

# Título de la Tesis: “Medición de propiedades ópticas de polímeros sometidos a flujo extensional”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Ross, Francisco Fernando

Directores: Dra. Lidia Quinzani Dr. Marcelo Failla

## Resumen

Los polímeros son cada vez más utilizados en muy diferentes tipos de aplicaciones debido a sus propiedades y, sobre todo, a su relativamente fácil procesamiento. En consecuencia, existe una demanda creciente respecto de controlar las propiedades de productos poliméricos, las cuales no son intrínsecas del material sino que quedan determinadas, en muchos casos, por las condiciones de procesamiento. El procesamiento de polímeros produce, en general, gradientes térmicos y de presión importantes. En este sentido, la historia termo-mecánica a la que es sometida cada pieza de material y cada zona de esa pieza genera, en general, distribuciones complejas de propiedades dentro de las muestras de polímero. El control de las propiedades puede simplificarse si se trabaja con polímeros termoplásticos amorfos, como el poliestireno, en los que no se manifiestan efectos de detalles de la morfología como son la cristalinidad y la organización de cristales. En este caso, el material puede caracterizarse teniendo en cuenta solamente el estado de tensiones, la orientación molecular y su densidad.

Por otra parte, durante el procesamiento la mayoría de los materiales plásticos fundidos se hallan en estado tensionado debido a la orientación de sus moléculas. Cuando el polímero es solidificado para formar las piezas finales, parte de las tensiones pueden conservarse en el estado sólido debido al rápido enfriamiento y solidificación del material que no posee el tiempo suficiente para la relajación de tensiones. Esta orientación puede ser perjudicial, tal como sucede en el caso de las tensiones remanentes en piezas plásticas inyectadas, las cuales afectan sus propiedades mecánicas, ópticas y su estabilidad dimensional. Distinto es el caso donde la orientación del material durante el procesamiento es un efecto buscado. Ejemplo de esto es la fabricación de fibras y láminas plásticas, que combinan adecuadamente baja densidad con alta tenacidad y resistencia mecánica. El requisito básico para lograr este objetivo es que las cadenas moleculares deben estar altamente extendidas y alineadas en la dirección del estiramiento.

Los comentarios realizados demuestran la importancia de estudiar la orientación y el estado de tensiones que se puede lograr en un polímero fundido o sólido en función de la deformación aplicada y de la estructura molecular del material. En la literatura existen muchos trabajos que analizan distintos aspectos de las propiedades finales de materiales en estado sólido en función de distintas condiciones de preparación de las muestras. Estos trabajos se basan en la caracterización morfológica de la estructura final y sus propiedades, pero en general no analizan el efecto que las deformaciones aplicadas en la etapa fundida previa o el mecanismo de solidificación utilizado tienen sobre esa estructura.

En particular, el propósito de este trabajo de tesis es relacionar el grado de orientación en piezas sólidas de poliestireno con la deformación aplicada al procesarlas a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea y enfriarlas rápidamente. Para ello se ha selec-

# Título de la Tesis: “Medición de propiedades ópticas de polímeros sometidos a flujo extensional”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Ross, Francisco Fernando

Directores: Dra. Lidia Quinzani Dr. Marcelo Faila

---

cionado el flujo extensional planar ya que los flujos extensionales suelen generar mayor orientación en las moléculas que los flujos de corte. Estos flujos están involucrados en muchas etapas del procesamiento de polímeros, sobre todo en aquellas que se utilizan para obtener fibras y laminas.

El flujo extensional planar se logra mediante el escurrimiento del polímero en una geometría basada en platos paralelos rectangulares de aluminio que fue diseñada y construida para ese fin y que permite acceder al polímero y realizar mediciones ópticas durante el flujo. El plato superior se mantiene fijo mientras que el inferior puede ser desplazado mediante la aplicación de una fuerza constante por un sistema hidráulico. Las paredes laterales confinan el polímero y determinan su dirección de flujo. La posición instantánea del plato inferior, la cual se registra mediante un LVDT conectado al eje del plato, permite conocer la historia de deformación de la muestras. La calefacción del sistema se realiza mediante un conjunto de resistencias eléctricas instaladas en los platos mientras que el enfriamiento rápido de la geometría se obtiene mediante la circulación de agua de enfriamiento que fluye a través de canales construidos en los mismos. La cámara de flujo construida ha permitido realizar ensayos de deformación extensional en poliestireno fundido y lograr piezas sólidas en las que se pueden realizar estudios del estado de tensiones remanente. Durante la deformación extensional de las muestras se observó que el espesor de las mismas decrece muy rápidamente, en aproximadamente 20s, desde el valor inicial de ~5 mm hasta el valor final de alrededor de 1 mm. Este valor final depende de las condiciones de operación, esto es, temperatura inicial y presión. En ese mismo tiempo, el material cercano a los canales de refrigeración alcanza temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea, lo que justifica el espesor final de las muestras sólidas.

El estado de tensiones en las muestras sólidas de poliestireno ha sido analizado mediante la medición de la birrefringencia y estudiado en función de la temperatura inicial y la presión de procesamiento. Este método, que es un método óptico no invasivo, consiste en la medición de la birrefringencia de la muestra usando una luz monocromática polarizada y en el posterior cálculo de tensiones utilizando la 'regla óptica de tensiones'. Esta metodología se puede aplicar iluminando globalmente la muestra y registrando las líneas de retardo o fringes, o usando un rayo delgado de luz láser y calculando la birrefringencia punto a punto de la muestra. El sistema óptico utilizado en esta tesis para medir el estado de birrefringencia consiste en una fuente de luz láser monocromática, un polarizador lineal, un segundo polarizador lineal (el analizador) y un medidor de potencia que mide la intensidad de la luz transmitida. La muestra de polímero se coloca entre los polarizadores cruzados. La intensidad de luz medida es función de la birrefringencia de la muestra en el lugar atravesado por el rayo de luz y de la orientación de los ejes ópticos respecto de la orientación de polarización de la luz. Estos efectos surgen del estado de tensiones de la muestra, lo cual produce valores distintos en

**Título de la Tesis: “Medición de propiedades ópticas de polímeros sometidos a flujo extensional”**

**Magister en Ingeniería Química**

**Autor: Ross, Francisco Fernando**

**Directores: Dra. Lidia Quinzani Dr. Marcelo Failla**

el índice de refracción del material en la dirección de orientación de las moléculas respecto de la dirección perpendicular, y de ese ángulo de orientación de las moléculas.

El sistema óptico instrumentado ha permitido realizar un estudio detallado del estado de tensiones remanente en las muestras sólidas obtenidas en los ensayos de deformación bajo diferentes condiciones de flujo. Se ha observado que las muestras presentan una distribución de tensiones y orientación molecular que son consecuencia de la deformación y los gradientes térmicos que aparecen durante el enfriamiento. En particular se ha observado que la combinación de deformación y enfriamiento da lugar a un flujo asimétrico que posee la región de flujo nulo ubicada en una zona cercana a los canales de enfriamiento, esto es, el polímero fluye preferentemente hacia las regiones de mayor temperatura y, por lo tanto, de menores viscosidades. Además, se ha observado que la deformación de las muestras es más rápida y alcanza valores más grandes cuanto mayor es la presión y/o la temperatura usados en los ensayos. Las tensiones remanentes en las muestras aumentan a medida que la temperatura inicial del ensayo disminuye (para una dada presión de trabajo) y la presión utilizada aumenta (para una misma temperatura inicial).

Título de la Tesis: “Medición de propiedades ópticas de polímeros sometidos a flujo extensional”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Ross, Francisco Fernando

Directores: Dra. Lidia Quinzani Dr. Marcelo Failla

Abstract

Polymers find increasing use in different kinds of applications because of their attractive properties and, most of all, the ease of processing. Consequently, there is an increasing demand for controlling the properties of polymer products, which are not intrinsic properties of the material but depend to a great extent on processing conditions. Polymer processing creates, in general, large temperature and pressure gradients in space and time. Consequently, the thermo-mechanical history of each piece and each section of a piece leads to complicated spatial distributions of polymer properties within a sample. By restricting to amorphous thermoplastics, like polystyrene, the effects of the morphology details, like crystallinity and crystal organization, can be disregarded. The material can be characterized by the state of stresses, the molecular orientation and the density.

During processing, most molten polymeric materials are under stress due to the orientation and deformation of its molecules. Some of these stresses may remain in the solid when a polymeric piece is rapidly solidified and the material does not have sufficient time to relax. This state of stresses may reduce the quality of injection molding pieces by affecting the mechanical and optical properties and the dimensional stability of the final pieces. Nevertheless, sometimes this state is wanted and intentionally induced. That is the case of the production of fibers and plastic films, which combine low density with high mechanical resistance and rigidity. To reach this goal, the molecule chains must be highly extended and aligned in the direction of the deformation.

The comments above highlight the importance of studying the relationship between the orientation and state of stresses in molten or solid polymers and the applied deformations and molecular structure of the materials. Many authors have already studied different aspects of the final properties of solid polymeric materials as a function of the preparation conditions of the samples. Those works are mainly based on the morphological characterization of the final structure of the samples and their mechanical properties and, in general, they do not analyze the effect that the thermo-mechanical history applied to the molten material or the solidification process have on that structure.

The aim of the present work is to analyze the state of molecular orientation and stresses on samples of polystyrene that have been deformed under extensional flow at temperatures above the glass transition temperature and rapidly cooled. With that purpose in mind, a planar extensional flow was chosen since the extensional flows produce, in general, materials with higher orientation than shear flows. This type of flows are involved in many stages of polymer processing but mainly appear in those associated with the production of fibers and films.

Título de la Tesis: “Medición de propiedades ópticas de polímeros sometidos a flujo extensional”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Ross, Francisco Fernando

Directores: Dra. Lidia Quinzani Dr. Marcelo Faila

The planar extensional flow is achieved by squeezing the molten polymer in a specially design and built geometry based in two parallel rectangular aluminum plates. The upper plate is fixed while the lower one can be moved by an hydraulic system applying a constant pressure. Lateral walls confine the polymer and determine the flowing direction. The instantaneous position of the lower plate is determined using an LVDT connected to its axis, which allows the registration of the history of deformation of the sample. The plates are heated by a set of electric heaters installed inside of them. Internal channels built inside the plates allow a rapid cooling of the polymer by flowing cool water. Different deformation tests have been applied to molten polystyrene samples using this chamber which has allowed to study the state of stress remaining in the solid samples. It was observed that, during the extensional deformation of the samples, the thickness decreases very rapidly, in approximately 20s, from the initial value of ~5 mm up to ~1 mm. This final value depends on the processing conditions, that is, the initial temperature and pressure. During that time, the material next to the refrigeration channels reaches temperatures close to the glass transition temperature justifying the final thickness of the solid samples.

The state of stresses in the polystyrene solid samples was determined measuring the birefringence and analyzed as a function of the initial temperature and the processing pressure. This method, which is a non-invasive optical method, is based in measuring the birefringence of the samples using polarized monochromatic light and calculating the stresses using the 'stress optical law'. This procedure can be implemented illuminating the whole sample and registering the retardation lines or fringes, or using a laser beam and calculating the birefringence point by point. The optical system used in this thesis consists in a monochromatic laser source, a linear polarizer, a second linear polarizer (the analyzer) and a power meter that measures the intensity of the transmitted light. The polymer sample is set between the crossed polarizers. The measured value of the light intensity arises from the birefringence in the sample at the measuring point and the orientation of the optical axis with respect to the polarization angle of the light. These effects come from the state of stresses in the sample, which produce different indices of refraction in the direction of molecular orientation and its perpendicular, and from the angle of orientation of the molecules.

A complete study of the state of stress in the solid samples obtained with different flow conditions has been done using the implemented optical system. Complex fields of distribution of stresses and molecular orientations has been observed in the samples as a consequence of the applied deformations and thermal gradients produced during the cooling process. The birefringence study shows that the no-flow region, which may be expected in the center of the geometry in the case of homogeneous flow, is found next to the region of the refrigeration channels. That is, the polymer flows preferentially towards the higher temperature regions, which are the areas where the polymer displays the lower viscosities. Additionally, it was observed that the deformation rate is larger and the final thickness of the

**Título de la Tesis: “Medición de propiedades ópticas de polímeros sometidos a flujo extensional”**

**Magister en Ingeniería Química**

**Autor: Ross, Francisco Fernando**

**Directores: Dra. Lidia Quinzani Dr. Marcelo Failla**

samples is smaller when the deformation pressure and/or the initial temperature increases. Moreover, the stresses in the solid samples get larger as the test temperature decreases (for a given pressure) and the pressure increases (for a given initial melting temperature).