

Título de la Tesis: “Relación entre estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Fris, Jorge Ariel

Directores: Dr. Marcelo Failla - Dra. Lidia Quinzani

Resumen

Los polietilenos y polipropilenos son los polímeros termoplásticos comerciales de mayor importancia en la actualidad. Esta importancia está asociada a los bajos costos y a las propiedades de estos materiales que permiten su uso en un amplio rango de aplicaciones. Sin embargo, el polipropileno es un material que tiene muy poca capacidad de absorber energía en impacto a baja temperatura. Esta característica se mejora mezclándolo con pequeñas cantidades de polietileno o algún copolímero de propileno. Estas mezclas, que contienen componentes diferentes desde el punto de vista reológico y estructural, forman en general sistemas multifásicos con dominios de distintas formas y tamaños.

El comportamiento reológico de mezclas de polímeros inmiscibles resulta complejo ya que se ve afectado por variables tales como temperatura, composición, respuesta reológica de cada componente, estructura de dominios, tensión interfacial y tipo de flujo. En el caso de mezclas basadas en polipropileno y polietileno, el comportamiento reológico y la estabilidad de las fases no han recibido demasiada atención. Es más, dentro de los trabajos que se pueden encontrar dedicados al estudio de mezclas de estos polímeros, muy poca es la información que existe sobre su comportamiento reológico y el efecto que las variables estructurales de los componentes, la composición, tamaño y distribución de fases, tienen sobre ese comportamiento. La mayoría de los trabajos que se pueden encontrar en la literatura han tenido por objetivo producir mezclas con determinadas propiedades finales, sin que sea posible identificar los factores que han contribuido a los resultados obtenidos.

En el presente trabajo se analizan mezclas de polipropileno y polietileno considerando los efectos combinados que la estructura molecular, la composición y el añejamiento tienen sobre la estructura de fases y el comportamiento reológico en estado fundido. Para ello se utilizó un polietileno y un polipropileno de origen nacional y polímeros obtenidos a partir de ellos mediante la modificación con 500, 1000 y 2000 ppm de un peróxido orgánico. Este rango de concentraciones de peróxido genera materiales que conservan su carácter termoplástico. Las mezclas se prepararon con concentraciones de 70, 50 y 30% en peso de polipropileno.

Todos los materiales obtenidos se caracterizaron desde un punto de vista molecular, morfológico y reológico. La caracterización molecular se realizó mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo y cromatografía por exclusión de tamaños. El análisis morfológico de las mezclas se llevó a cabo observando por microscopía electrónica de barrido superficies de fractura tratadas químicamente para lograr contraste de fases. Por otro lado, el comportamiento reológico se analizó midiendo los módulos dinámicos de los materiales en flujo oscilatorio de pequeña amplitud en función de la frecuencia a diversas temperaturas.

La mezcla de los componentes y/o modificación de los polímeros se realizó en una mezcladora de laboratorio a 190°C durante 14 min. Los polímeros originales se proce-

Título de la Tesis: “Relación entre estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Fris, Jorge Ariel

Directores: Dr. Marcelo Failla - Dra. Lidia Quinzani

saron en idénticas condiciones para asegurar que ellos fueran sometidos a historias termo-mecánicas similares al resto de los materiales.

Las mezclas de polímeros analizadas formaron, en todos los casos, sistemas inmiscibles en el que la morfología inicial, generada durante el mezclado, resultó inestable y cambió cuando el material se mantuvo en el estado fundido. Las mezclas con 50% de polipropileno presentaron estructuras cocontinuas, al igual que la mezcla con 30% de polipropileno original. Las otras mezclas analizadas por microscopía electrónica de barrido, esto es, aquellas con 70% de polipropileno original y con 30 y 70% de polipropileno modificado con 2000 ppm de peróxido, presentaron estructuras de dominios dispersos. La cocontinuidad observada se puede asociar a la cercanía al punto de inversión de fases. En mezclas de dos polímeros de igual viscosidad se espera que el punto de inversión de fases ocurra a concentraciones de 50% de cada componente. Para otras relaciones de viscosidades, este punto se desplaza hacia concentraciones más bajas del polímero de mayor viscosidad. En el caso de las mezclas de polímeros originales, que tienen una relación alta de viscosidades, se espera que el punto de inversión de fases esté desplazado hacia concentraciones más bajas de polipropileno (el más viscoso). Esto justifica la existencia de cocontinuidad en la mezcla con 30% de polipropileno original. Todas las mezclas cocontinuas presentaron oclusiones de un componente en la fase formada por el otro.

El comportamiento reológico de las mezclas obtenidas corresponde al que se observa típicamente en sistemas poliméricos inmiscibles. La existencia de la interfase produce un incremento en las propiedades dinámicas a bajas frecuencias que resulta más notable en el módulo elástico. Este incremento se determinó comparando los datos reológicos con predicciones de una regla de mezclado logarítmica. Los módulos dinámicos medidos para las mezclas antes y después de aproximadamente 1 h de añejamiento resultaron prácticamente equivalentes. Esta coincidencia puede deberse a que los cambios más importantes en la morfología de las mezclas se producen durante el acondicionamiento de las muestras en la cámara del reómetro, previo al inicio de la toma de datos, ya que esta etapa insume más de cinco minutos. Estos cambios rápidos en la estructura de fase se verificaron observando los detalles de la morfología de mezclas sometidas a tiempos cortos de añejamiento.

Los resultados reológicos de las mezclas preparadas con polímeros modificados no resultaron iguales a los de las mezclas preparadas con mezclado y modificación simultáneos. Los resultados muestran que el proceso de mezclado con modificación simultánea es menos eficiente que el de mezclado de los materiales ya modificados. La modificación simultánea estaría produciendo un menor grado de escisión en el polipropileno y un menor grado de entrecruzamiento en el polietileno. Esta disminución en la eficiencia podría justificarse si parte de los radicales generados por la descomposición del peróxido y/o algunos macroradicales poliméricos participan en reacciones secundarias que no den lugar a las reacciones de escisión o entrecruzamiento esperadas en la modificación de los polímeros por separado.

Título de la Tesis: “Relación entre estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Fris, Jorge Ariel

Directores: Dr. Marcelo Failla - Dra. Lidia Quinzani

El análisis reológico se completó utilizando el modelo de Palierne para examinar el comportamiento reológico de las mezclas con estructura de fase dispersa. Las predicciones obtenidas describieron adecuadamente la dependencia de los módulos dinámicos con la frecuencia en el rango cubierto en los ensayos. Esta coincidencia confirma que la tensión interfacial entre polipropileno y polietileno es muy pequeña, del orden de 1 mN/m, tal como corresponde a una mezcla de componentes no-polares.

Título de la Tesis: "Relación entre estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Fris, Jorge Ariel

Directores: Dr. Marcelo Failla - Dra. Lidia Quinzani

Abstract

Polyethylenes and polypropylenes are the most important commercial thermoplastic polymers used at the present. They combine low cost and properties that make possible their use in an ample range of applications. Nevertheless, the polypropylene is a material with low capacity of impact energy absorption at low temperature. This characteristic can be improved by blending the material with small quantities of polyethylene or propylene copolymers. These blends, which are formed by components with different rheological and structural characteristics, form in general multiphasic systems with domains of different shapes and sizes.

The complex rheological behavior of immiscible blends is affected by temperature, composition, rheological response of each component, domain structures, interfacial tension and type of flow. In the case of blends based in polypropylene and polyethylene, the rheological behavior and phase stability have not received much attention. Furthermore, the information that may be found in the literature about the rheological behavior and the effect of structural variables of the components, the composition, size and distribution of the phases is very scarce. Most of the studies have tried to produce blends with specific final properties without identifying the factors that contribute to those properties.

In the present work, blends of polypropylene and polyethylene are analyzed considering the combined effects that the molecular structure, composition and annealing have on the phase structure organization and melt rheological behavior. A national polypropylene and polyethylene, as well as polymers obtained from them by modification with 500, 1000 y 2000 ppm of an organic peroxide, were used to generate the blends. This range of peroxide concentration produces materials with thermoplastic characteristics. The blends were prepared with polypropylene concentrations of 70, 50 and 30 wt%.

All the materials obtained were characterized from the molecular, morphological and rheological point of view. The molecular characterization was made using infrared spectroscopy and size exclusion chromatography. The morphological analysis of the blends was performed observing fracture surfaces by scanning electron microscopy. An etching process was developed to treat the surfaces in order to obtain phase contrast. The rheological behavior was analyzed measuring the dynamic moduli of the materials in small amplitude oscillatory flow as a function of frequency and temperature.

The blending and modification of the polymers were performed in a laboratory mixer at 190°C during 14 min. This process was also applied to the original polymers. In all cases, the mixing of the polymers produced immiscible blends with unstable initial morphologies that change when the materials are kept in the molten state. The blends with 50 wt% of polypropylene and that with 30 wt% of original polypropylene displayed phase cocontinuity. The rest of the blends that were analyzed by scanning electron microscopy, that is, those with 70 wt% of original polypropylene and with 30 and 70 wt% of polypropylene modified with 2000 ppm of peroxide, showed phase structures

Título de la Tesis: “Relación entre estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Fris, Jorge Ariel

Directores: Dr. Marcelo Failla - Dra. Lidia Quinzani

with dispersed domains. The observed cocontinuity may be associated to the proximity to the inversion phase point. In the case of immiscible blends formed by materials of equal viscosity, the inversion phase point is expected at a concentration of 50%. For other viscosity ratios, the inversion phase point shifts towards lower concentrations of the material of larger viscosity. Since the original polypropylene has a much larger viscosity than the polyethylene, their phase inversion point shifts to smaller concentrations of polypropylene, explaining the cocontinuity observed in the blend with 30 wt% of original polypropylene displayed. All the cocontinuous blends displayed occlusions of domains of one component inside the phase formed by the other.

The rheological behavior of the blends corresponds to that typically observed in immiscible systems. The presence of the interphase produces an increment in the dynamic properties at low frequencies that is more noticeable in the elastic modulus. This increment was determined by comparison of the experimental data with predictions of a logarithmic mixing rule. The dynamic moduli measured for the blends before and after approximately 1 h of annealing were practically equivalent. This coincidence may be attributed to the fact that most of the changes in the morphology occurs during the first minutes in the environmental chamber of the rheometer, while the sample reaches the test temperature. The morphology of samples subjected to short periods of annealing were analyzed verifying the quickness of the changes.

The rheological data of the blends prepared with modified polymers were not equivalent to those of the blends processed with simultaneous mixing and modification. In this case the level of scission in the polypropylene and of crosslinking in the polyethylene seem to be lower than in the case of mixing of modified polymers. This decrease in the efficiency can be justified if some of the radicals generated by the decomposition of the peroxide and/or some of the macroradicals participate in secondary reactions, that is, reactions that do not produce the scission or crosslinking expected in the modification of the individual polymers.

The Palierne model was used to analyze the rheological behavior of the blends with phase structure of dispersed domains. The dependency of the dynamic moduli with frequency was successfully described by the model predictions in the range covered in the rheological tests. This agreement confirms that the interfacial tension between polypropylene and polyethylene is very low, of the order of 1 mN/m, as it may be expected for blends of non-polar components.