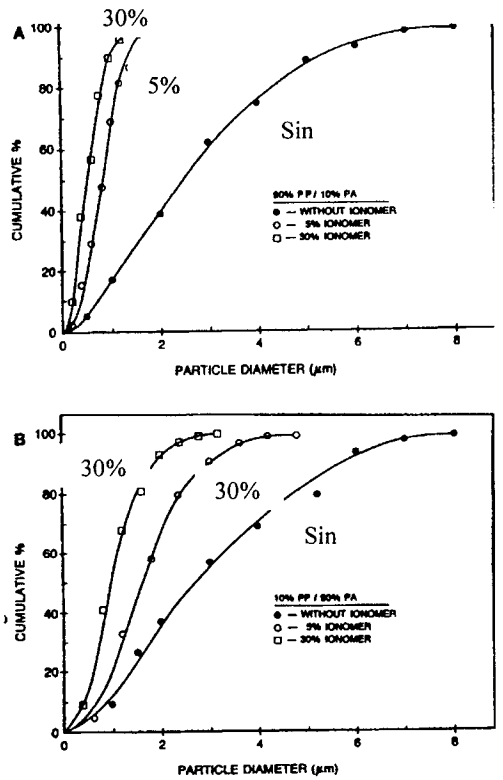


Figura 11. *D istribución acumulativa (linear) del tamaño de partícula: a)90%PP/ 10%PA, y b) 10%PP/ 90%PA para mezclas que contienen 0%, 5%, y 30% de ionómero por peso basado en la fase menor (Ref.5)*

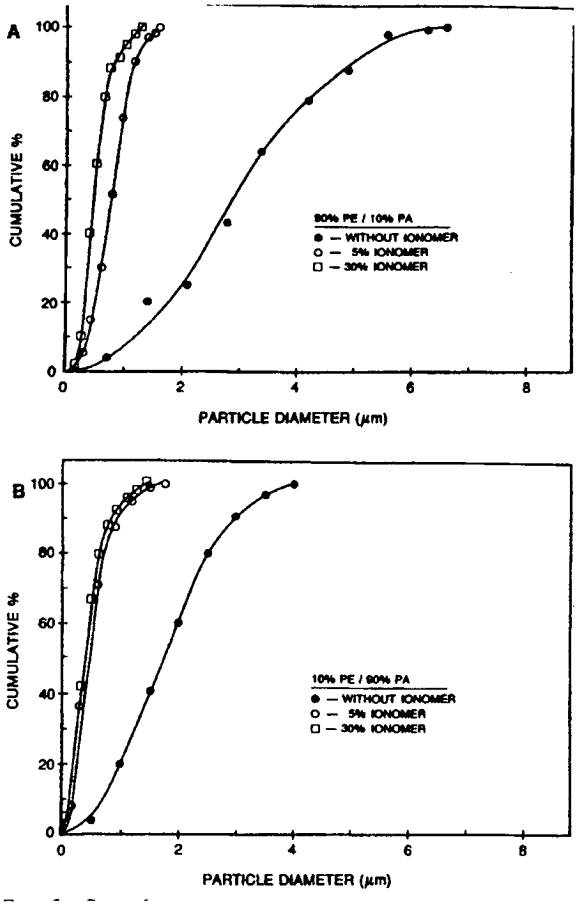


Figura 12. *distribución acumulativa (linear) del tamaño de partícula: a)90%Pe/ 10%PA, y b) 10%PE /90%PA para mezclas que contienen 0%, 5%, y 30% de ionómero por peso basado en la fase menor. (ref. 5)*

3.3 Modo de adición del agente interfacial

En un estudio de la morfología de mezclas nylon / elastómero, Cimmino (45) observó una reducción en el tamaño de partícula cuando las mezclas son preparadas en dos etapas en comparación de cuando se preparan en una etapa de mezclado. El mezclado en dos etapas se realizó preparando primero un concentrado del polímero que formará la fase dispersa y que contiene el agente interfacial. Posteriormente, el concentrado fue añadido al polímero que formará la matriz. Por la concentración del agente interfacial que habría en la fase dispersa, es posible que las interacciones que ocurren a través de la interfase se den más rápidamente.

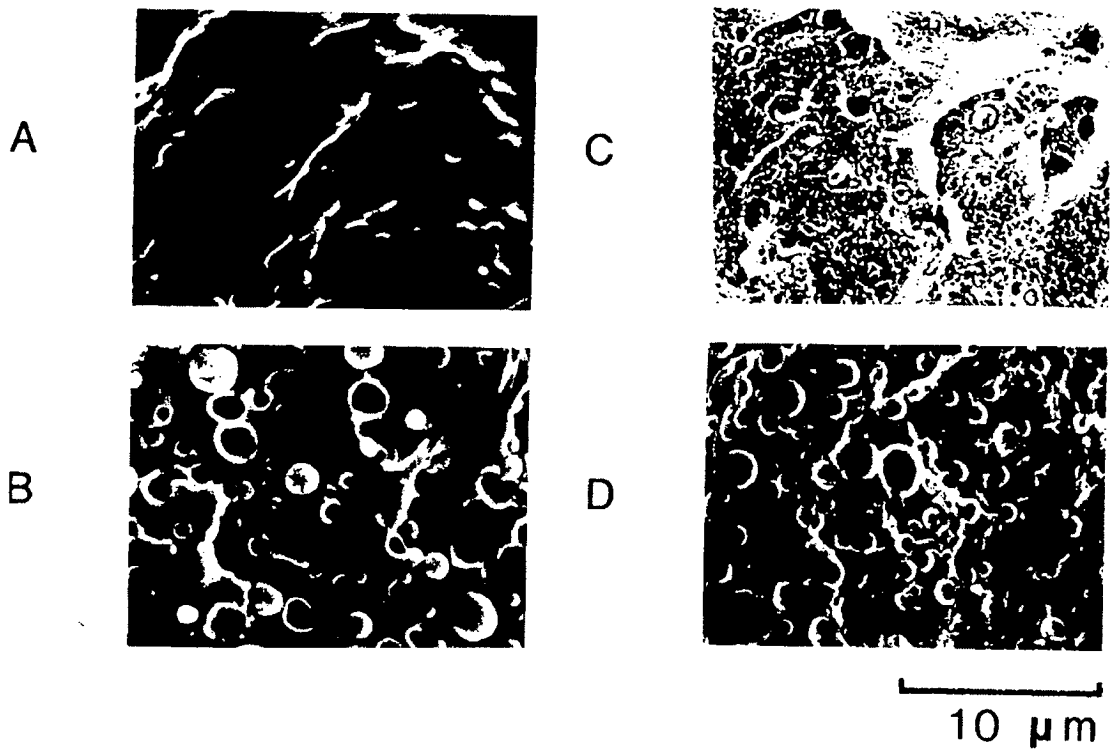


Figura 13. superficies de fractura de mezclas compatibilizadas preparadas en dos etapas: a) 90% PP/10%PA (El PA fue premezclado con 5% de ionómero); b) 90%PA/10%PP (El PP premezclado con 5% de ionómero); c) 90% PE/10%(PA premezclado con 5% de ionómero) d) 90% PA/10% PE (El PE premezclado con 5% de ionómero) *(Ref.5)*

El efecto de la morfología en mezclas preparadas en dos etapas es estudiado para mezclas con matriz de nylon y para matriz de poliolefina. Las superficies de fractura observadas para esas mezclas se muestran en la figura 13. las dimensiones de la fase dispersa se dan en la tabla 3. Para mezclas con matriz de nylon, que contiene una fase dispersa de poliolefina premezclada con un 5% de ionómero (0.5% por peso de la mezcla), fue observado una disminución de un 15% en el tamaño de la partícula cuando fue mezclado en dos etapas en comparación de cuando fue mezclada en una etapa. Esto sugiere que el ionómero esta algo más concentrado en la interfase para mezclados hechos en dos etapas.

Cuando las fases son invertidas (el nylon forma la fase dispersa), el mezclado en dos etapas resulta significativamente en dimensiones de fase mayores. Esto es contrario a lo esperado. Para esas mezclas, el premezclado del nylon (fase dispersa) con el ionómero incrementó el tamaño de partícula un 68% en relación con las mezcladas en una etapa. Esto puede ser interpretado de la siguiente manera, como el ionómero tiene una alta afinidad por el nylon, en el premezclado del ionómero con la fase dispersa de nylon se tendría una distribución al azar del ionómero dentro de la fase dispersa de nylon en lugar de una alta concentración del ionómero en la interfase de la poliolefina / nylon.

Tabla 3. Comparación del número promedio del diámetro medido en mezclas de Poliolefina / Poliamida preparadas en dos etapas contra mezclas preparadas en una etapa.

Composición de la muestra		Número Promedio de Diámetro (μm)		
			Con 0.5% de ionómero (por peso de la mezcla)	
Polímero Matriz	**Polímero Fase dispersa**	**Sin Ionómero**	**Mezclado Una etapa**	**Mezclado Dos etapas**
PA	PP	3.12	1.53	1.29
PA	PE	1.78	0.55	0.47
PP	PA	2.69	0.81	1.11
PE	PA	3.12	0.73	1.49

4.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente caso de estudio, se ha analizado el comportamiento de los factores que influyen sobre la morfología de mezclas de polímeros. Para lograr lo anterior, se ha efectuado una revisión bibliográfica que nos permita entender los diferentes fenómenos que suceden al mezclar diferentes materiales poliméricos, tales como la incompatibilidad de los mismos, la coalescencia en la formación de gotas de la fase dispersa, la deformación de las gotas para formar fibras, la distribución de la fase dispersa en la matriz, el tamaño y la forma de la fase dispersa así como el tipo de flujo al que se somete el material al procesarlo. La comprensión de estos fenómenos es fundamental para estar en posib ilidad de diseñar equipos de procesado en los cuales se den las condiciones de interacción de todos estos parámetros para obtener mejores resultados en los materiales, piezas o productos deseados.

La investigación que se lleva a cabo día a día en este campo, nos abre las puertas para obtener cada vez mejores mezclas de materiales poliméricos que con la combinación de las propiedades de cada componente se obtenga una sinergia que mejore el desempeño de los productos fabricados.

5.0 REFERENCIAS

1 Favis B. D. Canadian J. Chem. Eng. 1991, 19, 619

2 Willis, J.M., Caldas, V. and Favis, B.D. J. Mater. Sci. 1991, 26, 4742

3 Elmendrop, J. J. y Van der Vegt, A.K. Polym. Eng. Sci. 1986, 1332

4 Tsouris, C. and Tavlarides, L. L. AIChe J. 1994, 40, 395

5 Fuzessery S., Recycle '93: Davos International Forum, 22-26 Mar. 1993, Davos, Suiza, 12pp, Maack Business Services, 1993.

6 Singh R P; Pandey J K; Rutot D; Degee Ph; Dubois Ph., Carbohydr. Res. vol. 338, no. 17, 12 Aug. 2003, pp 1759-1769 (K, S), 2003

7 Wang Y., INTC 2002: international nonwovens technical conference, Atlanta, GA, USA, 24-26 Sept. 2002, 8pp[Cary, NC, USA: INDA Association of the Nonwoven Fabrics Industry, 2002, CD-Rom. USD75.00 (ISBN 19306570005)] (K, P), 2002

8) Qiu W; Zhang F; Endo T; Hirotsu T., J. Appl. Polym. Sci. vol. 87, no. 2, 10 Jan. 2003, pp 337-345 (S), 2002

(9) Luo X; Benson R S; Kit K M; Dever M., J. Appl. Polym. Sci. vol. 85, no. 9, 29 Aug. 2002, pp 1961-1969 (S), 2002

(10) Balasuriya P W; Ye L; Mai Y -W; Wu J, J. Appl. Polym. Sci. vol. 83, no. 12, Mar. 2002, pp 2505-2521 (S), 2002

11 Sherman L M, Plast. Technol. vol. 47, no. 7, July 2001, pp 52-53, 55-57, 2001

12 J. M. Willis, B.D. Davis, Polymer Engineering and Science. November 1988. Vol. 28. 1419

13 G.I. Taylor, Proc. R. soc. **A138**, 41 (1932)

14 G.I. Taylor, Proc. R. Soc., **A146**, 501 (1934)

15 R.G. Cox, J. Fluid Mech., 37, 601 (1969)

16 (Karam, H., and J.C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem., Fundam.,* 7:576 (1968)

17H.P. Grace, Chem. Eng. Commun., 14, 225 (1982)

18 C.E. Chaffey and H. Brenner, J. Colloid Interf. Sci., 24, 258 (1967)

19 R.G. Cox, J. Fluid Mech., 37, 601 (1969)

20 D. Barthes-Biesel and A. Acrivos, J. Fluid Mech., 61, 1 (1973)

21 S.J. Choi and W.R. Schowalter, Phys. Fluids, 18, 420 (1975)

22 J.F. Palierne, Rheol. Acta, 29, 204 (1990)

23 J.A. Rallison and A. Acrivos, J Fluid Mech., 89, 191 (1978)

24 H.A. Stone and L.G. leal, J. Fluid Mech., 198, 399 (1989)

25 V.E. dreval, G.V. Vinogradov, E.P. Plotnikova, M. P. Zabugina, N.P. Krasnikova, E.V.

Kotova, and Z. Pelzabeur, Rheol. Acta, 22, 102 (1983)

26 C.D. Han and Y. W. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2589 (1974)

27 C.D. Han, Multyphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, New York (1981)

28 F.P. La Mantia, A. Valenza, M. Paci, And P. L. Magagnini, Polymer, 32, 3354 (1991)

29 D. Berry, S. Kenig, A. Siegmann, and M. Narkis, Polym. Eng, Sci., 33, 1548 (19 93)

30 g.I. Taylor, Proc. R.Soc. A146 (1934) 501

31 R.O. Cox, J. Fluid Mech. 37 (1969) 601

32H.P. GRACE, Chem. Eng. Commun. 14 (1982) 225

33 V.E. Dreval, G.V. Vinogrdov. E.P. Plotinkova and Z. Pelzbauer. Rhcol. Acta 22(1983) 103

34 M.V. Tsebrenko, G.P. Danilova and A. Y. Malkin, J. Non-Newt. Fl. Mech. 31 (1989) 1.

35 J.W.S. Raleigh, Proc. Lond. Math. Soc. 10 (1879) 4

36 S. Tomotika, Proc. R. Soc. 150 (1935) 322

37 J.J. Elmendrop and A.K. Van Der Vegt. Polym. Eng. Sci. 26 (1986) 1332

38 S. Tomotika, Proc. R. Soc. 150 (1935) 322

39 N. CHAPLEAU, B.D. DAVIS. *Journal of Materials Science 30, (1995) 142-150*

40 R. González- Núñez and D. De Kee, B. D. Davis, POLYMER volumen 37 Number 21, 1996, 4691

41 P. Van Gheluwe, B. D. Favis, and J. P. Chalifoux, J. Mater. Sci. (in press)

42 P. M. Subramanian, Polym. Eng. Sci., 25, 483 (1985)

43 P. M. Subramanian and V. Mehra, Polym. Eng. Sci. 27, 663 (1987)

44 M. R. Kamal, I. A. Jinnah, and L. A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 24, 1337 (1984)

45 S. Cimmino, F. Coppola, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malincolico, C. Mancarella, E. Martuscelli, and G. Ragosta, Polymer, 28, 1874 (1986)